



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS
DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE
NANOPARTÍCULAS DE MoS_2 SOPORTADAS EN NTC Y SU
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REMOCIÓN DE AZUFRE EN
LA REACCIÓN DE HDS DEL 3-METILTIOFENO

TESIS

Que presenta como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

ALMA IRERI GOCHI BAUTISTA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. RAFAEL HUIRACHE ACUÑA

Morelia, Michoacán, Febrero 2016.

Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

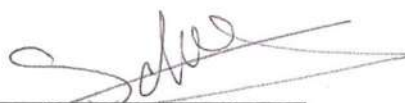
Oficio número 93/2015/2016.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.
Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "SINTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE MoS_2 SOPORTADAS EN NTC Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REMOCIÓN DE AZUFRE EN LA REACCIÓN DE HDS DEL 3-METILTIOFENO". Después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **Alma Ileri Gochi Bautista con matrícula 1300740D**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutoral da el aval para su impresión final.

Atentamente.



Dr. Salomón Ramiro Vásquez García,
Jefe de la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química.



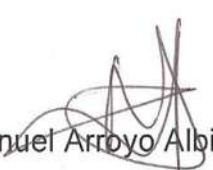
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO


Morelia, Michoacán a 12 de enero de 2016.

Presidente o Asesor: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201 *Rafael Huirache Acuña*

Vocales:

Dr. Javier Lara Romero 02000245 

Dr. Manuel Arroyo Albiter 11001151 

Dr. Rafael Maya Yescas 04002040 

Dr. Fabricio Nápoles Rivera 12002518 



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

RESUMEN

“SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE NANOPARTÍCULAS DE MoS₂ SOPORTADAS EN NTC Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN REMOCIÓN DE AZUFRE EN LA REACCIÓN DE HDS DE 3-METILTIOFENO”

Alma Ileri Gochi Bautista¹, Rafael Huirache Acuña ^{1,*}

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Edif V1, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México. *rafael_huirache@yahoo.it

Se obtuvieron nanotubos de carbono (NTC), sintetizados por el método de rocío pirolítico; éstos fueron posteriormente purificados y funcionalizados por lixiviación con ácidos (Tinoco y col, 2014) para ser utilizados como soporte catalítico para la fase activa MoS₂. La fase activa se depositó mediante un método hidrotérmico asistido por microondas, a las condiciones basadas en el diseño de experimentos de síntesis que se estableció para este trabajo.

La caracterización de las nanopartículas MoS₂/NTC por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Raman y Microscopía Electrónica de Transmisión indican que se obtuvieron nanopartículas de MoS₂ depositadas a lo largo de los NTC, y que las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las síntesis no fueron las adecuadas para transformar el precursor totalmente a MoS₂. Los materiales presentan la propiedad de remoción de azufre con conversiones relativamente bajas de la molécula de 3-metiltiofeno la cual se incrementa al aumentar la temperatura de reacción.

Palabras clave: NTC, MoS₂/NTC, método hidrotérmico, microondas, 3-metiltiofeno.

ABSTRACT

“MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF MoS₂ NANOPARTICLES SUPPORTED ON CNT AND SULFUR REMOVAL CATALYTIC TEST IN THE HDS REACTION OF 3-METHYLTHIOPHENE”

Alma Ileri Gochi Bautista¹, Rafael Huirache Acuña ^{1,*}

¹ *Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo Edif V1, Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, México. *rafael_huirache@yahoo.it*

Carbon nanotubes (CNT) were obtained by spray pyrolysis, subsequently they were purified and functionalized by acid leaching (Tinoco et al., 2014). CNT were used as catalyst support for the active phase MoS₂, which was deposited by a hydrothermal method assisted by microwave, following conditions established by using an experiment design.

Characterization results of MoS₂/NTC nanoparticles were obtained by using X-Ray Diffraction (XRD), Raman spectroscopy and Transmission Electron Microscopy, which indicate that small MoS₂ particles were obtained and deposited throughout the CNT. However, it was conclude that synthesis conditions were inadequate to transform the precursors completely to MoS₂. The materials show the property of sulfur removal with relatively low conversion of molecule of 3-methylthiophene which was increased when increasing reaction temperature.

Keywords: CNT, MoS₂/CNT, hydrothermal method, microwave, 3-methylthiophene.

Nomenclatura

MoS₂: Disulfuro de molibdeno

NTC: Nanotubo de carbono

CVD: Deposición química de vapor

pH: Potencial de Hidrógeno

(NH₄)₂MoO₄: Molibdato de amonio

(NH₂)₂CS: Tiourea

HDS: Hidrodesulfuración

MoS₂/NTC: Disulfuro de molibdeno sobre nanotubos

HR TEM: Espectroscopia electrónica de transmisión de alta resolución

MoO₃: Trióxido de molibdeno

KSCN: Tiosianato de potasio

AOT: Dioctil sulfosuccinato de sodio

FeMo/NTC: Hierro, molibdeno sobre nanotubo de carbono

DRX: Difracción de rayos X

TGA: Análisis termogravimétrico

S-Mo-S: Azufre-molibdeno-azufre

STM: Microscopía de barrido por tunelaje

LDO: densidad local constante de los estados electrónicos en el nivel de Fermi

DBT: Dibenzotiofeno

C-C: Enlace carbono-carbono

C-H: Enlace carbono-hidrogeno

C-S: Enlace carbono-hidrogeno

DSD: Desulfuración directa

BF: Bifenilo

THDBT: Tetrahidrodibenzotiofeno

CHB: Ciclohexano

SMT: Metales de transición

FT-IR: Espectroscopia infraroja por transformada de Fourier

FT-Raman: Espectroscopia Raman

XPS: Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X, E

XAFS: Estructura fina de absorción de rayos X

BET: Brunauer-Emmett-Teller

Δv : número de onda

Po: Presión parcial del adsorbato

λ : Longitud de onda

TEM: Microscopía electrónica de Transmisión

Índice

_____	ii
RESUMEN _____	iii
ABSTRACT _____	iv
Nomenclatura _____	v
Lista de Figuras _____	x
Lista de Tablas _____	xii
Agradecimientos _____	XII
1. Introducción _____	1
2.-Antecedentes _____	3
3.-Planteamiento del problema _____	5
4.-Justificación del proyecto _____	6
5.-Hipótesis _____	7
6.-Objetivo general _____	8
7.-Objetivos particulares _____	9
8.-Marco teórico _____	10
8.1.-Catálisis _____	10
8.1.1.-Catálisis heterogénea _____	11
8.1.2.- Catalizadores _____	11
8.2.-Sulfuros de metales de transición _____	12
8.3.-Mecanismo de HDS de 3-metil tiofeno _____	15
8.4.-Síntesis de NTC _____	18
8.5.-Método de síntesis hidrotérmica _____	19
8.6.-Método de síntesis asistido por microondas _____	20
8.7.-Método de síntesis hidrotérmica asistida por microondas _____	22
8.8.-Uso de surfactantes en la síntesis de materiales híbridos _____	23
8.9.-Técnicas de caracterización de materiales _____	24
9.-Metodología _____	26
9.1.-Diseño de experimentos 2 ^k _____	26
9.2.-Síntesis de nanotubos de carbono _____	27

9.2.1.- Purificación y funcionalización de los NTC _____	28
9.3.-Síntesis de MoS ₂ /NTC por el método asistido por microondas _____	31
10.-Caracterización de los catalizadores _____	33
1. DRX: Con la finalidad de conocer las estructuras cristalinas que presentan los materiales, a partir de las intensidades de los planos típicos que se muestren. Por medio de esta técnica se elucida sobre el grado de apilamiento de las capas del material. _____	33
2. Espectroscopia Raman: Por medio de esta técnica se recopila información química y estructural del material sintetizado. _____	33
3. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM): En base a TEM se observa la dispersión de la fase activa sobre los NTC. _____	33
11.-Evaluación de propiedades catalíticas en la reacción HDS del 3-metil-tiofeno _____	34
12.-Resultados y Discusión _____	35
12.1.-Síntesis de nanotubos de carbono _____	35
12.2.-Purificación y funcionalización de NTC por metodo de lixiviación con ácidos. ____	35
12.3.-Síntesis de MoS ₂ /NTC mediante del uso de microondas y AOT. _____	36
12.4.-Caracterización Raman y Difracción de Rayos X _____	37
12.5.- Resultado e interpretación de diseño de experimentos factorial 2 ³ _____	48
12.6.- Difracción de Rayos X _____	50
12.7.-Espectroscopía Raman _____	53
12.8.- Microscopía electrónica de transmisión _____	56
12.9.- Análisis elemental _____	59
12.10.- Prueba catalítica _____	62
13.-Conclusiones _____	63
14.-Recomendaciones _____	64
15.-Referencias _____	65
16.- Anexo _____	68
16.1 Cálculo del porcentaje en peso de los elementos que componen el catalizador. _	68
16.2 Cálculo del porcentaje molar del Mo en la sal precursora MoO ₃ la cual presenta una pureza de 85%. _____	68
16.3 Cálculo de la cantidad de MoS ₂ sintetizado. _____	69
16.4.-Difracción de rayos X _____	69

16.5.-Espectroscopía Raman _____	70
16.6.-MET _____	72
16.7 Método Rietveld _____	73
16.8 Explicación de la respuesta negativa de la hipótesis de este trabajo. _____	76

Lista de Figuras

Figura 1. Representación gráfica del cambio de energía de activación de una reacción sin catalizador (derecha) y con catalizador (izquierda)	10
Figura 2. Síntesis de etano ejemplo específico de catálisis heterogénea (Chang, 2002).....	11
Figura 3. Imagen simulada de un bulk de MoS (Bollinger y col. 2003).....	12
Figura 4. Imagen STM (Topsoe y col., 2005) de la forma triangular de un nano-grupo de MoS ₂ (imagen izquierda), muestra los bordes de Mo (esferas azules) y S (esferas amarillas).....	13
Figura 5. Imagen STM (Topsoe y col., 2005) de las regiones de alta densidad de electrones (imagen izquierda) lugar de unión con el tiofeno (imagen derecha).....	14
Figura 6. Modelo “arista-borde” de una partícula catalítica de MoS ₂ (Chianelli 1994).	15
Figura 7. Ruta de reacción de la HDS del 3-metil tiofeno (Kabe y col, 1999).....	16
Figura 8. Variación de la actividad de HDS de DBT en base a la posición periódica del metal.....	17
Figura 9. Diagrama de la estructura de los NTC multicapa (imagen de la izquierda) y monocapa (imagen de la derecha).....	18
Figura 10. Esquema del método de rocío pirolítico (Lara y col, 2008).....	19
Figura 11. Espectro electromagnético.....	21
Figura 12. Calentamiento convencional (izquierda) y por microondas (derecha) citado de Hayes, 2002.	22
Figura 13. Clasificación general de los surfactantes.....	23
Figura 14. Estructura del AOT (Ben y Col, 2013).....	24
Figura 15. Catalizador y fuente de carbono respectivamente para la síntesis de NTC.....	28
Figura 16. Horno tubular eléctrico, (Barnstead Thermolyne, modelo 21100).	28
Figura 17. Ultrasonido (Fisher Scientific, modelo FS30D).....	29
Figura 18. Sistema de reflujo por 8 horas, utilizando parrilla eléctrica.	30
Figura 19. Sistema de reflujo por 4 horas con parrilla eléctrica y posterior lavado de NTC.	30
Figura 20. Imagen del proceso de purificación y funcionalización de los NTC.....	31
Figura 21. Preparación de la mezcla de precursores, surfactante y NTC.....	31
Figura 22. Reactor de microondas Synthos 3000, Anton Parr.	32
Figura 23. NTC obtenido por el método rocío pirolítico.....	35
Figura 24. NTC purificados y funcionalizado.	36
Figura 25. Total de materiales sintetizados en base al diseño 2 ^k factorial.....	37
Figura 26. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de incorporación de MoS ₂ sin surfactante y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos).	38
Figura 27. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de incorporación de MoS ₂ sin surfactante y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos) con los picos características de Raman para el MoS ₂	39
Figura 28. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopía de Raman.	40
Figura 29. Difractograma representativo de las muestras preparadas con 0 gr de surfactante AOT a 210 y 170°C y 3 y 11 minutos de reacción.....	40
Figura 30. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS ₂ con 1.5 gr de AOT y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos).	41
Figura 31. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS ₂ con el uso de 1.5 gr de AOT y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos) con los picos características de Raman para el MoS ₂	42
Figura 32. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopía Raman.....	43

Figura 33. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de incorporación de MoS ₂ con el uso de 0.75gr de AOT, 190°C y 7 minutos de reacción.....	44
Figura 34. Señales características en Raman para MoS ₂ para las muestras preparadas a 190°C 7 minutos de reacción y usando 0.75 gr de AOT.	45
Figura 35. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS ₂ con el uso de 0.75 gr de AOT a 190°C y 7 minutos de reacción con las señales características de Raman para el MoS ₂	46
Figura 36. Difractograma de las muestras preparadas a 190°C, 7 minutos de reacción y 0.75gr de AOT.	47
Figura 37. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopía Raman.....	47
Figura 38. Diagrama de Pareto observando al tiempo con mayor influencia.	48
Figura 39. Superficie de respuesta estimada considerando 0 gr de surfactante.	49
Figura 40. Materiales con mayor tiempo de reacción en su síntesis (7,15 y 30 minutos).	49
Figura 41. Difractometro Ultima IV, marca Rigaku.....	50
Figura 42. Difractograma de a) NTCF, b) MoS ₂ /NTC 7min, b) MoS ₂ /NTC 15min y c) MoS ₂ /NTC 30min.....	51
Figura 43. Difractograma a) MoS ₂ /NTC 7 min., b) MoS ₂ /NTC 15 min., y c) MoS ₂ /NTC 30 min. Resaltando señales para MoO ₃	52
Figura 44. Difractograma a) MoS ₂ /NTC 7 min., b) MoS ₂ /NTC 15 min., y c) MoS ₂ /NTC 30 min. Resaltando la señal esperada para MoS ₂	53
Figura 45. Espectro Raman para los distintos materiales que se obtuvieron, NTCF, Materiales sintetizados a 7, 15 y 30 minutos de reacción.	54
Figura 46. Espectro Raman en el intervalo de interés de (200-900 cm ⁻¹) para los distintos materiales que se obtuvieron, materiales sintetizados a 7, 15 y 30 minutos de reacción.	55
Figura 47. Comportamiento de las relaciones de intensidades Raman G, D y G' de los espectros obtenidos.	56
Figura 48. Imagen de TEM de MoS ₂ /NTC 7 min.....	57
Figura 49. Imagen de TEM de MoS ₂ /NTC 15 min.	58
Figura 50. Imagen de TEM de MoS ₂ /NTC 30 min.....	59
Figura 51. Mapeo de elementos químicos de A) MoS ₂ /NTC 7min y B) MoS ₂ /NTC 15min.	61
Figura 52. Mapeo de elementos químicos de MoS ₂ /NTC 30min.	61
Figura 53. Conversión en la reacción de HDS de 3-Metil tiofeno.....	62
Figura 54. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.....	70
Figura 55. Espectro Raman del CCl ₄	71
Figura 56. Microscopio electrónico de transmisión.	72
Figura 57. Superposición de picos del material de MoS ₂ /NTC 7 min. Sobre los difractogramas correspondientes a MoS ₂ , MoO ₃ , Grafito hexagonal.....	73
Figura 58. Superposición de picos del material de MoS ₂ /NTC 15 min., sobre los difractogramas correspondientes a MoS ₂ , MoO ₃ , Grafito hexagonal.....	74
Figura 59. Superposición de picos del material de MoS ₂ /NTC 30 min. Sobre los difractogramas correspondientes a MoS ₂ , MoO ₃ , Grafito hexagonal.....	75
Figura 60. Esquema del posible comportamiento de las moléculas en la síntesis realizada en este proyecto.77	

Lista de Tablas

<i>Tabla 1.- Valores mínimo, punto central y máximo de los factores del diseño.</i>	<i>26</i>
<i>Tabla 2.- Orden aleatorio de las corridas del diseño factorial.</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 3.- Camino de Máximo Ascenso para porcentaje</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 4. Estequiometría de los catalizadores sintetizados</i>	<i>60</i>

Agradecimientos

A Dios por permitirme concluir esta etapa de mi vida como estudiante de maestría y por abrirme nuevas puertas para seguir aprendiendo cada día.

A mi esposo José Manuel, por cuidar a Mane mientras yo escribía esta tesis y a mi hijo Mane, por no llorar mientras lo cuidaba su papá, los amo.

A mis padres y hermanos, Ziran e Isla, por siempre estar ahí cuando los necesité y darme porras para seguir adelante.

A mi Asesor, Dr. Rafael Huirache Acuña, por darme la oportunidad de trabajar con él y compartir sus conocimientos en este proyecto, su orientación, consejos, comprensión y apoyo durante este tiempo.

Al Dr. Rafael Maya Yescas, al Dr. Javier Lara Romero, al Dr. Manuel Arroyo Albiter, al Dr. Fabricio Nápoles Rivera, que formaron parte de mi comité evaluador, por contribuir en este trabajo de manera constructiva con sus experiencias y conocimientos.

Al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y al Dr. Francisco Paraguay por haberme proporcionado su apoyo para realizar las técnicas de caracterización necesarias para el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Trino Armando Zepeda Partida por proporcionarme el apoyo necesario para realizar las pruebas catalíticas del material sintetizado en este proyecto.

A mis amigos y compañeros de la maestría por brindarme su amistad y compartir días divertidos en el posgrado Ingeniería Química.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por haberme proporcionado la beca 296252 para realizar estos estudios de posgrado y a la Coordinación de la Investigación Científica apoyo 2014-2015.

1. Introducción

Las nanopartículas de disulfuro de molibdeno, MoS_2 , tienen infinidad de aplicaciones, dentro de las que destacan su capacidad de comportarse como un aditivo para lubricante eficiente, poseer conductividad eléctrica sintonizable, y su aplicación como catalizadores. En este último, son ampliamente utilizados en el proceso de hidrodesulfuración (Bollinger y col., 2003). En este proyecto se pretende sintetizar MoS_2 soportado sobre nanotubos de carbono (NTC). El uso de NTC como soporte catalítico tiene como finalidad aprovechar el área superficial expuesta para depositar la fase activa (MoS_2), este material es utilizado debido a las posibles modificaciones químicas en la superficie y estructura, por ejemplo, a través de la funcionalización o recubrimiento con materiales diversos (Koroteev y col., 2006). Además de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas que presentan, otra de las razones por la cual se utilizarán los NTC como soporte es que presentan baja interacción con la fase activa así como la buena dispersión de la misma (Zavala-Sánchez y col., 2013). En artículos recientes se presentan posibles formas de sintetizar estos materiales híbridos, por ejemplo la síntesis de NTC por el método de depósito en fase vapor (CVD), para posteriormente depositar la fase activa a partir de un precursor que tiene que sufrir cambios químicos antes de ser depositado en el NTC, se requieren temperaturas cercanas a 900°C y una atmósfera de H_2 durante 45 minutos; sin embargo este método proporciona rendimientos bajos (Robles-Núñez y col., 2012). Otro método de síntesis de NTC es la vaporización de arco de grafito, después se recubren de una o dos capas de MoS_2 (materiales híbridos), y a medida que aumenta la temperatura mejora la cristalización del MoS_2 (Koroteev y col., 2006).

El método hidrotérmico se torna atractivo por las ventajas que presenta respecto a los anteriores, como las bajas temperaturas de reacción y la variedad de parámetros modificables como temperatura, pH, concentración de solventes, y geometría del autoclave donde se realizará la reacción (Robles-Núñez y col., 2012). Sin embargo, una de las desventajas del método hidrotérmico (Koroteev y col., 2011) es que durante la obtención de NTC recubiertos de MoS_2 mezclando $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ con $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ y depositando la solución en un autoclave a 235°C , requirieron de 72 h

para lograr el depósito de partículas. Se observó que el tiempo del tratamiento hidrotérmico es relativamente grande, motivo por el cual en este proyecto se propone utilizar el método hidrotérmico asistido por microondas, ya que las microondas son capaces de acelerar las reacciones químicas y modificar la cinética de cristalización al transmitir la energía directamente a las especies reaccionantes, fundamento que permitirá reducir el tiempo de tratamiento. Los MoS₂/NTC sintetizados se caracterizarán mediante las siguientes técnicas: Difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de transmisión, y se estudiara su aplicación en remoción de azufre en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 3-metil tiofeno.

2.-Antecedentes

Existen trabajos previos a este proyecto, en los que se ha logrado la formación de MoS_2 soportados en NTC, tal es el caso de Koroteev y col. (2006) en el que se depositó MoS_2 sobre la superficie de NTC multicapa, sintetizados a través de vaporización de arco de grafito. En los resultados de microscopía electrónica de transmisión se observaron capas de MoS_2 extendidas sobre la superficie de las nanopartículas; adicionalmente, los resultados de la difracción de rayos X sugieren que la cristalización de las capas de MoS_2 en el compuesto mejoran con el incremento de la temperatura, además de que se llegan a formar partículas de MoS_2 libres, las cuales son removidas por medio de centrifugación. El mismo grupo (Koroteev y col., 2011) preparó el material compuesto MoS_2 /NTC usando un método hidrotérmico con 57.5 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ y 57.5 mg $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 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 un 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_2 . El número de capas de MoS_2 en estos nanotubos varía de 1 a 3 paredes paralelas a los planos basales de los nanotubos de carbono.

Robles-Nuñez y col. (2012), prepararon NTC por el método de rocío-pirolítico y los recubrieron con MoS_2 usando el método hidrotérmico. Dichos autores prepararon una solución de óxido de molibdeno (MoO_3) y KSCN como precursores de Mo y S, respectivamente, transfiriéndolo a un autoclave de una capacidad de 45 ml a 180°C durante 24 horas. Por microscopía Raman se encontró que había dos compuestos presentes, MoS_2 y cierta cantidad de MoS_3 amorfo sobre los NTC.

Zavala-Sánchez y col. (2013) dispersaron fases activas sobre NTC (soporte) mediante el uso de Dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) con la finalidad de modificar la tensión superficial del agua mediante el método hidrotérmico asistido

por microondas, obteniendo FeMo/NTC con actividad catalítica en remoción de azufre.

En base a estos estudios, en este proyecto se propone la preparación y caracterización de un material consistente de nanopartículas de MoS₂ soportadas sobre NTC y evaluar su actividad catalítica en remoción de azufre en la reacción de hidrodesulfuración del 3-metil tiofeno.

3.-Planteamiento del problema

Actualmente las propiedades catalíticas y tribológicas que presentan algunos materiales híbridos, ha motivado la búsqueda de nuevas rutas de síntesis. Un ejemplo claro es la síntesis hidrotérmica de MoS_2 (usando como precursores MoO_3 y KSCN) soportado sobre NTC (Nanotubos de carbono) para la cual se requieren aproximadamente 24 horas, por lo cual es importante el disminuir el tiempo de reacción (unión del MoS_2 con los grupos funcionales presentes en NTC). Para tal fin, un alternativa puede ser el uso de las microondas debido a que mediante la aplicación de dicha radiación electromagnética se aumentan los movimientos iónicos y polares provocando fricción en las moléculas en solución lo cual se traduce en transmisión uniforme de la energía, tiempos menores de reacción e incremento de la cinética de cristalización respecto al observado mediante calentamiento convencional.

4.-Justificación del proyecto

La síntesis de materiales de MoS₂ soportados en NTC ha mejorado con respecto a la temperatura, rendimientos y la reducción del tiempo de reacción, utilizados de acuerdo a lo reportado por diferentes investigadores. Lo anterior se ha logrado utilizando el método hidrotérmico que proporciona bajas temperaturas de reacción y permite la cristalización de materiales directamente de una solución acuosa; sin embargo los tiempos de reacción reportados en la literatura son relativamente largos (24-72 h). Por lo anterior es importante el estudio y aplicación de variantes de este método con la finalidad de disminuir el tiempo que se requiere para la obtención de los materiales, por ejemplo, el uso de microondas que por su naturaleza permite un calentamiento uniforme de la solución modificando la cinética de cristalización y disminuyendo el tiempo de reacción.

5.-Hipótesis

El uso del método asistido por microondas combinado con la selección adecuada de los parámetros de síntesis (Temperatura, tiempo, concentración de AOT) y precursores (MoO_3 , KSCN) permitirá la preparación de nanopartículas de MoS_2 dispersadas sobre NTC con propiedades catalíticas para la remoción de azufre en la reacción de HDS de 3-metiltiofeno.

6.-Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de MoS₂ soportadas en nanotubos de carbono mediante el uso del método asistido por microondas y evaluar su actividad catalítica en remoción de azufre en la reacción de HDS de 3-metiltiofeno.

7.-Objetivos particulares

- Sintetizar los NTC utilizando α -pineno como precursor orgánico mediante el método de rocío pirolítico con la finalidad de usarlo como soporte catalítico.
- Obtener los NTC funcionalizados mediante el método de lixiviación con ácidos, para generar grupos funcionales que permitan la incorporación del MoS_2 en la superficie.
- Estudiar el efecto de los parámetros de síntesis en el método asistido por microondas: temperatura (170, 190 y 210 °C), tiempo (3, 7, 11 min), concentración de surfactante (AOT) y precursores (MoO_3 , KSCN) en la preparación de nanopartículas de MoS_2 sobre NTC y en sus propiedades.
- Obtener información de las propiedades estructurales, morfológicas y especies presentes en los materiales sintetizados mediante el uso de diferentes técnicas analíticas: difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman.
- Estudiar su comportamiento en la remoción de azufre al evaluar sus propiedades catalíticas (% de conversión) en la reacción de HDS de 3-metil-tiofeno

8.-Marco teórico

Para que el lector se familiarice con este trabajo se considera necesario conocer conceptos básicos como catálisis y otros que se describen a continuación.

8.1.-Catálisis

La catálisis es un proceso en el cual se modifica la velocidad de una reacción química, mediante la presencia de una sustancia llamada catalizador, su efecto puede ser positivo o negativo, de esta última forma provocando una inhibición de la reacción. Independientemente de su papel en la reacción, se puede recuperar en su forma original al final de ésta. Es importante recordar que un catalizador no influye en el equilibrio final de la reacción, sino que simplemente cambia la velocidad en la cual se obtiene el equilibrio modificando la energía de activación (Figura 1), al seguir una ruta de reacción alterna por interacción del o los reactivo(s) con la superficie o molécula catalítica.

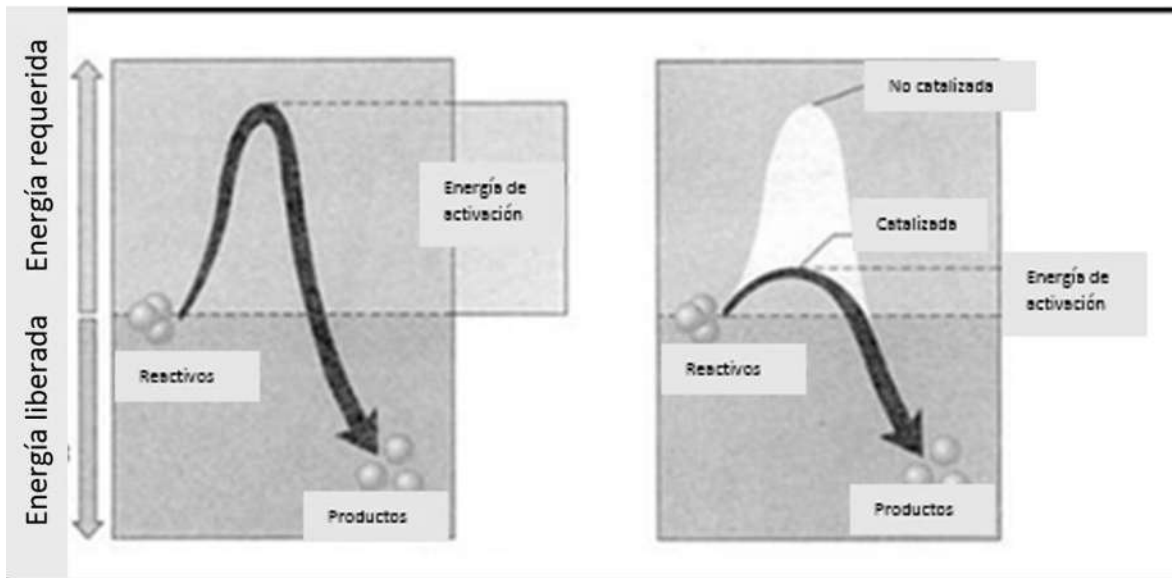


Figura 1. Representación gráfica del cambio de energía de activación de una reacción sin catalizador (derecha) y con catalizador (izquierda).

8.1.1.-Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador están en fases distintas. Por lo general, el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, especialmente en la síntesis de muchos compuestos químicos (Chang, 2002). Un ejemplo de catálisis heterogénea es la que se da en la formación de etano (Figura 2).

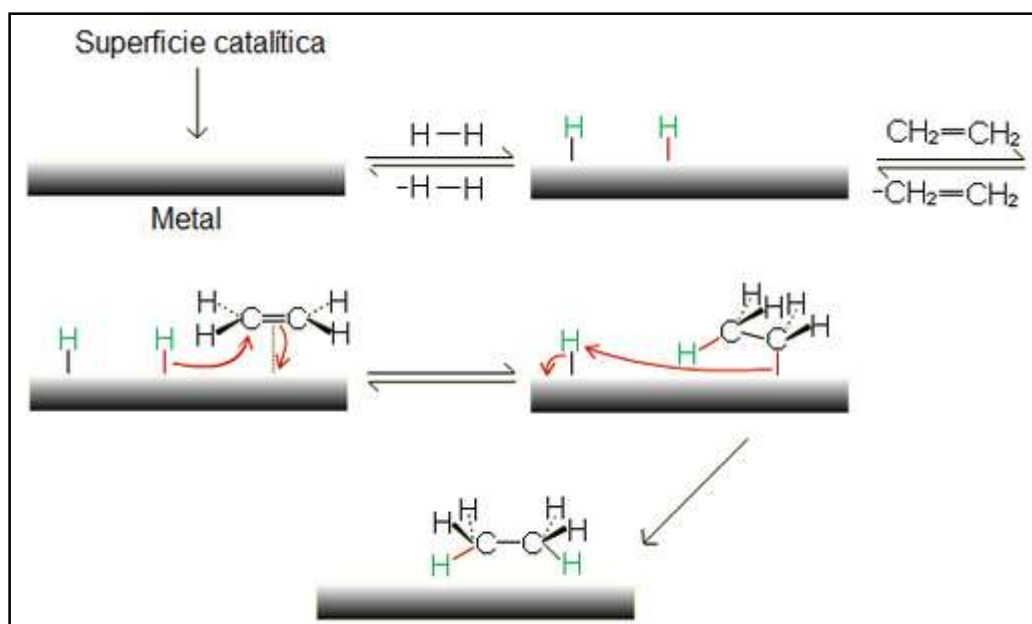


Figura 2. Síntesis de etano ejemplo específico de catálisis heterogénea (Chang, 2002).

8.1.2.- Catalizadores

Existen diferentes tipos de catalizadores, entre los que se pueden encontrar los catalizadores soportados y los no soportados: un catalizador no soportado o másico está constituido exclusivamente de sustancias activas, y uno soportado consiste de las especies activas dispersadas en un soporte previamente preparado, a fin conferir a la fase activa, su textura, morfología, resistencia mecánica y térmica. Un catalizador presenta distintos componentes básicos como el promotor que es una sustancias adicional para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador, el soporte que puede ser un sólido poroso con área superficial

específica alta, y el agente activo que es el constituyente responsable de la función catalítica, incluye metales, semiconductores y aislantes.

8.2.-Sulfuros de metales de transición

Estudios físicos y químicos de los cristales de MoS_2 se han llevado a cabo, con el objetivo de entender la relación entre la morfología de los cristales y sus propiedades catalíticas. Bollinger y col. (2003) muestran que un “bulk” de MoS_2 es un material en capas y una sola capa consiste en un sándwich de S-Mo-S. En cada uno de tales capas de los átomos de Mo están dispuestos en una red hexagonal y se colocan en una coordinación prismática trigonal con respecto a las dos capas S. Una sola capa de MoS_2 puede ser descrito por dos diferentes aristas de bajo índice Miller: el borde de azufre terminados ($\bar{1}010$) y el borde de molibdeno terminados ($10\bar{1}0$) (Figura 3). Ellos serán referidos como el borde S y el borde de Mo, respectivamente.

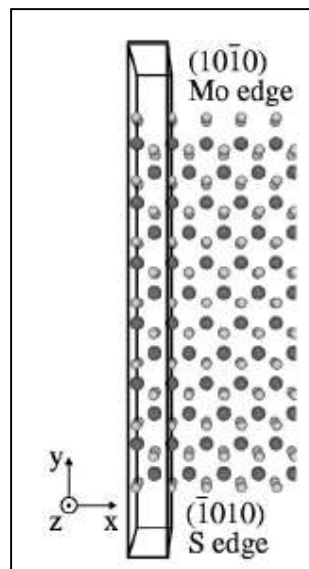


Figura 3. Imagen simulada de un bulk de MoS_2 (Bollinger y col. 2003).

Recientemente se han introducido herramientas de simulación molecular de superficies en la investigación de la catálisis de hidrotratamiento, que han permitido obtener imágenes de átomos con resolución temporal de los nanoclusters- MoS_2 como activos y con ello un seguimiento directo de su morfología. Para su estudio

las nanopartículas de MoS₂ han sido sintetizadas sobre una superficie reconstruida de Au [111] (oro inerte), y estudiadas a través de STM (scanning-tunneling microscopy) mostrando una forma triangular de una capa de MoS₂ (Figura 4).

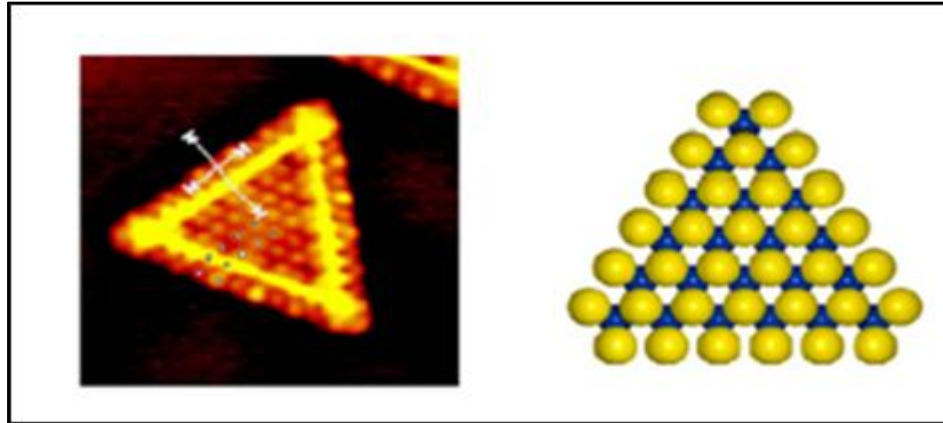


Figura 4. Imagen STM (Topsoe y col., 2005) de la forma triangular de un nanogruppo de MoS₂ (imagen izquierda), muestra los bordes de Mo (esferas azules) y S (esferas amarillas).

Cabe mencionar que la imagen STM registrada en el modo de corriente constante, puede ser considerada como contornos de densidad local constante de los estados electrónicos (LDO) en el nivel de Fermi. Por lo tanto el borde brillante observado con STM (Figura 4) refleja las regiones de alta densidad de electrones, las cuales muestran la formación de uniones estables con el tiofeno. Desde punto de vista catalítico, el tipo de propiedades de unión asociado con el borde es muy interesante, en contraste a los sitios del plano basal interiores no se unen con el tiofeno (Topsoe y col., 2005).

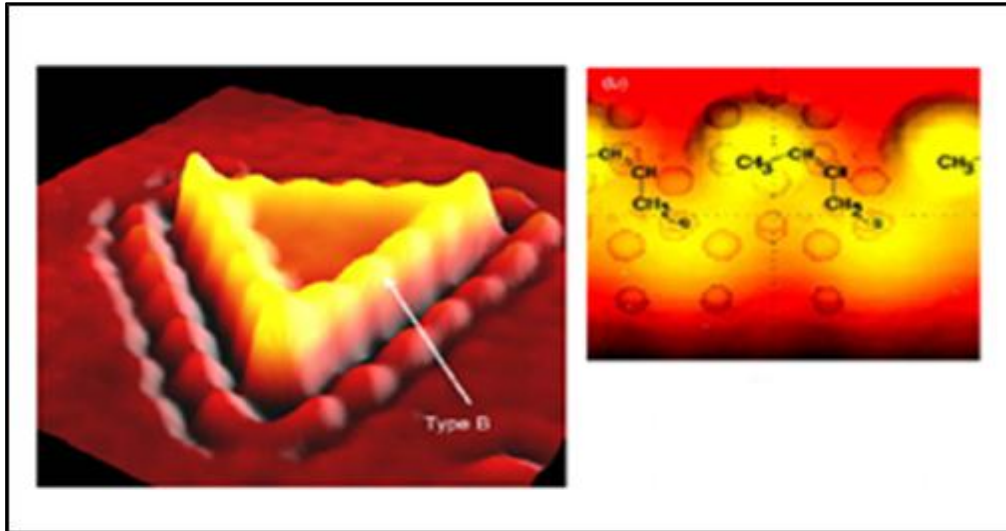


Figura 5. Imagen STM (Topsoe y col., 2005) de las regiones de alta densidad de electrones (imagen izquierda) lugar de unión con el tiofeno (imagen derecha).

En base a estudios realizados se ha propuesto un modelo “arista-borde” de MoS_2 , dentro del cual se desarrolla el rol de la estructura del catalizador de MoS_2 en su reactividad, cabe mencionar que tal modelo ha sido limitado a un catalizador no soportado, en este modelo se muestra una conexión directa entre el grado de apilamiento de las capas de MoS_2 y la selectividad hacia la hidrogenación de DBT; esta selectividad se realiza precisamente sobre dos tipos de sitios, los cuales dependen relativamente de la concentración de apilamiento de las capas de MoS_2 . Una imagen representativa de dicho modelo (Figura 5) propone que la hidrogenación de DBT se lleva a cabo en el sitio arista y la HDS se lleva a cabo tanto en el sitio arista como en el sitio borde mientras que el plano basal se propone inerte (Topsoe y col., 2005).

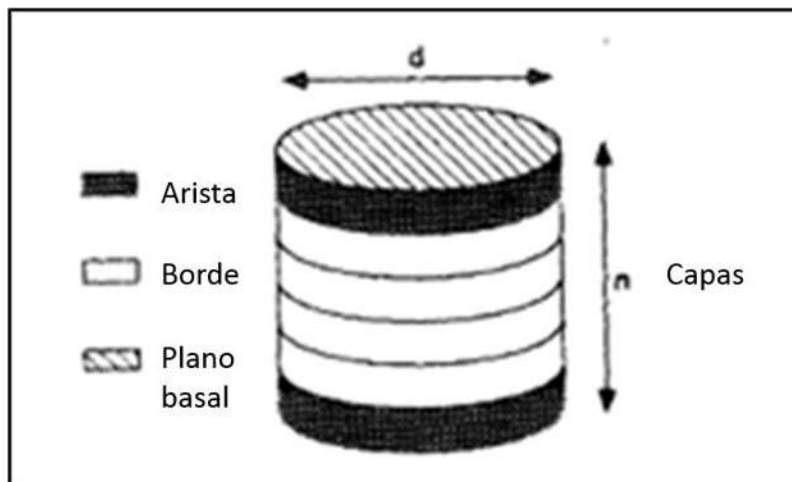


Figura 6. Modelo "arista-borde" de una partícula catalítica de MoS_2 (Chianelli 1994).

Considerando que la actividad catalítica está estrechamente asociada con los bordes de las capas y que son los sitios anteriormente descritos, las vacancias de azufre, son críticas para la absorción de una molécula orgánica, ya estas se presentan sobre los bordes debido a que los átomos de azufre están enlazados ya sea a uno o dos iones de molibdeno, y tal estructura es más reducible que los átomos de azufre que están enlazados a tres iones de molibdeno como se da en el plano basal, motivo por el cual el plano basal se mantiene inerte (Daage y col., 1994).

8.3.-Mecanismo de HDS de 3-metil tiofeno

El principio en el que se basa la HDS es que los enlaces de C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los últimos son atacados más rápidamente por el hidrogeno. Hay pocos ejemplos de estudios cinéticos para HDS de tiofenos donde los efectos de todos los reactivos y los productos han sido considerados en condiciones extensivas de reacción. Por lo tanto las redes de reacción para HDS de tiofenos no se entienden completamente. Sin embargo se ha hecho un gran esfuerzo para dilucidar las vías y mecanismos de reacción de HDS del tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, etc. Las posibles rutas propuestas en literatura (Figura 7) son: 1) 3-metil tiofeno se desulfura para dar Isopreno que se hidrogena a 2-metil buteno; 2) El 3-metil tiofeno es hidrogenado antes de desulfuración para dar 2-metil butanotiol que se desulfura a 2-metil buteno. La

primera ruta fue propuesta originalmente por Owens y Amberg (Curtis y col, 1987). Se han propuesto otras rutas posibles: 3) El 2-metil dihidrotiofeno se desulfura a 2-metil 1-buteno que se hidrogena a 2-metil buteno; 4) El 3-metil tiofeno se desulfura directamente a 2-metil buteno (Kabe y col, 1999).

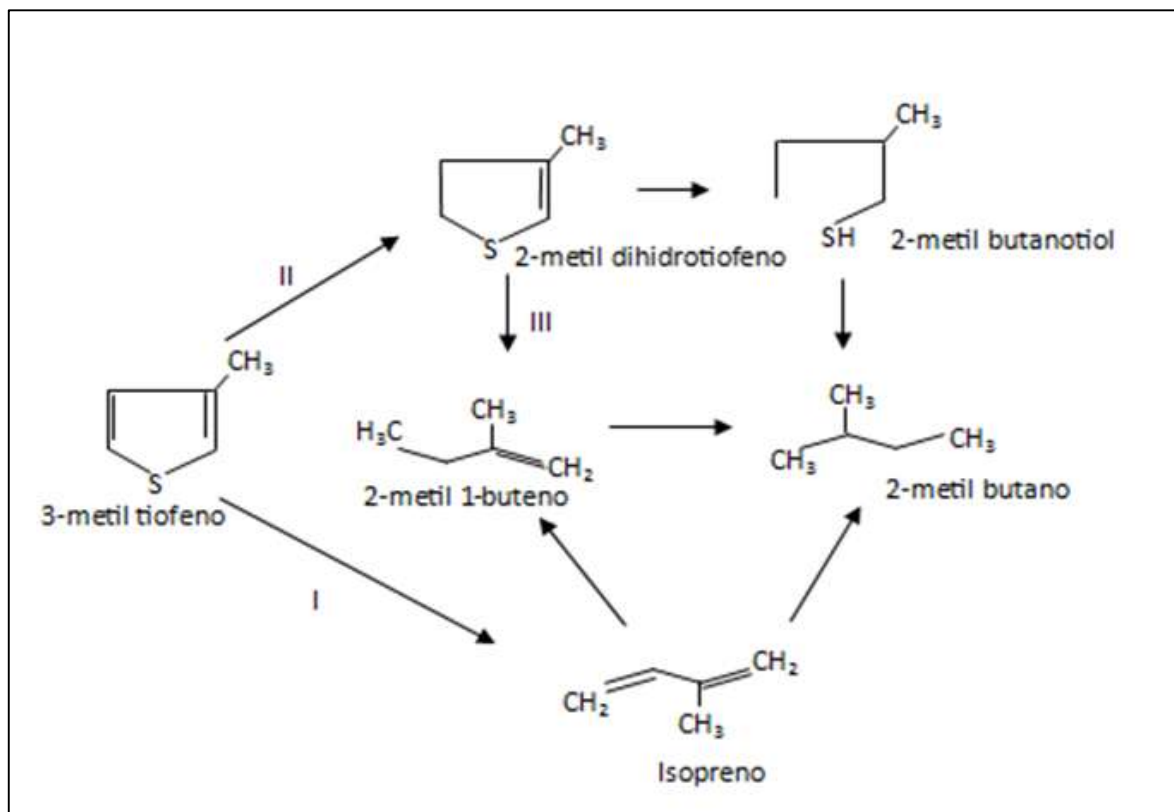


Figura 7. Ruta de reacción de la HDS del 3-metil tiofeno (Kabe y col, 1999).

Los sulfuros de metales de transición (SMT) han sido estudiados en base a la posición del metal en la tabla periódica la cual proporciona una tendencia para la HDS, tal como lo muestran Russell y col. (2008), donde se observó que los SMT del grupo VIII de la tabla periódica, entre ellos el Ru, Rh, Os e Ir, son los más activos. Estas tendencias son de fundamental importancia porque enfatizan tanto la fuerza de enlace del metal-azufre en el catalizador y la importancia de los orbitales electrónicos 4d y 5d (Chianelli y col., 2008). De este estudio se obtuvo una curva tipo volcán (Figura 8) bajo condiciones de 40-50 bars y temperatura 673K (Pecoraro y col., 1981). Actualmente el precio de metales como el Ru y el Os oscila entre

\$3578.0 y \$3916.0 el gramo (Sigma-Aldrich, 2014), motivo por el cual estos metales se intentan sustituir por otros menos costosos, como Molibdeno.

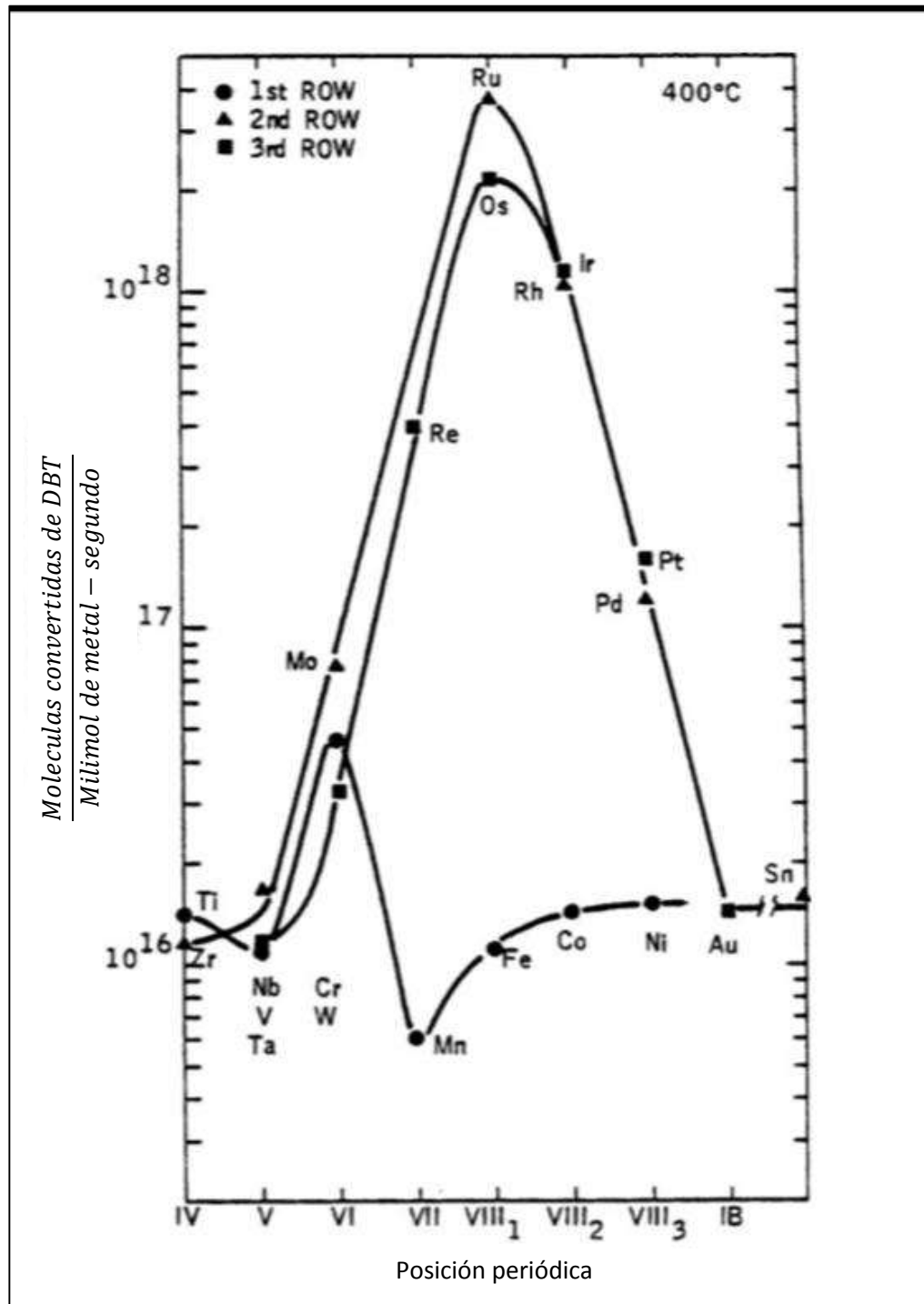


Figura 8. Variación de la actividad de HDS de DBT en base a la posición periódica del metal.

8.4.-Síntesis de NTC

Los NTC son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Un NTC de una sola capa puede ser descrito como una hoja de grafito enrollada en una forma cilíndrica, los nanotubos tienen tapas en cada extremo de las hojas de grafito, que contienen seis pentágonos (Ganesh, 2013). Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original se obtendrán NTC de distinto diámetro y geometría interna, lo cual permitirá encontrar distintos tipos de NTC como los monocapa y los multicapa (Figura 9), estos últimos presentan buena solubilidad en agua. De las diferentes estructuras que presenten los NTC dependerán las propiedades eléctricas, mecánicas, elásticas y térmicas.

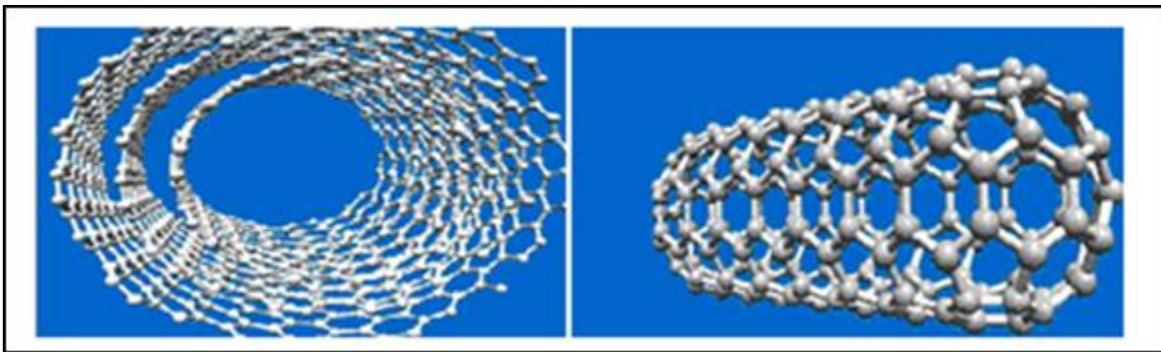


Figura 9. Diagrama de la estructura de los NTC multicapa (imagen de la izquierda) y monocapa (imagen de la derecha).

Debido a las propiedades anteriormente mencionadas, los NTC cuentan con un potencial de aplicaciones, entre ellas nanocircuitos, aplicaciones biotecnológicas, adsorbentes de metales pesados en efluente, o como soportes catalíticos, por mencionar algunas. Los principales métodos de síntesis de NTC son el método de descarga de arco, el de vaporización por láser, y el método de depósito de fase vapor (CVD), y recientemente el método de rocío pirolítico. Este último ha demostrado ser controlable, eficiente y económicamente factible sobre los otros métodos de producción existentes.

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 (Lara Romero y col., 2008). La síntesis de NTC por el método de rocío pirolítico comienza dentro de un tubo de cuarzo al llevarse a cabo dos reacciones (Figura 10), 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).

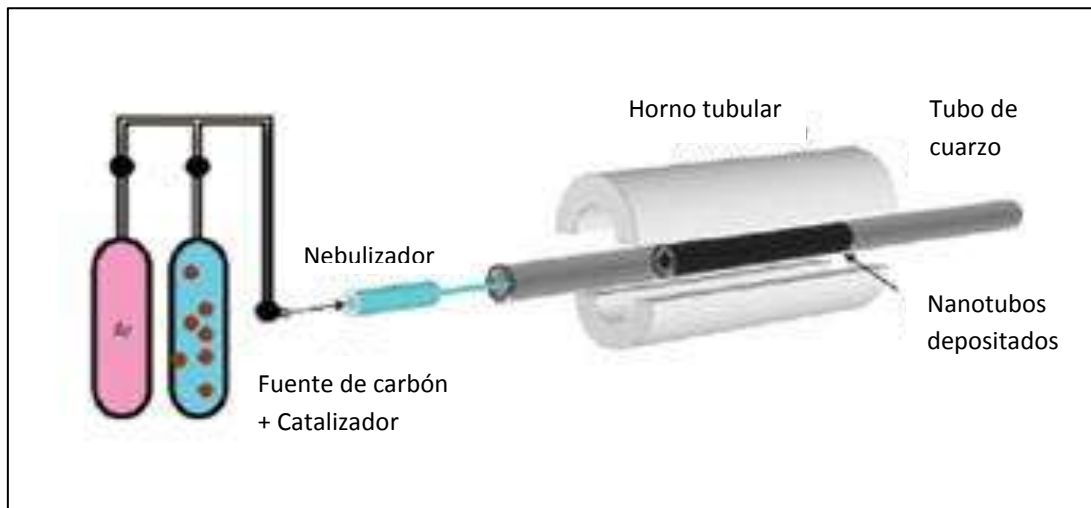


Figura 10. Esquema del método de rocío pirolítico (Lara y col, 2008).

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 (Lara Romero y col., 2008).

8.5.-Método de síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica es una tecnología para la cristalización de materiales y compuestos químicos, directamente desde una solución acuosa, mediante un control eficiente de variables termodinámicas (temperatura, presión, y composición química) y no termodinámicas (agitación). Los límites superiores de la síntesis hidrotérmica se extienden hasta 1000°C y 500MPa, sin embargo desde el punto de vista de la producción de materiales a gran escala las temperaturas y presiones

parciales caen alrededor de los 350° C y 100 MPa; estas condiciones de reacción son consideradas medias y condiciones superiores a estas son considerados severas. Los reactivos utilizados en la síntesis hidrotérmica son generalmente llamados precursores, los cuales son suministrados en forma de solución, geles o suspensiones (Suchanek, 2004).

Las temperaturas moderadas de reacción también evitan otros problemas encontrados en procesos a altas temperaturas, por ejemplo defectos inducidos como agrietamiento, y reacciones no deseadas entre el sustrato y el recubrimiento y descomposición del material sustrato. En contraste, la síntesis hidrotérmica puede ser usada directamente para la cristalización de láminas sobre superficies de sustrato a temperaturas moderadas, permitiendo así obtención de nuevos materiales.

8.6.-Método de síntesis asistido por microondas

Las microondas son una forma de energía electromagnética que cae en el extremo de baja frecuencia del espectro electromagnético (Figura 11), dentro de esta región de la energía electromagnética, sólo la rotación molecular se ve afectada, no la estructura molecular.

La radiación de microondas tiene una variedad de aplicaciones, desde las relacionadas con los radares, telecomunicaciones hasta el calentamiento de los comestibles. Las longitudes de ondas entre 1 cm y 25 cm son utilizadas para la transmisión de radares y el resto de las longitudes de ondas son usadas para las telecomunicaciones. Todos los hornos microondas de cocina y microondas utilizados para síntesis química que actualmente son comercializados operan a la frecuencia de 2,45 GHz (λ : 12,25 cm) con el fin de evitar las interferencias disponibles con las telecomunicaciones.

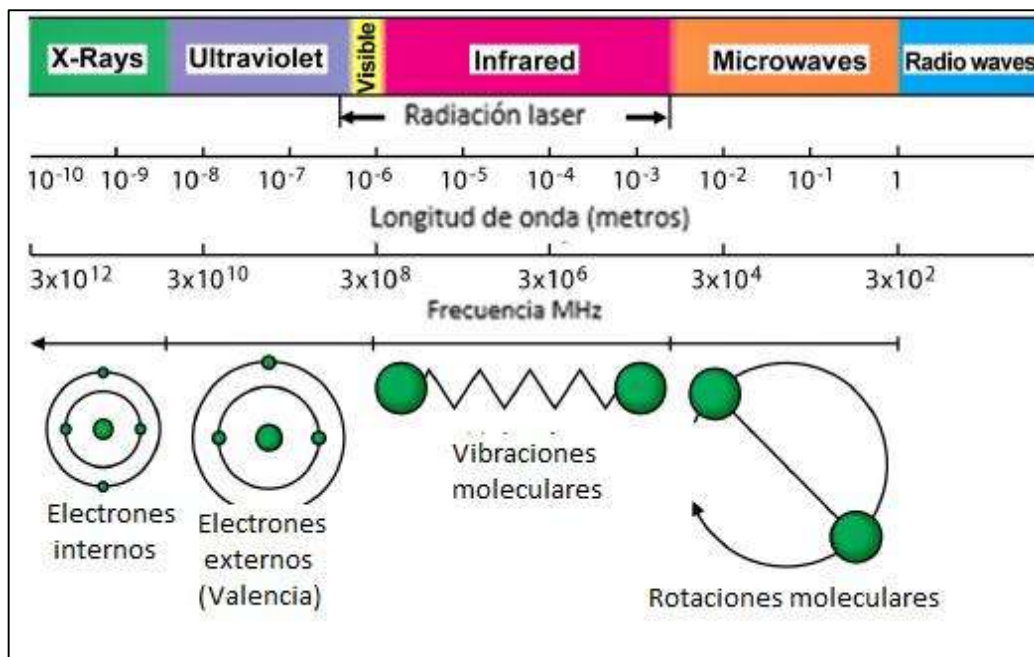


Figura 11. Espectro electromagnético.

La síntesis de materiales, auxiliada por microondas, provee la oportunidad de completar reacciones en minutos y tener una amplia gama de aplicaciones tanto a nivel industrial como nivel laboratorio. Las bien conocidas habilidades de la energía de microondas para incrementar las temperaturas internas de los compuestos más rápido que el calentamiento térmico convencional beneficia en gran medida la química sintética. La síntesis de materiales, auxiliada por microondas, puede aplicarse eficazmente a cualquier esquema de reacción, creando reacciones más rápidas, mejorando los rendimientos y la producción de químicos más limpios. Como las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas, lo que se llama “calentamiento molecular”, promueven transformaciones que actualmente no son posibles con calentamiento convencional.

La síntesis química ha sido lograda con el calentamiento conductivo con una fuente de calor externa, el calor se conduce a través de las paredes del recipiente hasta llegar a los reactivos; esta es una forma lenta e ineficiente para la transferencia de energía dentro del sistema ya que depende de la conductividad térmica de los materiales. En contraste, el calentamiento con las microondas es directamente sobre las moléculas que están presentes en la mezcla reactivos, incrementando de

manera rápida la temperatura ya que para la energía de microondas las paredes del recipiente son transparentes. Los dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía de microondas para que la sustancia se caliente son las rotaciones dipolo y la conducción iónica (Figura 12).

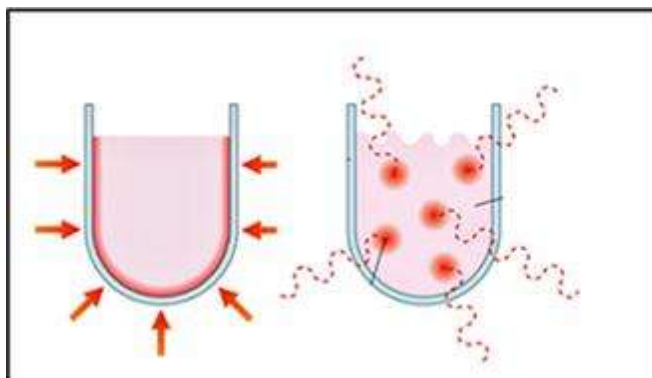


Figura 12. Calentamiento convencional (izquierda) y por microondas (derecha) citado de Hayes, 2002.

Las microondas incrementan la velocidad de reacción debido a que, en una reacción típica coordinada, los reactivos contienen cierto nivel de energía, y para lograr una transformación éstos deben chocar en la orientación geométrica correcta para activarse llegando a los niveles más altos de estados de transición, la diferencia de estas energías es la energía de activación requerida para llevar a cabo la reacción; una vez absorbida la energía necesaria los reactivos se transforman rápidamente y regresan a un estado de energía más bajo. La irradiación de microondas no afecta a la energía de activación, pero proporciona el impulso para superar esta barrera y completar la reacción más rápidamente que los métodos convencionales de calentamiento (Hayes, 2002).

8.7.-Método de síntesis hidrotérmica asistida por microondas

Prácticamente todos los tipos de reacciones químicas que requieran energía térmica pueden ser aceleradas por microondas. Por tal motivo el método de síntesis hidrotérmico tiene la ventaja de que puede ser hibridado con otro proceso a través de un gran número de maneras tecnológicas, proporcionando nuevas ventajas tales como incremento de la velocidad de reacción, o la habilidad de hacer nuevos

materiales. Una gran cantidad de trabajo ha sido hecho para mejorar la síntesis hidrotérmica, y por hibridar su método con microondas, electroquímico, ultrasonido, mecano-químico, radiación óptica y muchos otros procesos.

El proceso hidrotérmico-microonda es usado principalmente para la síntesis de polvos cerámicos con control de tamaño y morfología, tales como TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , BaTiO_3 . Este método mejora la cinética de cristalización por una o dos órdenes de magnitud con respecto al proceso hidrotérmico estándar, con las ventajas adicionales de altas velocidad de calentamiento (Suchanek, 2004).

8.8.-Uso de surfactantes en la síntesis de materiales híbridos

Los surfactantes son sustancias complejas que se emplean para disminuir la tensión superficial, entre una fase dispersa y una fase continua, los surfactantes poseen características lipofóbicas y lipofílicas y se clasifican, en general, según las características de la parte hidrofílica (Figura 13).

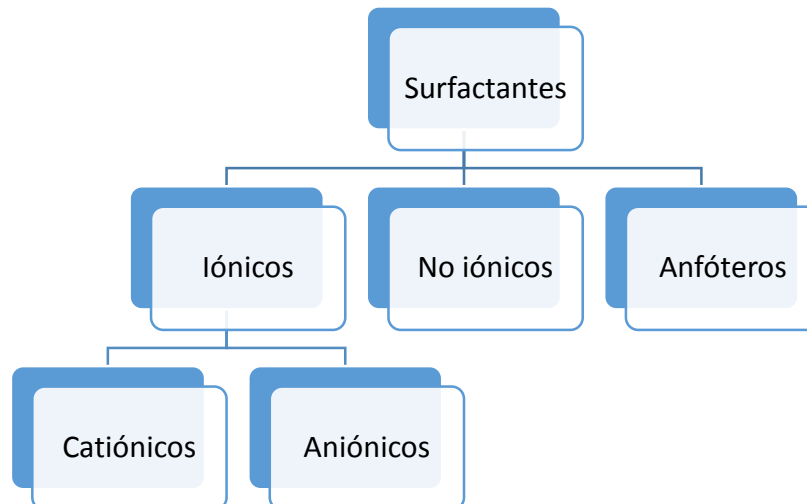


Figura 13. Clasificación general de los surfactantes.

Para la síntesis de nanopartículas sobre NTC, los surfactantes se adsorben a la superficie de los nanotubos debido a la interacción electrostática del surfactante con los sitios carboxílicos de los NTC funcionalizados, dando lugar a una disminución

de la tensión superficial entre las nanopartículas y la superficie de los nanotubos. Posteriormente se adhieren las nanopartículas a la superficie de los nanotubos. Los surfactantes también ayudan a un control de tamaño y dispersión de las nanopartículas. Dentro de los surfactantes aniónicos ampliamente utilizados se encuentra el dioctil sulfato de sodio (AOT) (Hernández y col, 2012).

El AOT es un tensioactivo iónico de doble cadena hidrófoba y con una cabeza polar formada por el grupo sulfosuccinato. Una de las razones por las que se trata de un atractivo sistema de estudio es que sus propiedades hidrofílicas y lipofílicas están casi equilibradas. La doble cadena hidrófoba de su esqueleto hace que, para contenidos intermedios de agua, el parámetro de empaquetamiento, α , sea prácticamente la unidad, lo que le permite formar, en presencia de agua, estructuras laminares con facilidad (Ben y col, 2013).

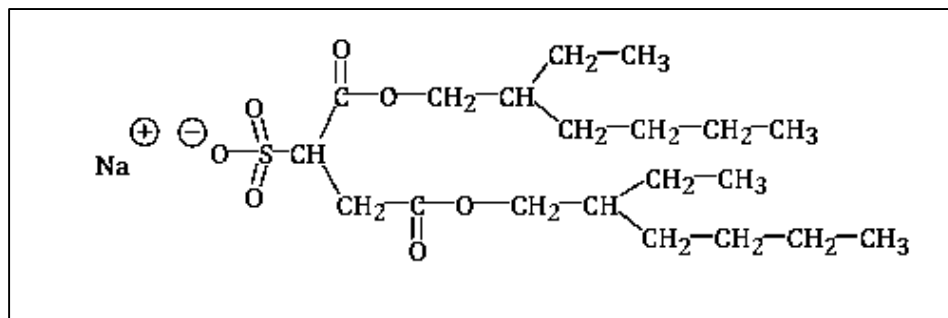


Figura 14. Estructura del AOT (Ben y Col, 2013).

8.9.-Técnicas de caracterización de materiales

La caracterización de los materiales ha tenido un gran crecimiento a lo largo del tiempo, apoyada del desarrollo informático, introduciendo en el mercado versiones de técnicas conocidas, potentes y agradables de utilizar (FT-IR, FT-Raman, calorímetro, XPS, EXAFS, SIMS, ISS, EPMA, etc.). El desarrollo de estas técnicas analíticas de caracterización ha influenciado el desarrollo de catalizadores determinando propiedades, cambios estructurales y fisicoquímicos de los materiales sintetizados (Leofanti y col., 1997).

Actualmente las técnicas de caracterización se han agrupado en base de:

1. Características físicas y morfológicas.
2. Características superficiales.
3. Características del "Bulk".
4. Propiedades tecnológicas (distribución granulométrica y propiedades mecánicas).

9.-Metodología

9.1.-Diseño de experimentos 2^k

Se utiliza al inicio de cualquier tipo de experimentos 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 1. En base al diseño se realizan $2^3 + 5$ réplicas (puntos centrales)=13 pruebas. Estos experimentos se realizaron de manera aleatoria (Tabla 2).

Tabla 1.- Valores mínimo, punto central y máximo de los factores del diseño.

Factor	Mínimo	Punto central	Máximo
A.- Temperatura / °C	170	190	210
B.- Tiempo / min	3	7	11
C.- Concentración AOT / g	0	0.75	1.5

Tabla 2.- Orden aleatorio de las corridas del diseño factorial.

Corrida	A	B	C	Etiqueta	Orden de preparación aleatorio
1	-	-	-	(1)	6
2	+	-	-	a	7
3	-	+	-	b	12
4	-	-	+	C	11
5	+	+	-	ab	9
6	+	-	+	ac	5
7	-	+	+	bc	2
8	+	+	+	abc	3
9	5 réplicas en puntos centrales (190°C, 7min y 0.75 g de AOT)				13
10					4
11					10
12					1
13					8

9.2.-Síntesis de nanotubos de carbono

La síntesis de los nanotubos de carbón al llevarse a cabo se utiliza los siguientes reactivos y equipos:

- Ferroceno (98%, Aldrich).
- Alfa-pineno (98%, Aldrich).
- Argón alta pureza (99.99%, INFRA).
- Horno tubular eléctrico, (Barnstead Thermolyne, modelo 21100).
- Micro nebulizador pediátrico (Hudson RCI).
- Bomba Peristáltica.
- Tubos de cuarzo tipo Vycor.

Para la obtención de los nanotubos de carbón se utilizó el método por rocío pirolítico el cual consiste en preparar una mezcla ferroceno y solución α -pineno con 0.93 gr de ferroceno y 25 ml de solución α -pineno en un matraz (Figura 15), posteriormente

inyectar a un tubo de cuarzo, el cual se encuentra dentro de un horno de reacción a 800°C, para introducir la mezcla de los reactivos dentro del tubo de cuarzo, esta se hace pasar a través de un nebulizador utilizando argón como gas de arrastre, además se utiliza una bomba peristáltica para mantener un nivel constante en el nebulizador de 4 cc y el llenado del mismo (Figura 16).

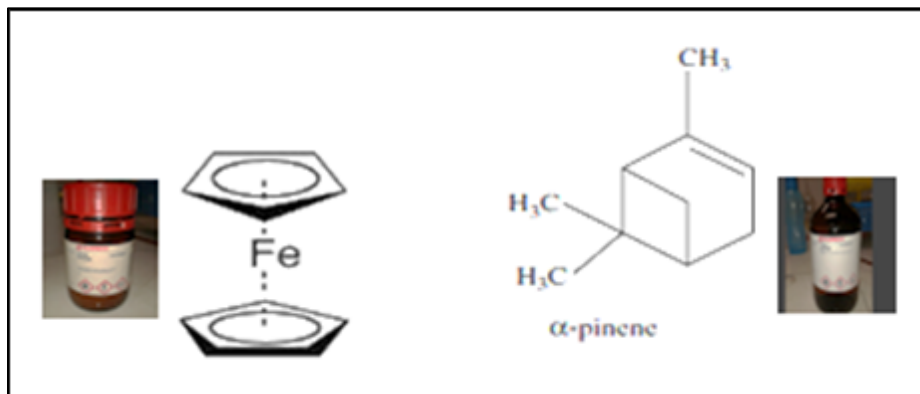


Figura 15. Catalizador y fuente de carbono respectivamente para la síntesis de NTC.



Figura 16. Horno tubular eléctrico, (Barnstead Thermolyne, modelo 21100).

9.2.1.- Purificación y funcionalización de los NTC

La purificación y funcionalización de los NTC se lleva a cabo utilizando los siguientes reactivos y utilizados son:

- Ácido clorhídrico.(J. T. Baker, 99% pureza)
- Agua desionizada.

- Ácido nítrico. (J. T. Baker, 65% pureza)
- Ácido sulfúrico .(J. T. Baker, 99% pureza)
- Ultrasonido(Fisher Scientific, modelo FS30D)
- Parrilla eléctrica
- Horno (Felisa, modelo FE-2910)
- Matraz de bola de 1 boca
- Sistema de enfriamiento

Para llevar a cabo la purificación y funcionalización de los NTC se utilizó el método de lixiviación con ácidos, el cual consta de tres etapas.

Etapla 1: Se dispersan (Figura 17) 0.8 gr de NTC de pared múltiple en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado durante 4 h, manteniendo una temperatura constante por debajo del punto de ebullición del ácido clorhídrico. Posteriormente los NTC se filtran y lavan con agua desionizada.



Figura 17. Ultrasonido (Fisher Scientific, modelo FS30D)

Etapla 2: Los NTC se llevan a reflujo por 8 h en una parrilla eléctrica a 80°C y 700 rpm con 100 ml de ácido nítrico en un matraz de bola de 1 boca de 250 ml unido a un sistema de enfriamiento con agua (Figura 18). Los NTC resultantes se filtran y lavan con agua desionizada.



Figura 18. Sistema de reflujo por 8 horas, utilizando parrilla eléctrica.

Etapa 3: Por último (Figura 19), los NTC tratados se colocan de nuevo en reflujo por 4 h, en una parrilla eléctrica a 80°C y 700 rpm en un matraz bola de una boca de 250 ml con una mezcla de 50 ml de ácido nítrico y 50 ml de ácido sulfúrico y utilizando flujo mínimo de agua para el sistema de enfriamiento. Posteriormente los NTC se filtran y se lavan con agua desionizada hasta obtener pH entre 6-7 y posteriormente se secan en un horno a 60°C por 24 h.

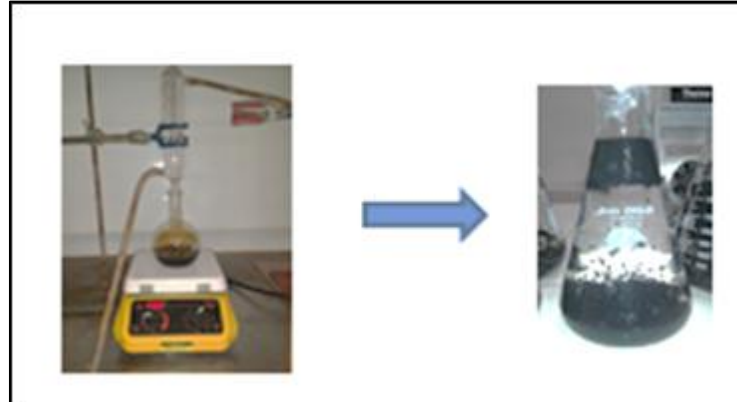


Figura 19. Sistema de reflujo por 4 horas con parrilla eléctrica y posterior lavado de NTC.

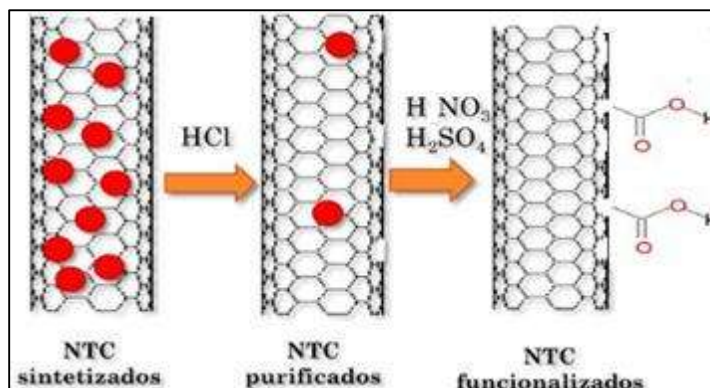


Figura 20. Imagen del proceso de purificación y funcionalización de los NTC.

9.3.-Síntesis de MoS₂/NTC por el método asistido por microondas

Después de que los NTC fueron funcionalizados, se incorpora MoS₂ en su superficie utilizando un método hidrotérmico asistido por microondas utilizando 0.135g de trióxido de molibdeno (MoO₃) y 0.36 g KSCN (tiozanato de potasio) como precursores de Mo y S, respectivamente y el uso de 0, 0.75 y 1.5 g de AOT. Para lo anterior se prepara una solución acuosa, donde se disolvió 0.135 g MoO₃ en 5ml de agua desionizada, 0.36g de KSCN en 10 ml de agua deionizada y en base a el diseño de experimentos al que está sujeto este trabajo la cantidad de 0, 0.75 ó 1.5 de AOT en 20 ml de agua desionizada, las cuales fueron añadidas a 0.05 gramos de NTC en 15 ml de agua desionizada previamente dispersos con la ayuda del ultrasonido por 5 min (Figura 21).



Figura 21. Preparación de la mezcla de precursores, surfactante y NTC.

Una vez obtenida la mezcla se coloca en un vial para ser introducido al reactor de microondas Synthos 3000 de la marca Anton Parr e iniciar el tratamiento

hidrotérmico asistido por microondas (Figura 22). Para depositar la fase MoS₂ se utilizaron diferentes temperaturas (170, 190, 210 °C) durante distintos tiempos (3, 7, 11 min); después de los distintos tiempos de reacción se realizó una etapa de enfriamiento por 15 min.



Figura 22. Reactor de microondas Synthos 3000, Anton Parr.

10.-Caracterización de los catalizadores

1. DRX: Con la finalidad de conocer las estructuras cristalinas que presentan los materiales, a partir de las intensidades de los planos típicos que se muestren. Por medio de esta técnica se elucida sobre el grado de apilamiento de las capas del material.
2. Espectroscopia Raman: Por medio de esta técnica se recopila información química y estructural del material sintetizado.
3. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM): En base a TEM se observa la dispersión de la fase activa sobre los NTC.

11.-Evaluación de propiedades catalíticas en la reacción HDS del 3-metil-tiofeno

Las reacciones se llevan a cabo en un reactor tipo continuo conectado a un saturador que mantiene la temperatura a $12^{\circ}\text{C} < 22^{\circ}\text{C}$, a presión atmosférica con flujo de $75 \text{ cm}^3\text{H}_2/\text{min}$. La reacción se lleva a cabo durante 60 min con flujo de 3-metil-tiofeno ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$), a 280, 300, 320 y 340°C .

12.-Resultados y Discusión

12.1.-Síntesis de nanotubos de carbono

Se realizaron cuatro corridas de síntesis de NTC de los cuales se obtuvo 2.84 g de NTC no funcionalizados siendo un rendimiento promedio de 76.34% en base a el ferroceno utilizado como catalizador.

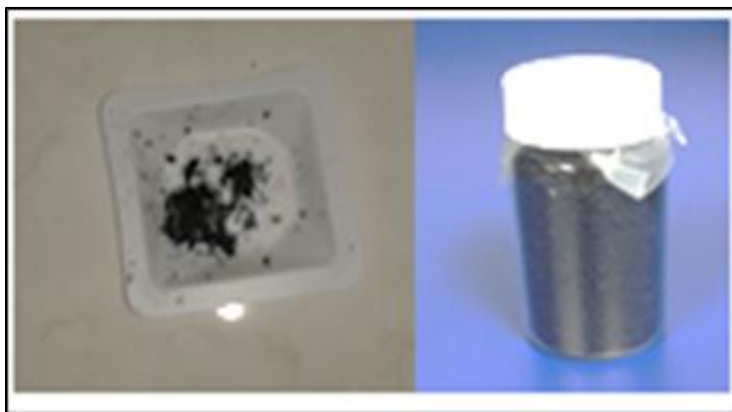


Figura 23. NTC obtenido por el método rocío pirolítico.

12.2.-Purificación y funcionalización de NTC por metodo de lixiviación con ácidos.

Se realizaron tres corridas de purificación y funcionalización obteniendo un total de 2.29 g de NTC purificados y funcionalizados, los cuales fueron lavados con agua desionizada, posteriormente se secaron en un horno a 60°C durante 24 horas, correspondiente a un 95.4% de rendimiento promedio.



Figura 24. NTC purificados y funcionalizado.

12.3.-Síntesis de MoS_2 /NTC mediante del uso de microondas y AOT.

El MoS_2 /NTC después de ser sintetizados en el reactor de microondas Synthos 3000 Anton Parr, fueron lavados con aproximadamente 10-20 ml de agua desionizada, filtrados con una bomba de vacío a 50 cmHg y posteriormente secados en una estufa a 60°C durante 48 horas. Por cada corrida realizada se obtuvieron entre 0.14 y 0.02 gr de material sintetizado.



Figura 25. Total de materiales sintetizados en base al diseño 2^k factorial.

12.4.-Caracterización Raman y Difracción de Rayos X

En base a los resultados de espectroscopia Raman para las muestras con 0 gr de AOT con 210 y 170°C a 3 y 11 minutos de tiempos de reacción respectivamente son los que se muestran en la figura 26 Y 27 donde no se observan señales para el MoS_2 y únicamente se aprecian los picos característicos en Raman para los nanotubos de carbono en la banda D ($\sim 1324 \text{ cm}^{-1}$) indicativos de los defectos en la muestra, con uniones sp^3 o enlaces rotos en las paredes laterales del NTCF, en la banda G ($\sim 1572 \text{ cm}^{-1}$) característico de las vibraciones en enlaces sp^2 presentes en el grafito, y en la banda G' ($\sim 2642 \text{ cm}^{-1}$) propias de muestras de orden de largo alcance (Lehman J.H., 2011).

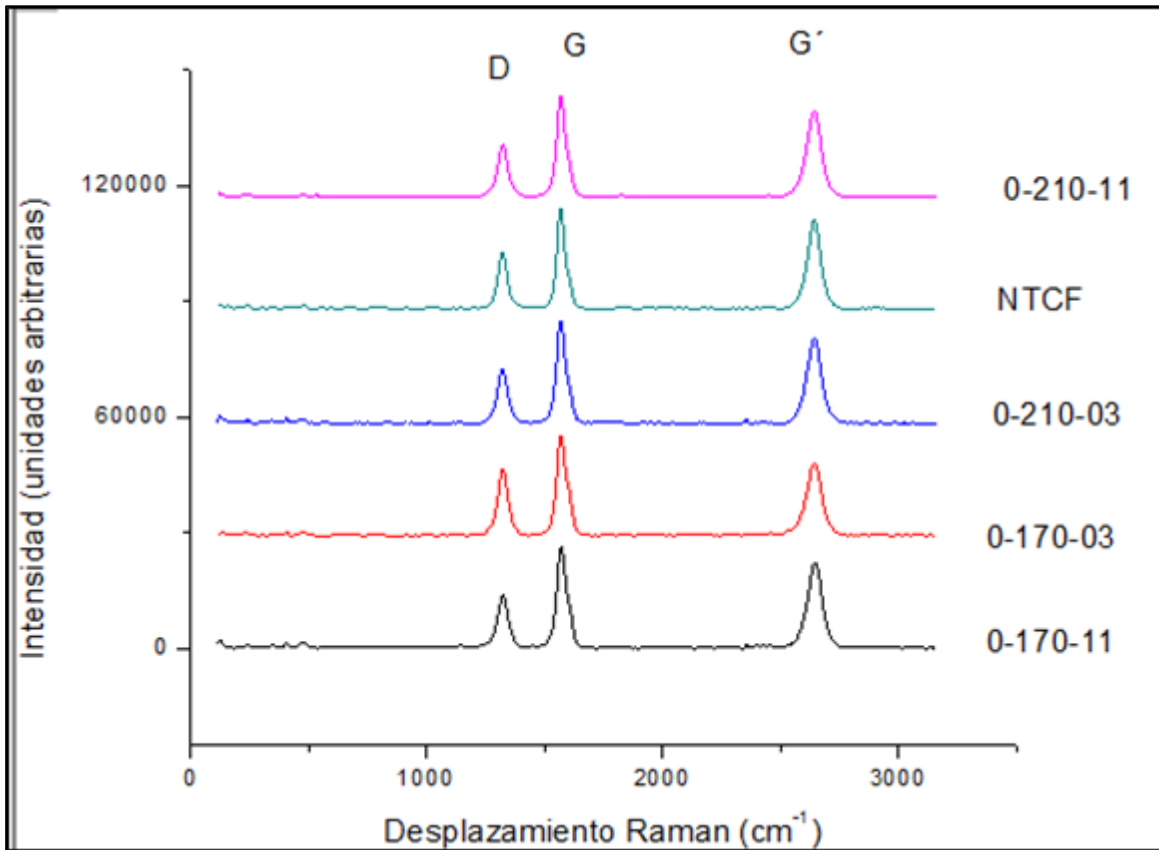


Figura 26. Espectro Raman para NTFC después de la etapa de incorporación de MoS₂ sin surfactante y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos).

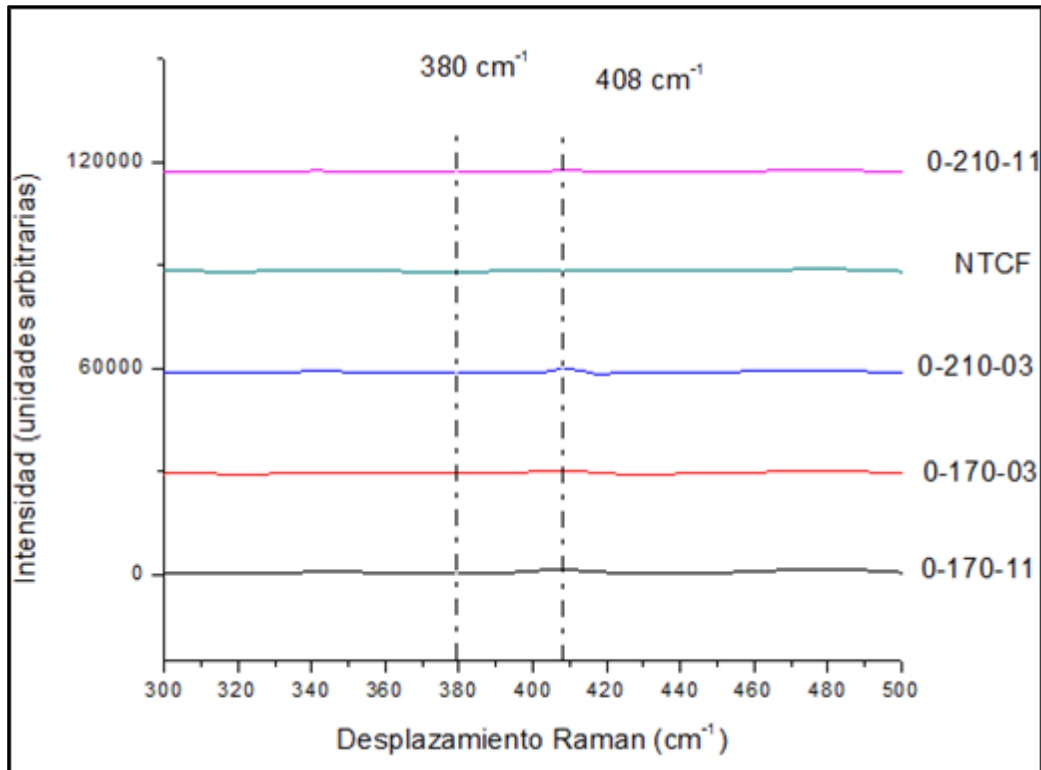


Figura 27. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de incorporación de MoS_2 sin surfactante y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos) con los picos características de Raman para el MoS_2 .

Con las relaciones de intensidades que también se obtienen de Raman presentadas en la figura 28 podemos apreciar que no se presenta cambios drásticos en I_D/I_G que corresponde al desorden estructural de la muestra ni en la relación $I_{G'}/I_G$ indicativo de muestras de orden de largo alcance, esto respaldado por difactogramas que confirma que no presenta señales para la formación del MoS_2 sobre el NTCF, sin embargo se aprecia la posición 2θ del pico en 26° , 42° , 44° y 54° correspondientes a (002), (100), (101) y (004) respectivamente planos cristalográficos del grafito (figura 29).

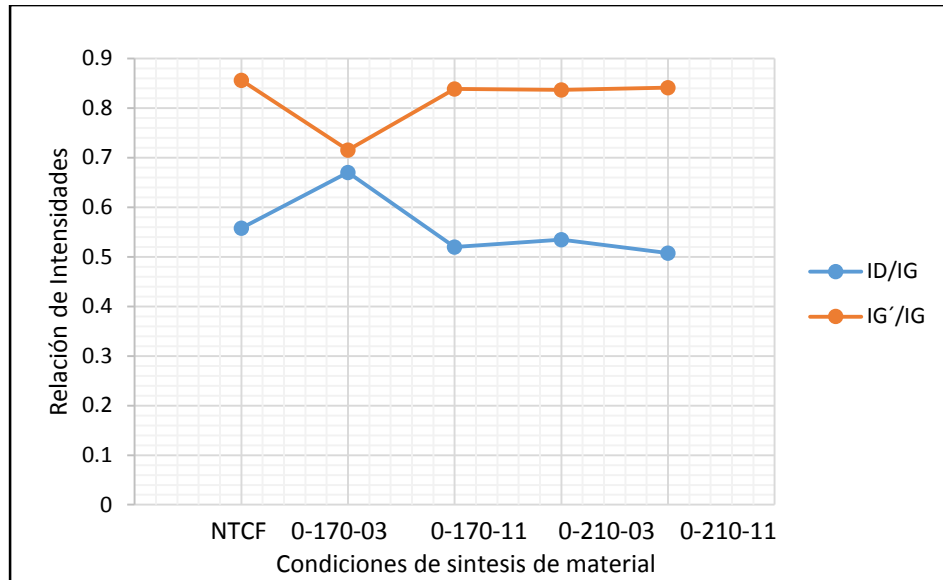


Figura 28. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopía de Raman.

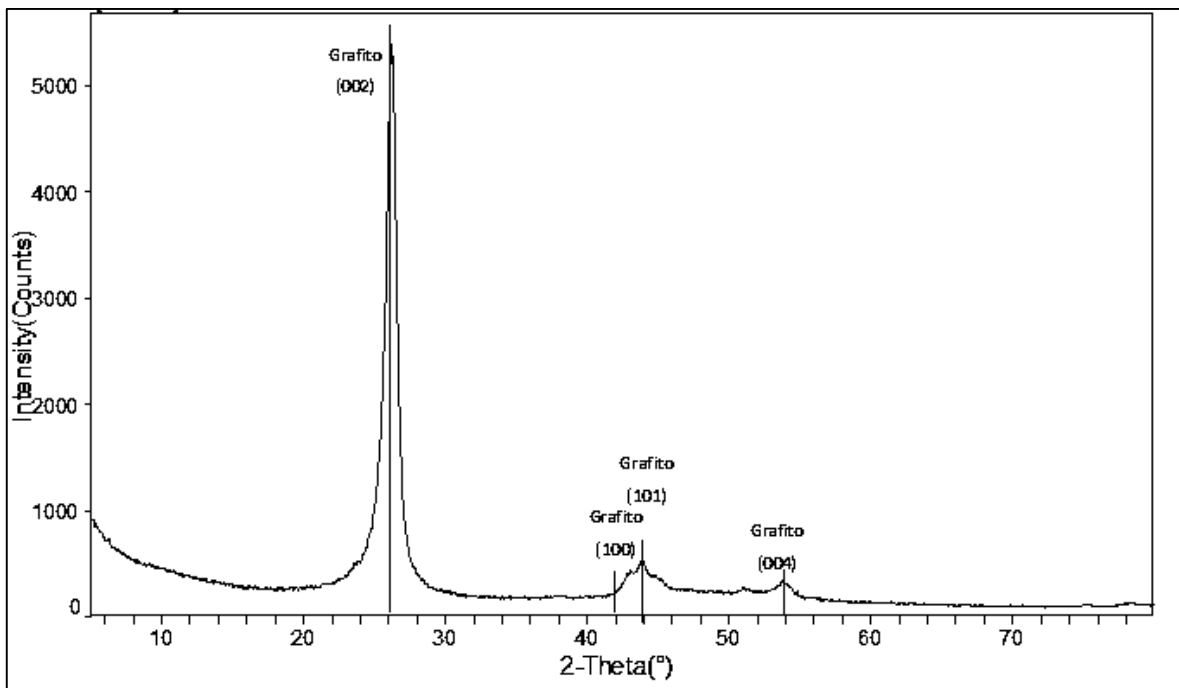


Figura 29. Difractograma representativo de las muestras preparadas con 0 gr de surfactante AOT a 210 y 170°C y 3 y 11 minutos de reacción

Los materiales que se prepararon a diferentes temperaturas y tiempos de reacción (170 y 210°C, 3 y 11 minutos respectivamente) y concentraciones de 1.5 gr de AOT tampoco se apreciaron señales de MoS₂ en el espectro Raman, sin embargo si se aprecian en la figura 30 y 31 los picos de Raman característicos de NTCF en la banda D (~1324 cm⁻¹) en la banda G (~1572 cm⁻¹) y la banda G' (~2642 cm⁻¹).

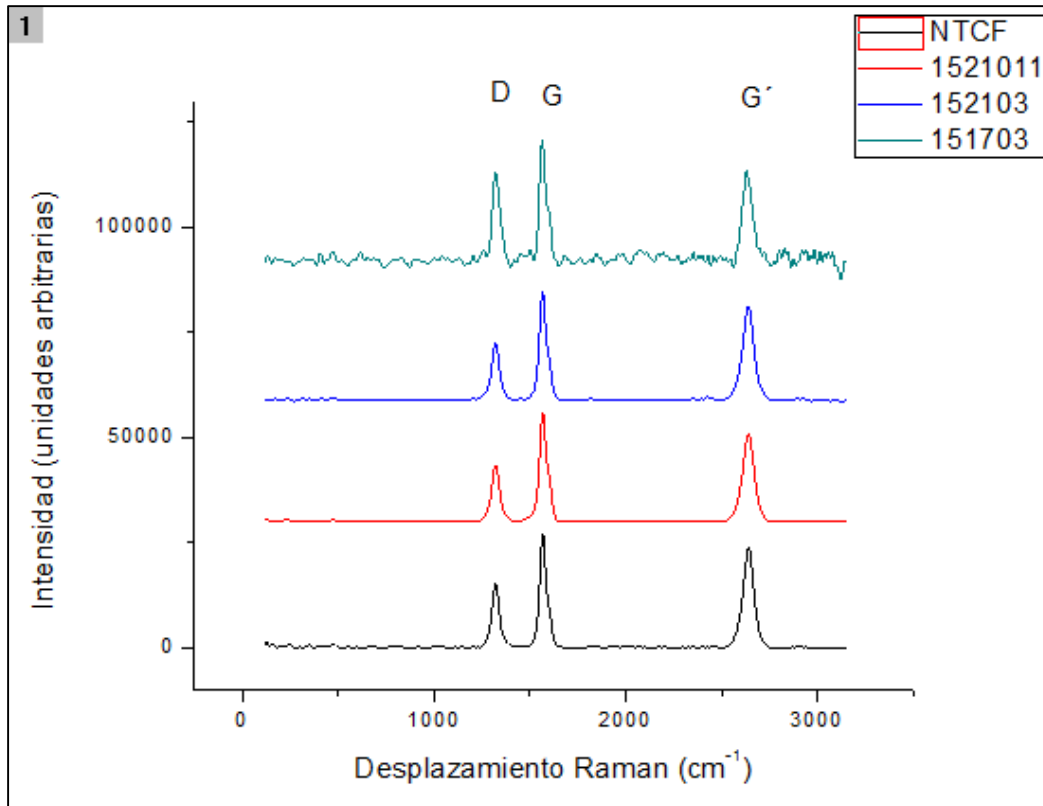


Figura 30. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS₂ con 1.5 gr de AOT y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos).

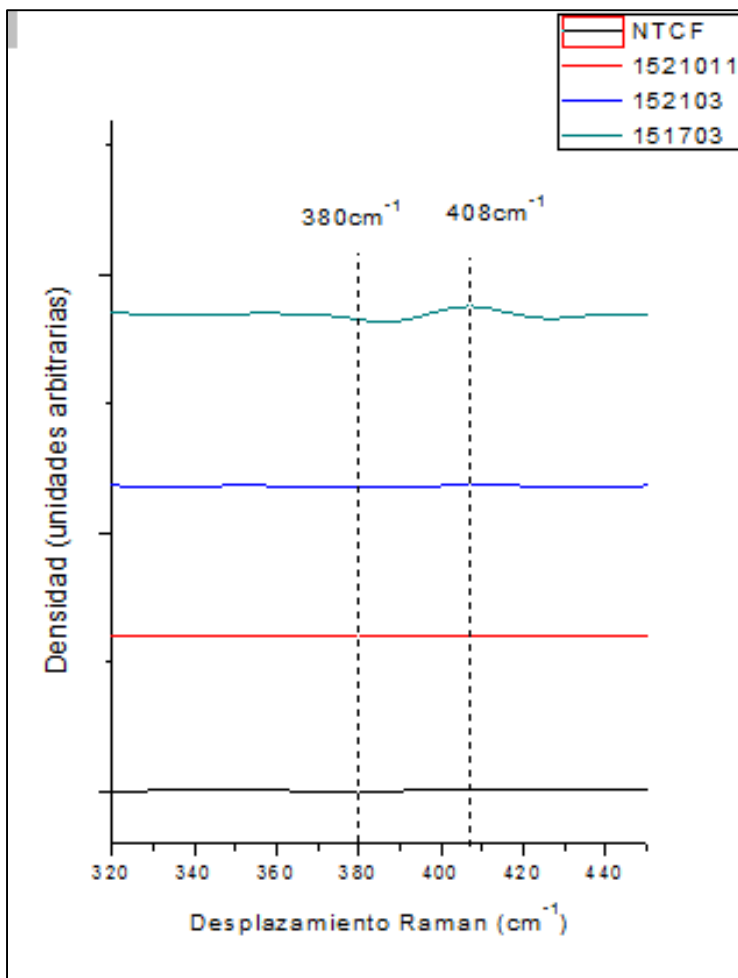


Figura 31. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS_2 con el uso de 1.5 gr de AOT y a diferentes temperaturas (170 y 210°C) y tiempos (3 y 11 minutos) con los picos características de Raman para el MoS_2 .

Sin embargo las relaciones de intensidades ID/IG para las muestras preparadas a 170°C con diferentes tiempos de 3 y 11 minutos de reacción se mantiene sin cambios mayores a decimales, y las relaciones de IG'/IG para las muestras preparadas a 3 minutos con temperaturas de reacción de 170 y 210°C disminuyen drásticamente como indicativo de una muestra menos ordenada por la posible presencia de partículas sobre los nanotubos de carbono, lo cual intuimos que no es MoS_2 debido a que no muestra los desplazamientos característicos para MoS_2 en 380 cm^{-1} y 408 cm^{-1} aproximadamente por lo tanto se lo podemos atribuir a la presencia de otras sustancias como el surfactante o los mismos precursores.

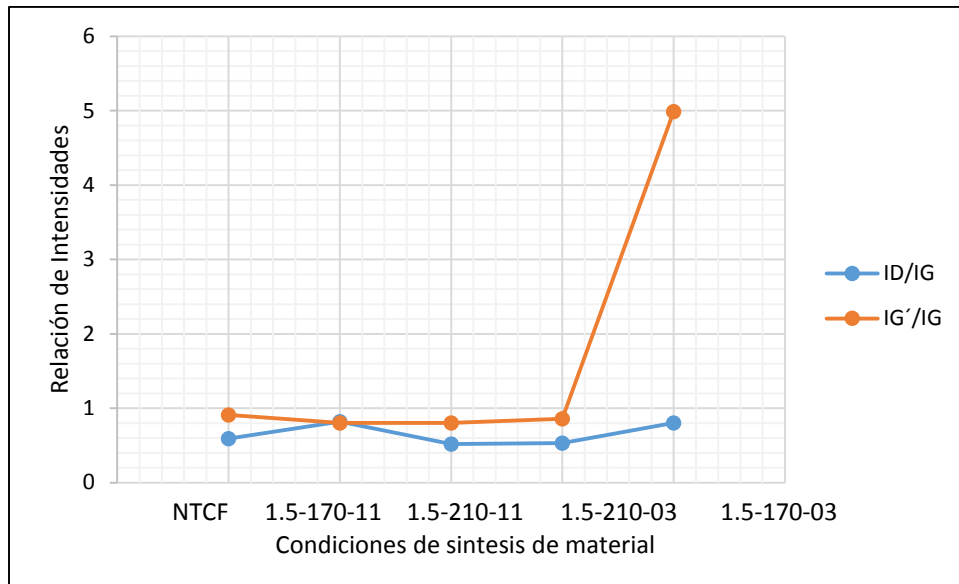


Figura 32. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopia Raman

Por otro lado los materiales sintetizados con 0.75gr de AOT a 190°C y 7 minutos de reacción son más prometedores en base a los resultados que espectroscopia Raman mostró, en los cuales la figura 33 muestra señales características para MoS₂, además de los picos característicos de nanotubos de carbono. En la figura 34 se aprecia el intervalo donde se espera la señal para MoS₂ y se aprecia que la muestra PCB presenta claramente señales en 382 cm⁻¹ y 410 cm⁻¹ (Tianxi y col., 2014).

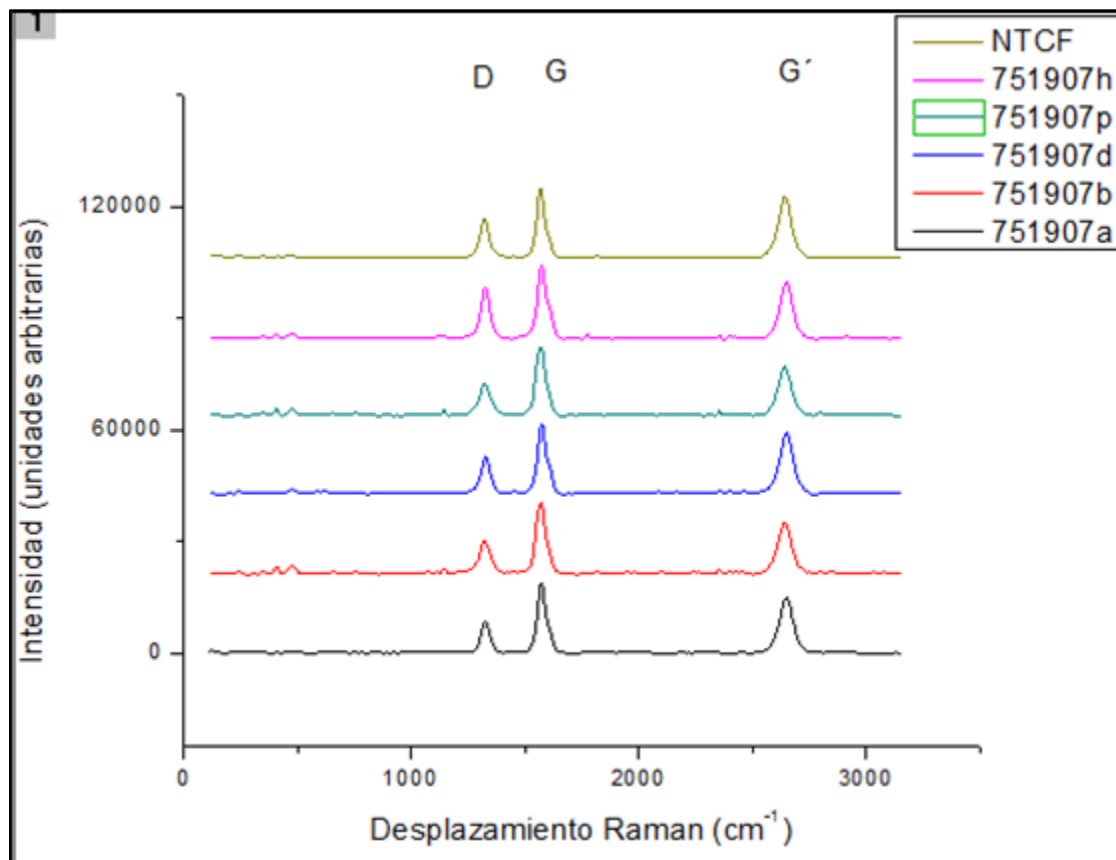


Figura 33. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de incorporación de MoS₂ con el uso de 0.75gr de AOT, 190°C y 7 minutos de reacción.

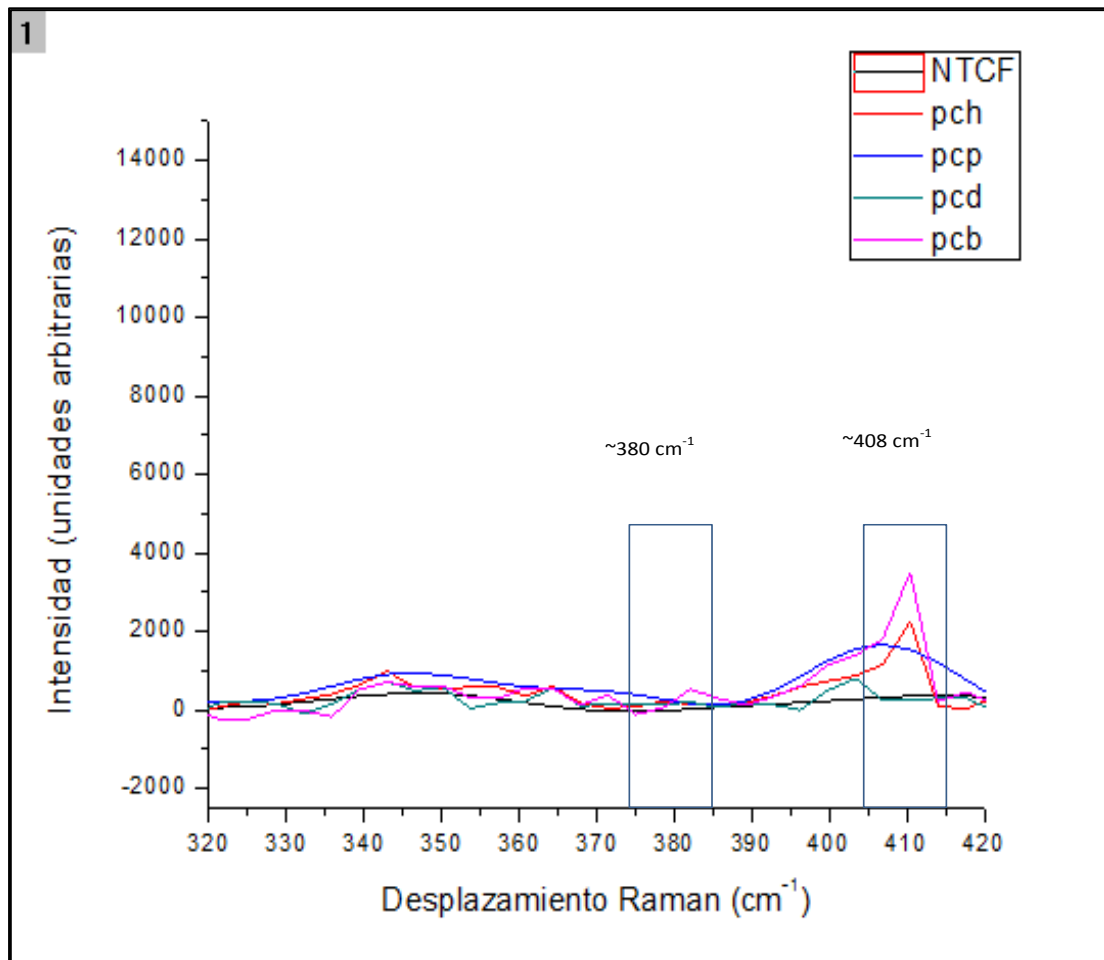


Figura 34. Señales características en Raman para MoS₂ para las muestras preparadas a 190°C 7 minutos de reacción y usando 0.75 gr de AOT.

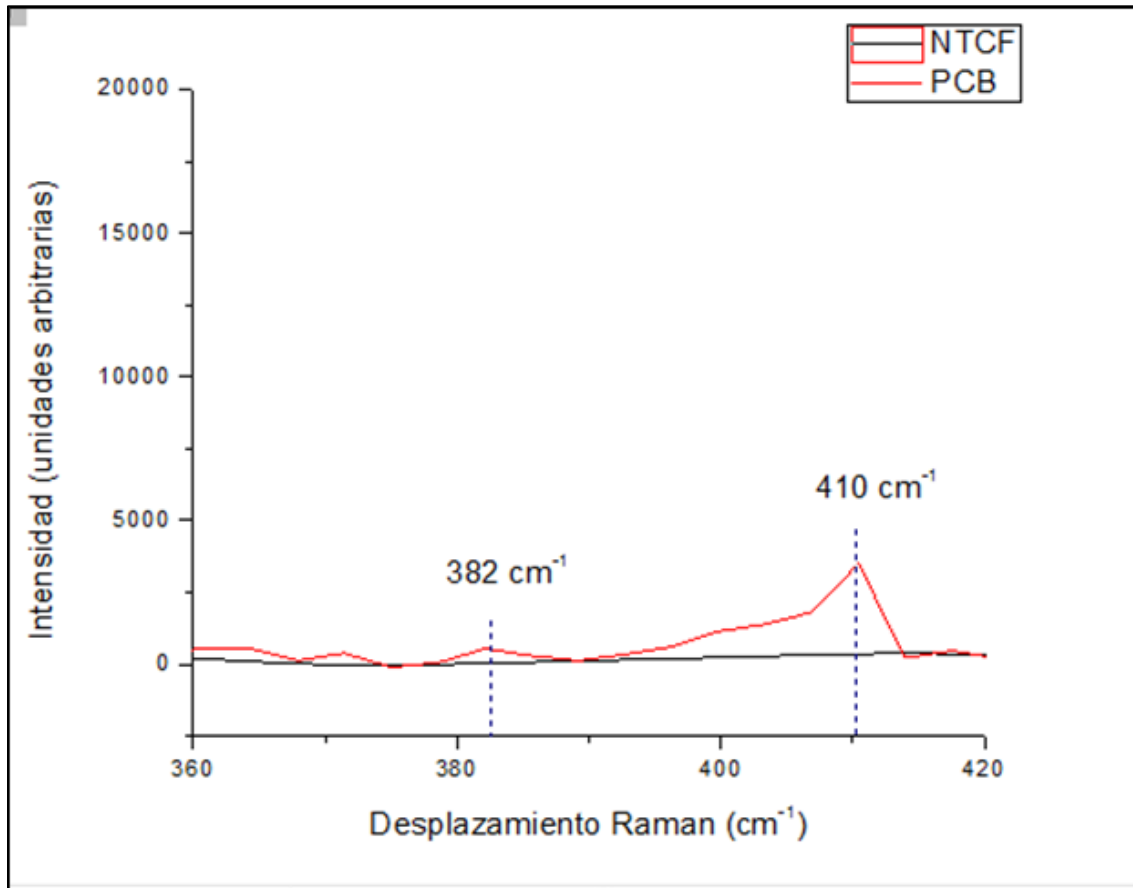


Figura 35. Espectro Raman para NTCF después de la etapa de depósito de MoS_2 con el uso de 0.75 gr de AOT a 190°C y 7 minutos de reacción con las señales características de Raman para el MoS_2 .

La muestra etiquetada como PCB pertenece al grupo de las 5 réplicas a 190°C y 7 minutos con 0.75 gr AOT que se realizaron en base al diseño de experimentos que se propuso al inicio de este trabajo. Tomando como referencia las relaciones de intensidades de IG'/IG se aprecia que con respecto a los NTCF la relación disminuye de 0.86 a 0.70 indicando la presencia de nanopartículas adheridas a las paredes de los nanotubos de carbono, mientras que la relación de ID/IG tuvo un cambio en el orden de milésimas respecto a la de los NTCF lo que nos hace pensar que no se incrementó el desorden en la estructura del NTCF debido a que las nanopartículas de MoS_2 son demasiado pequeñas y por tal motivo no se observan picos característicos de esta fase mediante la técnica de Difracción de Rayos X

como se muestran en el difactograma (figura 36).

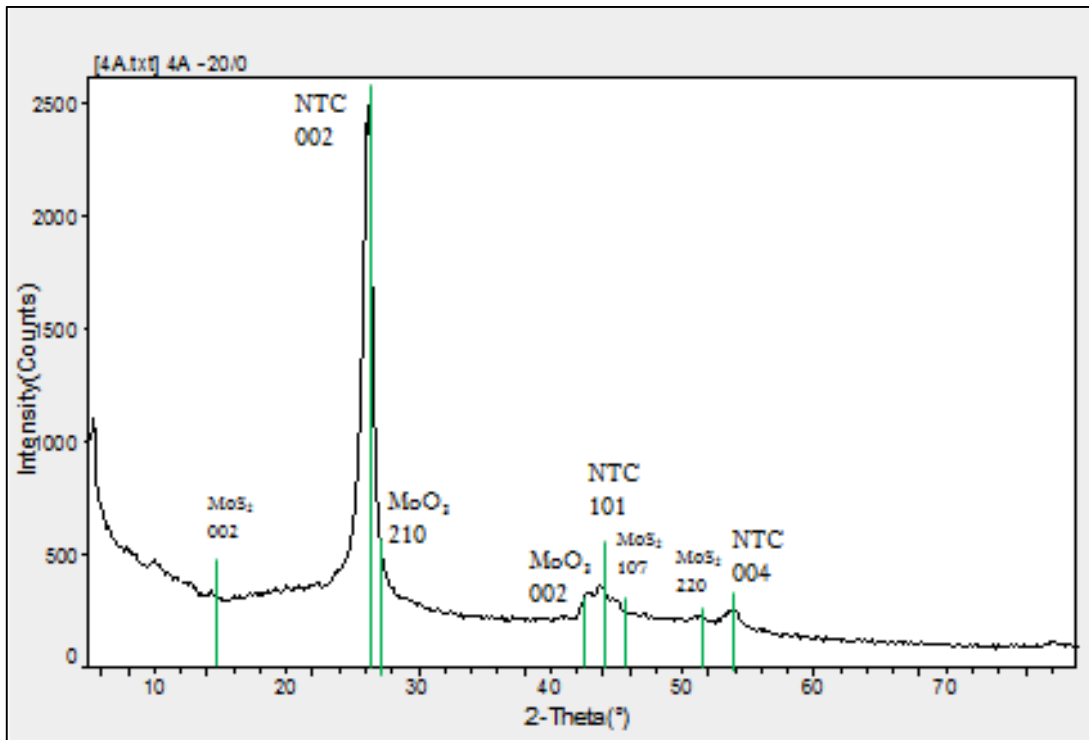


Figura 36. Difractograma de las muestras preparadas a 190°C, 7 minutos de reacción y 0.75gr de AOT.

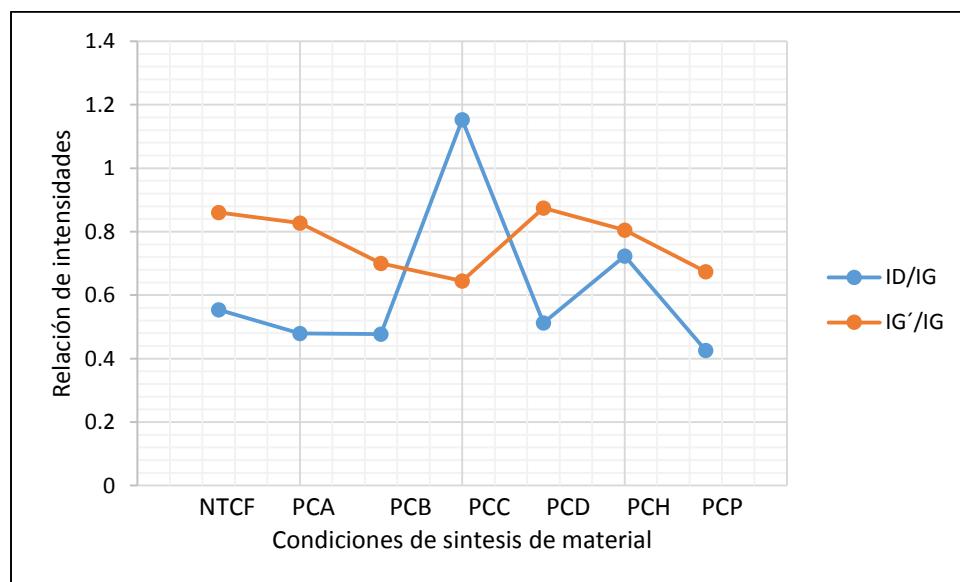


Figura 37. Relación de Intensidades D, G y G' obtenidos por espectroscopía Raman

12.5.- Resultado e interpretación de diseño de experimentos factorial 2^3

En base a los resultados de DRX se determinó el porcentaje de MoS_2 presente en el material sintetizado como respuesta a los factores establecidos temperatura, tiempo y concentración de surfactante para la síntesis de MoS_2/NTC cabe mencionar que el porcentaje se obtiene a partir del método rietveld con el programa Maud con un porcentaje de 25-30% de error de coincidencia con los patrones de difracción para grafito (trigonal), MoO_3 y MoS_2 .

El diseño experimental factorial 2^3 exhibe factor de correlación $R^2 = 94.1824\%$ y desviación estándar de 0.29, lo que indica que el diseño es confiable. También nos proporciona información del valor- $P < 0.05$, indicando que son significativamente diferentes de cero, con nivel de confianza del 95%, además de que no hay indicación de auto correlación. Sin embargo en base al análisis de Pareto podemos observar que se obtuvo mayor influencia del tiempo sobre la respuesta, figura 38.

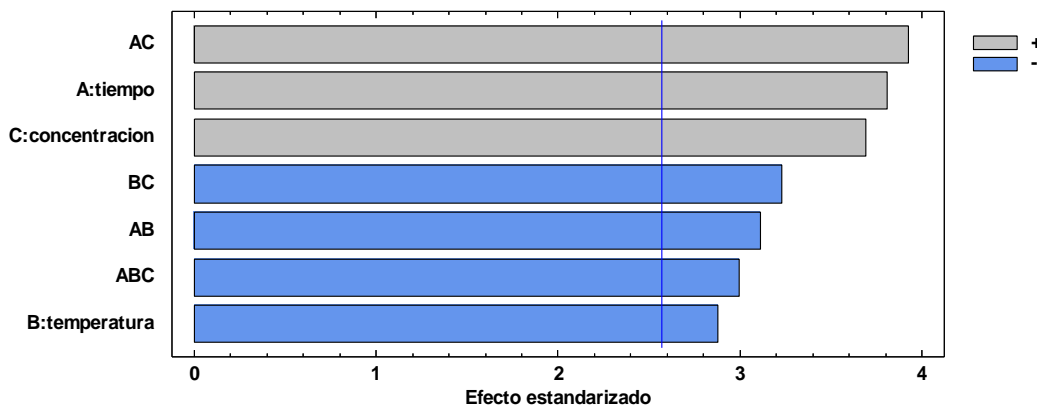


Figura 38. Diagrama de Pareto observando al tiempo con mayor influencia.

Observando la superficie de respuesta estimada (Figura 39) y la tabla 3 de máximo ascenso para $\%\text{MoS}_2$ donde se aprecia las condiciones a las que existe mayor

respuesta y también considerando los resultados de DRX y Raman se decidió realizar tres corridas adicionales incrementando el tiempo, Figura 40.

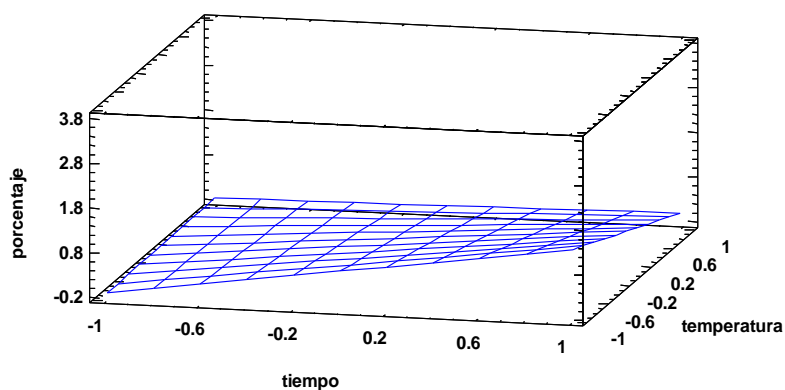


Figura 39. Superficie de respuesta estimada considerando 0 gr de surfactante.

Tabla 3.- Camino de Máximo Ascenso para porcentaje

		Predicción para
Tiempo	concentración	porcentaje
0.0	0.0	0.279
1.0	0.992705	2.58134
2.0	1.99671	8.76495
3.0	3.00103	20.7269
4.0	4.00469	40.3557
5.0	5.00771	69.5376



Figura 40. Materiales con mayor tiempo de reacción en su síntesis (7, 15 y 30 minutos).

12.6.- Difracción de Rayos X

Los resultados de Rayos X se obtuvieron de un difractómetro de rayos X UHima IV, Marca Rigaku Figura 41, utilizando una radiación $\text{CuK}\alpha=1/2$ (1.54Å). Las condiciones de trabajo fueron de 40 Kv, 30mA, una velocidad de barrido de $10^\circ/\text{min}$ y con un intervalo de ángulos de Bragg (2Θ) de 5 y 80° cada 0.02 seg.



Figura 41. Difractómetro Ultima IV, marca Rigaku.

En la Figura 42 se observa el difractograma de los NTCF y los difractogramas realizado a las tres muestras adicionales que se realizaron posterior al diseño experimental, incrementando el tiempo de reacción, los cuales muestran los patrones de difracción característico para carbono tipo hexagonal en los ángulos 2Θ 26.6, 42.46, 42.82, 43.89, 45.61 y 47.94 que corresponden a los planos cristalográficos (005), (100), (101), (102), (103) y (104) respectivamente característicos del carbono hexagonal, la intensidad de estos picos se ve disminuida con el aumento en el tiempo de reacción de síntesis de MoS_2/NTC , observando pequeñas señales a 2Θ 28.86 para MoS_2/NTC a 7min. Y a 2Θ 29.33 para MoS_2/NTC de 15 y 30 minutos que corresponden a los planos $(\bar{2}11)$ y (111) característicos de MoO_3 (Figura 44) y no se observan señales claras y definidas de MoS_2 , probablemente a causa de que el cristal sea demasiado pequeño, que no logre ser detectado por DRX, esto se corroborará con otras técnicas de caracterización.

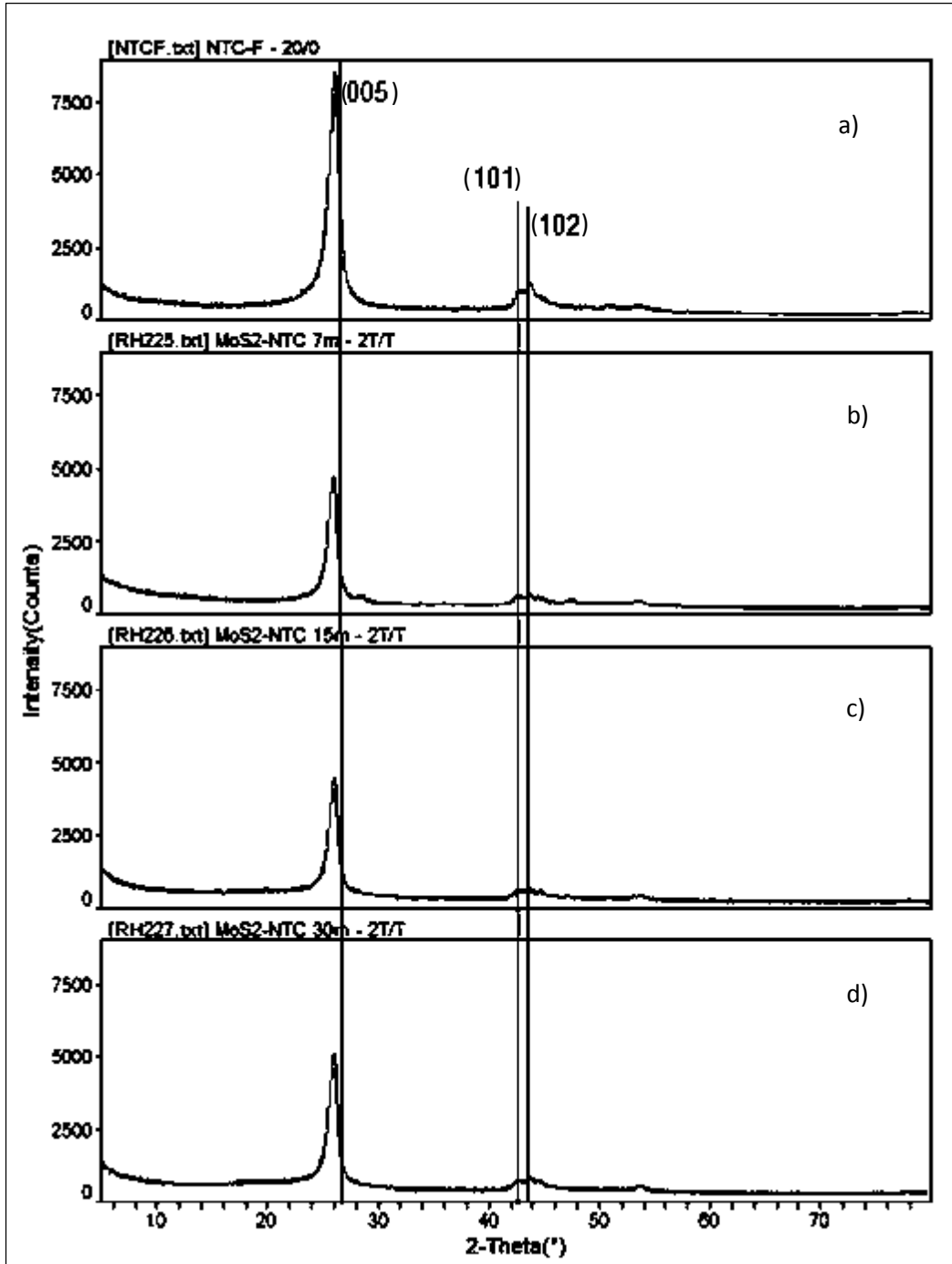


Figura 42. Difractograma de a) NTCF, b) MoS₂/NTC 7min, b) MoS₂/NTC 15min y c) MoS₂/NTC 30min.

Por otro lado en la figura 44 se observa que en estos difractogramas no se observan picos que se asocien a la presencia de MoS_2 , probablemente a que las partículas depositadas presenten una distribución aleatoria y muy dispersa sobre NTC lo cual se corrobora con microscopia de transmisión posteriormente, también se observo señales debiles de la precencia de MoO_3 (figura 43) ademas de las carateristicas de los NTC anteriormente mencionadas.

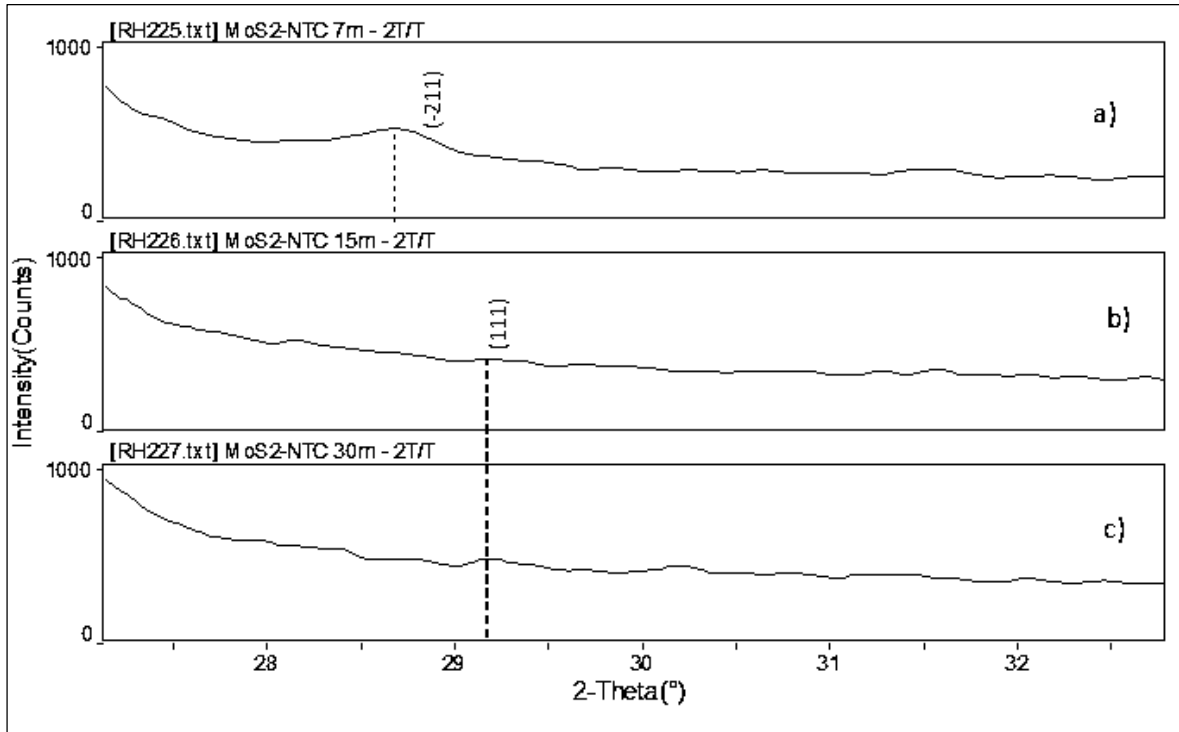


Figura 43. Difractograma a) MoS_2/NTC 7 min., b) MoS_2/NTC 15 min., y c) MoS_2/NTC 30 min. Resaltando señales para MoO_3 .

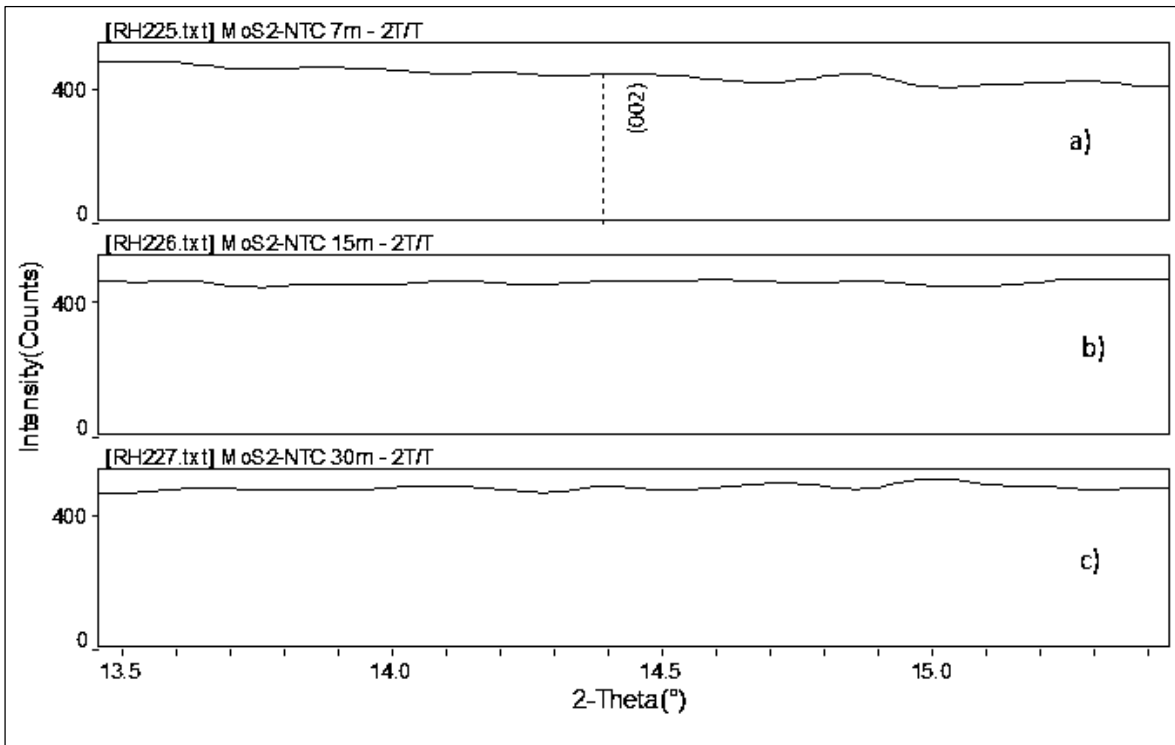


Figura 44. Difractograma a) MoS₂/NTC 7 min., b) MoS₂/NTC 15 min., y c) MoS₂/NTC 30 min. Resaltando la señal esperada para MoS₂.

Aunado a estos resultados de DRX encontramos el porcentaje de coincidencia en Maud correspondien en un 99% a grafito hexagonal y 1% MoO₃ considerando un error de coincidencia en porcentaje que oscila de 23 a 37%., Anexo (18.4).

12.7.-Espectroscopía Raman

Por medio del Micro espectrómetro Raman con láser de HeNe de 632.8nm, corrección de -2cm^{-1} con una potencia de 20 mV y un tiempo de integración de 15 segundos, se pudieron observar los picos Raman característicos de NTCF en la banda D ($\sim 1324\text{ cm}^{-1}$) en la banda G ($\sim 1572\text{ cm}^{-1}$) y la banda G' ($\sim 2642\text{ cm}^{-1}$), mientras que el área seleccionada del grafico en un rectángulo enmarca el área de interés por las señales de MoS₂ el cual se aprecia mejor en la figura 45.

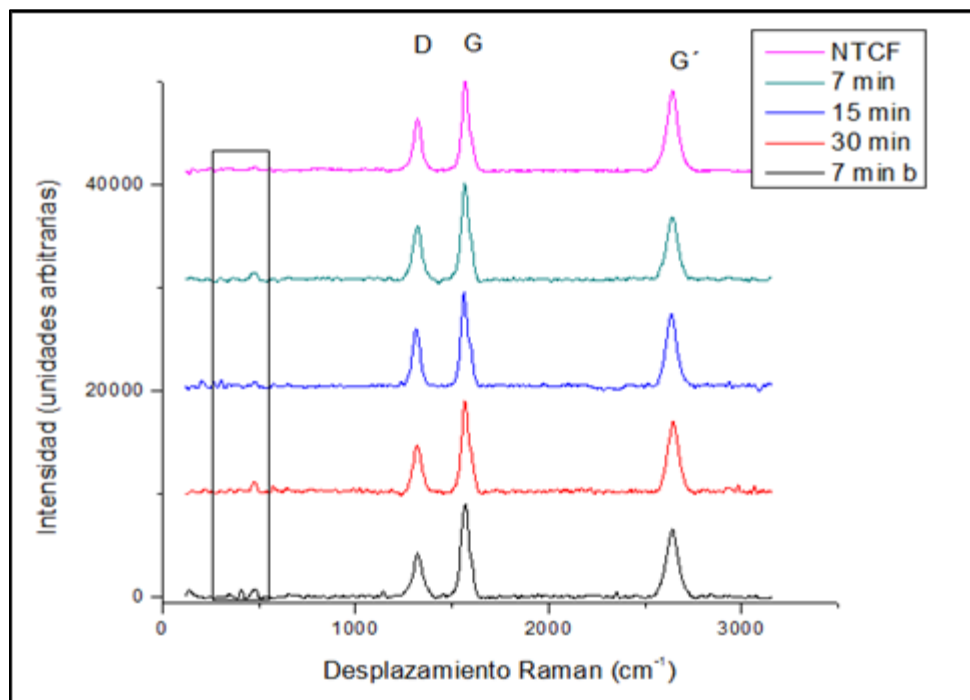


Figura 45. Espectro Raman para los distintos materiales que se obtuvieron, NTCF, Materiales sintetizados a 7, 15 y 30 minutos de reacción.

En la figura 46 se muestra el espectro adquirido que de acuerdo con lo reportado en la literatura las señales principales son a $\sim 383 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 408 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a los modos vibracionales E_{12g} y A_{1g} respectivamente, además de la señal a $\sim 286 \text{ cm}^{-1}$ para E_{1g} en base a Thuschel y col, de las cuales únicamente las muestras 7min b y 30 min si presenta los dos modos vibracionales típicos, si bien esta técnica no permite identificar claramente la presencia de MoS_2 (Lewandowska R. y col, 2014), si podemos apreciar señales a 470 cm^{-1} correspondiente al modo vibracional de Mo-O_3 con lo reportado en Tianxi y col., 2014.

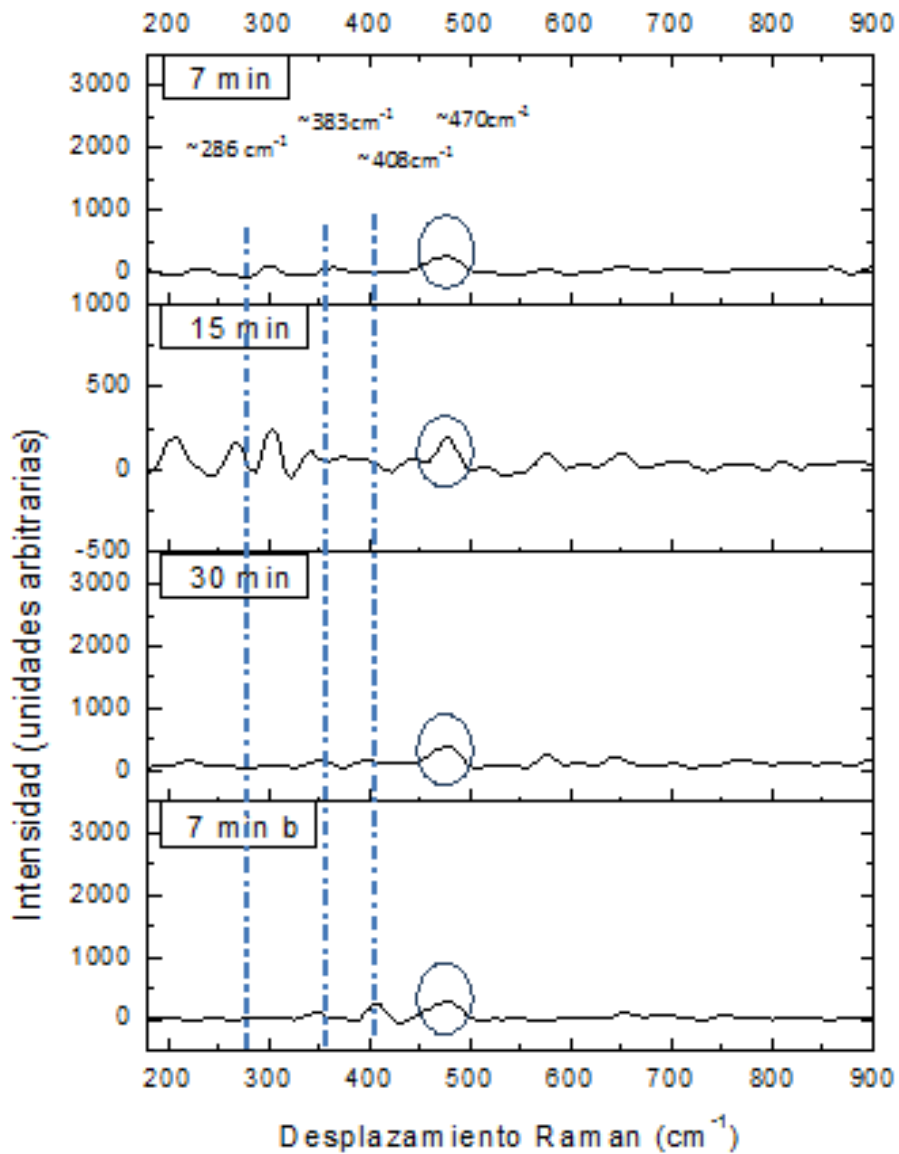


Figura 46. Espectro Raman en el intervalo de interés de (200-900 cm^{-1}) para los distintos materiales que se obtuvieron, materiales sintetizados a 7, 15 y 30 minutos de reacción.

La información que nos arroja la relación ID/IG nos indica que a 7 y 15 minutos el desorden estructural aumenta respecto al NTCF y IG'/IG para las tres muestras de 7, 15 y 30 minutos se observa que disminuye respecto a la relación para NTCF atribuyéndolo a la pérdida de alineación por la presencia MoO_3 la cual presenta una señal clara en Raman.

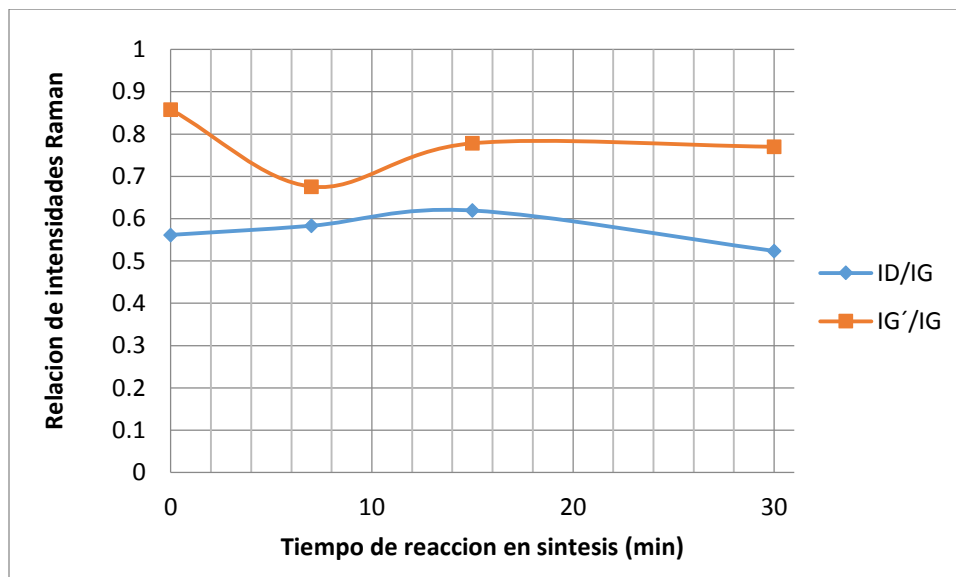


Figura 47. Comportamiento de las relaciones de intensidades Raman G, D y G' de los espectros obtenidos.

12.8.- Microscopía electrónica de transmisión

Para las medidas de TEM se utilizó una rejilla de cobre colocada en el porta muestras del microscopio para analizar las muestras a 7, 15 y 30 minutos de reacción en su síntesis, observando con las imágenes de TEM que en la muestra de 7 min (Figura 48) los NTC tienen diámetros de ~63nm, sin presencia de nanopartículas de MoS₂ ya que las distancias interplanares presentes en la muestra son de ~(0.328nm y 0.355) correspondientes a planos interplanares de 002 de grafito hexagonal y 210 de MoO₃ hexagonal respectivamente, en base a lo reportado en por los archivos Joint Committee on Powder Difraccion Standards del International Centre for Difraccion Data (JCPDS), donde PDF#41-1487 muestra distancias de 0.337nm para el plano 002 de grafito hexagonal y PDF#21-0569 muestra distancias de 0.345 para el plano 210 de MoO₃ hexagonal.

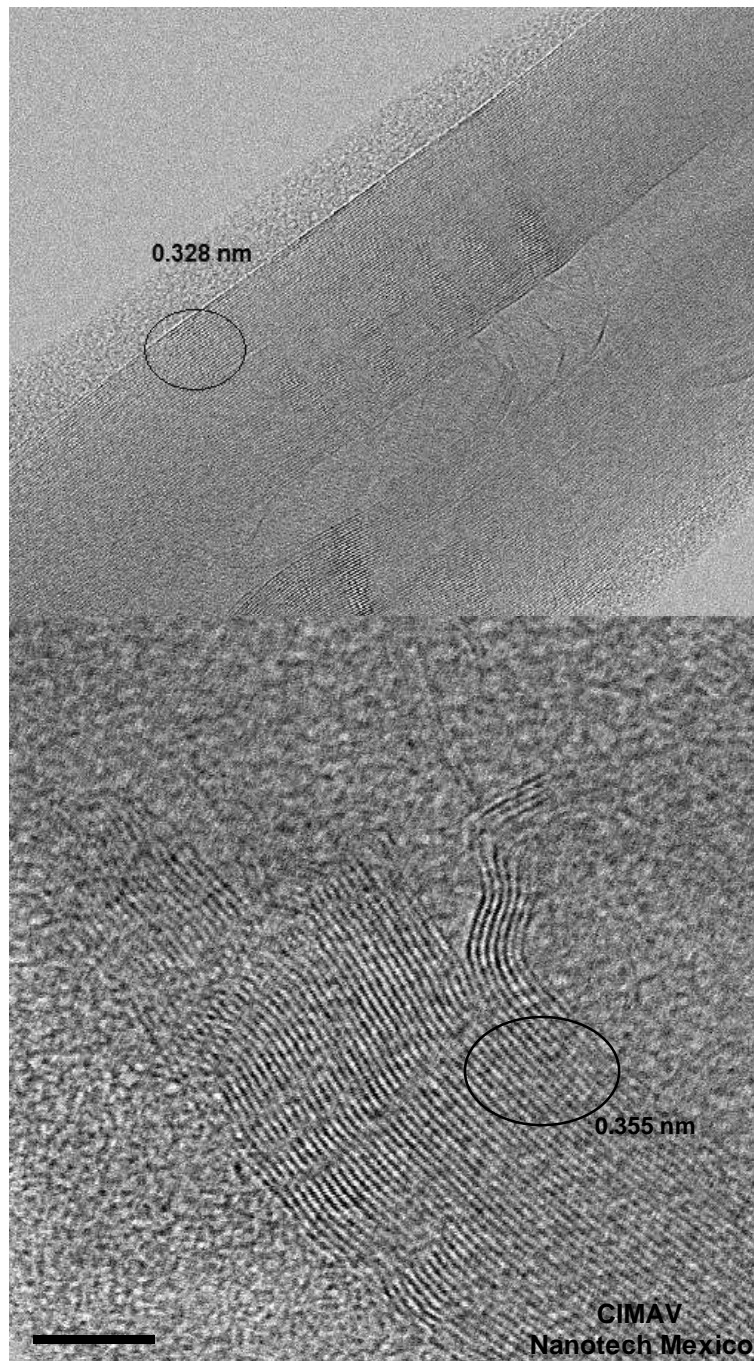


Figura 48. Imagen de TEM de MoS₂/NTC 7 min.

En las muestras de MoS₂/NTC 15 min las imágenes de TEM indican la presencia de MoS₂ hexagonal (Figura 49 (a)) con distancias interplanares de 0.592nm y 0.617nm proximas a 6.155 Å correspondiente al plano 002 de MoS₂ hexagonal

reportado en JCPDS, con el PDF#37-1492, también muestra esta muestra distancias de 0.454nm y 0.384nm (Figura 49(b)) correspondientes a MoO_3 y grafito respectivamente en base a lo reportado a JCPDS en el PDF#21-0569 que muestra distancias de 4.56 Å para el plano 200 MoO_3 y el PDF#41-1487 presenta distancia de 3.37 Å para el plano (002) de grafito hexagonal.

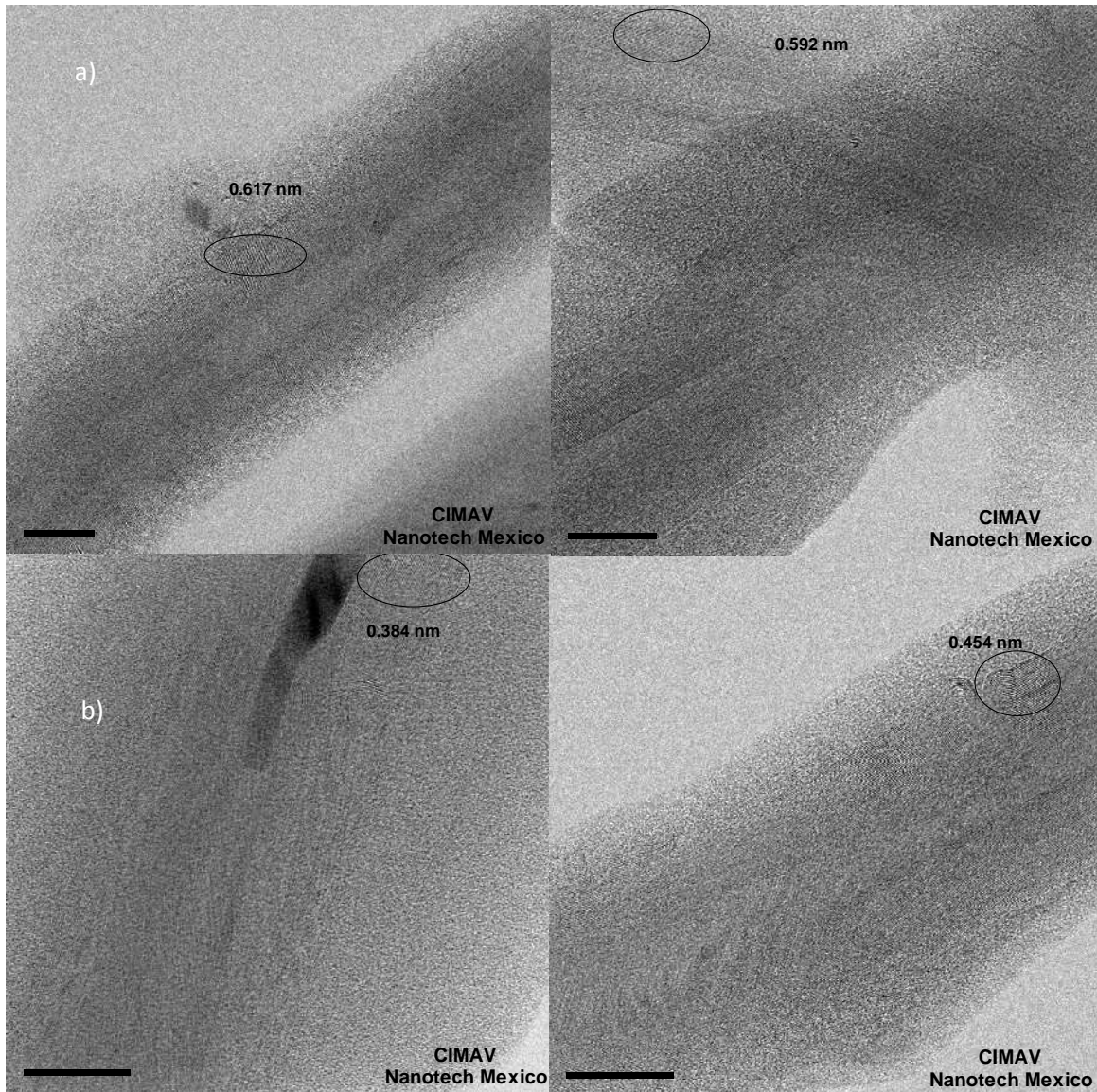


Figura 49. Imagen de TEM de MoS_2/NTC 15 min.

Por medio de las imágenes de TEM para la muestra MoS_2/NTC 30 min se pudieron observar distancias interplanares de 0.310nm y 0.583nm correspondientes a MoS_2

y a 0.338 nm del grafito, en base a lo reportado en el PDF#37-1492 de JCPDS donde las distancias interplanares de 6.15 Å es distancia del plano (002) y la distancia de 3.07 Å presente en el plano (004) del MoS₂ y en el PDF#41-1487 presenta distancia de 3.37 Å para el plano (002) de grafito hexagonal.

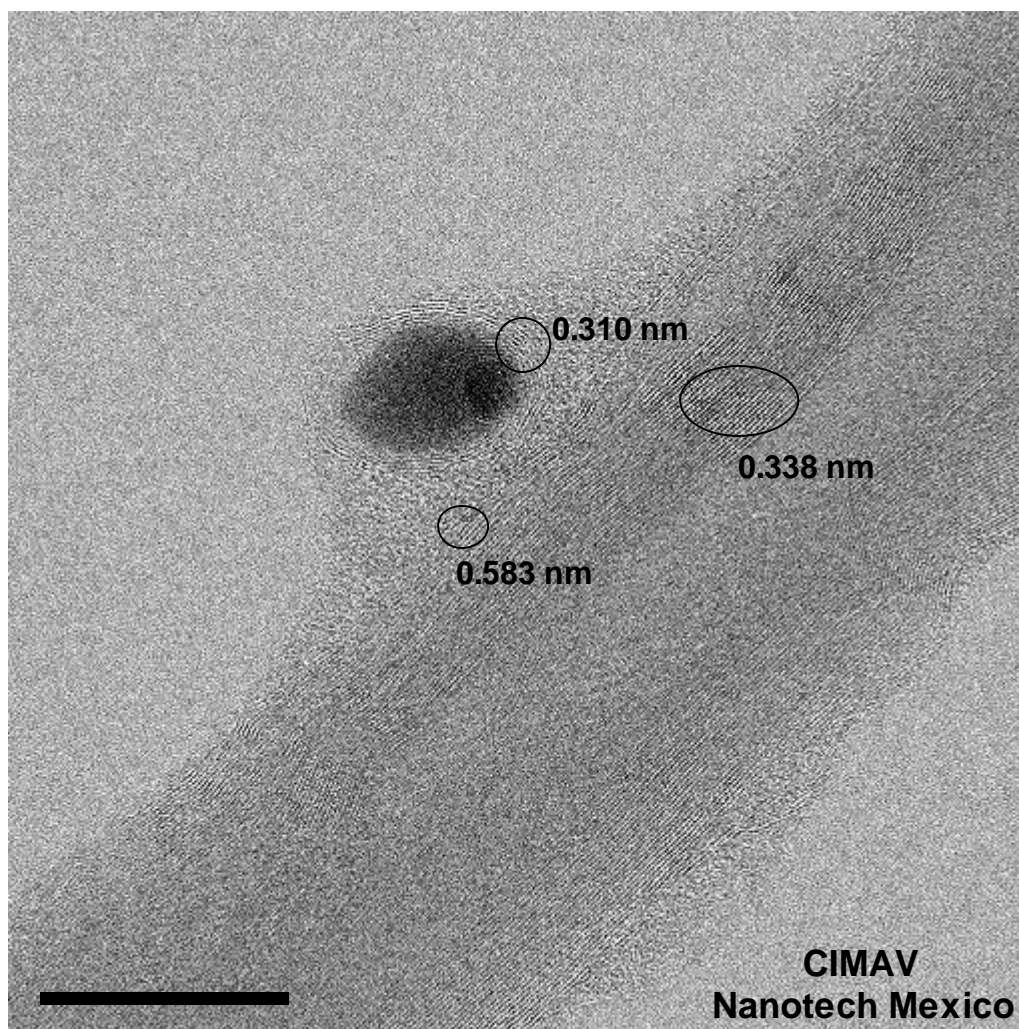


Figura 50. Imagen de TEM de MoS₂/NTC 30 min.

12.9.- Análisis elemental

Utilizando un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) se obtuvo un mapeo de los elementos químicos presentes en las muestras que fueron sintetizadas a 7, 15 y 30 minutos. Los porcentajes atómicos obtenidos con

EDS de los elementos que componen las muestras de MoS₂/NTC 7, 15 y 30 min son de un 93.84, 80.43 y 96.22% atómico correspondiente a carbono para cada una de las muestras respectivamente, lo que corrobora que las partículas depositadas están muy dispersas y distribuidas aleatoriamente a lo largo del NTC, y que estas partículas representan porcentajes pequeños lo cual podría deberse a que las condiciones a las cuales se sintetizaron no fueron adecuadas para lograr una total formación de MoS₂.

Estos porcentajes obtenidos también nos proporcionan la relación atómica de S/Mo proporcionando información para establecer si la estequiometría se acerca a la del MoS₂ (Tabla 4), y podemos apreciar que la estequiometría que más se aproxima a la estructura de MoS₂ es el catalizador MoS₂/NTC 15 min, cabe mencionar que los porcentajes obtenidos son de un punto de 30nm para el MoS₂/NTC 7 min, un punto 3µm MoS₂/NTC 15min y un punto de 50nm para MoS₂/NTC 30 min, al ser tamaños tan pequeños del intervalo de nm dificulta la observación de los elementos esperados, ya que como se explicó anteriormente las partículas de MoS₂ se encuentran muy dispersas en todo el NTC además de que no se logró una total formación del MoS₂ a partir de MoO₃ como uno de los precursores. En el caso particular de MoS₂/NTC 30 min ni siquiera se alcanza observar porcentajes de azufre (figura 52).

También es importante mencionar que durante el análisis de mapeo elemental se observó que la muestra es fácil de contaminar, motivo por el cual se pueden obtener señales adicionales a las esperadas como el Si, mientras que las señales de Cu corresponden a la rejilla utilizada en este análisis, las señales de Cl y Fe pertenecen a remanentes de tratamientos previos en la síntesis y funcionalización de los NTC (Figuras 51 y 52).

Tabla 4. Estequiometría de los catalizadores sintetizados

Catalizador	Mo (% atómico)	S (% atómico)	S/Mo
MoS ₂ /NTC 7min	.01	.32	32
MoS ₂ /NTC 15min	.5	1.39	2.78
MoS ₂ /NTC 30min	.14	----	----

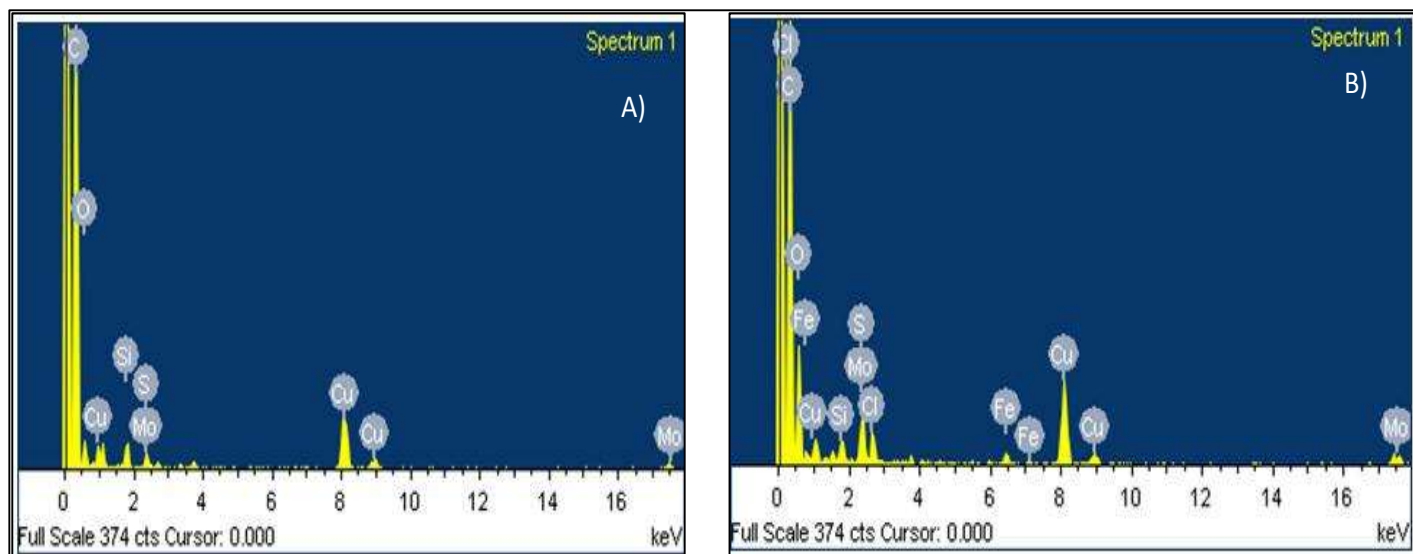


Figura 51. Mapeo de elementos químicos de A) MoS₂/NTC 7min y B) MoS₂/NTC 15min.

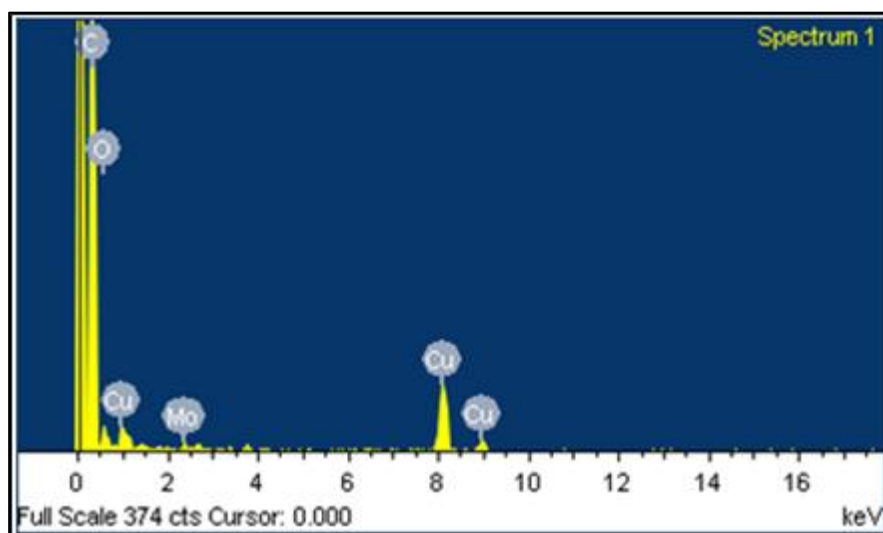


Figura 52. Mapeo de elementos químicos de MoS₂/NTC 30min.

El porcentaje en peso de Mo obtenido con el EDS es mucho menor al esperado de 13 % (Anexo 18.3) para los tres catalizadores (MoS₂/NTC 7, 15 y 30 min), lo cual también puede ser atribuido a que durante los lavados después de la síntesis existe pérdida de material.

12.10.- Prueba catalítica

Las condiciones de reacción fueron a 280, 300, 320 y 340°C, un flujo de 3-metil tiofeno de 30 cm³/min, durante 1hr de reacción, con 0.09gr de las muestras llamadas MoS₂/NTC 7 min y para MoS₂/NTC 15 min para las cuales se obtuvieron los siguientes porcentajes de conversión.

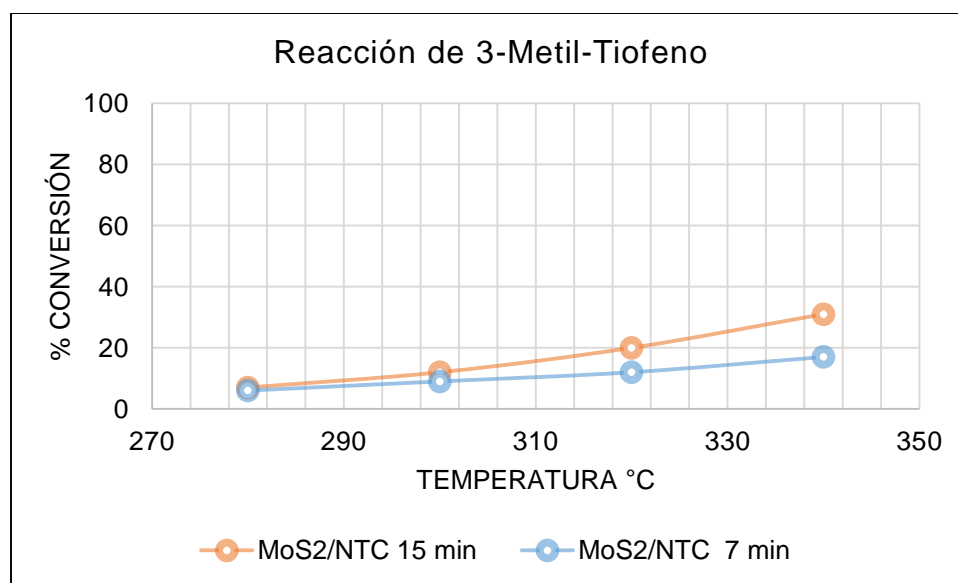


Figura 53% Conversión en la reacción de HDS de 3-Metil tiofeno..

En la figura 53 podemos apreciar los porcentajes de conversión del 3-metil tiofeno a otros subproductos (2-metil-1-butanotiol, 2-metil-butano, 2-metil-1-buteno, e isopreno) y como era de esperarse estos son bajos debido a la presencia baja de MoS₂ formada durante la síntesis de los materiales MoS₂/NTC 7 min y para MoS₂/NTC 15 min sin embargo podemos observar que el material sintetizado con 15 minutos de reacción en su síntesis tiene 31% de conversión mientras que el material sintetizado a 7 minutos de reacción en su síntesis tiene 17% de conversión lo que se atribuye a la importancia del factor tiempo para la formación de MoS₂ en base al diagrama de Pareto obtenido por el diseño de experimentos realizado, y corroborado con la presencia MoS₂ en los resultados TEM para MoS₂/NTC 15

13.-Conclusiones

Se obtuvieron los soportes catalíticos (NTC purificados y funcionalizados) mediante el método de rocío pirolítico los cuales presentan diámetros de ~52-72 nm y los resultados del mapeo de elementos químicos indican que existe Fe en su estructura, el cual no se logró retirar totalmente en la etapa de purificación.

La combinación de parámetros de síntesis utilizados en el método asistido por microondas: temperatura (190 °C), tiempo (7 y 15 min) y precursores (MoO₃, AOT) seleccionados en base a un diseño de experimentos permitieron la formación de nanopartículas de MoS₂ soportadas en NTC. Sin embargo, a estas condiciones no se logró la conversión total del precursor para formar la fase activa. Por lo que se concluye que estas condiciones no son lo suficientemente favorables para lograr la conversión total del precursor (MoO₃) a la fase activa MoS₂ de acuerdo a los resultados de caracterización obtenidos (XRD, MET, espectroscopía Raman).

Los materiales de MoS₂/NTC evaluados a diferente temperatura en la remoción de azufre muestran actividad catalítica en la reacción de HDS de 3-metiltiofeno. El material con mayores porcentajes de conversión fue el etiquetado como MoS₂/NTC 15 min. Lo anterior podría atribuirse a la presencia de una mayor densidad de especies de MoS₂ en la superficie de los NTC de acuerdo a los resultados de TEM.

14.-Recomendaciones

- Probar que el uso de microondas utilizando tiempos de síntesis de MoS₂/NTC mayores a 30 minutos.
- Evitar la pérdida de material (catalizador y fase activa) no realizando lavados antes del secado, probando otras técnicas como tratamientos térmicos.
- Probar una sal presurosa del metal, Na₂MoO₄·2H₂O

15.-Referencias

1. Hayes B. L., Ph.D., Microwave Synthesis, CEM Publishing.
2. Ganesh E. N. "Single walled and multi walled carbón nanotube structure, synthesis and aplicaciones", International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, March, 2013.
3. Leofanti G., Tozzola G., Padovan M., Petrini G., Bordiga S., Zecchina A., "Catalyst characterization: characterization techniques", Università degli Studi di Torino, Italy, 1997.
4. Topsøe H., Hinnemann B., Norskov J.K., Lauritsen J.V., Flemming B., Hasen P.L., Rasmus G.E., Knudsen K.G., "The role of reaction pathway and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts", Department of Physics, Technical University of Denmark, Agosto 2005.
5. Lara Romero J., Nuñez G. A., Jimenez Sandoval S., and Avalos Borja M., "Growth of Multi-walled carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis of a natural precursor: α -pinene", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2008.
6. Robles Nuñez J., Chiñas Castillo F., Sánchez Rubio M., Lara Romero J., Huirache Acuña R., Jiménez Sandoval S., y Alonso Nuñez G., "Improved Hydrothermal synthesis of MoS₂ sheathed carbón nanotubes", Mayo 2012.
7. Zavala Sánchez L. A., Huirache Acuña R., Lara Romero J., "Síntesis de nano partículas de sulfuros bimetálicos de M*Mo (M*=Fe,Ni,Co) soportadas en nanotubos de carbono y su aplicación en hidrodesulfuración", Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, junio 2013.
8. Daage M. and Chianelli R.R, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model", New Jersey, June 1994.
9. Bollinger M.V., Jacobsen K.W., and Norskov J. K., "Atomic and electronic structure MoS₂ nanoparticles", Technical University of Denmark, March, 2003.
10. Chang R., Química, 10 m^a edición, McGraw-Hill.

11. Chianelli R. R., Berhault G., Torres B., "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 year of science and application", University of Texas at El Paso, USA, December 2008.
12. Skoog, Holler, Nieman., Principios de análisis instrumental, 5ª edición, Mc Graw-Hill.
13. Pecoraro T.A., Chianelli R.R., Catal. 67 (1981) 430.
14. Koroteev V.O, Ocotrub A.V., Mironov Y.V., Abrosimov O.G., Shubin Y. V., and Bulusheva I.G., "Growth of MoS₂ layers on the surface of multiwalled carbon nanotubes", Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, July 2006.
15. Koroteev V.O, Bulusheva L.G, Asanov I.P, Shlyakhova E.V, Vyalikh D.V and Okotrub A.V, "Charge transfer in the MoS₂/ Carbon nanotube composite", 2011.
16. Wojciench L., Suchanck, Malgorzata M. Lencka and Riman R.E., "Hydrothermal synthesis of ceramic materials", Department of ceramic and materials engineering, Rutgers University, USA.
17. Hernández Vargas J., "Síntesis de bio-nanocompuestos de quitosano/nanopartículas de plata-nanotubos de carbon (QT/AgnP-NTC) y la evaluación de sus propiedades antimicrobianas", Agosto 2012.
18. Haines P.J., "Thermal methods of analysis, principles, applications and problems"
19. Ben Salem Y. A., "Estructura y morfología de las fases ordenadas por interacciones de monómeros y sus correspondientes polímeros con el medio liotrópico AOT/Agua", 2013.
20. Sigma-Aldrich, Ficha de datos de seguridad, junio, 2014.
21. Ramon Garcia L., Introducción Método Rietveld, UNAM, septiembre 2017.
22. Fang Ye, Wei Zhu, Wanquan Jiang, Zhiyuan Wang, Qian Chen, Xinglong Gong, Shouhu Xuan, "Influence of surfactants on shear-thickening behavior in concentrated polymer dispersions", 2013.
23. Baia Y., Parka S., Jeong S., Leeb, Wenc P. S., Sung Baea T., Min Ho Leea," Effect of AOT-assisted multi-walled carbon nanotubes on antibacterial activity", 2012.
24. Nonoguchi Y., Hata K., and Kawai T., "Dispersion of Synthetic MoS₂ Flakes and Their Spontaneous Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes", 2015.

25. Ma L., Ye J., Chena W., Chenc D., Yang Leed J. "Gemini surfactant assisted hydrothermal synthesis of nanotile-like MoS₂/grapheme hybrid with enhanced lithium storage performance", 2014.
26. Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E., Meunier V., "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes", 2011.
27. Kabe T., Ishihara A., Quian W. Chemistry and Engineering, WILEY-VCH 1999.
28. Daage, M., and Chianelli, R.R. 1994. Structure-function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. Journal of Catalysis 149: 414-427.
29. Lehman J.H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K.E., Meunier V., "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes", March 2011.
30. Lewandowska R., "Number of layers of MoS₂ determined using Raman Spectroscopy", Febrero, 2014.
31. Wang T., Li J., Zhao G., "Synthesis of MoS₂ and MoO₃ hierarchical nanostructures using a single-source molecular precursor", Diciembre 2013.

16.- Anexo

16.1 Cálculo del porcentaje en peso de los elementos que componen el catalizador.

Consideraremos como el 100% la masa del catalizador y suponiendo que el Surfactante (AOT) se retiró en su totalidad con los lavados después de la síntesis del catalizador.

Se utilizó la siguiente cantidad de precursores:

0.05gr. de NTC (soporte)	9.16%
0.135 gr. de MoO ₃ (precursor)	24.91%
0.36gr. de KSCN (precursor)	65.93%
<hr/>	
0.546 gr. Material (catalizador)	100%

16.2 Cálculo del porcentaje molar del Mo en la sal precursora MoO₃ la cual presenta una pureza de 85%.

La cantidad de precursores utilizada fue de 0.135gr de MoO₃ basado en Yanguang Li et al, MoS₂ Nano particles Gro won graphene: An Advanced Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction.

Determinando el porcentaje de Mo en la sal precursora se realizaron los siguientes cálculos:

$$\%Mo_{MoO_3} = \frac{P_{at}}{PM_{MoO_3}} (Moles\ de\ Mo\ en\ sal)(100) = \left(\frac{95.9}{143.94}\right) (1)(100) = 66.63\%$$

Donde

P_{at} : *Peso atomico*

PM_{MoO_3} : *Peso meolecular de MoO₃*

Considerando que la pureza de la sal corresponde a 85% entonces se obtiene lo siguiente:

$$\%Mo_{MoO_3\ de\ 85\%} = (66.63\%)(.85) = 56.63\% \text{ de Mo disponible en la sal precursora}$$

Cálculos del porcentaje molar de Mo en el catalizador

$$\begin{aligned} \% \text{ en peso Mo} &= (\% \text{Mo}_{\text{MoO}_3}) \left(\frac{\text{masa precursor MoO}_3}{\text{masa catalizador}} \right) = (56.63\%) \left(\frac{0.135 \text{ gr}}{0.5646 \text{ gr}} \right) \\ &= 13.54 \% \end{aligned}$$

16.3 Cálculo de la cantidad de MoS₂ sintetizado.

Teniendo las siguientes consideraciones:

$$n(\text{moles}) = \frac{m(\text{masa gr})}{PM(\text{peso molecular gr-mol})}$$

$$PM_{\text{MoO}_3} = 143.94 \text{ gr-mol}$$

$$PM_{\text{MoS}_2} = 338.3 \text{ gr-mol}$$

Moles de MoO₃

$$n(\text{moles}) = \frac{0.135 \text{ gr}}{143.94(\text{gr-mol})} = 0.00093789 \text{ moles de MoO}_3$$

Reacción sugerida por Tian y col.



La relación $\frac{4\text{MoO}_3}{4\text{MoS}_2} = 1$ de la reacción anterior se espera que los 0.00094 moles de MoO₃ se conviertan a 0.00094 moles de MoS₂ por lo tanto:

Suponiendo que todo el MoO₃ reacciona con el KSCN esperado se cumpla la relación $\frac{4\text{MoO}_3}{4\text{MoS}_2} = 1$ obteniendo lo siguiente:

$$0.00094 \text{ moles MoS}_2 = \frac{m(\text{masa gr})}{338.3(\text{gr-mol})} = 0.318002 \text{ gr de MoS}_2$$

Si se obtiene aproximadamente 0.052 gr. por corrida de síntesis del material, esperaríamos obtener 0.03gr de fase MoS₂:

0.546 gr. Material (catalizador ideal)-----0.318002 gr MoS₂

0.052 gr. Material (catalizador obtenido)-----0.03028 gr MoS₂

16.4.-Difracción de rayos X

Dentro del grupo de técnicas que determinan propiedades físicas y morfológicas encontramos la difracción de rayos-X (DRX) que nos proporciona información sobre las estructuras cristalinas. La DRX se refiere a la dispersión de RX debida a las unidades de un sólido cristalino, gracias a los patrones de dispersión es

posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida. El arreglo típico de los componentes de un equipo de DRX. El haz de RX se enfoca a un cristal montado. Los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten; este proceso se denomina dispersión de RX. La técnica de DRX es el método más exacto para determinar las distancias y los ángulos de enlace de las moléculas en estado salido, esta técnica queda descrita por la ecuación de Bragg mostrada en la figura 53, en la que dos rayos incidentes están en fase uno del otro, pasan a través de planos paralelos de átomos, la onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo del segundo plano. Para que estas dos ondas dispersadas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los RX, es decir; $2d \sin \theta = n\lambda$ donde θ es el ángulo entre los RX y el plano del cristal, y d es la distancia entre planos adyacentes.

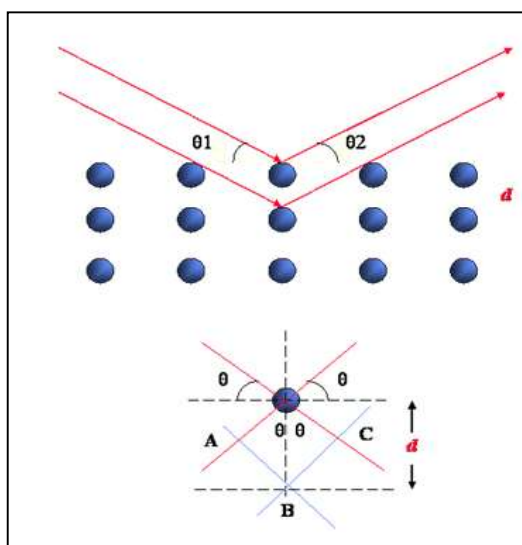


Figura 54. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

16.5.-Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se ha aplicado al análisis cualitativo y cuantitativo de sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos, esta técnica puede utilizar disoluciones acuosas y las energías vibracionales de los enlaces metal-ligando,

se encuentran por lo general entre 100 y 700 cm^{-1} . Los espectros Raman, son fuentes de información potencialmente útiles respecto a la composición, estructura y estabilidad de los compuestos de coordinación. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra el espectro de la radiación dispersada un cierto ángulo (por lo general 90 grados) con un espectrómetro adecuado. La radiación emitida es de tres tipos: dispersión Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh, la última cuya longitud de onda coincide con la fuente de excitación, es significativamente más intensa que cualquiera de las otras dos. Los espectros Raman, en la abscisa (figura 54) representan el desplazamiento del número de onda ($\Delta\nu$) que se define como la diferencia, en números de onda (cm^{-1}), entre la radiación observada y la fuente (Skoog, Holler, Nieman. 5ta edición).

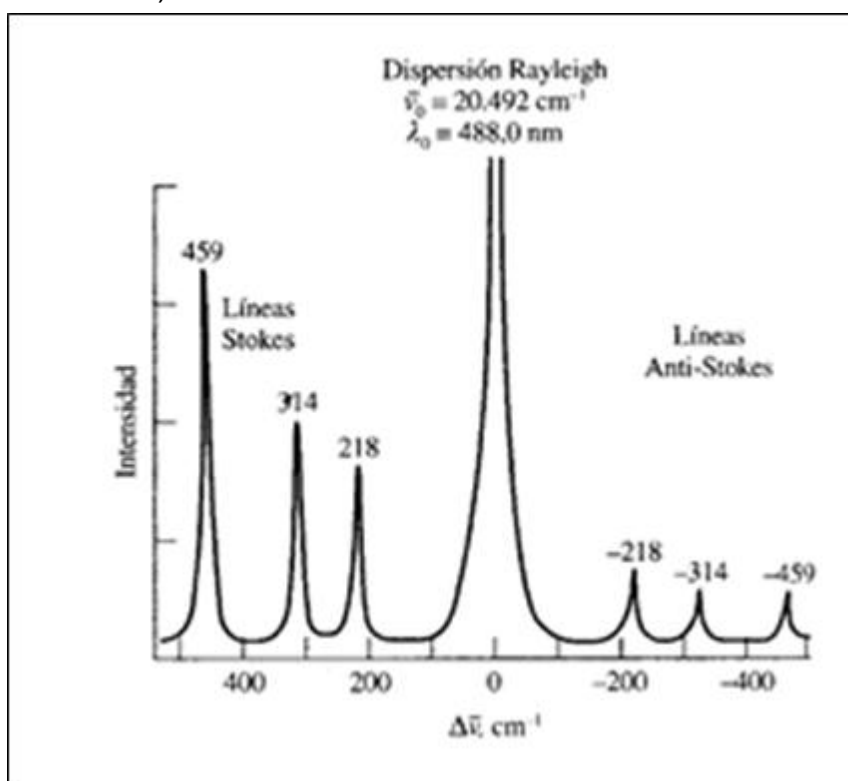


Figura 55. Espectro Raman del CCl_4

16.6.-MET

La microscopía electrónica de transmisión se obtiene a partir de microscopios electrónicos a diferencia de los de luz usan una distinta fuente de iluminación, emplea una haz de electrones de muy corta longitud de onda permitiendo una mayor resolución. El haz de electrones bombardea la muestra provocando la aparición de diferentes señales, que captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. Mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar un material orgánico o inorgánico, sus principales aplicaciones son en la determinación de estructuras cristalinas, estudio de catalizadores, determinación de impurezas, identificación de bordes e interfaces en metales, estudios de fases y zonas cristalinas, determinación de tamaño de partícula y determinación de cambios estructurales tras un cambio térmico.

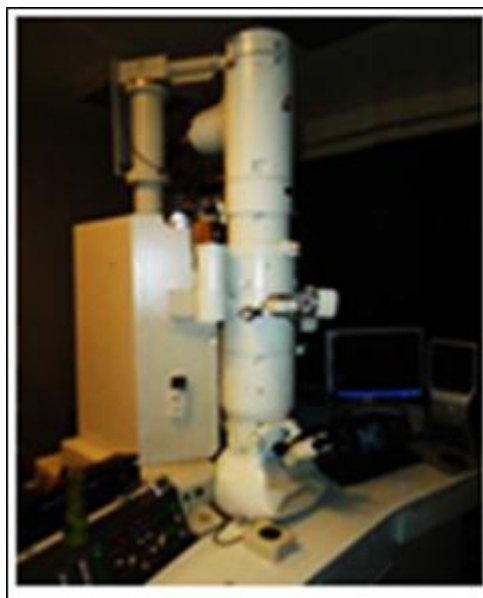


Figura 56. Microscopio electrónico de transmisión.

16.7 Método Rietveld

El método Rietveld con apoyo del programa Maud, es una herramienta poderosa que permite obtener parámetros estructurales del patrón de difracción. Cabe mencionar que la relevancia del método Rietveld se aprecia con mayor detalle en muestras policristalinas donde existe una superposición de picos de difracción, y por lo tanto es difícil asegurar la presencia de fases cristalográficas diferentes o bien la existencia de un crecimiento preferencial (21). En la Figura 56 se obtiene un 0.6% en peso de Carbono trigonal (COD (Crystallography Open Database) 9011577), 20.4% Grafito hexagonal (COD 1000065) y 79.1% MoO₃ (COD 9014987) y un Rwp (error) de 23%.

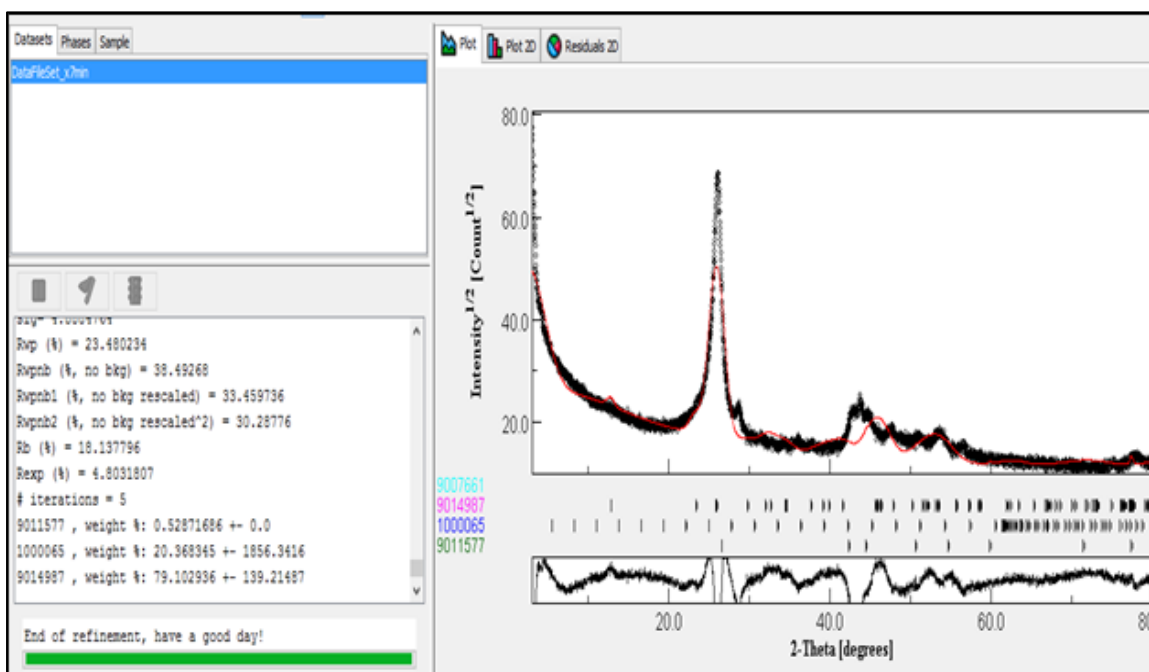


Figura 57. Superposición de picos del material de MoS₂/NTC 7 min. Sobre los difractogramas correspondientes a MoS₂, MoO₃, Grafito hexagonal.

Para la Figura 57 donde se observa el material MoS₂/NTC a 15 min., de síntesis se obtiene un 99.86% en peso de Grafito hexagonal (COD 9011577), y 0.14% MoO₃ (COD 9014987) y un Rwp (error) de 37%.

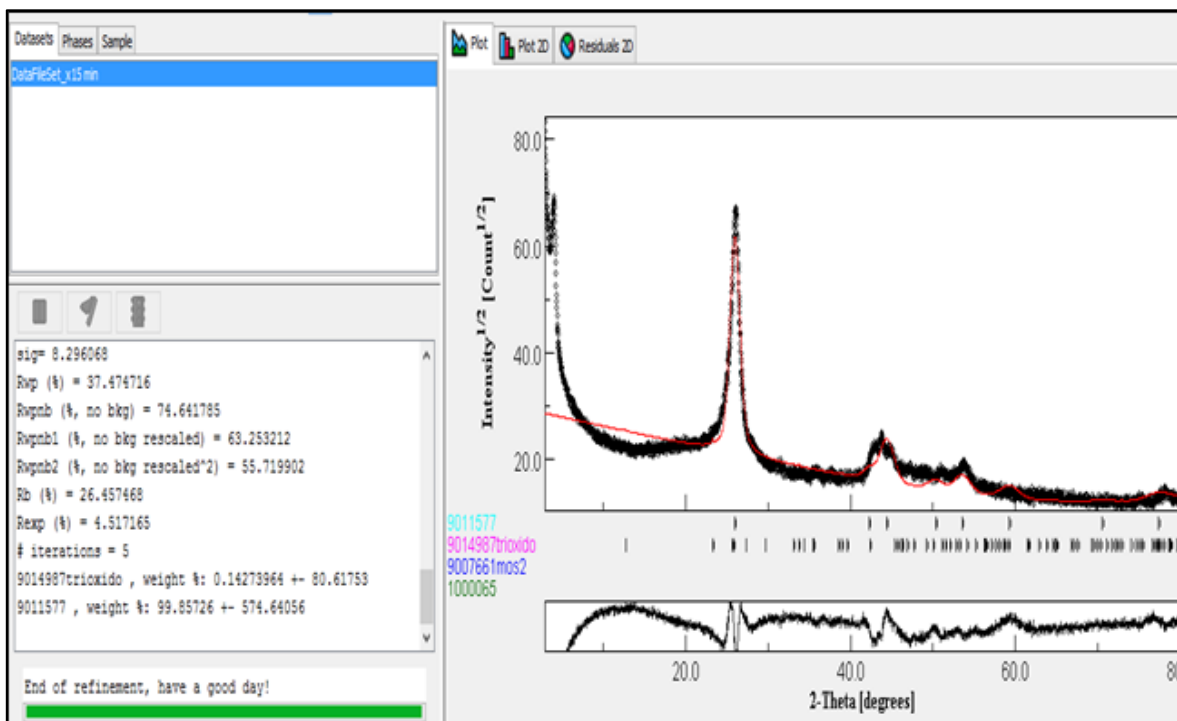


Figura 58. Superposición de picos del material de MoS_2/NTC 15 min., sobre los difractogramas correspondientes a MoS_2 , MoO_3 , Grafito hexagonal.

Para la Figura 58 donde se observa el material MoS_2/NTC a 30 min., de síntesis se obtiene un 99.83% en peso de Grafito hexagonal (COD 9011577), y 0.17% MoO_3 (COD 9014987) y un Rwp (error) de 35%.

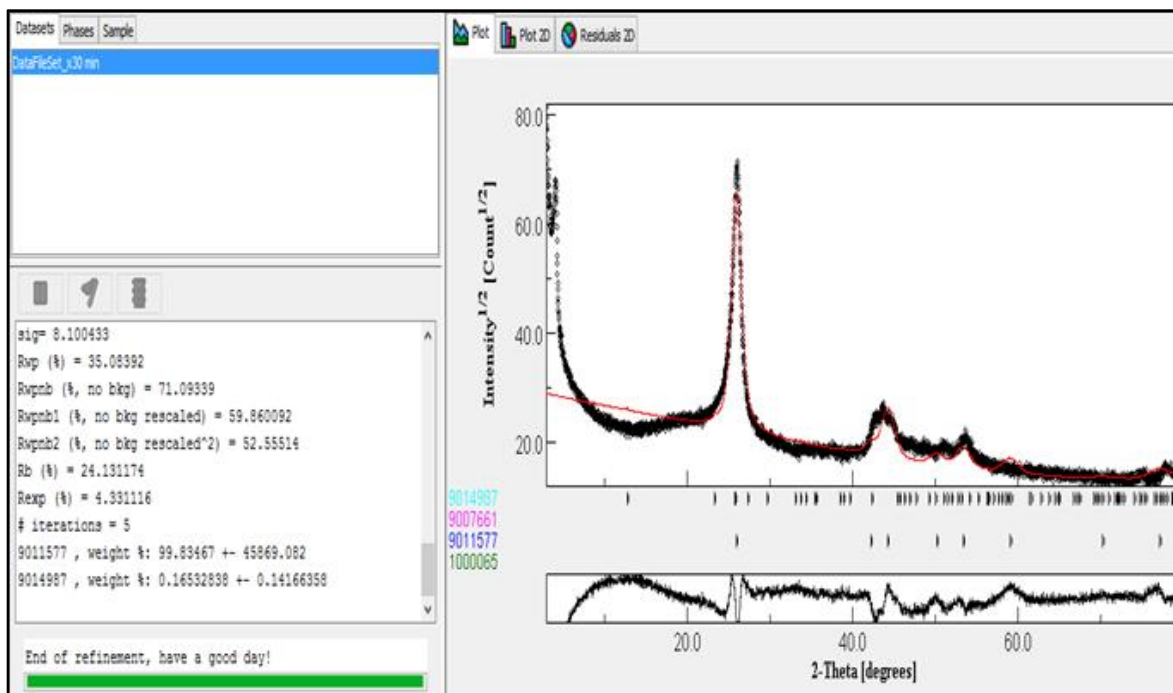


Figura 59. Superposición de picos del material de MoS₂/NTC 30 min. Sobre los difractogramas correspondientes a MoS₂, MoO₃, Grafito hexagonal.

16.8 Explicación de la respuesta negativa de la hipótesis de este trabajo.

En primera estancia se observan los NTC funcionalizados y disueltos en agua como paso uno (ver Figura 59) en segunda estancia como paso dos se agregó el surfactante iónico (AOT) el cual hace una especie de micela con la parte hidrofóbica del surfactante y las partes no funcionalizadas del NTC (Fang Ye y col. 2013) en el paso tres se adicionan los precursores MoO_3 como precursor del metal y KSCN el cual fungió como agente reductor y el cual por su carga negativa en agua provoco repulsión con las cargas negativas del surfactante y del NTC, y la reacción se llevó a cabo en la solución, lejos del NTC, por tal motivo se considera la reacción de formación del MoS_2 , como el paso 4 (a y b) en el que por un lado parte del S del KSCN sirvió para reducir el Mo de (VI) a (IV) formando SO_4^{2-} , posteriormente otra parte del S reaccionó con el Mo para formar MoS_2 , y otros compuestos como CO_3^{2-} , CO_2 , NH_3^+ , NH_4 , (Ye Tian y col. 2004), en el paso cinco una vez formado el MoS_2 se formó una atracción electrostática entre las vacancias de s en MoS_2 con las cargas negativas del AOT y grupos funcionales del NTC, en el paso seis y ultimo se llevaron a cabo lavados con la intencion de retirar el surfactante (López Tinoco y col. 2014) el cual arrastro parte del MoS_2 formado.

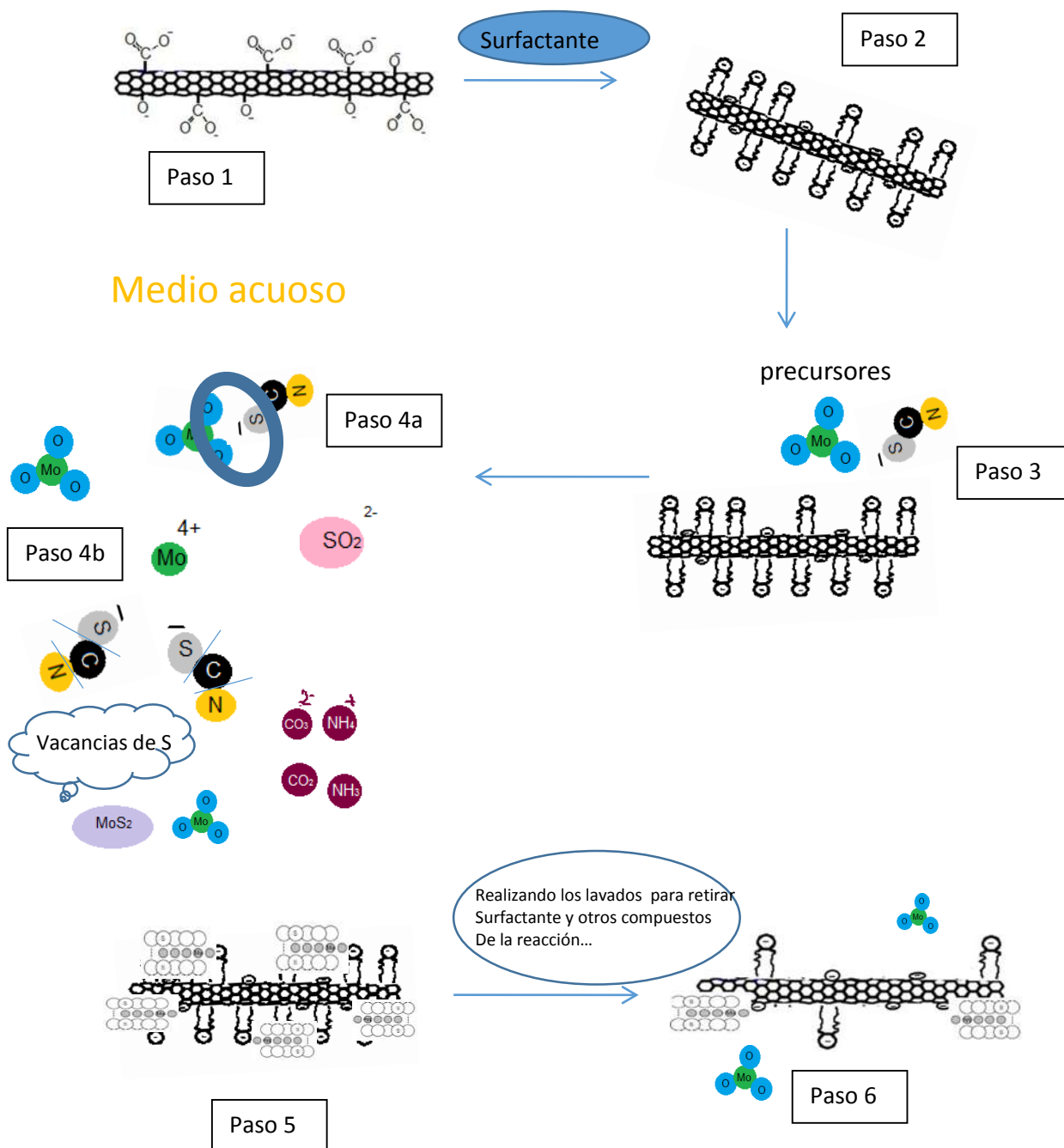


Figura 60. Esquema del posible comportamiento de las moléculas en la síntesis realizada en este proyecto.