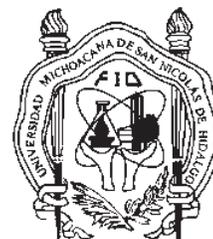




UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS HÍBRIDOS ZEOLITA-SiO₂ Y
SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE CATÁLISIS AMBIENTAL”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

ZAIRA ITZEL BEDOLLA VALDEZ

ASESORES:

DR. VITALII PETRANOVSKII

DR. GABRIEL ALONSO NÚÑEZ

CO-ASESOR:

DR. JAIME ESPINO VALENCIA

MORELIA, MICH., OCTUBRE 2009.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la infinidad de luces que ha puesto en mi camino, por permitirme lograr mis metas y objetivos con salud y bienestar, que aunque el viaje apenas comienza me ha permitido dar este primer gran paso.

Les agradezco a mis padres por todo lo que me han dado, por todos los esfuerzos y sacrificios realizados para lograr juntos llegar a esta meta, por la confianza que han depositado en mí, por los consejos y palabras de aliento, por alegrarse de mis aciertos y por saber perdonar mis errores.

A mi hermana Deyi, por estar conmigo siempre que la necesito, por sus consejos, por escucharme, por los bonitos momentos que hemos pasado juntas.

A Sergio por su paciencia y comprensión, por los buenos momentos que hemos pasado juntos, y los caminos que aun nos faltan por recorrer, por su apoyo y motivación.

A los Doctores Gabriel y Vitalii por todo su apoyo, por todos tus conocimientos compartidos, por todas las atenciones brindadas en nuestras estancias en Ensenada, por su paciencia, comprensión y por mostrarme lo bonita que es la investigación permitiéndome participar en sus proyectos.

Al Dr. Sergio Fuentes por todo su apoyo y facilidades brindadas en mi estancia en el CNyN.

Por su apoyo agradezco a Eric Flores Aquino, Eloísa Aparicio, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Gumecindo Vilchis Hurtado, Viridiana Evangelista. A los Proyectos 01 Impulsa, PAPIME PE104005, PAPIME PE100409 y PAPIIT-UNAM IN102509-3.

A la Maestra Navorina por todo su apoyo, cariño y palabras motivantes para seguir adelante, por ser participe de mis alegrías.

Al Dr. Medardo Serna, Dr. Jaime Espino, M. C. Rodolfo Ruiz y a la M. D. H. Teresa Lourdes López G. por todo su apoyo y palabras de aliento.

Por su hospitalidad, por los bonitos momentos compartidos y por su sincera amistad agradezco a Alfredo, Yoku, Ricardo, Carlos, Luis, Roberto y a todos los compañeros del CNYN con los que tuve la grata oportunidad de convivir.

Agradezco a todos aquellos que creyeron en mí, a los que mis alegrías fueron también sus alegrías, a los que estuvieron conmigo a lo largo de este camino, ya que sin ellos no hubiera sido posible este gran logro. Mis logros y alegrías han sido posibles gracias a todos ustedes.

Estaba en un pantano un gran sapo, croando y deleitándose con la luna, cuando de pronto apareció una hermosa luciérnaga alumbrando todo cuanto a su paso se encontraba.

De inmediato la ve el sapo y, en un rápido movimiento la aplasta: la luciérnaga pregunta: "¿Por qué me atacas?", a lo que el sapo responde: "Porque brillas".

Anónimo

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	i
CONTENIDO.....	iii
LISTA DE TABLAS Y FIGURAS	v
RESUMEN	1
RESUMEN VERSIÓN EN INGLÉS.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.2 OBJETIVOS.....	6
1.3 HIPÓTESIS.....	7
2. ANTECEDENTES	
2.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA.....	8
2.2 CATÁLISIS.....	9
2.2.1 CATÁLISIS AMBIENTAL.....	14
2.3 ZEOLITAS.....	14
2.4 ZEOLITA TIPO MORDENITA.....	18
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS.....	20
3.1.1 PROCESO POR PRECIPITACIÓN.....	20
3.1.2 IMPREGNACIÓN DE SOPORTES POROSOS.....	20
3.1.3 PROCESO SOL-GEL.....	21
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	23
3.2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	27
3.2.1.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	27
3.2.1.1.1 ESPECTROCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS).....	30
3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	30
3.2.1.3 ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	32
3.2.1.4 UV-Vis.....	34
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
4.1 MICROCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	37

4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO MEDIANTE EDS.....	40
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	43
4.3 ÁREA SUPERFICIAL MEDIANTE MÉTODO BET.....	45
4.4 ANÁLISIS MEDIANTE UV-Vis.....	48
4.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	53
5. CONCLUSIONES.....	59
5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	60
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
ANEXOS.....	65

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
1	Funcionamiento ideal de un catalizador ambiental en una fuente automotriz.....	7
2	Comparación de tamaños de materiales a escala nanométrica.....	8
3	Ciclo catalítico.....	10
4	Efecto de la presencia de un catalizador en el progreso de una reacción.....	12
5	Tipos de catalizadores heterogéneos.....	13
6	Representación unión AlO ₄ ⁻⁵ y SiO ₄ ⁻⁴	15
7	Estructura y unión de las zeolitas.....	15
8	Comparación del tamaño de poro de algunas zeolitas.....	17
9	Zeolita tipo A sódica utilizada para la suavización de aguas.....	17
10	Estructura de xileno adsorbida en cavidad de zeolita.....	18
11	Estado natural de la mordenita.....	18
12	Anillos que conforman la estructura de la mordenita.....	19
13	Estructura mordenita.....	19
14	Proceso sol-gel.....	21
15	Intercambio iónico.....	24
16	Proceso de preparación sol-gel.....	25
17	Obtención del producto final silicagel.....	25
18	Representación esquemática de la realización de tratamientos térmicos.....	26
19	Muestras sometidas a tratamiento térmico a 350°C en flujo de H ₂ , SGCuM15% (a) y CuM15% (b).....	26
20	Técnicas de caracterización empleadas.....	27
21	Diferentes radiaciones generadas al incidir un haz de electrones sobre la muestra.....	28
22	Preparación de muestra para SEM recubierta con oro mediante efecto Joule.....	29
23	Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM)	29
24	Representación esquemática de la ley de Bragg.....	31
25	Esquema de un difractor de rayos X.....	32
26	Adsorción multicapa modelo propuesto por BET (1938).....	33
27	Espectro electromagnético apreciación región UV-Vis.....	34
28	Esquemática del funcionamiento de un espectrofotómetro.....	36
29	Microscopio electrónico de barrido JOEL-JSM5300.....	37
30	Blanco de referencia SiO ₂	38
31	Blanco de referencia mordenita pura después de intercambio iónico (CuM).....	38
32	Introducción de mordenita amoniacal al sistema en 15% en peso (NH ₄ M15%) mediante el proceso sol-gel.....	39
33	Después de realizar el intercambio iónico a NH ₄ M15% (SGCuM15%).....	39

FIGURA	TÍTULO	PÁGINA
34	Después de realizar el intercambio iónico a NH ₄ M5% (SGCuM5%).....	40
35	Mordenita amoniaca después del intercambio iónico.....	41
36	Ruta de síntesis (b), SGCuM15%.....	42
37	Ruta de síntesis (b), SGCuM5%.....	42
38	Difractómetro de rayos X Philips EXPERT.....	43
39	Patrones de difracción de los blancos de referencia SiO ₂ y mordenita amoniaca.....	43
40	Comparación de los patrones de difracción de los blancos de referencia con los patrones de los materiales sintetizados mediante las rutas (a) y (b).....	44
41	Pretratamiento térmico degasificador FLOWPREP 060.....	45
42	Analizador de área superficial Gemini 2360 micrometrics.....	46
43	Tendencia del área superficial de los materiales mediante las rutas (a) y (b) respecto al contenido de mordenita (cúprica, amoniaca) en el sistema y la temperatura de los tratamientos térmicos.....	47
44	Espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Cary 300 scan.....	48
45	Espectros UV-Vis materiales sintetizados mediante la ruta (a).....	49
46	Dependencia de la cantidad de cobre metálico con la concentración de mordenita cobre en el sistema y la temperatura de tratamiento térmico.....	51
47	Espectros de UV-Vis de las muestras sintetizadas mediante la ruta (b).....	52
48	Reactor para pruebas de actividad catalítica.....	54
49	Esquematación de los sistemas sólido-gas (catálisis heterogénea).....	55
50	Blanco de referencia mordenita intercambiada con cobre....	55
51	CuM15% método de síntesis (a).....	56
52	SGCuM15% método de síntesis (b).....	56
53	Actividad catalítica CuM15%.....	57
54	Actividad catalítica CuM50%.....	57

TABLA	TÍTULO	PÁGINA
1	Propiedades físicas de la mordenita.....	19
2	Resultados de EDS.....	40
3	Área superficial específica m ² /g.....	46

“SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS HÍBRIDOS ZEOLITA-SiO₂ Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE CATÁLISIS AMBIENTAL”

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización de materiales porosos híbridos: zeolita, tipo mordenita, soportada en matriz de sílice porosa (SiO₂), mediante el método sol-gel (SG).

La integración de la estructura cristalina con la estructura amorfa puede producir efectos sinérgicos sobre la fase activa del catalizador. Las muestras se modifican mediante intercambio iónico con Cu, para obtener materiales activos en catálisis ambiental. El intercambio iónico de la mordenita en forma amoniacal se realizó mediante dos rutas:

- a) Intercambiando NH₄⁺ de la mordenita por Cu²⁺ utilizando una solución cúprica, antes de la síntesis de SiO₂ por el método sol-gel.
- b) Intercambio iónico de NH₄⁺ por Cu²⁺ después de la síntesis por el método sol-gel.

Los materiales fueron secados, triturados y tratados en flujo de hidrógeno a temperaturas de 150 a 650 °C, en incrementos de 100 °C.

El contenido de Cu se evaluó por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La caracterización de las muestras se realizó por difracción de rayos X (XRD), espectroscopia UV-Vis y por Microscopia electrónica de barrido (SEM); el área superficial se midió por el método de BET. Al final se evaluó la actividad catalítica de las muestras en la reacción de oxidación de CO a CO₂.

“SYNTHESIS OF POROUS HYBRID MATERIALS ZEOLITE-SiO₂ AND THEIR APLICACION IN ENVIRONMENTAL CATALYSIS PROCESS”

SUMMARY

In the present work there is described the synthesis and characterization of porous hybrid materials: mordenite type zeolite supported in porous silica (SiO₂), by sol – gel method (SG).

The integration of the crystalline structure with the amorphous structure can produce effects synergetics on the active phase of the catalyst. The samples are modified by exchanger ionic with Cu, to obtain active materials in environmental catalysis. The exchanger ionic of the mordenite ammoniated form was realized by means of two routes:

- a) Exchanging NH₄⁺ of mordenite by Cu²⁺ using copper solution. Before synthesis of SiO₂ by sol-gel method.
- b) Exchanger ionic of NH₄⁺ by Cu²⁺ after synthesis by sol-gel method.

The materials were dried, crushed and treated in flow of hydrogen to temperatures from 150 to 650 °C, in increases of 100 °C.

The content of Cu was evaluated by energy dispersive spectroscopy (EDS). The characterization of the samples were realized by diffraction x-ray (XRD), spectroscopy UV-Vis and scanning electronic microscopy (SEM); the superficial area was measured by BET's method. In the end the catalytic activity of the samples was evaluated in the reaction of CO oxidation to CO₂.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existen problemas ambientales de diversas índoles, uno de ellos es la contaminación atmosférica la cual propicia un ambiente poco saludable para los seres vivos. Las principales fuentes de este tipo de contaminación pueden ser provenientes de fuentes fijas como sector industrial ó móviles como aviones y automóviles. Para controlar la contaminación debido a combustiones incompletas es necesaria la elaboración de un catalizador que logre hacer más eficiente la oxidación de varios Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) y la eliminación de óxidos de nitrógeno (NO_x), implicados en la combustión, ya que estos gases son los causantes de la formación de lluvias ácidas y nieblas tóxicas, provocando un desequilibrio ecológico global.

Se ha encontrado, que los catalizadores zeolíticos que contienen un metal en su estructura presentan propiedades catalíticas para los fines mencionados anteriormente. La descomposición de NO fue descubierta en 1981 y 1986 por Masakazu Iwamoto y confirmado por Hall tiempo después. Siendo este el punto de partida en los estudios subsecuentes en Cu-zeolita ^[1].

Las zeolitas son aluminosilicatos de origen volcánico, los cuales aparecieron en yacimientos de lagos alcalinos antiguos. Hasta ahora se han descubierto más de 40 tipos de zeolita natural y más de 100 tipos de zeolitas sintéticas, en las cuales es posible variar algunos parámetros para modificar sus propiedades. México cuenta con gran cantidad de depósitos naturales de zeolitas, en el caso de la mordenita esta puede encontrarse en los estados de Michoacán, Guanajuato, Puebla ^[2].

El intercambio iónico es una de las propiedades más importantes que presentan las zeolitas, en su estructura tienen gran cantidad de canales, en los cuales están presentes iones positivos que pueden ser intercambiados por otros cationes, generalmente son de sodio, calcio y potasio. La presencia de aluminio en su estructura induce un exceso de carga negativa la cual es compensada con la presencia de cationes.

Debido a las diversas propiedades que presentan las zeolitas pueden tener diversas aplicaciones en catálisis, adsorción e intercambio iónico.

Los materiales sintetizados en el presente trabajo son catalizadores diseñados y estructurados a nivel nanométrico, lo cual hace que sean materiales más activos y selectivos. El diseño de catalizadores más eficientes, selectivos y específicos conlleva a un ahorro significativo en los costos de producción para la industria.

Debido a la gran abundancia de zeolitas en la naturaleza esto las hace poco costosas y por tanto un material de alta factibilidad industrial, tanto para su estudio como para su utilización como materia prima en la elaboración de catalizadores.

1.1 JUSTIFICACIÓN

Debido a los daños provocados a la capa de ozono por el alto contenido de gases retenidos en la atmósfera como NO_x, compuestos orgánicos volátiles (COV), ha crecido la necesidad de buscar catalizadores que logren hacer más eficientes las reacciones de combustión y así disminuir los compuestos contaminantes emitidos a la atmósfera, provenientes de fuentes fijas y móviles.

En el campo de la catálisis las zeolitas han sido materiales con gran impacto en la industria química y petroquímica, debido a que poseen propiedades específicas que las hacen materiales adecuados para la elaboración de catalizadores, además de que son muy abundantes a nivel mundial y consecuentemente económicos. Los metales nobles son utilizados para la síntesis de catalizadores sólidos con fines industriales, puesto que presentan alta selectividad y estabilidad térmica, permitiendo la obtención de un catalizador con alta actividad catalítica, sin embargo suelen ser muy costos.

Al combinar las propiedades que poseen las zeolitas con nanopartículas de metales nobles y utilizando un soporte, es posible la obtención de catalizadores ambientales que presenten gran actividad catalítica y puedan ser utilizados para fines de reducción o eliminación de compuestos provenientes principalmente de una mala combustión de hidrocarburos utilizados en diversas actividades humanas. Es por lo anterior que en el presente trabajo se sintetizaron materiales conformados de zeolita intercambiada con cobre soportados en una matriz de SiO₂, obteniendo un catalizador ambiental con propiedades específicas.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar los catalizadores porosos híbridos zeolita-SiO₂ mediante el método sol-gel e intercambio iónico del ión NH_4^{+1} por el ión Cu^{+2} , caracterizarlos mediante las técnicas de UV-Vis, BET, XRD y SEM, finalmente realizar la evaluación de su actividad catalítica.

1.2.2 Objetivos específicos

- ↻ Estudiar el efecto de la variación de concentración de zeolita dentro de los sistemas sintetizados (cúprica, amoniacal).
- ↻ Estudiar el efecto que produce el orden en que se lleva a cabo el intercambio iónico, antes y después del proceso sol-gel durante el proceso de síntesis.
- ↻ Estudiar la influencia de las diferentes temperaturas a las que se someterán las muestras durante los tratamientos térmicos realizados en atmosfera de H₂ en un intervalo de temperaturas de 150 °C-650 °C.
- ↻ Evaluar las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos mediante las técnicas de BET, XRD, SEM y UV-Vis.
- ↻ Evaluar la actividad catalítica de los materiales en la reacción de oxidación de CO a CO₂.

1.3 HIPÓTESIS

Los materiales nanoestructurados con porosidad bimodal a base de SiO₂ y Mordenita empleados como catalizadores ambientales, presentaran buena actividad catalítica, permitiendo así lograr una buena eficiencia en las reacciones de combustión mediante la oxidación de CO, logrando una alta conversión de CO a CO₂ dentro de un convertidor catalítico automotriz.

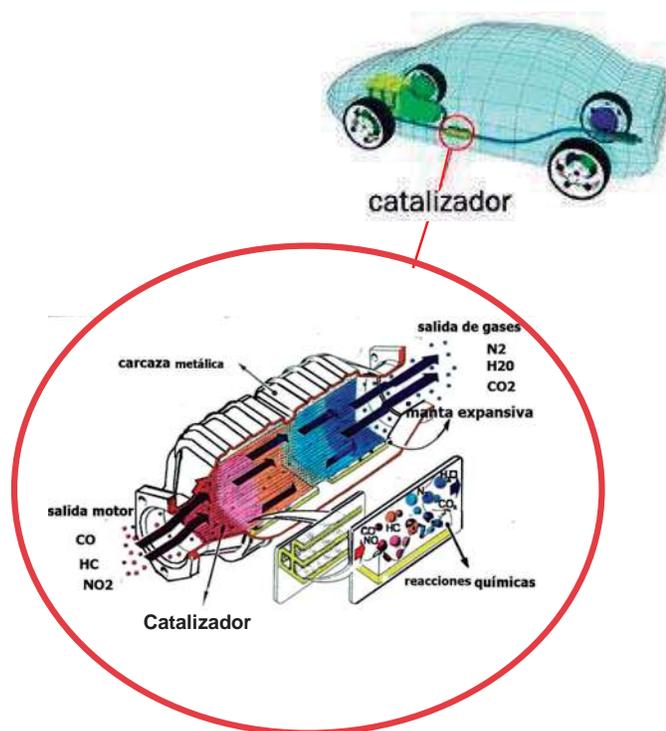


Figura 1. Funcionamiento ideal de un catalizador ambiental en una fuente automotriz^[3]

2. ANTECEDENTES

2.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA

El físico Richard Feynman es considerado el padre de la nanotecnología, ya que en 1959 propuso la elaboración de materiales basados en un reordenamiento de átomos y moléculas, lo cual les da propiedades únicas. La nanociencia se encarga del estudio de materiales entre 1 y 100 nm, es decir de 10^1 a 10^6 átomos o moléculas por partícula, estos materiales son conocidos como nanoestructuras puesto que se encuentran a escala nanométrica. Por otra parte, la nanotecnología es la ingeniería a nivel atómico o molecular que surgió en los 80's. La nanotecnología es el conjunto de tecnologías y conocimiento que implican la fabricación, diseño y caracterización de materiales a nanoescala creando nuevos materiales, estructuras y dispositivos, explotando las propiedades de dichos materiales con fines socialmente útiles, tanto en el ámbito biológico, ambiental, médico e industrial [4].

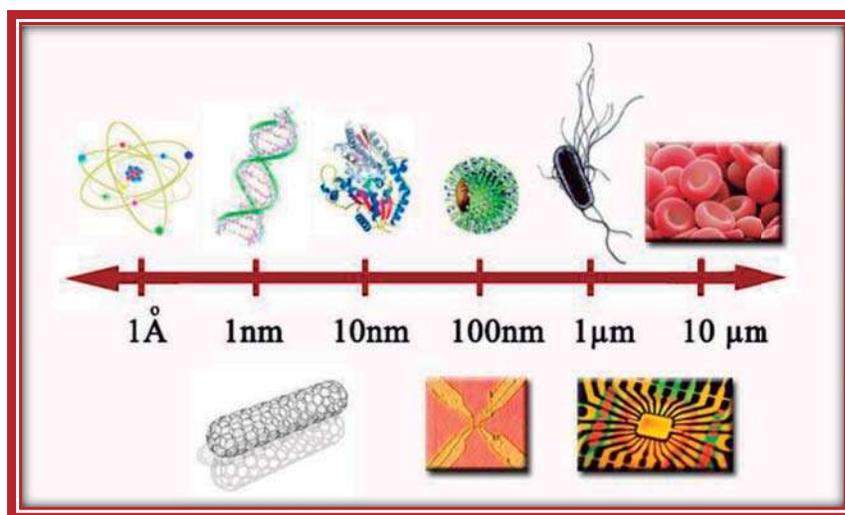


Figura 2. Comparación de tamaños de materiales a escala nanométrica [5]

Los nanomateriales y nanoestructuras se encuentran en un intervalo de 1-1000 nm, dentro de las propiedades de los nanomateriales se ha encontrado que tienen una gran reactividad debido a que presentan una superficie muy elevada respecto a su volumen lo cual los hace materiales ideales para ser aplicados como adsorbentes o catalizadores.

A esta escala los materiales cambian sus propiedades físicas y químicas, como el color, magnetismo y la capacidad de conducir energía eléctrica. Una de las ventajas que presentan los nanomateriales respecto a los micro y macromateriales es la capacidad que se tiene para modificar sus propiedades fundamentales, puesto que muchas de esas propiedades se relacionan directamente con la interacción entre nanopartículas [6].

Los nanomateriales pueden ser de una dimensión (películas superficiales), dos dimensiones (varas o fibras) o de tres dimensiones (partículas). Se les puede encontrar en forma individual o fusionados formando aglomerados con formas esféricas, tubulares o irregulares [7].

2.2 CATÁLISIS

La catálisis se ha utilizado desde la antigüedad para la elaboración de etanol y vinos, sin embargo hasta hace aproximadamente 200 años comenzó a estudiarse desde un enfoque científico.

Berzelius en 1836 fue el primero que para explicar varias reacciones de descomposición y transformación definió el término *catálisis*.

Actualmente, en base a todos estudios realizados sobre catálisis, la podemos dividir en dos aspectos de acuerdo a las fases que se encuentran presente en ella, la podemos clasificar en catálisis homogénea y en catálisis heterogénea, en la primera tanto el catalizador como los reactivos se encuentra en la misma fase, ya sea líquida o gaseosa; y en el caso de la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra generalmente en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa, siendo más común a nivel industrial las reacción sólido-gas. Dicho de otra manera en la catálisis homogénea el catalizador está disuelto en los reactivos, mientras que el catalizador heterogéneo no se disuelve, puesto que la reacción ocurre sobre la superficie del mismo.

En términos generales existe una diferencia considerable en el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos, esta diferencia radica en que es más difícil separar los productos del catalizador cuando este es homogéneo a cuando es heterogéneo, este último se puede separar de los productos en la mayoría de los casos en forma automática (en reacciones de fase gas en reactores de lecho

fijo) o bien puede ser recuperado por filtrado o centrifugado. Los costos por pérdida de catalizadores homogéneos son elevados en comparación con los heterogéneos. Idealmente un catalizador debería tener una vida útil ilimitada, ya que este no se consume en el proceso y puede ser utilizado una y otra vez, sin embargo el problema de los catalizadores heterogéneos consiste en un fenómeno denominado envenenamiento o desactivación que se produce debido a que los reactivos utilizados en la industria cuentan con impurezas que se adsorben sobre la superficie del catalizador, bloqueando sus sitios activos. Para que un catalizador sólido pueda llevar a cabo su función, sobre su superficie ocurre un efecto conocido como ciclo catalítico el cual consiste en una serie de pasos, donde alguno de ellos puede ser más lento que otro, el cual es ilustrado a continuación.

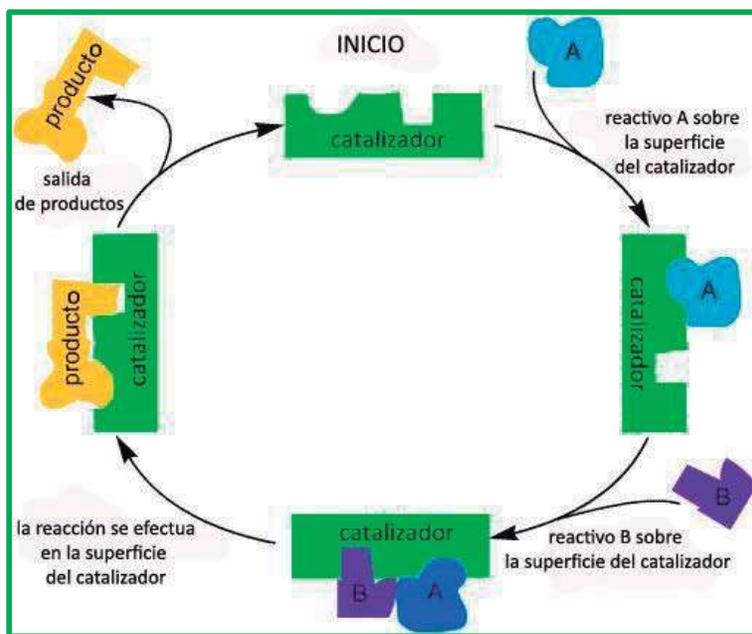


Figura 3. Ciclo catalítico [8]

A nivel industrial la catálisis heterogénea ha tenido mayor relevancia que la homogénea, el proceso de conversión de materias primas a productos se lleva a cabo mediante reacciones químicas. Dichas reacciones requieren catalizadores, los cuales generalmente son sólidos porosos, cuya finalidad es lograr mayor conversión de los reactivos y por lo tanto la obtención de los productos deseados. Entre las reacciones catalíticas a gran escala más usuales sólido-gas, están las

transformaciones de los hidrocarburos, tales como etapas de purificación y refinado.

El control de emisiones como las producidas en los procesos de combustión procedentes de automóviles y la purificación de gases procedentes de la industria sería imposible sin la utilización de catalizadores.

El papel de un catalizador es inducir a que reacciones que no se pueden efectuar en condiciones normales, se lleven a cabo; incrementando la velocidad de reacción, sin consumirse en el proceso y sin llegar a ser parte de los productos, este proceso fue definido por Ostwald en 1985 como *catálisis* [9].

La presencia de catalizadores es uno de los factores que afectan la velocidad de reacción, sin embargo no es el único, existen otros factores como:

- ⊙ *Estado físico de los reactivos:* Las reacción se efectúa de manera más rápida si los reactivos presentes se encuentran en estado gaseoso o en dilución. En el caso de las reacciones heterogéneas debido a que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor si se eleva la superficie de contacto.
- ⊙ *Temperatura:* Al incrementarse la temperatura se genera un aumento en la energía cinética de las moléculas, puesto que el número de colisiones entre moléculas aumenta.
- ⊙ *Concentración:* Entre mayor sea la concentración por unidad de volumen, mayor será la velocidad de reacción, debido a que entre mayor sea el número de moléculas presentes mayor será probabilidad de choque entre ellas.
- ⊙ *Presencia de inhibidores:* Las sustancias que disminuyen la velocidad de reacción debido a que incrementan la energía de activación se les denomina catalizadores negativos o inhibidores.

Se le asigna el nombre de catalizador a aquellas sustancias que incrementan la velocidad de reacción debido a que disminuyen la energía de activación, el cual puede estar diseñado para iniciar una reacción.

Los catalizadores heterogéneos y sus aplicaciones más comunes se muestran a continuación:

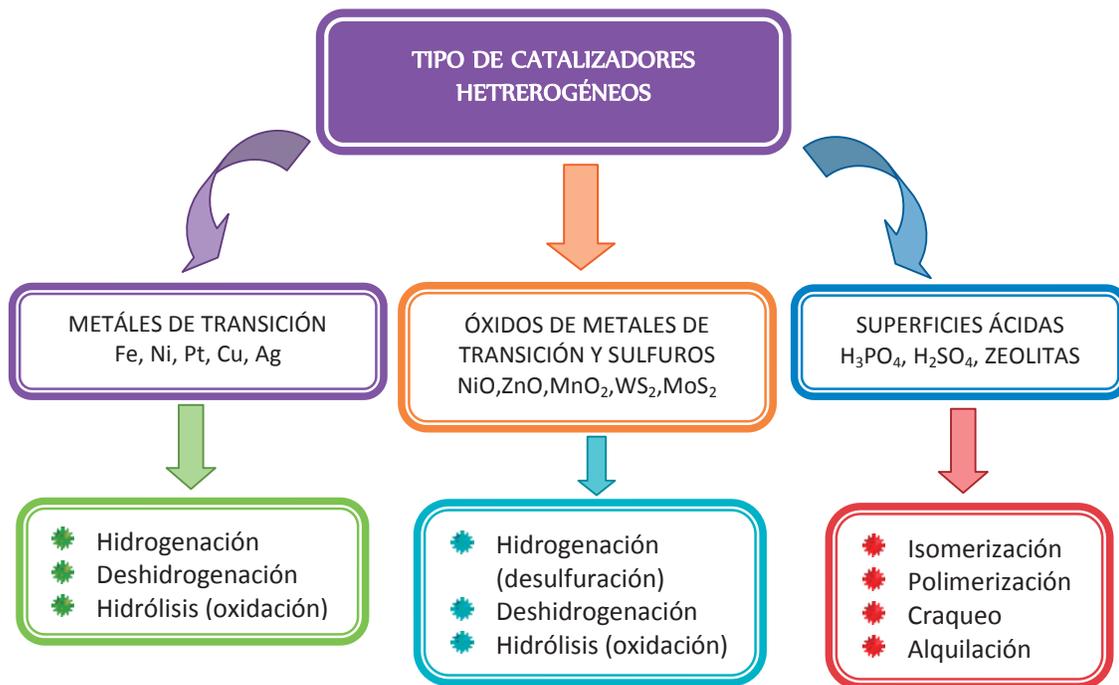


Figura 5. Tipos de catalizadores heterogéneos

Los catalizadores sólidos pueden ser descritos en términos de los siguientes componentes: La fase activa, el soporte y el promotor.

Con lo que respecta a la fase activa, esta es la responsable de la actividad catalítica, pero para que presente buenas propiedades mecánicas, estabilidad y una buena dispersión, es necesario el uso de algún soporte ya sea cristalino como zeolitas o amorfo como el SiO₂, en el cual se deposita la fase activa y esto permite optimizar sus propiedades catalíticas. Por otra parte el promotor es una sustancia que adicionada en cantidades pequeñas ya sea a la fase activa o al soporte ayuda a mejorar las características del catalizador, como la actividad, selectividad, entre otras ^[12].

2.2.1 CATÁLISIS AMBIENTAL

En los últimos años se ha incrementado el interés a nivel mundial por solucionar problemas ambientales, que han sido resultado del crecimiento industrial y tecnológico que ha tenido la humanidad, sin embargo ha sido inevitable el deterioro ambiental.

La catálisis ambiental, es la base de muchas tecnologías actuales destinadas a prevenir y reducir diferentes tipos de emisiones. Su capacidad para transformar materiales peligrosos implicados en el aire, agua y suelo, en productos inocuos, la ha hecho una atractiva solución para reducir el impacto ambiental.

Con lo que respecta a la contaminación atmosférica el aspecto en el que ha contribuido la catálisis ambiental es en el control de las emisiones de NO_x, clorofluorocarbonos (CFC), SO₂ y compuestos orgánicos volátiles (COV), por medio de la utilización de catalizadores ^[13].

La importancia de este tipo de emisiones no es solamente el nivel de toxicidad que presentan para los seres vivos, sino también radica en los efectos que estos producen al aumentar su concentración retenida en la atmósfera, tales como el efecto invernadero y la lluvia ácida.

2.3 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratos que se originaron debido a la interacción entre ceniza volcánica y sales existentes en los lagos antiguos. Este tipo de materiales fueron descubiertos por Cronstedt en 1756 dándoles el nombre de zeolitas que en griego significa piedra que hierve.

Hasta el día de hoy se conocen más de 40 tipos de zeolita natural, y más de 100 tipos de zeolitas sintéticas, estas últimas presentan mejores propiedades de adsorción, catalíticas e intercambio iónico principalmente, sin embargo los costos de síntesis suelen ser elevados.

En México se han encontrado varios yacimientos de zeolitas, entre los tipos que se destacan son: Clinoptilolita, Estilbita y Mordenita, las cuales se pueden

encontrar en los estados de Chihuahua, Guanajuato, Sonora, San Luis Potosí y Michoacán.

Las zeolitas están basadas en una red tridimensional constituida de AlO_4^{-5} y SiO_4^{-4} , los cuales se encuentran conectados entre sí por medio de un átomo de oxígeno.

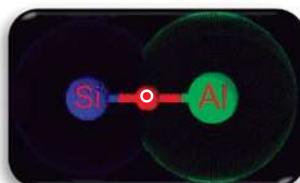


Figura 6. Representación unión AlO_4^{-5} y SiO_4^{-4}

Su formación y acomodo estructural comienza con la formación de tetraedros entre la silica y la alumina, estos tetraedros posteriormente se unen con otras unidades formándose entre sus interconexiones canales como se muestra en la siguiente figura:

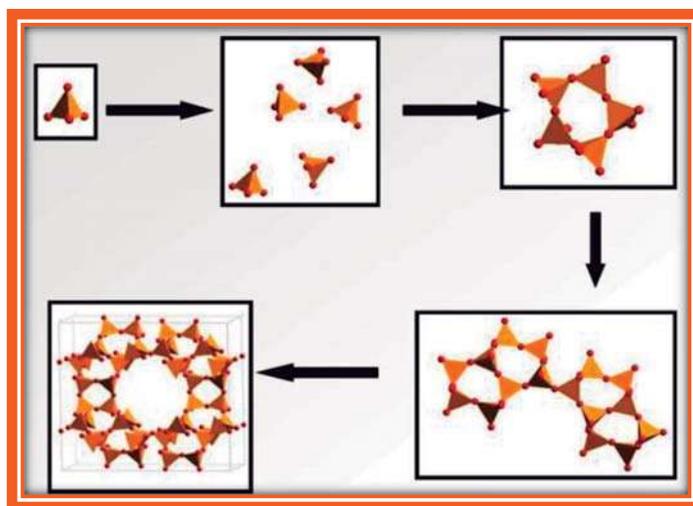


Figura 7. Estructura y unión de las zeolitas ^[14]

La relación de Si^{+4}/Al^{+3} de la estructura de cada tipo de zeolita es un factor que determina la carga de la red, ya que cada átomo de Al^{+3} que sustituye Si^{+4} genera una carga negativa. Entre mayor sea la cantidad de sustituciones producidas mayor será el exceso de carga negativa, la cual tiene que ser compensada con la presencia de cationes orgánicos o inorgánicos que satisfagan estos requerimientos ocupando sitios específicos en las cavidades de la zeolita, de tal manera que se conserve la neutralidad de la red. El intercambio iónico es la propiedad más importante que poseen las zeolitas, la capacidad de intercambio

iónico varía respecto al número de Si⁴⁺ sustituidos por Al³⁺, entre mayor sea el número de sustituciones mayor será la capacidad de intercambio, ya que la cantidad de cationes necesarios para contrarrestar la carga negativa aportada por Al³⁺, será mayor. Esta propiedad permite modificar las propiedades de las zeolitas y así poder aplicarla en procesos de eliminación de dureza del agua o mejorar sus propiedades de actividad catalítica mediante la incorporación de la fase activa, para poder emplearlas como catalizadores.

La formula general de las zeolitas puede ser descrita de la siguiente manera:



Donde M es el catión intercambiable de valencia n, m es el número de moléculas de agua, sumando “x” más “y” es posible obtener el número de tetraedros de aluminio y silicio por celda unitaria; entendiéndose por celda unitaria como la unidad más pequeña de un sólido cristalino, que da toda la información acerca de la estructura de un cristal [15].

Las estructura de las zeolitas esta conformada por cavidades o canales de diversas dimensiones moleculares en los cuales se pueden encontrar los cationes de compensación o algún otro tipo de moléculas. El tamaño de estas cavidades puede variar dependiendo del tipo de zeolita que se trate, así como el área superficial. El 98% del área superficial total de las zeolitas esta constituida por su área interna, el área superficial total de las zeolitas se encuentra en un intervalo de 300 a 700 m²/g; además poseen una estabilidad térmica cercana a 1000 °C [16].

Tomando en cuenta el tamaño de anillos y poros, y la cantidad de átomos de oxígeno que forman la abertura por los cuales se penetra al espacio intercrystalino, se pueden clasificar de la siguiente manera de acuerdo al diámetro de poro θ .

- ⊗ Poro extragrande $\theta > 9$ Å con 18 oxígenos
- ⊗ Poro grande $6 < \theta < 9$ Å con 12 oxígenos
- ⊗ Poro mediano $5 < \theta < 6$ Å con 10 oxígenos
- ⊗ Poro pequeño $3 < \theta < 5$ Å con 8 oxígenos

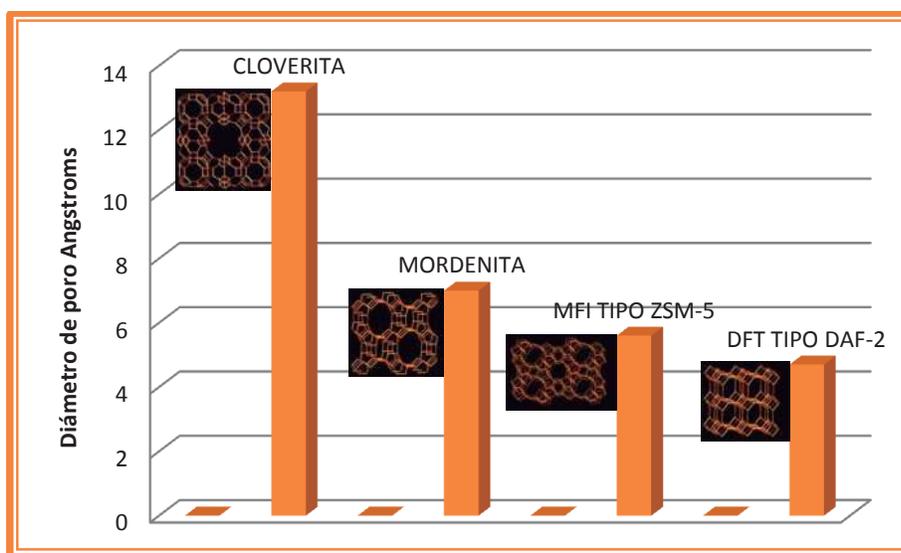


Figura 8. Comparación del tamaño de poro de algunas zeolitas

Aprovechando las propiedades y características que presentan las zeolitas, su aplicación se ha centrado principalmente en tres aspectos: en intercambio iónico, adsorción y catálisis.

➔ Intercambio iónico

Las zeolitas son usadas como agente de intercambio iónico, para la suavización de aguas, en la industria de detergentes; son utilizadas como sustituto del uso de fosfatos. En este caso el intercambio tiene como finalidad sustituir calcio y magnesio que se encuentran en el agua por cationes de sodio de la zeolita.

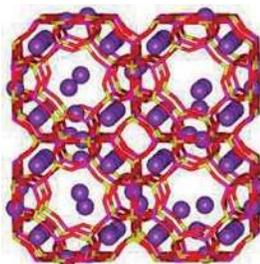


Figura 9. Zeolita tipo A sódica utilizada para la suavización de aguas ^[17]

Además de ser utilizadas para el ablandamiento y potabilización de aguas, también se utilizan como soporte de fertilizantes y drogas medicinales.

➔ Adsorción

Dentro de algunas aplicaciones como adsorbentes se utilizan para la purificación de gases industriales, soporte de plaguicidas, separación de xilenos y olefinas.

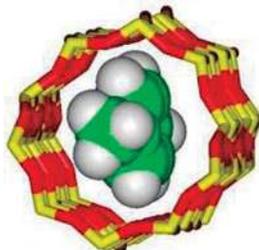


Figura 10. Estructura de xileno adsorbida en cavidad de zeolita ^[17]

➔ Catálisis

Se utilizan en craqueo catalítico, alquilación, isomerización, polimerización^[18].

Dentro de la catálisis, las zeolitas han sido de los materiales más utilizados debido a las características que poseen, dentro de las cuales se encuentran su buena estabilidad térmica, su acidez de bronsted, las altas áreas superficiales que presentan, así como los tamaños y distribución de poros ^[19].

2.4 ZEOLITA TIPO MORDENITA

La mordenita es de las zeolitas más abundantes a nivel mundial, esta se puede encontrar en diferentes colores, entre los que se encuentra blanco, rosa, rojo y amarillo. Su nombre se atribuye a que fue descubierta en 1864 en la localidad de Morden, Nueva Escocia en Canadá.

Los cristales que la conforman pueden estar en forma de fibras o como aglomerados.



Figura 11. Estado natural de la mordenita ^[20]

La estructura de la mordenita está constituida por anillos de 12 miembros (con diámetro de 6.5x7.0 Å) en una dirección planar [001] y por anillos de 8 miembros (con diámetro de 2.7x5.7 Å) y dirección planar [001] ^[21].

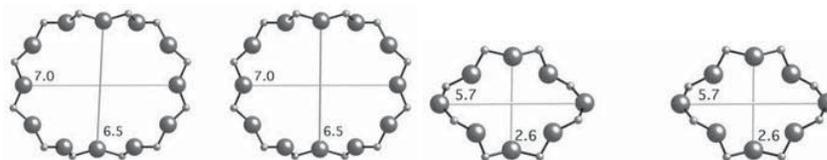


Figura 12. Anillos que conforman la estructura de la Mordenita ^[22]

Estos canales están conectados por sistemas de anillos de 4 y 5 átomos.

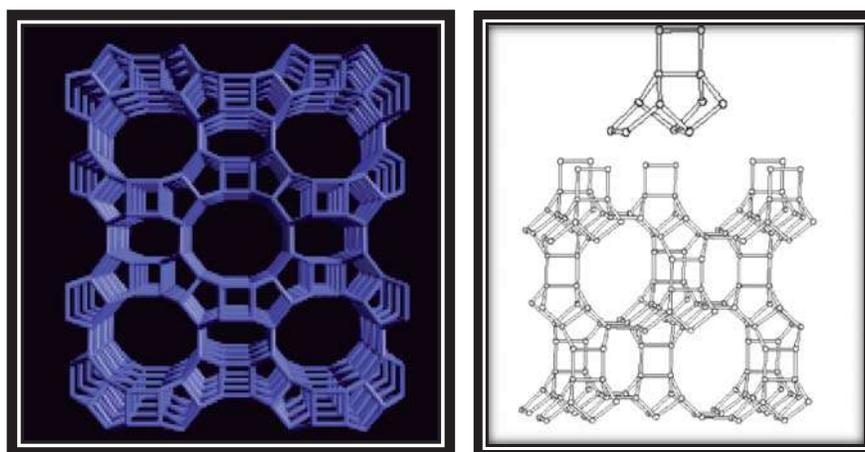


Figura 13. Estructura mordenita ^[23]

PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MORDENITA	
Composición química	$ \text{Na}_8 [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (catión puede ser NH_4^{+1} , Ca^{+2})
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Parámetros de celda unitaria	$a = 18.256 \text{ \AA}$ $b = 20.534 \text{ \AA}$ $c = 7.542 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Tabla 1. Propiedades físicas de la mordenita

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Al momento de preparar un catalizador sólido es importante conocer los aspectos que este debe reunir, dicho de otra manera las características que este debe poseer para que pueda fungir como tal, algunas de ellas principalmente son:

- ⊕ Alta actividad
- ⊕ Alta selectividad
- ⊕ Gran resistencia a cambios de temperaturas y tener buena estabilidad térmica
- ⊕ Ser altamente poroso

Además de lo anterior es importante determinar el tipo de soporte para el catalizador, ya que el soporte tiene como finalidad inmovilizar el complejo metálico activo del cual dependerá la actividad del catalizador. Dentro de los soportes más empleados se encuentran la Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, Carbón activado, entre otros ^[24].

3.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

En base a lo anterior existen diversos métodos de preparación de soportes para catalizadores como es por precipitación, impregnación y el proceso sol-gel.

3.1.1 PROCESO POR PRECIPITACIÓN

Por medio de este método es posible elaborar soportes de alta pureza, los cuales pueden ser alumina y silica, el proceso se lleva a cabo inicialmente por una sobresaturación seguida de la nucleación y finalmente del crecimiento. El gel resultante es lavado, secado y finalmente calcinado.

3.1.2 IMPREGNACIÓN DE SOPORTES POROSOS

La impregnación se lleva a cabo mediante la inmersión del soporte poroso en una solución que contiene el precursor catalítico, el cual es adsorbido espontáneamente sobre el soporte. El catalizador resultante es filtrado, secado y calcinado ^[25].

3.1.3 PROCESO SOL-GEL

Existen diversos métodos de síntesis por los cuales pueden ser elaborados soportes catalíticos, para el desarrollo experimental del presente trabajo se utilizó el método sol-gel puesto que por este método será posible la obtención de un soporte que posea las siguientes características: inerte, estable y lo suficientemente poroso para permitir la dispersión y difusión del catalizador.

El proceso sol-gel es una técnica muy utilizada para la fabricación de diversos materiales como fibras, recubrimientos, películas, por mencionar algunos; los cuales pueden ser obtenidos a partir de la preparación de un sol y la remoción del solvente empleado. Lo cual se observa en la siguiente figura.

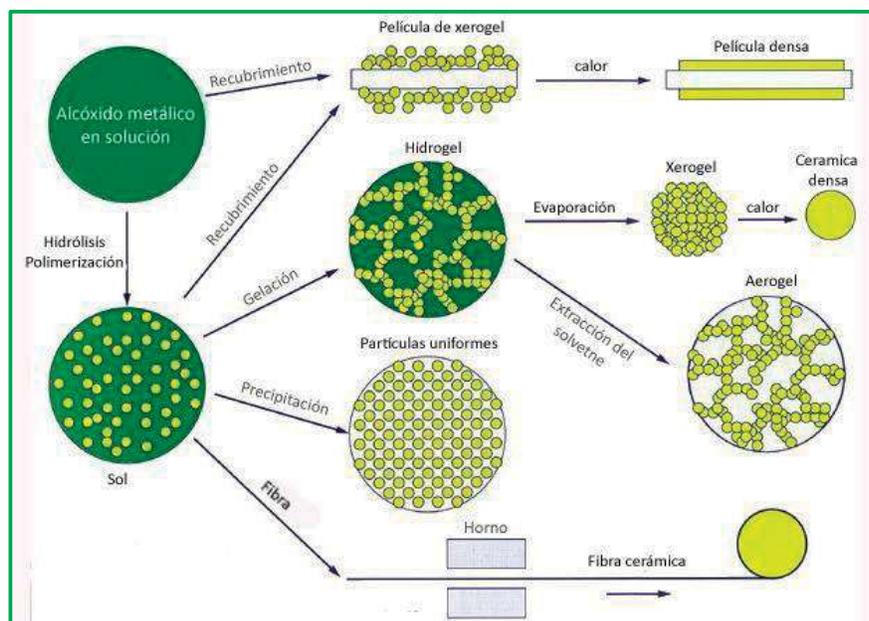


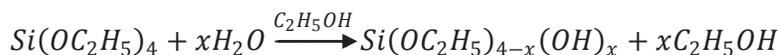
Figura 14. Proceso sol-gel [26]

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde el tamaño de las partículas dispersas deben de ser de diámetro muy pequeño para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano, por otra parte un gel es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso.

El proceso sol-gel se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y condiciones de presión normal, obteniendo materiales con un alto grado de homogeneidad a

nivel nanométrico y está basado principalmente en reacciones de hidrólisis y condensación.

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



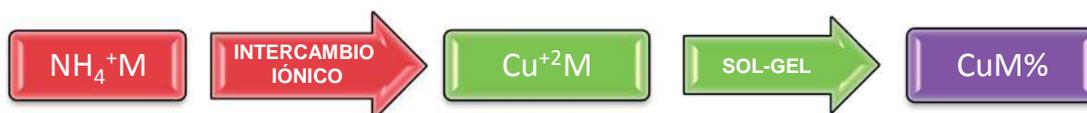
El precursor en la preparación del sol-gel puede ser una sal metálica o un alcóxido disuelto apropiadamente en un solvente o en una suspensión coloidal estable. Los alcóxidos metálicos son los precursores más utilizados debido a que están disponibles comercialmente con una alta pureza^[27].

El precursor alcóxido reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y de condensación, en presencia de un disolvente común (generalmente alcohol). Como resultado final de las reacciones de hidrólisis y condensación se tiene una dispersión coloidal de pequeñas partículas que darán lugar a la formación de agregados (clusters) del óxido inorgánico (SiO₂) correspondiente, formándose de esta manera el gel. Las reacciones pueden ser aceleradas mediante la utilización de un ácido, el cual propiciará la formación de los agregados (clusters). El solvente y el agua residual son extraídos del gel dejándolo reposar por un lapso de tiempo a temperatura ambiente o bien sometiéndolo a un tratamiento térmico, este proceso es conocido como envejecimiento. Logrando así la obtención de materiales que presentan propiedades mecánicas como alta dureza, alta porosidad y alta estabilidad térmica^[28].

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Dentro de la síntesis de los materiales las muestras se modificaron mediante intercambio iónico con Cu, para obtener materiales activos en catálisis ambiental. El intercambio iónico de la mordenita en forma amoniacal se realizó mediante dos rutas:

- a) Intercambiando NH₄⁺ de la mordenita por Cu²⁺ utilizando una solución cúprica, antes de la síntesis de SiO₂ por el método sol-gel.



- b) Intercambio iónico de NH₄⁺ por Cu²⁺ después de la síntesis por el método sol-gel.

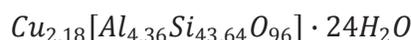


INTERCAMBIO IÓNICO

En primera instancia para realizar el intercambio iónico a la mordenita amoniacal, la cual posee un área superficial de 500 m²/g, fue necesario saber la composición química de ésta, para lo cual se realizaron cálculos en base a la composición química de la mordenita sódica (NaM) y la relación molar SiO₂/Al₂O₃=20 de la mordenita amoniacal (NH₄M). De acuerdo a la ecuación de la estructura de las zeolitas, la composición química de la mordenita amoniacal quedó definida de la siguiente manera:



A partir de la composición química de la mordenita amoniacal (NH₄M) es posible saber la composición química que podría obtenerse en la mordenita cúprica (CuM), una vez realizado el intercambio iónico, la CuM queda descrita de la siguiente forma:



Una vez conociendo la composición química de la CuM, fue posible conocer que por cada gramo de CuM idealmente habrá 0.04 g de cobre, y de esta manera se conoció la capacidad de intercambio iónico de NH₄M.

El intercambio iónico se llevó a cabo mediante una solución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.1 normal, tomando en cuenta esto y la cantidad de cobre que poseerá la CuM, es posible conocer la capacidad de intercambio iónico de NH₄M, la cual está expresada en miliequivalentes por gramo, para este caso es de 0.6 meq/g. Una vez conocida la capacidad de intercambio iónico se conoció la cantidad de solución cúprica 0.1 N necesaria por cada gramo de NH₄M.

a.1. Intercambio iónico para la obtención de CuM

Se realizó el intercambio iónico a la mordenita amoniaca (NH₄M).

Por cada gramo de NH₄M (área superficial 500 m²/g) se agregaron 20 ml de solución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.1 N (12.48 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ aforado a 1 litro con agua desionizada).

Se mezclaron 2.0020 g de NH₄M con 40 ml de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, se agitaron continuamente durante 24 horas que es el tiempo en que el intercambio iónico llega a equilibrio. Posteriormente, se filtro y lavo con agua desionizada con la finalidad de eliminar el exceso de solución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, finalmente se dejó secar a temperatura ambiente por 16 horas.



Figura 15. Intercambio iónico

a.2 CuM5%, CuM15% y CuM50%

Para la muestra de 5% en peso se mezclaron 0.1505 g de CuM con 16.5 ml de Etanol durante 15 minutos (1), y a la vez se mezcló TEOS (tetraetilortosilicato) con agua desionizada agitándose por el mismo lapso de tiempo (2). Finalmente (1) fue adicionada a (2), la solución final fue agitada por 30 minutos y finalmente se le agregó 1 ml de HF como agente gelante (proceso sol-gel).

Para el caso de las muestras con 15% y 50% en peso se realizó el mismo procedimiento, pero con las siguientes cantidades: Para 15% se incorporaron 0.4503 g de CuM, 14.9 ml de Etanol, 9.5 ml de TEOS y 17.8 ml de agua desionizada; para 50% se agregaron 1.5 g de CuM, 8.8 ml de etanol, 5.6 ml de TEOS y 10.5 ml de agua ^[29]. Todas las muestras se dejaron secar por un lapso de 24 horas a 100 ° C.

b.1 NH₄M5% y NH₄M15%

Partiendo de NH₄M en este caso en lugar de CuM para la realización del proceso sol-gel, tomando 0.1505 g y 0.4503 g para la obtención de NH₄M5% y NH₄M15% respectivamente, se siguió el mismo procedimiento que en el punto a.2, incluyendo las cantidades empleadas de TEOS, etanol y agua. Las muestras se dejaron secar por un lapso de 24 horas a 100 ° C.

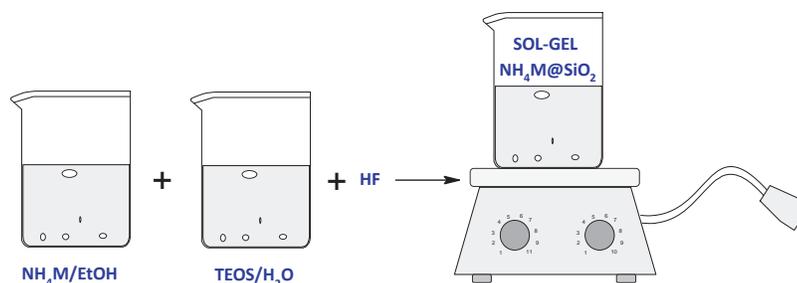


Figura 16. Proceso de preparación sol-gel



Figura 17. Obtención del producto final silicagel

b.2 SGCuM5% y SGCuM15%

En este caso se partió de los polvos obtenidos en el punto b.1. Para la realización del intercambio iónico se realizó de la misma manera que se menciona en el punto a.1.

Preparación del Blanco de referencia SiO₂

Se preparó como en el punto a.2. Mezclando únicamente 5.6 ml de TEOS, 8.8 ml de etanol, 10.5 ml de agua desionizada y 1 ml de HF como agente gelante^[18]. Las muestras CuM, CuM5%, CuM15%, SGCuM5% y SGCuM15%, fueron tratadas térmicamente a diversas temperaturas de 150 °C – 650 °C en incrementos de 100 °C en flujo de H₂, por un lapso de 4 horas. Lo anterior con la finalidad de activar los catalizadores por medio de la reducción de las partículas de Cu⁺² a cobre metálico.

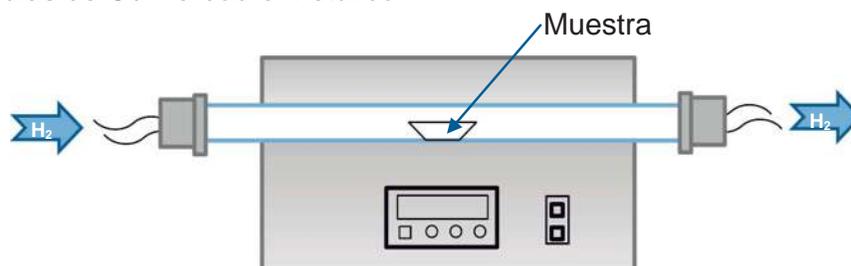


Fig. 18 Representación esquemática de la realización de tratamientos térmicos



Fig. 19 Muestras sometidas a tratamiento térmico a 350 °C en flujo de H₂, SGCuM15%(a) y CuM15% (b).

3.2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante las siguientes técnicas, las cuales son mejor conocidas por sus siglas en inglés:

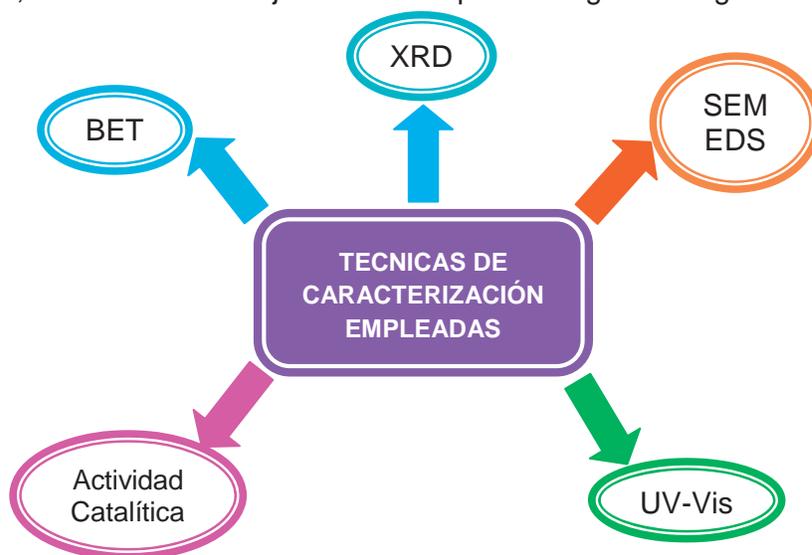


Figura 20. Técnicas de caracterización empleadas

La caracterización de los materiales tiene como finalidad principal conocer las propiedades de los materiales sintetizados, mediante diferentes técnicas de caracterización, como pueden ser: Difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de barrido y UV-Vis. Una vez conocidas las características y propiedades de los materiales, puede establecerse la naturaleza de los mismos, así como sus posibles aplicaciones.

3.2.1.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica es una herramienta que permite la caracterización de materiales, haciendo incidir un haz de electrones de alta energía que interactúan con la muestra en estudio. Dentro de los microscopios electrónicos más utilizados actualmente se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos permite realizar estudios de diferentes características de las muestras, ya que difieren en sus principios de funcionamiento, además de los resultados que proporcionan cada uno de ellos. Por su parte el TEM permite observar la estructura interna de la muestra, así como detalles ultraestructurales. El SEM es utilizado para el estudio morfológico de superficies, proporcionando información

de relieve, textura, tamaño y forma de grano y la composición química (Espectroscopía de Dispersión de Energía conocido por sus siglas en inglés como EDS) de muestras orgánicas e inorgánicas, además de que permite apreciar las muestras mediante una apariencia tridimensional.

El principio mediante el cual trabaja el SEM es haciendo incidir un haz de electrones sobre la muestra en estudio de forma acelerada, con energías que van desde unos cientos de electronvoltios (eV) hasta decenas de KeV (50 KeV). La serie de electrones barre la muestra, siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De la interacción entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra, se producen una serie de señales las cuales son captadas por detectores, las cuales a su vez son transformadas en señales electrónicas; construyéndose una imagen en un monitor, de esta forma permite conocer la naturaleza de la muestra.

Las señales captadas por los detectores son: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X característicos, electrones Auger. Todas estas señales se producen simultáneamente, pero son captadas por detectores diferentes.

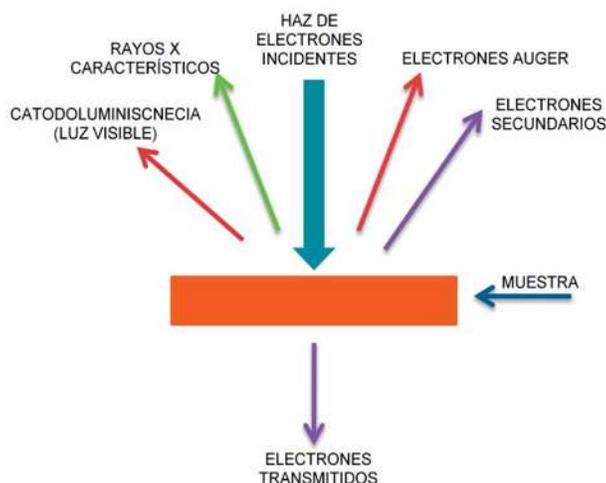


Figura 21. Diferentes radiaciones generadas al incidir un haz de electrones sobre la muestra

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para la obtención de la muestra, es la señal que proporciona la imagen de la superficie en

estudio. Los electrones secundarios son los que emergen de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV ^[30].

La preparación de las muestras que van a ser analizadas mediante esta técnica de caracterización se efectúa de la siguiente manera: la cantidad de muestra requerida es mínima, por otra parte, la muestra a analizar debe de ser sólida, estar seca y principalmente debe ser una muestra conductora de corriente eléctrica, ya que si son aislantes se pueden cargar electrostáticamente y será difícil su análisis, por lo que será necesario recubrirlas con una película delgada de carbón, oro o algún material conductor, el procedimiento que se lleva a cabo para realizar el recubrimiento es conocido como efecto Jolue.

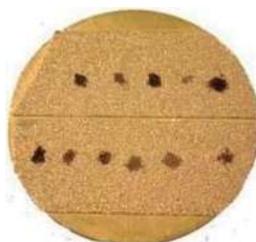


Figura 22. Preparación de muestra para SEM recubierta con oro mediante efecto Joule

Los componentes por los que está constituido un microscopio electrónico de barrido son los siguientes:

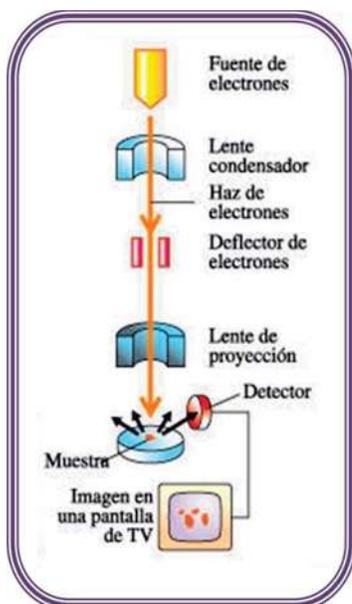


Figura 23. Componentes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) ^[31]

El SEM puede estar equipado con diferentes tipos de detectores, entre los que se pueden encontrar: Un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra.

3.2.1.1.1 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Mediante la espectroscopía de energía dispersiva (EDS), es posible estudiar la composición elemental del material en estudio.

Mediante este estudio se analizan los rayos X por dispersión de energías, mediante la cual es medida la energía y la distribución de intensidad de los rayos X que se generan cuando el haz de electrones penetra la muestra. Para adquirir el espectro de rayos X, la energía de los fotones que posee cada muestra es cuantificada y a su vez clasificada de acuerdo a su energía, la cual es característica de cada elemento. De esta manera se obtiene el espectro de dispersión de energías^[32].

3.2.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

La Difracción de rayos X es una técnica de caracterización que permite identificar la estructura cristalina de materiales, así como la disposición de los átomos, las fuerzas de enlaces existentes entre estos y la composición química de la muestra mediante patrones de difracción característicos de cada elemento; determinado de esta manera las propiedades físicas y químicas de los materiales.

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda entre 0.01 y 100 Å, con energías típicas de fotones en un intervalo entre 100 eV 100 KeV.

La difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de luz de una longitud de onda determinada sobre un material sólido, al momento de que los rayos X inciden en el material, los electrones difractan una radiación electromagnética con

la misma longitud de onda dando lugar a un patrón de intensidades, el cual puede ser interpretado de acuerdo a la ubicación de los átomos en el material, mediante la ley de Bragg^[33].

La ley de Bragg fue establecida en 1913 por W. H Bragg y su hijo W. L. Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado, dicho de otra manera la diferencia entre el trayecto recorrido de los haces reflejados es de $2d\sin\theta$ y a su vez la diferencia del caminos recorrido por los haces debe ser igual a un número entero de veces la longitud de onda del haz ($n\lambda$):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Donde:

d = distancia entre 2 planos de la red cristalina

θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

λ = longitud de onda de los rayos X

n = un número entero (a mayores valores de n , la intensidad reflejada se reduce rapidamente)

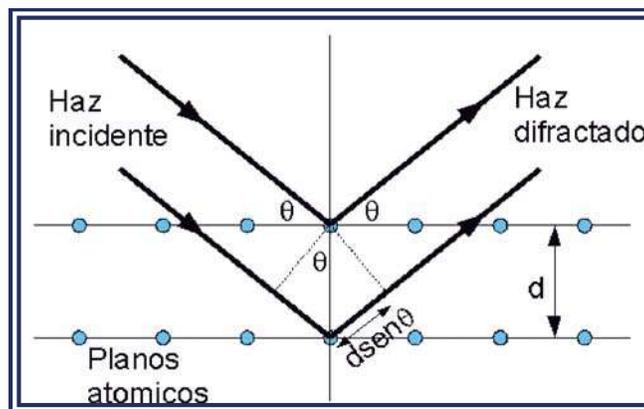


Figura 24. Representación esquemática de la Ley de Bragg^[34]

Las reflexiones de Bragg pueden ocurrir solamente para $\lambda \leq 2d$, ya que solo para ciertos valores del ángulo de incidencia habrá reflexiones desde los planos paralelos y así se tendrá un haz reflejado en una dirección particular.

El difractómetro de rayos X es un instrumento que permite la identificación de estructuras cristalinas fundamentado en la Ley de Bragg. En términos generales consta de una fuente de radiación monocromática, un portamuestras de ángulo variable 2θ y un contador de radiación X (contabiliza la intensidad del haz reflectado cuando se forma el ángulo de 2θ) el cual se encuentra asociado al portamuestras.

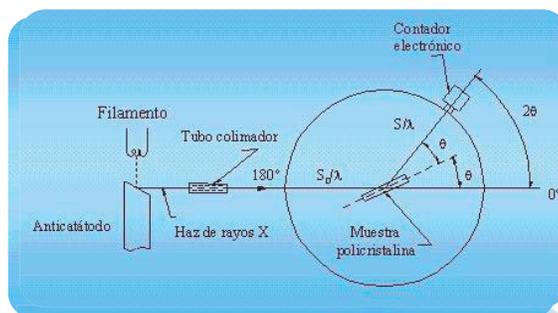


Figura 25. Esquema de un difractómetro de rayos X [35]

Mediante la difracción de rayos X, es posible identificar compuestos cristalinos (para ello se comparan difractogramas almacenados en una base de datos), determinación de parámetros de red y determinación de tamaños de partícula, principalmente [36].

3.2.1.3 ÁREA SUPERFICIAL (BET)

El método BET (Brunauer-Emmett-Teller), es el método más usado para la determinación del área superficial, de tamaño y distribución de poros de materiales sólidos. Con lo que respecta a la determinación del área superficial BET representa el área que se tiene por cada gramo de material en estudio, la cual comprende la presencia de poros o cavidades presentes y generalmente está expresada en unidades de m²/g.

Entre mayor sea el número de poros y cavidades presentes por gramo de material, mayor será el área superficial del material.

El método BET es una extensión generalizada de la isoterma de adsorción física (las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals) propuesta por Langmuir en 1918. Langmuir considera que la adsorción de las moléculas está limitada a la formación de una monocapa, por tal motivo se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Por su

parte BET considera que la adsorción de moléculas sobre la superficie del sólido se efectúa en varias capas moleculares, y de esta manera el crecimiento de las capas será indefinido hasta producirse la condensación del gas (adsorbato).

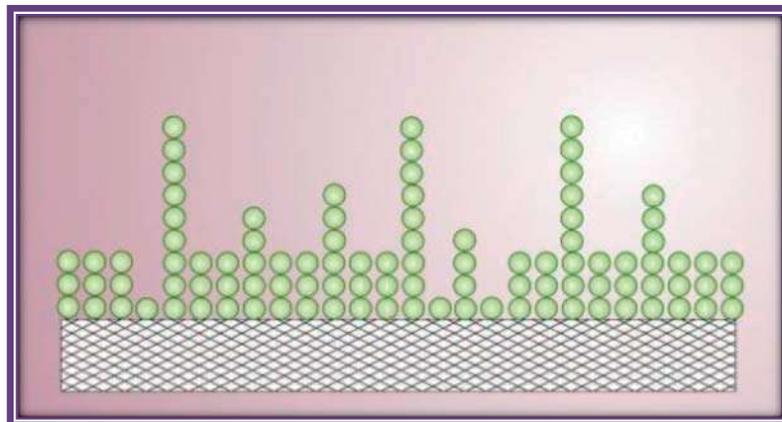


Figura 26. Adsorción multicapa modelo propuesto por BET (1938) ^[37]

Para la determinación del área superficial (comprende área externa e interna) mediante el método BET el adsorbato más comúnmente utilizado es el N₂, puesto que su presión de saturación es una atmósfera.

Este método aplica la siguiente correlación:

$$S = \frac{V_m}{24414} A_m N_A * 10^{-20}$$

Donde:

S = área superficial (superficie específica), expresada en m²/g

V_m= capacidad de la monocapa (en volumen), corresponde al número de moléculas de adsorbato que se requieren para formar una monocapa sobre la superficie del adsorbente

A_m= superficie cubierta por el adsorbato

N_A= Número de avogadro

24414 = volumen de un gas en cm³ a presión y temperatura estándar.

10⁻²⁰= factor de conversión de unidades para que el área quede expresada en m²/g ^[38].

3.2.1.4 UV-Vis

La espectroscopía Ultravioleta-Visible es utilizada para la identificación de grupos funcionales, metales de transición y compuestos orgánicos conjugados. Utiliza radiación electromagnética en la longitud de onda de UV-Vis comprendida entre 190 y 800 nm, en esta región la radiación es absorbida por los electrones de valencia provocando transiciones electrónicas, llevándolos a un estado de energía mayor, las longitudes de onda en las que ocurre esta absorción depende de la fuerza con la que los electrones estén unidos a la molécula.

En la región entre 200 y 400 nm es posible encontrar grupos aromáticos o grupos insaturados con pares de electrones libres; en la región comprendida de 400 a 800 nm se pueden encontrar metales de transición y compuestos conjugados. Las características espectrales de los metales de transición implican transiciones electrónicas entre los niveles de energía de los orbitales d.

La espectroscopía de UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que una sustancia es capaz de absorber o transmitir en función de la cantidad de muestra presente.

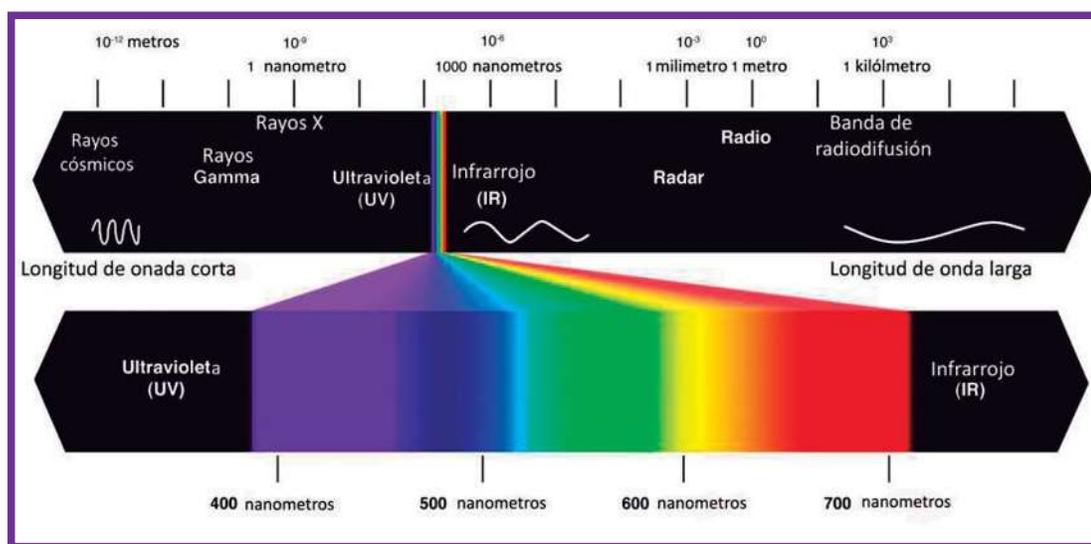


Figura 27. Espectro electromagnético apreciación región UV-Vis ^[39]

Al momento de incidir la radiación electromagnética sobre la sustancia en estudio, esta puede ser absorbida y transmitida.

Por su parte la transmitancia es definida como la fracción de haz incidente que pasa a través de la muestra, el cual es transmitido por la sustancia, mientras que la absorbancia es la fracción del haz absorbido por la muestra.

La transmitancia que da definida de la siguiente manera:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Donde:

T = Es la transmitancia

I = Es la intensidad de energía radiante transmitida

I₀ = Es la intensidad de energía incidente sobre la muestra

Generalmente la transmitancia se expresa como porcentaje.

Por su parte la absorbancia (A) se define mediante la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I}$$

La relación de la intensidad de luz absorbida o transmitida por una muestra en base al espesor del medio y concentración de la sustancia (analito) está definida por la ley de Bourguer-Lambert-Beer.

Esta ley es válida en cualquier zona del espectro, se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación, absorbe la misma fracción de radiación.

La ley de Bourguer-Lambert-Beer se describe de la siguiente manera:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-abc}$$

$$-\log T = abc$$

$$-\log T = A = ebc$$

Donde:

c = concentración del soluto en mol/litro

e = constante de absortividad molar $\text{litro}/\text{mol} \cdot \text{cm}$

b = Es la longitud de la trayectoria en cm (espesor del medio)

La Absorbancia puede estar dada en mol/litro ó g/litro dependiendo de las unidades en que esté dada la concentración.

La variación la constante de absortividad molar, absorbancia o transmitancia en función del la longitud de onda da origen a la curva espectral (espectro) de la sustancia, cuando la curva espectral representa absorbancia vs longitud de onda se denomina espectro de absorción, este es la medida de la cantidad de luz absorbida por una sustancia es característica de cada compuesto ^[40].

La absorbancia y transmitancia de una sustancia son medidas mediante un espectrofotómetro, su funcionamiento se esquematiza a continuación:

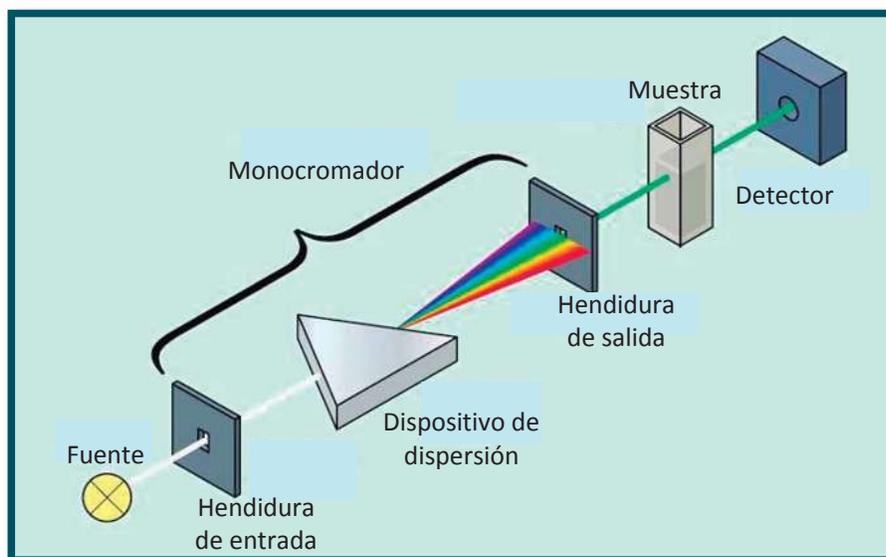


Figura 28. Esquematización del funcionamiento de un espectrofotómetro ^[40]

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras caracterizadas mediante esta técnica fueron analizadas en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JSM5300, el cual se encuentra equipado con un EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía) Thermo Noran 4473-B.

Mediante el SEM fue posible obtener micrografías a partir de electrones secundarios y retrodispersados, además se obtuvo el análisis químico de la muestra mediante EDS.



Figura 29. Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM5300

Las imágenes de las figuras 30 y 31 son de SiO₂ y mordenita cobre respectivamente, en la imagen 30 (b) correspondiente a un grano de SiO₂, se observa la superficie textural del material, en la cual hay presencia de pequeños fragmentos del mismo material sintetizado, por lo que no se aprecia una superficie textural uniforme.

Las imágenes fueron obtenidas a 15.0 KV (condición de trabajo del equipo), al momento de analizar las muestras no fue necesario recubrirlas mediante efecto Joule.

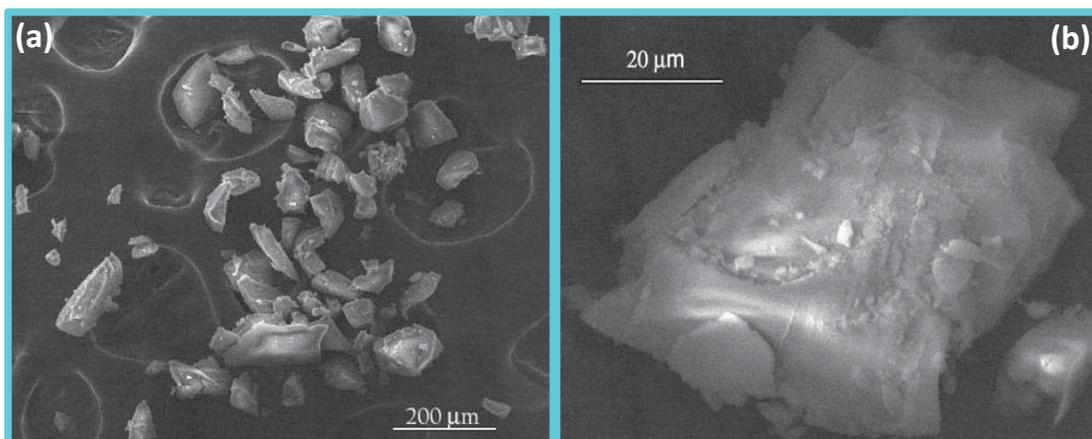


Figura 30. Blanco de referencia SiO₂

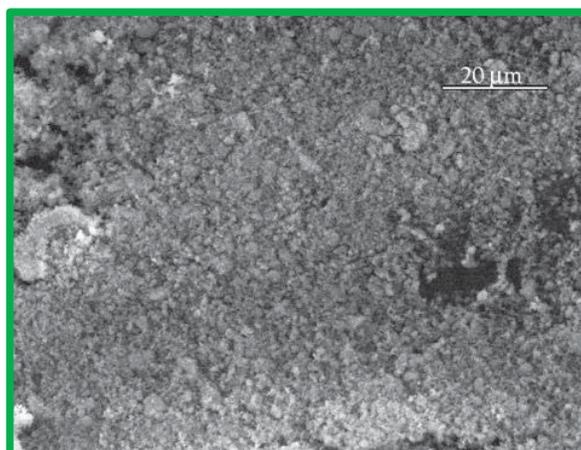


Figura 31. Blanco de referencia Mordenita pura después de intercambio iónico (CuM)

Comparando las micrografías de las Figuras 30 y 31 de los blancos de referencia utilizados para la síntesis de los materiales, se aprecia que el tamaño de

partículas de la mordenita intercambiada con cobre (CuM) es menor que el tamaño de las partículas del SiO₂.

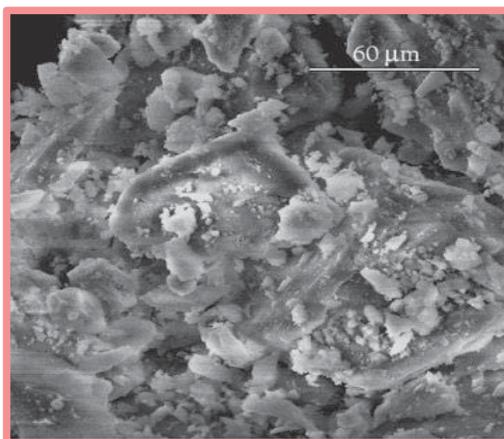


Figura 32. Introducción de mordenita amoniaca al sistema en 15% en peso (NH₄M15%) mediante proceso sol-gel

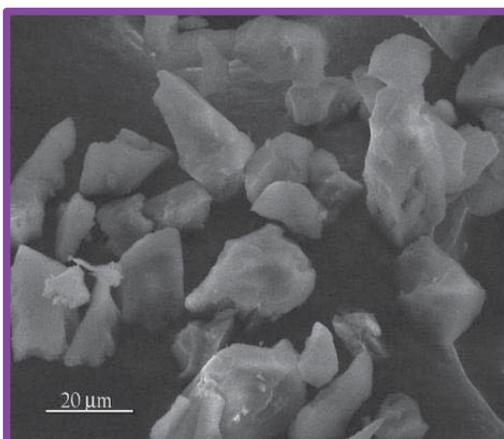


Figura 33. Después de realizar el intercambio iónico a NH₄M15% (SGCuM15%)

Las figuras 32 y 33 son las muestras obtenidas mediante el método de síntesis (b) descrito en la sección experimental, siendo NH₄M15% precursor de SGCuM15%. En la figura 33 se observa que pequeños fragmentos presentes en la figura 32 desaparecen después del intercambio, distinguiéndose con facilidad un grano de otro.

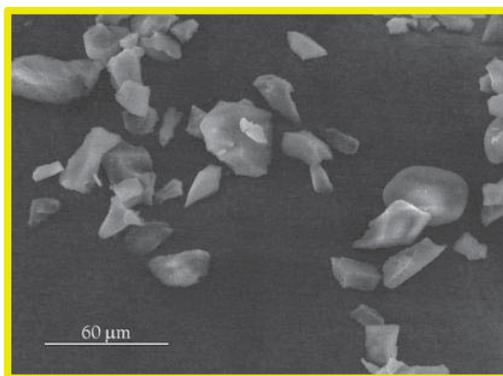


Figura 34. Después de realizar el intercambio iónico a NH₄M5% (SGCuM5%)

Comparando las micrografías de las figuras 33 y 34 no se aprecia una diferencia significativa entre las muestras, incluso el tamaño de grano es muy similar y en ambas hay ausencia de pequeños fragmentos sobre la superficie de los granos, lo cual da una apariencia de que el material es más compacto y uniforme después del intercambio iónico.

4.1.1 Análisis químico mediante EDS

Mediante el análisis de EDS, se encontró que el contenido de cobre que poseen los materiales obtenidos mediante ambas rutas de síntesis está por debajo de 1%, debido al límite de sensibilidad del equipo no es posible conocer con exactitud el contenido de cobre de cada uno de los materiales sintetizados.

Aunque EDS arrojó datos semicuantitativos, es una herramienta que permitió verificar la presencia de los elementos que constituyen los materiales sintetizados.

TABLA 2. RESULTADOS DE EDS

Muestra	%peso Cu teórico	%peso Cu experimental
CuM	4%	1%
CuM50%	2%	Menos de 1%
CuM15%	0.6%	Menos de 1%
CuM5%	0.2%	Menos de 1%
SGCuM15%	0.6%	Menos de 1%
SGCuM5%	0.2%	Menos de 1%

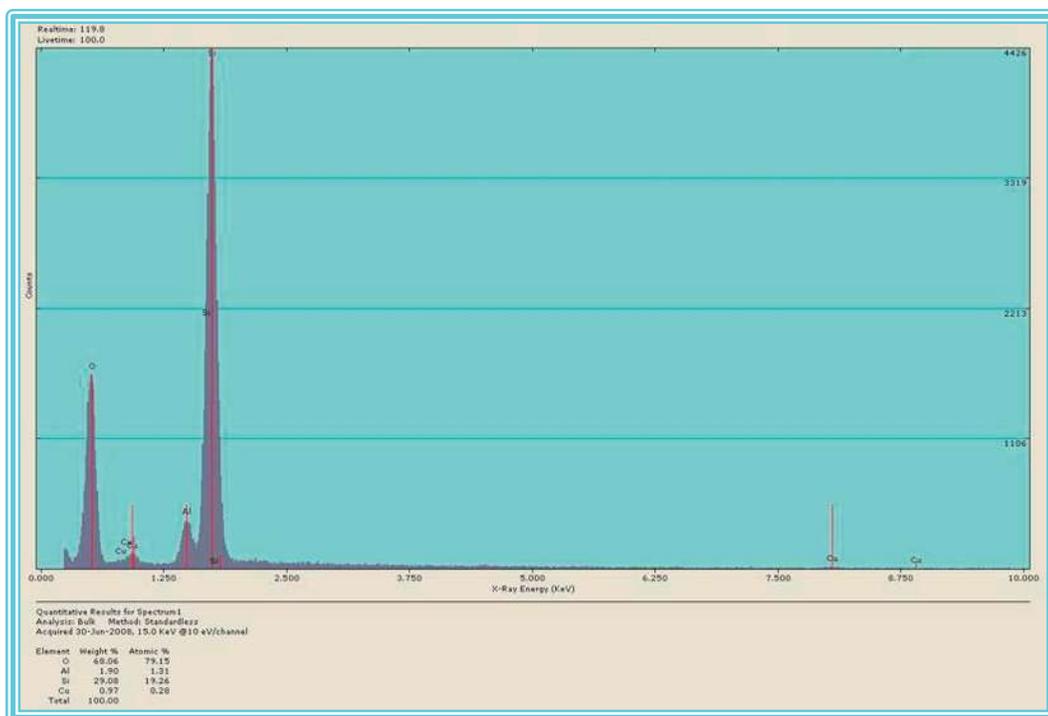


Figura 35. Mordenita amoniaca después del intercambio iónico (CuM)

El análisis químico de EDS muestra que el contenido de cobre en el blanco de referencia es de 0.97% \approx 1.0% en peso (figura 35). CuM es el material inicial utilizado para la síntesis por la ruta (a) descrita en la sección experimental, al momento de introducir CuM en 50, 15 y 5% en peso en la matriz de SiO₂, es de esperarse que el contenido de cobre en los materiales CuM50%, CuM15% y CuM5% sea menor a 1%.

Con lo que respecta a los materiales sintetizados mediante la ruta (b), en el caso de SGCuM15% EDS presenta que el contenido de cobre es de 0.08% (figura 36) y en la muestra SGCuM5% (figura 37), EDS muestra que el contenido de cobre es nulo, sin embargo estos datos son muy imprecisos ya que el límite de sensibilidad del equipo es confiable en valores cercanos y mayores a 1%.

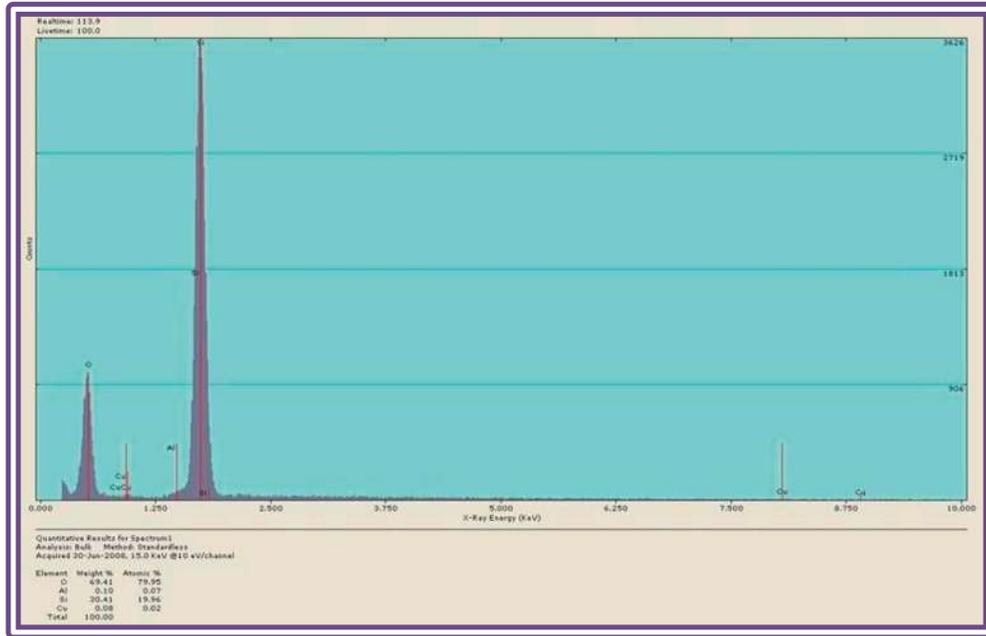


Figura 36. Ruta de síntesis (b), muestra SGCuM15%

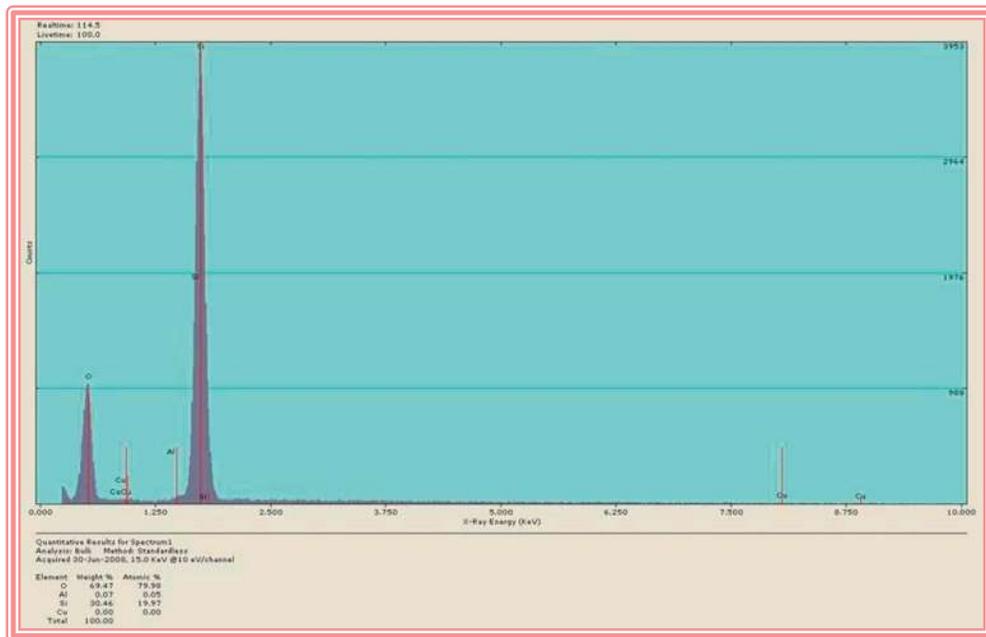


Figura 37. Ruta de síntesis (b), muestra SGCuM5%

Por medio de los resultados obtenidos por análisis EDS de manera general se observó que los materiales sintetizados mediante la ruta (a) son los que poseen mayor contenido de cobre.

4.2 Difracción de rayos X (XRD)

La información de la estructura de los materiales se obtuvo mediante el análisis de rayos X para polvos realizado en el difractómetro Philips X'PERT.



Figura 38. Difractómetro de rayos X Philips X'PERT

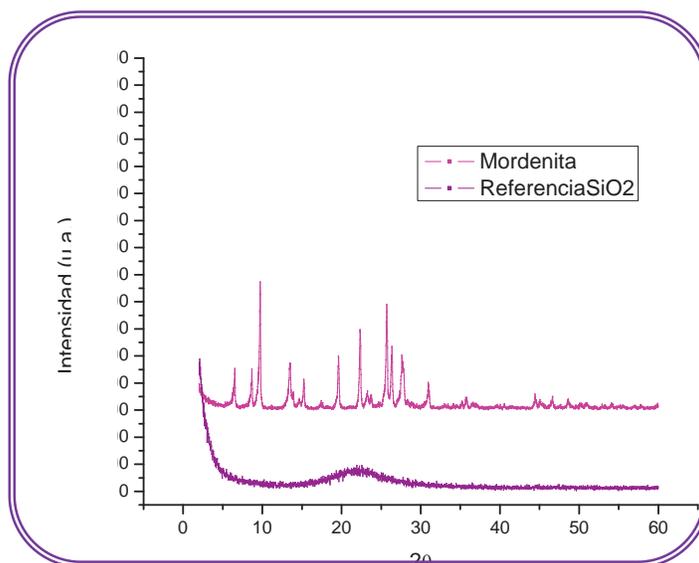


Figura 39. Patrones de difracción de los blancos de referencia SiO₂ y Mordenita amoniacal

Mediante la comparación de los patrones de difracción de los blancos de referencia (figura 39) se observa que la mordenita tiene una estructura cristalina mientras que SiO₂ presenta una estructura amorfa con un pico característico entre 15 y 30 en el ángulo de 2θ .

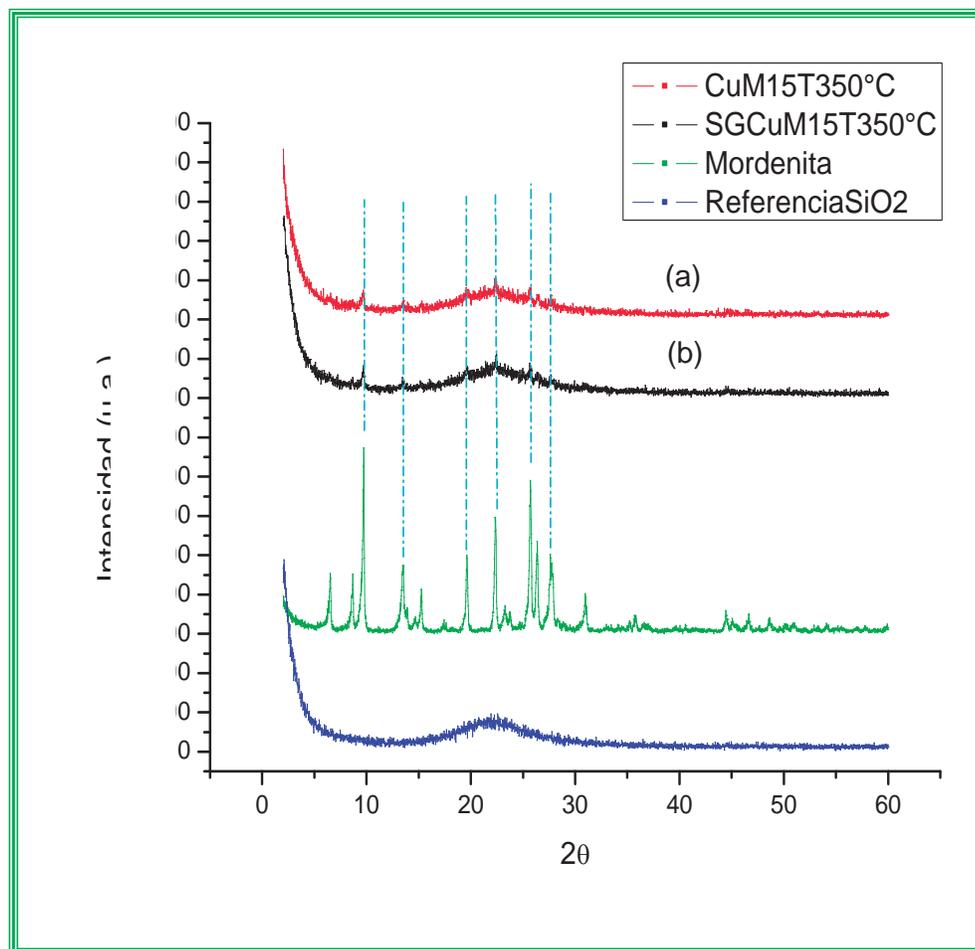


Fig. 40 Comparación de los patrones de difracción de los blancos de referencia con los patrones de los materiales sintetizados mediante las rutas (a) y (b)

En la Fig. 40 se observa que mediante las rutas de síntesis (a) y (b), las estructuras de la silica y de la mordenita no fueron modificadas tomando en cuenta los siguientes factores: proceso de introducción de la mordenita en la silica (proceso sol-gel), Intercambio iónico y tratamientos térmicos. Se observa que los patrones de difracción de (a) y (b) conservan el pico característico de la silica amorfa en el intervalo de 15 y 30 en el ángulo de 2θ , además de estar presentes los picos característicos más sobresalientes de la mordenita pura.

4.3 Área superficial mediante método BET

El área superficial de los materiales fue obtenida mediante el equipo de análisis de área superficial Gemini 2360 (micrometrics), el cual cuenta con un área de pretratamiento térmico FlowPrep 060 degasser. El degasificador funciona inyectando gas inerte (generalmente argón) a la muestra y mediante calentamiento logra que las impurezas que contenga la muestra como humedad principalmente se desorban de la superficie del material, de esta manera el gas inerte arrastra las impurezas fuera del tubo que contiene la muestra.

Para el caso de las muestras analizadas, estas fueron pretratadas térmicamente mediante flujo de argón por un lapso de 1 hora a 150°C.



Figura 41. Pretratamiento térmico degasificador FlowPrep 060

Después del pretratamiento térmico de los materiales el área superficial fue analizada mediante el equipo Gemini 2360 utilizando como adsorbato nitrógeno, el cual utiliza relaciones progresivas de las presiones P (cada valor de presión al cual es tomada la medición) y P_0 (presión inicial). Los medidores de presión registran los cambios en los diferentes valores de P/P_0 permitiendo calcular el volumen de gas adsorbido mediante un programa de cinco mediciones, de esta manera el equipo proporciona los valores de área superficial.



Figura 42. Analizador de área superficial Gemini 2360 micrometric

Las muestras obtenidas tanto por la ruta de síntesis (a) como (b) fueron tratadas térmicamente en flujos de hidrógeno a temperaturas en un intervalo de 150°C-650°C en incrementos de 100 °C, durante este procedimiento fue medida el área superficial específica de los materiales obteniendo como resultado la siguiente tabla de datos:

Tabla 3. Área superficial específica m²/g

MUESTRA	SIN T. T.	T.T. 150 °C	T.T. 250 °C	T. T. 350 °C	T. T. 450 °C	T. T. 650 ° C
SiO ₂	209.6	240	231	231	227.5	95.5
NH ₄ M 5%	197.0					
NH ₄ M 15%	258.0					
CuM 5%	240.6	227.0	265.0	275.6	----	----
CuM 15%	250.9	240.8	243.0	262.8	313.0	309.0
CuM 50%	318.1	332.6	340.8	380.0	373.3	327.5
SGCuM 5%	283.4	298.0	320.7	324.2	----	----
SGCuM 15%	288.5	279.1	274.1	288.6	316.6	365.5

Las áreas obtenidas por BET para el blanco de referencia silica pura con área superficial aproximadamente de 200 m²/g muestran que es estable térmicamente aproximadamente hasta 450 °C, en el intervalo de 450 °C - 650°C la estructura se sinteriza lo cual se ve reflejado en la disminución de su área superficial en más de un 50% a 650 °C.

La presencia de mordenita genera la estabilidad térmica de los sistemas sintetizados a temperaturas mayores de 450°C, a 650 °C se observa un incremento del área superficial del sistema alrededor de 350 m²/g, tanto en los materiales sintetizados mediante la ruta (a) como la (b). De manera general se observa que el área de los materiales crece al incrementarse la cantidad de mordenita (cúprica, amoniacal) en el sistema y al incrementarse la temperatura de los tratamientos térmicos, siendo la muestra CuM50% la que presenta las áreas superficiales más elevadas, lo anterior se observa más claramente en la siguiente grafica:

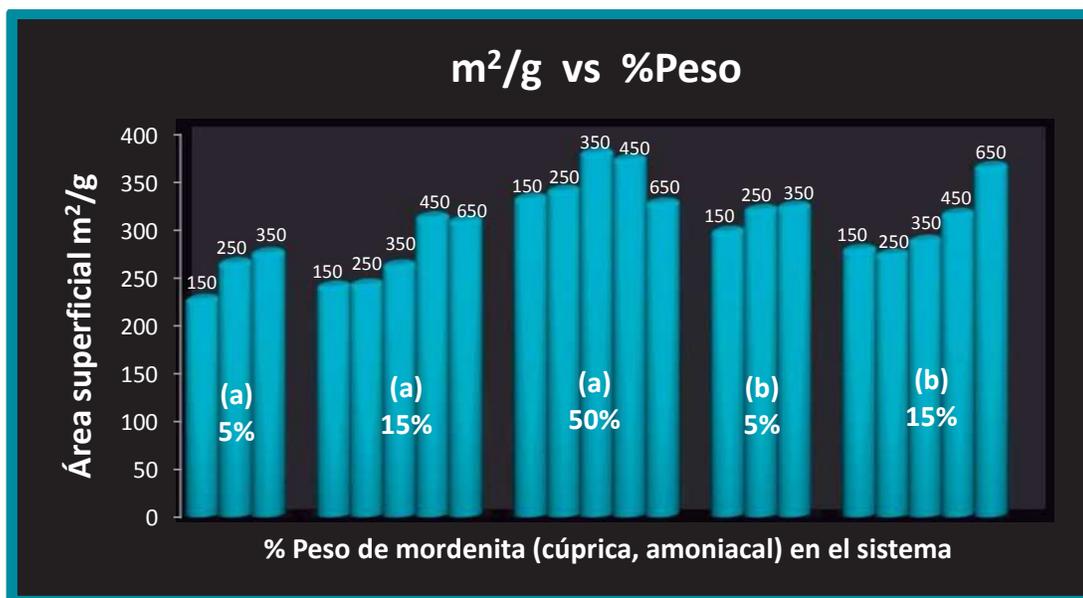


Figura 43. Tendencia del área superficial de los materiales sintetizados mediante las rutas (a) y (b) respecto al contenido de mordenita (cúprica, amoniacal) en el sistema y la temperatura de los tratamientos térmicos

4.4 Análisis mediante UV-Vis

El análisis de las muestras sólidas mediante espectroscopía UV-Vis se realizó en el espectrofotómetro de UV-Visible de doble haz Cary 300 Scan (Varian), las mediciones se realizaron en un intervalo de 190-800 nm.

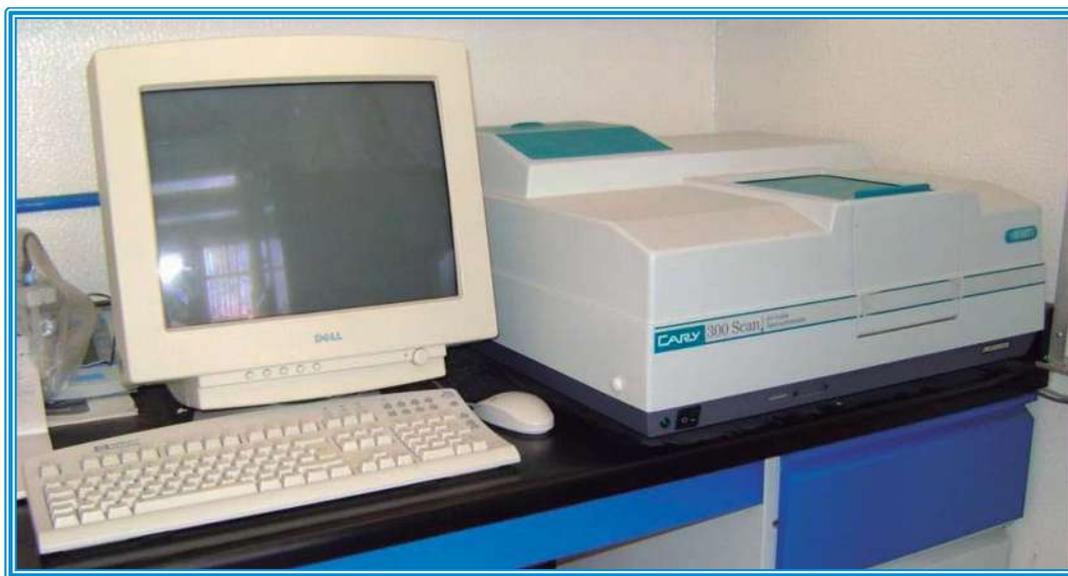


Figura 44. Espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Cary 300 Scan

Mediante los tratamientos térmicos realizados a las muestras en flujo de hidrógeno se realizó la reducción de las nanopartículas de cobre presentes en los materiales sintetizados, la espectroscopía de UV-Vis permite la identificación de metales de transición para este caso.

A continuación se presentan los espectros de UV-Vis de absorción vs longitud de onda para los materiales sintetizados y sometidos a tratamientos térmicos a temperaturas en el intervalo de 150-650°C en incrementos de 100 °C.

Espectros de absorción de las muestras sintetizadas mediante la ruta (a)

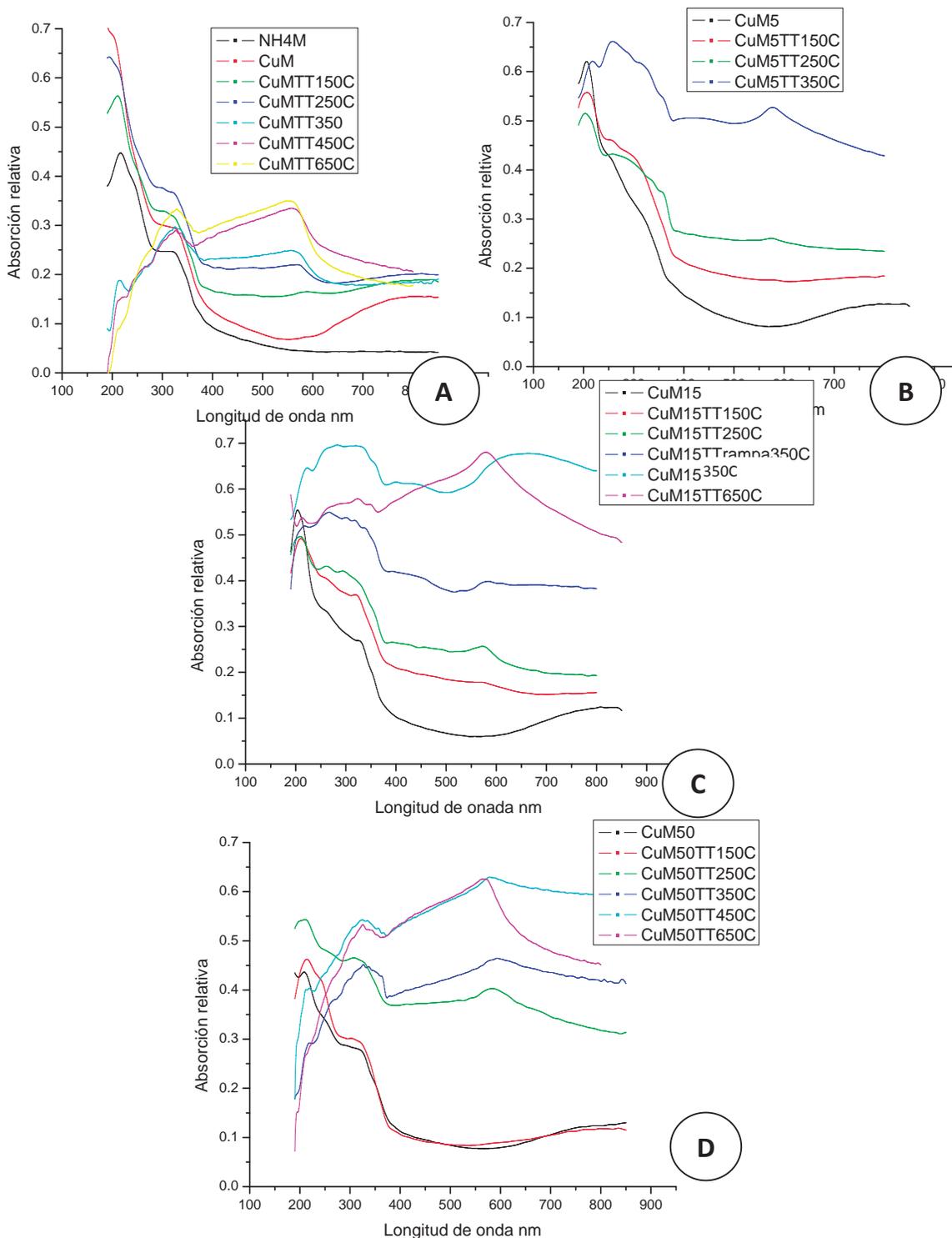


Figura 45. Espectros de UV-Vis de materiales sintetizados mediante la ruta (a)

Comparando las figuras 45.B, 45.C y 45.D con 45.A se observa la aparición de cúmulos de especies de cobre con tamaños inferiores a 1 nm en el intervalo de

UV, las cuales no se encuentran presentes en la zeolita pura. En 560 nm se encuentra el plasmón de resonancia característico de cobre metálico perteneciente a partículas entre 1 y 5 nm ^[41].

Sabiendo que la absorción relativa es indicador de la cantidad de Cu⁰ presente a 560 nm, se determinó que entre mayor absorción hay en 560 nm mayor es la cantidad de partículas de Cu⁰ presentes en los materiales sintetizados.

En base a lo anterior se observa que en las muestras sintetizadas por el método (a) existe una dependencia de la cantidad de partículas de Cu⁰ respecto a las temperaturas de los tratamientos térmicos, por lo que se puede decir que la cantidad de cobre metálico presente es directamente proporcional a la temperatura de los tratamientos térmicos aplicados, tendencia que se cumple a 5, 15 y 50% en peso de mordenita cobre en los sistemas.

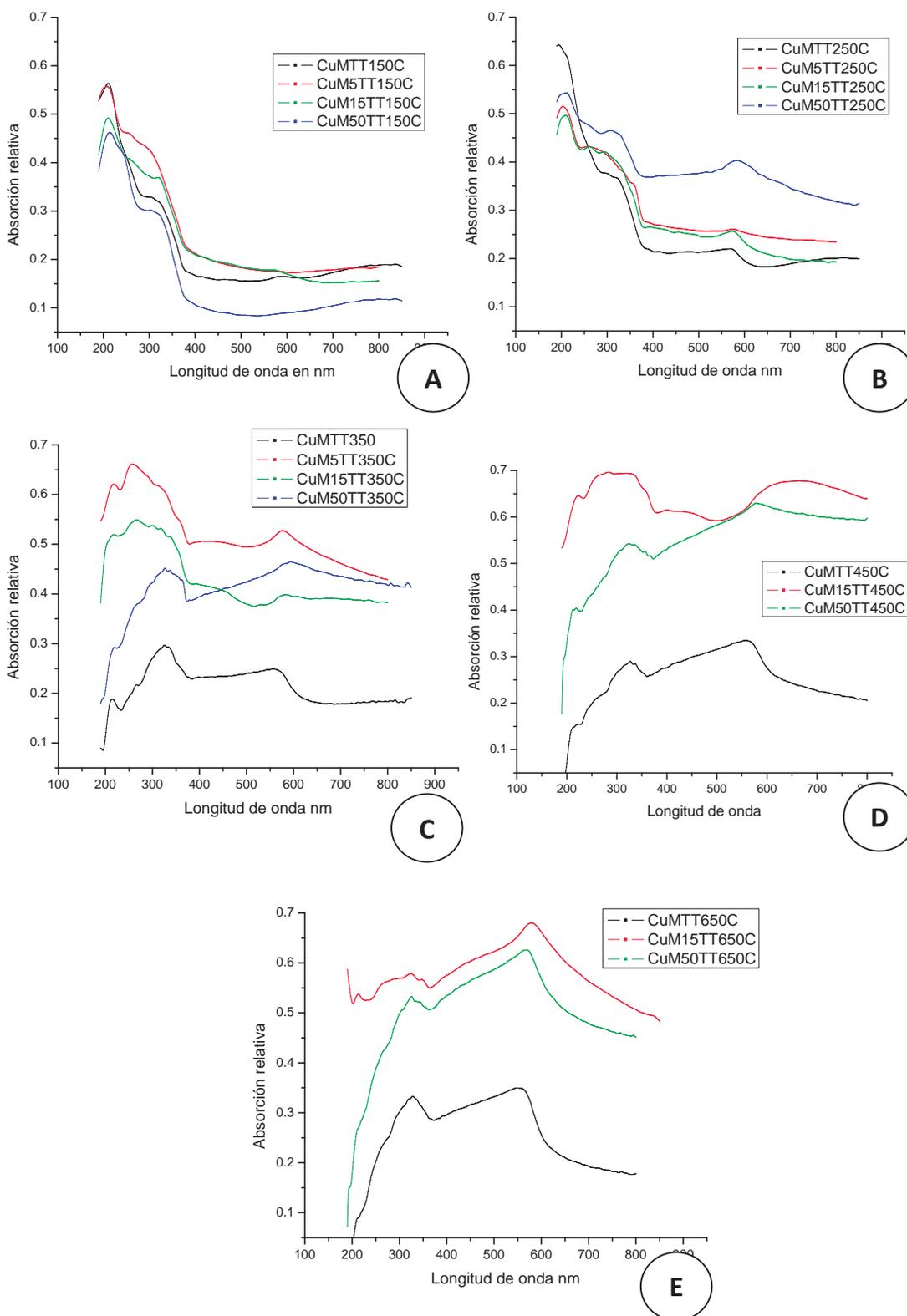


Figura 46. UV-Vis Dependencia de la cantidad de cobre metálico con la concentración de Mordenita cobre en el sistema y la temperatura de tratamiento térmico

En la figura 46.A se observa que entre mayor es la cantidad de mordenita cobre en el sistema menor es la absorción relativa de la muestra en 560 nm, lo cual puede ser indicativo de la poca presencia de cobre metálico. En la figura 46.B es posible considerar que la cantidad de cobre metálico presente es directamente proporcional a la cantidad de mordenita cobre en el sistema. En la figura 46.C, la muestra que presentó mayor cantidad de cobre metálico fue la de 5% en peso de contenido de mordenita cobre. Con lo que respecta a las figuras 46.D y 46.E se aprecia que la muestra con 15% en peso de mordenita cobre presenta mayor cantidad de cobre metálico, lo cual es indicio de que la cantidad de cobre metálico en el sistema es inversamente proporcional a la cantidad de mordenita cobre presente a partir de 350 °C, sin embargo en general no existe una dependencia de la cantidad de cobre metálico presente respecto a la concentración de mordenita cobre en el sistema.

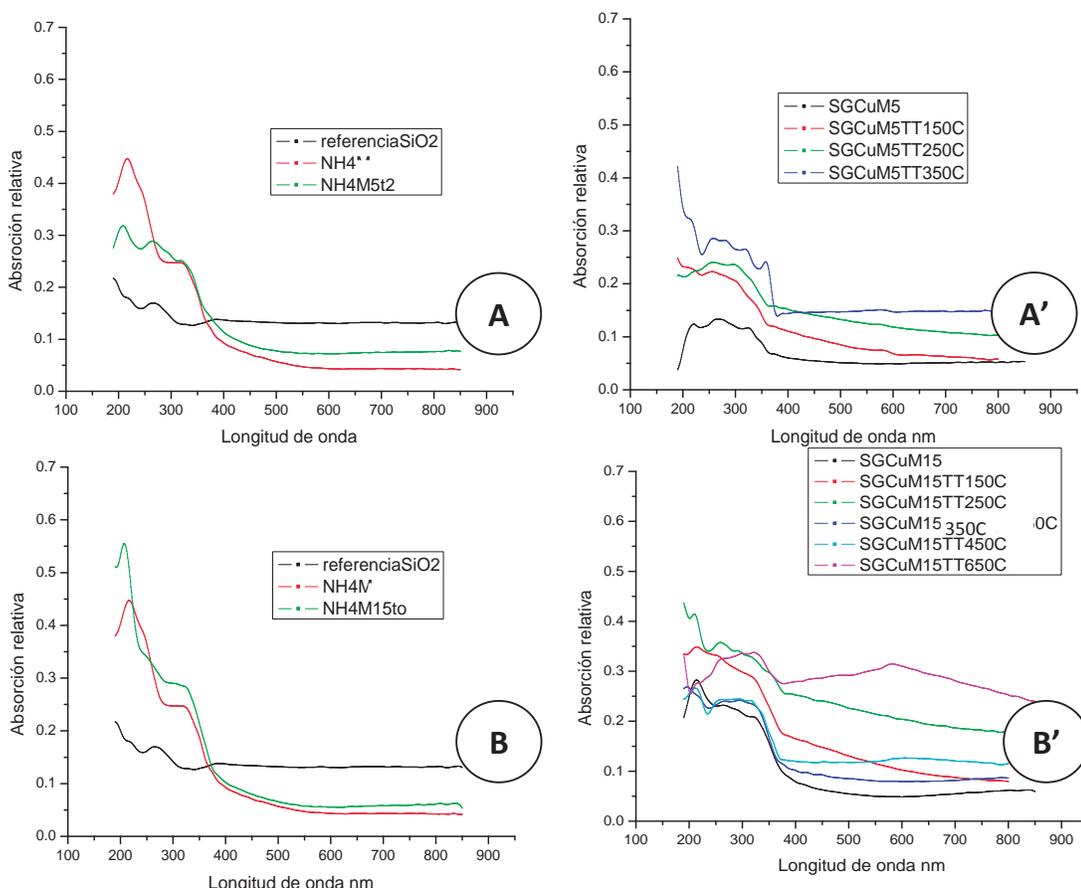


Figura 47. Espectros de UV-Vis de las muestras sintetizadas mediante la ruta (b)

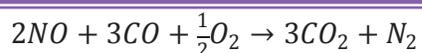
Las figuras 47.A y 47.B muestran los blancos de referencia utilizados para la obtención de los materiales mostrados en las figuras 47.A' y 47.B', en dichas figuras se observa la aparición de cúmulos de especies de cobre en el intervalo de UV y la presencia del plasmón de resonancia característico de cobre metálico en 560 nm, sin embargo en comparación con los materiales sintetizados mediante la ruta (a), la absorción relativa es mucho menor y por consiguiente es poca la cantidad de partículas de cobre metálico presentes en los sistemas. Al igual que los materiales obtenidos mediante la ruta (a), los materiales sintetizados por la ruta (b) presentan una dependencia del cobre metálico respecto a la temperatura de los tratamientos térmicos, puesto que al incrementar la temperatura aumenta la cantidad de partículas de cobre metálico.

Comparando ambas rutas de síntesis es posible determinar que los materiales sintetizados mediante la ruta (a) presentan mayor cantidad de partículas de cobre metálico, y por consiguiente se supone que es mayor la cantidad de sitios activos que los presentes en los materiales sintetizados mediante la ruta (b).

4.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de un catalizador es la eficiencia que este presenta, la cual se expresa como la velocidad por unidad de área superficial (m²), la fase activa en un catalizador es la responsable de dicha actividad, la cual generalmente esta formada por metales nobles, siendo esta parte del catalizador la más costosa, es por esta razón que se recurre a la utilización de soportes para una mejor dispersión de la fase activa, así como para mejorar su estabilidad y propiedades mecánicas^[8].

Las pruebas realizadas mediante la oxidación de CO, fueron realizadas bajo las siguientes condiciones:



Reacción estequiométrica

RELACIÓN DE FLUJOS

O₂/N₂	NO/N₂	CO-C₃H₆/N₂
5.7 ml/min	11.4 ml/min	37.5 ml/min

Las muestras a analizar fueron sometidas previamente a un tratamiento térmico dentro del mismo reactor durante aproximadamente 20 min., en flujo de O₂ balance N₂ con una velocidad de 20 °C por minuto iniciando de temperatura ambiente hasta 550 °C, el pretratamiento es realizado con la finalidad de eliminar impurezas y activar las muestras. Posteriormente se lleva a cabo la reacción partiendo de temperatura ambiente hasta 550 °C con una velocidad de 1°C por minuto.



Figura 48. Reactor para pruebas de actividad catalítica

Dentro del reactor donde se llevaron a cabo las pruebas de actividad catalítica, el ciclo catalítico se llevó a cabo sobre la superficie de los materiales siguiendo el comportamiento del sistema clásico sólido-gas, el cual se esquematiza a continuación.

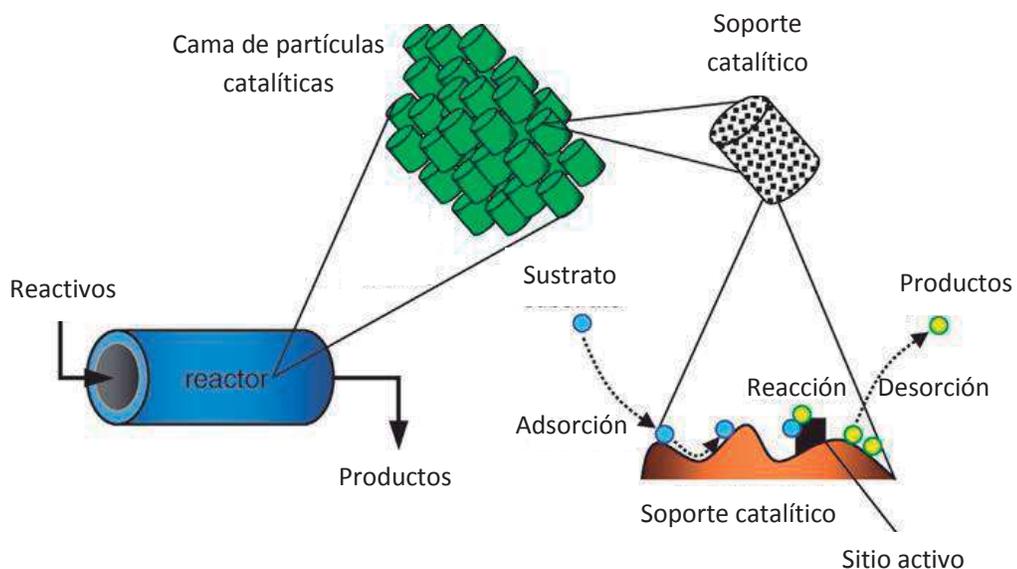


Figura 49. Esquemización de sistemas sólido-gas (catálisis heterogénea)^[42]

A continuación se muestran los resultados de actividad catalítica de algunos de los materiales sintetizados.

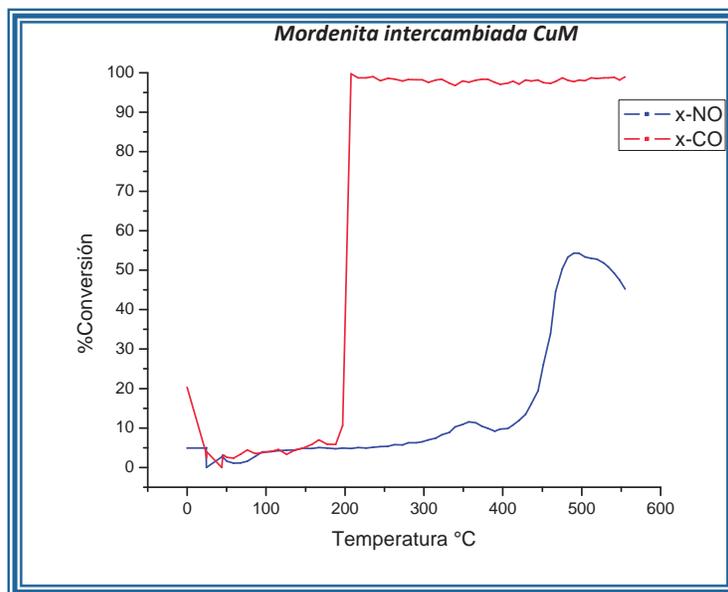


Figura 50. Blanco de referencia mordenita intercambiada con cobre CuM

En la figura 50 se observa que a partir de 200 °C se obtiene la mayor conversión de CO a CO₂ la cual esta muy próxima al 100 % y se mantiene esa tendencia en el intervalo de 200°C-500°C.

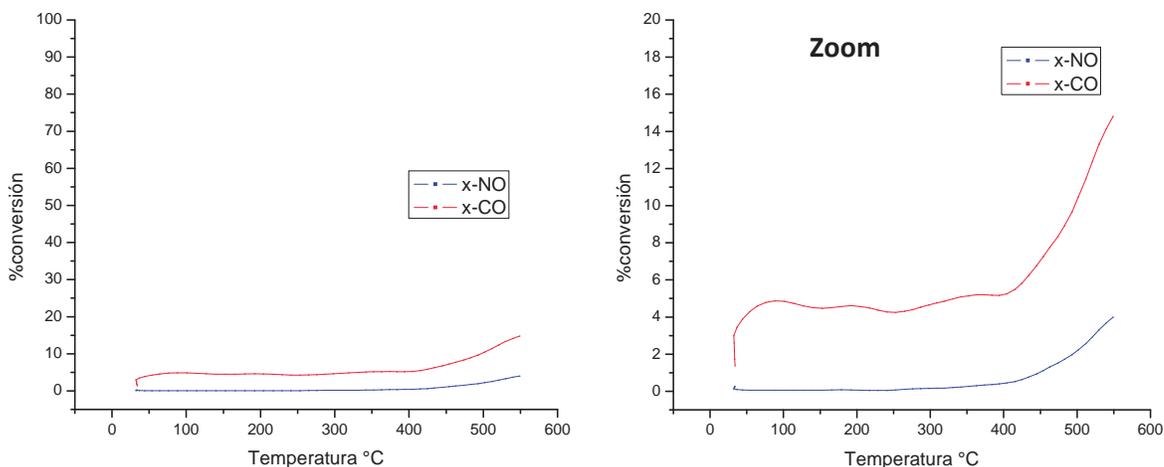


Figura 51. CuM15% Método de síntesis (a)

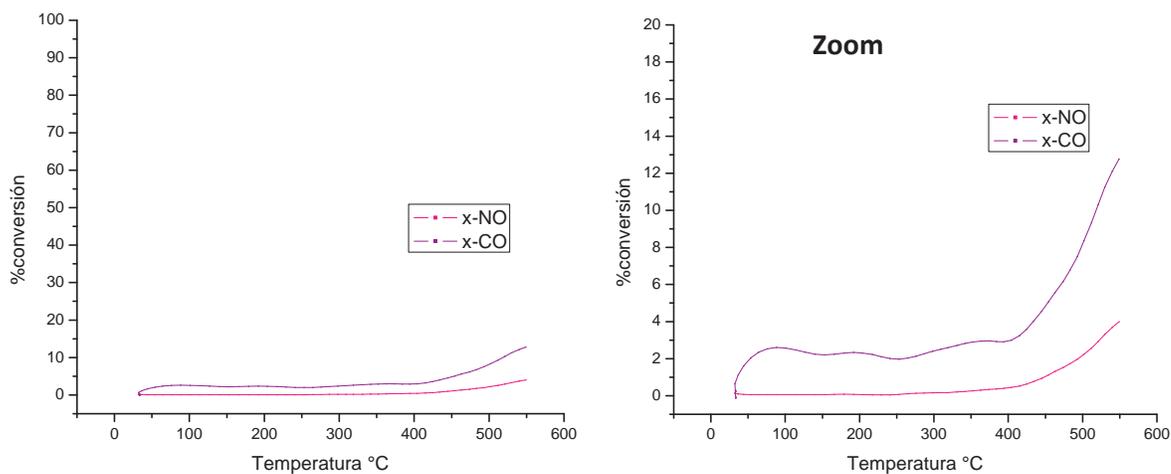


Figura 52. SGCuM15% Método de Síntesis (b)

En las figuras 51 y 52 se puede apreciar el efecto que se produce en los materiales al variar las rutas de síntesis, la muestra sintetizada mediante la ruta (a) (figura 50) presenta la mayor conversión de CO a CO₂ respecto a los materiales sintetizados mediante la vía de síntesis (b), aunque en muy poca proporción. En ambos casos la conversión va incrementándose al aumentar la temperatura, a temperaturas arriba de 500 °C, es más notorio el incremento de la conversión.

Respecto a la conversión de NO, a temperaturas por debajo de 500 °C dicha reducción es casi nula, la cual comienza a incrementarse a temperaturas arriba de 500 °C.

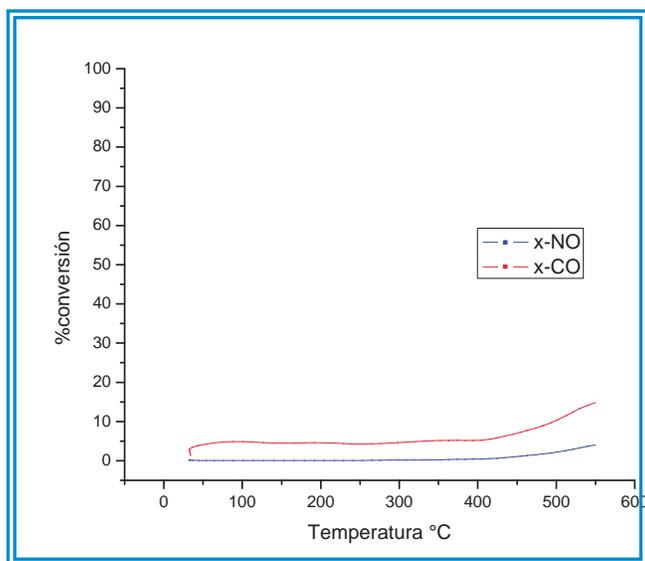


Figura 53. Actividad catalítica CuM15%

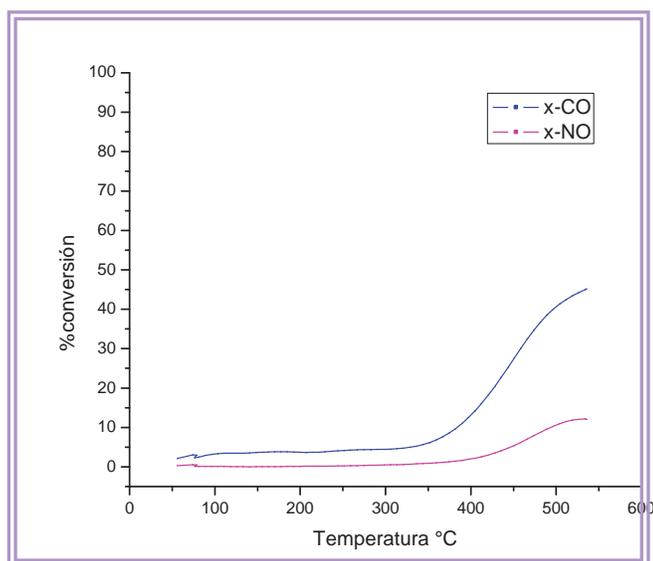


Figura 54. Actividad catalítica CuM50%

Las muestras presentadas en las figuras 53 y 54 fueron preparadas mediante la misma ruta de síntesis (a), pero variando el contenido de por ciento en peso de mordenita cobre presente en el sistema, en la figura 54 se observa que a 500 °C existe una conversión de CO a CO₂ cercana al 45%, mientras que en la figura 53 se observa que a 550 °C la conversión de CO alcanza 15% aproximadamente.

De acuerdo a los análisis realizados anteriormente se observa que la muestra sintetizada mediante la ruta (a) con 50% de contenido de mordenita cobre en el sistema presenta la mayor conversión de CO y NO, respecto a los demás materiales sintetizados, sin embargo la conversión de NO es inferior al 20% y se logra a temperaturas por arriba de 500 °C.

Lo anterior se puede atribuir a la cantidad de partículas de Cu⁰ presentes, como se vio reflejado en los espectros de UV-Vis los materiales sintetizados por la ruta (a) con mayor contenido de mordenita cobre en el sistema, mostraron la presencia de mayor cantidad de partículas de Cu⁰ y por consiguiente mayor número de sitios activos.

5 CONCLUSIONES

Los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X, Microscopía electrónica de Barrido, UV-Vis, medición de área superficial por BET y fue probada la actividad catalítica de algunos de los materiales sintetizados.

BET permitió conocer la manera en que las propiedades de la silica se ven afectadas en presencia de mordenita. La silica pura es estable térmicamente aproximadamente hasta 450 °C, sin embargo en presencia de mordenita se obtiene una estabilidad térmica del sistema a temperaturas más elevadas, este efecto se ve reflejado con el incremento del área superficial de los materiales; el área de los materiales crece al incrementarse la cantidad de mordenita en el sistema. Mediante Difracción de Rayos X se observó que las estructuras de la mordenita y la silica no fueron modificadas durante los procesos de síntesis, intercambio iónico y tratamientos térmicos. Los análisis realizados por UV-Vis mostraron que la forma en que es introducido el Cu al sistema influye en sus propiedades de reducción, puesto que además de aparecer el plasmón de resonancia del cobre metálico a 560 nm perteneciente a partículas de Cu entre 1 y 5 nm, en el intervalo de UV aparece evidencia de formación de cúmulos con tamaños inferiores a 1 nm. Por lo anterior, fue posible la identificación de la presencia de especies de cobre, puesto que la presencia de metales de transición aparece en la región entre 400-800 nm, por lo que queda confirmada la presencia de cobre en los materiales sintetizados.

Mediante la caracterización realizada por SEM se observó que el tamaño de partícula de la mordenita es menor que la de la silica; mediante EDS se encontró que el contenido de cobre que poseen los materiales sintetizados está por debajo de 1%.

Por medio de las pruebas de actividad catalítica realizadas fue posible determinar que la mordenita intercambiada con cobre presenta una buena actividad catalítica, sin embargo no puede ser aplicada directamente en convertidores catalíticos de automóviles ya que previamente deben ser estabilizadas estas nanoestructuras

en matriz de SiO₂ dando lugar a una distribución de poros bimodal. Se observó que existe diferencia entre las propiedades de los materiales sintetizados, ya que dependiendo del orden en que es incorporada la especie activa al sistema (cobre), los materiales presentaran menor o mayor eficiencia, para el caso en el cual se introdujo en primera instancia la especie activa (ruta de síntesis “a”) se observó que los materiales presentaron una mejor actividad catalítica, dentro de estos materiales el que posee mayor contenido de mordenita cobre en el sistema logró la obtención de una mayor conversión de CO a CO₂ lo cual puede atribuirse a la presencia de mayor número de sitios activos.

5.1. Perspectivas futuras

- ④ Profundizar en el estudio catalítico
- ④ Investigar dependencia de las propiedades de los materiales respecto al contenido de mordenita y el orden en que se lleva a cabo el intercambio iónico.
- ④ Variación de parámetros en el proceso sol-gel (tiempo de envejecimiento).
- ④ Utilización de otros materiales (otros metales, otras zeolitas).

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] H. Yahiro, M. Iwamoto / *Applied Catalysis A: General* 222 (2001 Elsevier Science) 163–181 *Copper ion-exchanged zeolite catalysts in the NO_x reaction*.

[2] Olguín Gutiérrez Teresa, *Zeolitas características y propiedades*, México D. F. 2002.

<<http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin%28PDF%29.pdf>>

[3] <http://www.todomonografias.com/images/2006/11/7437.gif>

[4] Fundación de innovación Bankinter, 2006. *Nanotecnología la revolución industrial del siglo XXI*, Cap. 1

[5] <http://munlait.files.wordpress.com/2008/08/metrico.jpg>

[6] J. Klabunde Kenneth, *Nanoescale materials in chemistry*, Wiley, New York 2001.

[7] National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme (NICNAS), NIS *Nanomaterials*, September 2006 Australia, pag.1 y 2.

[8] <http://www.catalysis-ed.org.uk/principles/images/cycle.gif>

[9] I. Masel Richard, *Chemical Kinetics and Catalysis*, Wiley Interscience, USA 2001.

[10] M. Smith J., *Ingeniería de la cinética química*, CECSA, sexta impresión, México, D.F. 1991. Cap. 2.

[11]

http://laguna.fmedic.unam.mx/~evazquez/0403/funcion%20enzima_archivos/imagen004.jpg

[12] Fuentes S. y G. Díaz, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. Serie la ciencia para todos. Fondo de la cultura económica, segunda edición, México D. F., 1997

[13] F. J. J. G. Janssen, R. A. Van Santen, *Environmental Catalysis*, Imperial College Press, Catalytic Science series Vol. 1, USA 1999, pág. 1.

[14] http://www.bza.org/Bursary04/images/SarwarP_img_5.jpg

[15] M. Hernández, V. Petranovskii, et. al., *Evaluación de porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción*, Revista internacional de contaminación ambiental, 2005, vol. 21, pp. 71-81

[16] [http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/grupo/lma/web%20cyted/publicaciones/cyted%20librotallerV/II.1%20Teresa%20Olguin(PDF).pdf)

[17] <http://www.bza.org/>

[18] Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado (Argonne National Laboratory), Prabir K. Dutta (The Ohio State University), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Editorial Marcel Dekker, Inc.: New York, Basel. 2003. Cap. 1

[19] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, editorial VCH, Federal Republic of Germany, 1997.

[20]

 <http://roble.pntic.mec.es/~jfes0017/m/m67021.jpg>

 http://images.google.com.mx/imgres?imgurl=http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/31/Mordenit_na_stilbicie,_Jalgaon,_Maharashtra,_Indie.jpg/200px-Mordenit_na_stilbicie,_Jalgaon,_Maharashtra,_Indie.jpg&imgrefurl=http://en.wikipedia.org/wiki/Mordenite&usq=__G-eilNVNsXcaJ4-LPuBq78UtCcU=&h=150&w=200&sz=7&hl=es&start=125&um=1&tbnid=yBaG8lbFjWCUQM:&tbnh=78&tbnw=104&prev=/images%3Fq%3Dmord

enite%26ndsp%3D18%26hl%3Des%26rlz%3D1W1GGLL_es%26sa%3
DN%26biw%3D1251%26start%3D108%26um%3D1

[21] <http://www.iza-structure.org/databases/>

[22] http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Atlas_pdf/MOR.pdf

[23]

 <http://www.scielo.br/img/revistas/qn/v30n1/29f14.gif>

 <http://www.ucl.ac.uk/nanogrowth/images/frontpage/mordenite.gif>

[24] Stoltze Per, *Introduction to heterogeneous catalysis*, Department of Chemistry and Applied Engineering Science Aalborg University.

[25] Rothenberg Gadi, *Catalysis concepts and green applications*, WILEY-VCH, Federal Republic of Germany 2008.

[26] <http://www.chemat.com/assets/images/Flowchat72.jpg>

[27] Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 1, editorial Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 1997.

[28] Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science*. Academic Press, Boston USA. (1990).

[29] River-Munoz, G. Alonso, M.H. Siadati, and R.R.Chianelli, Silica gel supported, metal-promoted MoS₂ catalyst for HDS reactions, E., febrero 2004 Catalysis Letters.

[30] O'Connor D. J., Sexton B. A., *Surface Analysis methods in Materials Science*, Springer-Verlag, Fed. Rep. Of Germany 1992, Cáp. 3.

[31]

<http://iescarin.educa.aragon.es/depart/biogeo/varios/BiologiaCurtis/Seccion%201/4-21.jpg>

[32] Goldstein Joseph et. al., *Scanning Electron Mycroscopy and X-ray microanalysis*, tercera edición, Springer Science 2003 New York.

[33] D. Krawitz Aaron, *Introduction to diffraction in materials science and engineering*, Wiley Interscience Publication, Canadá 2001.

[34] <http://www.fis.puc.cl/~serv-fis/rayosx/Imagenes/c.gif>

[35] <http://personales.upv.es/~avicente/curso/unidad3/Fig3-40.jpg>

[36] Hammond Chistopher, *The basics of Crystallography and Diffaction*, Oxford Science Publications, New York 1997.

[37] <http://en.wikipedia.org/wiki/Adsorption>

[38] Greg, S. J. and Sing, K.S.W., *Adsorption Area and Porosity*, Academic Press, N. Y., 1967.

[39] <http://local.content.compendiumblog.com/uploads/user/2af9dc1d-8541-42e4-a91f-6aaf97caf33a/4844a17e-a4fb-4018-9d3a-31dc846044ee/Visible%20spectrum.jpg>

[40] Owen Tony, *Fundamental of UV-Visible spectrocopy*, Agilent Technologies, Germany 200, cap. 1.

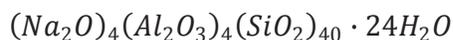
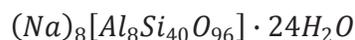
[41] V. Petranovskii, et. al., *Selectivity of zeolite matrices in the Cu⁺² reduction process*, Studies in surface science in catalysis, vol. 141, 2002, pp. 561-568.

[42] Rothenberg Gadi, *Catalysis concepts and green applications*, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, 2008.

ANEXOS

FORMULA TEÓRICA DE MORDENITA COBRE (CuM)

Partiendo de la formula de la mordenita sódica que es la que se encuentra en forma natural, se obtiene la formula de la mordenita amoniacal y posteriormente la de mordenita cúprica, con la finalidad de encontrar la capacidad de intercambio iónico de la mordenita amoniacal y de esta manera conocer la cantidad teórica de cobre que contendrá la mordenita cúprica (CuM), tomando el cuenta que la relación molar silica/alumina es de 20.



$$Relación molar = RM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = \frac{40}{4} = 10$$

$$Relación atómica = RA = \frac{Si}{Al} = \frac{40}{8} = 5$$

*

**

$$RM = 2RA$$

Para el caso de la mordenita amoniacal:

$$RM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 20$$

$$RA = \frac{Si}{Al} = \frac{RM}{2} = \frac{20}{2} = 10$$

$$Al + Si = 48 \dots \dots \dots (1)$$

$$\frac{Si}{Al} = 10$$

$$Si = 10Al \text{ sustituyendo en (1)}$$

$$Al + 10Al = 48$$

$$11Al = 48$$

$$Al = 4.3636 \text{ sustituyendo en (1)}$$

$$Si = 48 - 4.3636 = 43.6364$$

Atendiendo a la formula de las zeolitas la mordenita amoniacal (NH₄M) queda expresada de la siguiente manera:

$$(NH_4)_{4.36}[Al_{4.36}Si_{43.63}O_{96}] \cdot 24H_2O$$

$$\text{Peso molecular de } NH_4M = 3389.99 \text{ g/mol}$$

Sustituyendo el ión NH₄⁺¹ por Cu⁺² la formula para mordenita cúprica (CuM) queda expresada de la siguiente manera:

$$(Cu)_{2.36}[Al_{4.36}Si_{43.63}O_{96}] \cdot 24H_2O$$

$$\text{Peso molecular de } CuM = 3449.92 \text{ g/mol}$$

$$(\text{Peso atómico Cu})(\text{átomos de cobre presentes}) = (63.536 \text{ g/mol})(2.36)$$

$$= 138.49 \text{ g/mol} = \text{peso molecular de cobre en CuM}$$

Referido a 1 gramo de muestra se procede a encontrar la cantidad ideal en gramos de cobre que posee CuM:

$$(1 \text{ gramo de CuM}) \left(\frac{138.49 \text{ g/mol de Cobre}}{3449.92 \text{ g/mol de CuM}} \right)$$

$$= 0.04 \text{ gramos de cobre por gramos de CuM}$$

Puesto que el intercambio iónico se realiza por medio de una solución cúprica 0.1 N, la cual es preparada mediante la utilización de CuSO₄ · 5H₂O y una vez sabiendo los gramos de cobre por gramos de CuM es posible conocer la capacidad de intercambio iónico (miliequivalentes/g=meq/g) de la zeolita empleada (NH₄M) como se indica a continuación:

$$\text{capacidad de intercambio iónico}$$

$$= (0.04 \text{ g de Cu}) \left(\frac{1 \text{ mol de } CuSO_4 \cdot 5H_2O}{63.54 \text{ g de Cu}} \right) (1000)$$

$$= 0.6 \text{ meq/g de } NH_4M$$

Una vez conociendo la capacidad de intercambio iónico y la normalidad de la solución a emplear es posible conocer el volumen de solución a emplear por gramo de NH₄M.

$$\text{Normalidad} = N = \frac{\text{meq}}{\text{ml}}$$

$$0.1 = 0.6/\text{ml}$$

Por lo anterior se deduce que la cantidad mínima de solución requerida para efectuar el intercambio iónico por gramo de NH₄M son 6 ml de solución cúprica 0.1 N.