



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES
SOPORTADOS EN MCM-41 PARA
LA OBTENCIÓN DE POLIPIRROL”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LIZANDRO JOVANY LÓPEZ
NAVA



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MANUEL FERNÁNDO RUBIO ARROYO

VOCAL: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SECRETARIO: RAFAEL HERRERA NAJERA

1ER. SUP.: MINERVA E. TÉLLEZ ORTIZ

2DO. SUP.: TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: **INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM**

ASESOR
DR. MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO

SUPERVISOR TÉCNICO
DR. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA

SUSTENTANTE
LIZANDRO JOVANY LÓPEZ NAVA

Dedicada a mis Padres Leopoldo López y Ma. De Lourdes Nava.

Agradecimientos

A Dios por darme en esta vida y permitirme llegar hasta este momento

A mis padres, por el tiempo, recursos y paciencia, sus desvelos y cansancio dedicados para hacer de mí un buen profesional con valores, así como todo el apoyo durante mi vida como estudiante que sin ellos no hubiera sido posible.

A mi hermana Karla por los buenos momentos y su sonrisa siempre aliciente para seguir adelante venciendo los obstáculos en el camino.

A mi hermano Jordi que aún que pequeño y no lo sabe ha sido una gran fuente energía y valor para continuar.

A Laura Betanzos, por tanto amor, tiempo, paciencia y siempre un apoyo incondicional en cada uno de mis sueños. Gracias Amor Mío.

Al Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo, quien siempre interesado en mi formación y que lograra culminar exitosamente lo que se empezó no abandono esto.

A mis amigos por tan buenos momentos y sus palabras alicientes durante mi vida estudiante y ahora como profesional.

Índice

1.	Introducción	6
2.	Objetivos	9
3.	Antecedentes	11
4.	Marco Teórico	20
5.	Metodología	31
6.	Análisis de Resultados	36
7.	Conclusiones	51
8.	Bibliografía	55

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

En años recientes, la catálisis ha generado gran interés en el ámbito científico, ya que ahora, el diseño de catalizadores no solo afecta la cinética de una reacción, si no también la selectividad y el rendimiento de la misma; estos últimos, se ven reflejados dentro de la industria química en los costos de producción, los cuales son básicos para fijar el nivel de competencia en el mercado.

La catálisis se clasifica en:

- Catálisis Homogénea.
- Catálisis Heterogénea

La Catálisis Homogénea se lleva a cabo en una sola fase a comparación de la Catálisis Heterogénea que combina diferentes fases; esta última estudia el comportamiento de catalizadores soportados cuando se ponen en contacto con reactivos líquidos y/o gaseosos.

Al hablar de catalizadores soportados, indica que el catalizador se dispersa en un sólido para fijar centros activos en el mismo para sacar provecho de la estructura y características del soporte que pueden favorecer tanto a la selectividad, como al diámetro del poro por el cual tienen que pasar las moléculas antes de llegar al centro activo para llevar a cabo la reacción. Este tipo de catalizadores favorecen a la reacción proporcionando selectividad por impedimento estérico o por características de acidez o basicidad del soporte.

Existe una gran variedad de soportes en catálisis heterogénea, teniendo un mayor auge los aluminosilicatos y los poliméricos. [1]

Una de las familias de los aluminosilicatos que más ha llamado la atención, es la de los materiales mesoporosos M41S, miembro de esta clasificación y el utilizado en esta investigación es MCM-41.

Los polímeros conductores o semiconductores de electricidad han generado interés por la amplia gama de posibles aplicaciones debido a su gran rango de conductividades eléctricas, en ejemplo de estos polímeros es el Polipirrol obtenido por oxidación química o por electroquímica.

Con la obtención de un catalizador soportado para la síntesis de este polímero semiconductor, se busca seguir desarrollando y proponiendo alternativas interesantes dentro de la síntesis vía oxidación química generando novedosas aplicaciones, como lo es una de las actuales en el uso en músculos artificiales

El soporte MCM-41 ha sido ampliamente estudiado en reacciones como la de Hidrodesulfuración, pero no así con las de polimerización o en las de degradación catalítica. Esta Tesis será un importante antecedente en la utilización de MCM-41 como soporte en catálisis heterogénea en diferentes reacciones de polimerización además de la obtención de polipirrol.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS



OBJETIVOS

- Confirmar que la impregnación con cloruro ferrico en MCM-41 es un catalizador adecuado para la polimerización del Pirrol.
- Determinar la concentración optima de cloruro ferrico para un catalizador soportado en MCM-41 para la obtención de Polipirrol con respecto a su desempeño.
- Determinar la concentración optima de cloruro ferrico para un catalizador soportado en MCM-41 para la obtención de Polipirrol con respecto a su estructura y orden.
- Comparar las características del polímero obtenido con respecto a una oxidación química sin catalizador.
- Comparar las características del polímero obtenido con respecto a su método tradicional de obtención mediante electroquímica.
- Analizar el efecto de un tratamiento térmico posterior a la impregnación con cloruro ferrico en el soporte para la obtención del catalizador.

CAPÍTULO 3. ANTECEDENTES



Catálisis para polimerización

Es de resaltar que la síntesis de polímeros, junto a los fertilizantes sintéticos, la energía nuclear, la tecnología aeroespacial y el transistor, podría ser colocada entre los cinco avances tecnológicos más importantes del siglo XX causando gran impacto en la sociedad moderna.

La mayoría de los polímeros usados son producidos por procesos catalíticos. La catálisis es esencial para la iniciación y/o control del proceso de polimerización. La catálisis para polimerización no concuerda precisamente con la definición clásica de catalizador, ya que en esta, el catalizador es recuperado sin cambio alguno al final de la reacción, pero en el caso de los polímeros, la separación es tan costosa que prefiere dejarse como parte del producto. Generalmente no se cataliza con más de un gramo de catalizador por tonelada de polímero. En polímeros la catálisis puede ser heterogénea u homogénea, en los procesos industriales típicamente es heterogénea. [2]

La importancia de los Polímeros Conductores

A principios de la década del 70, Hideki Shirikawa, del Instituto de Tecnología de Tokio, confundió las cantidades requeridas en la fórmula para obtener poliacetileno y añadió mil veces más catalizador del que correspondía. El producto que obtuvo fue una película lustrosa de color plateado similar al papel de aluminio, pero que se estiraba como el filme que sirve para proteger los alimentos.

Cuando Alan G. Mc. Diarmid observó las propiedades de este polímero pensó que podía utilizarse como "metal sintético", es decir como una sustancia capaz de conducir la electricidad. Shirikawa, Mc. Diarmid y Alan J. Heeger se unieron formando un grupo de investigación que trabajó en los laboratorios de la Universidad de Pennsylvania a partir de 1977.

Uno de los descubrimientos que hizo el grupo fue que la conductividad del producto aumentaba varios millones de veces con el agregado de yodo.

Hasta aquí se conocían las propiedades aislantes de estos polímeros sintéticos, ya que sus moléculas no disponen de electrones libres para transportar la corriente.

Para lograr que se conviertan en conductores se recurre a una técnica denominada contaminación o dopado, muy conocida en la industria de los semiconductores. Esta técnica consiste en el agregado de átomos que tienen propiedades electrónicas. Estos átomos pueden actuar cediendo electrones libres a los enlaces poliméricos o sustrayendo electrones, lo que equivale a generar cargas positivas o huecos. En ambos casos la cadena del polímero se torna eléctricamente inestable y, al aplicar una diferencia de potencial, los electrones se desplazan por el polímero.

Además del poliacetileno, se han descubierto otros polímeros capaces de conducir la corriente eléctrica cuando son dopados: polipirrol, politiofeno y polianilina.

Aunque no se conozcan aún con precisión los mecanismos físicos que convierten los polímeros en conductores, la pureza y la organización de las cadenas poliméricas parecen tener mucha importancia. Así, cuando se modifica la organización estructural del polímero, se puede mejorar la conductividad.

Se ha demostrado que estos polímeros pueden tener interesantes aplicaciones. A continuación, se detallan las más prometedoras:

- La malla trenzada de los cables coaxiales -que se utilizan, por ejemplo, en la televisión por cable- proporciona flexibilidad a los mismos permitiendo su mejor maniobrabilidad. La materia prima de estas mallas es el cobre, pero su trenzado es lento y trabajoso. Por eso, se está intentando construir una malla en base a un polímero conductor que se pueda extruir, al mismo tiempo que se forra el cable con aislante, lo que haría bajar los costos de producción.

Los LEDS o diodos luminiscentes se emplean como indicadores de determinadas funciones en una gran cantidad de equipos electrónicos (aparatos telefónicos, equipos de audio, computadoras, monitores, impresoras, hornos de microondas, relojes despertadores, etc.). En la actualidad se construyen con materiales semiconductores inorgánicos, por lo común arseniuro de galio.

- Se interconectan dos estratos dopados para que actúen como electrodo positivo y negativo. Cuando la electricidad pasa a través de ellos, uno de los electrodos cede electrones y el otro, huecos con carga positiva. Las cargas positivas y negativas coinciden en la zona de unión, donde se combinan emitiendo luz. El color de la luz depende de las propiedades del semiconductor y del dopante; por lo general, los colores más fáciles de obtener son el rojo y el verde.
- Los LEDS de base orgánica prometen abaratar los costos de su fabricación debido a la materia prima más económica y a la disminución del número de conexiones entre diodos, ya que las películas orgánicas pueden colocarse en grandes extensiones, a diferencia de los de arseniuro de galio, que dependen del tamaño de las obleas del cristal.
- La propiedad de disipar las cargas electrostáticas que poseen los polímeros los hace útiles para el apantallamiento electromagnético. Esto es, sirven como protección para evitar interferencias entre las señales eléctricas que producen distintos aparatos como, por ejemplo, el instrumental de un avión y los equipos portátiles electrónicos que poseen los pasajeros (por eso, durante el despegue y el aterrizaje, se les pide a los pasajeros que apaguen sus equipos electrónicos).
- Los transistores de película delgada, que son componentes flexibles y transparentes, podrían servir como excitadores de las actuales pantallas de las computadoras portátiles, que en un futuro podrán ser hechas en su totalidad con plásticos conductores.
- Las ventanas "listas" o "inteligentes" que serán ventanas que puedan cambiar de manera automática la transparencia y el color. En la actualidad ya existen algunos modelos de automóviles de lujo que las usan. Las pilas y baterías recargables. Ya se realizaron varios intentos para

fabricar pilas de botón que no han tenido mucho éxito, pero se espera la fabricación de nuevos modelos con mejor eficiencia.

- Los materiales antiestáticos que se emplean como pavimentos y embalajes de microcircuitos podrán fabricarse con plásticos conductores debido a que este material disipa la carga electrostática.
- Los sensores biológicos. Ya se fabrican etiquetas de polímeros que se colocan en lugares estratégicos de determinada mercadería y que se modifican con el tiempo de exposición y la temperatura. Son capaces de detectar determinados aromas, la presencia de pesticidas, de enzimas o de drogas.
- Las pantallas flexibles serán uno de los logros más importantes. ¡Leer en una pantalla de computación como si fuera un diario! Estas pantallas podrían reemplazar a las pantallas de cristales líquidos debido a que los plásticos conductores tienen propiedades de flexibilidad, conductividad y capacidad fotoemisora inigualables.
- Quizá la aplicación más ambiciosa sea la creación de músculos artificiales que puedan emplearse como prótesis. Al respecto, ya se han construido pinzas simples utilizando tiras de polímeros de diferentes conductividades; para hacer un músculo completo el requerimiento es que las tiras plásticas actúen de manera coordinada. [23]

Polipirrol.

Se han propuesto muchas aplicaciones para los polímeros conductores, algunas de las cuales han sido comercializadas recientemente. Sin embargo, muchos de los polímeros electroactivos son poco estables y son difíciles de procesar, pero no así el polipirrol.

El polipirrol es un polímero cuyo monómero es el heterocíclico pirrol (fig. 1), entre los polímeros conductores es uno de los más usados, de los más estables térmicamente y con una buena estabilidad oxidativa, aunque la

desventaja de su insolubilidad, hace difícil determinar sus características y morfología.

Entre los mecanismos más comúnmente aceptados para la polimerización del Polipirrol, están los métodos electroquímicos que utilizan celdas con ánodos y cátodos de Oro y Platino, por lo que son métodos costosos y los de oxidación química que son considerablemente más económicos pero de bajo rendimiento. Debido a esto el método seleccionado para el presente estudio pretende mejorar la eficiencia de la polimerización por una oxidación mediante el uso de un catalizador que mejore el rendimiento en la obtención.

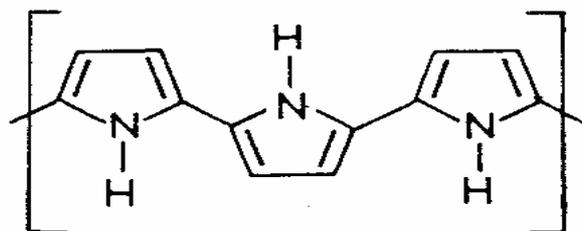


Figura 1. Estructura molecular del polipirrol.

El soporte.

El concepto que se le daba anteriormente al soporte, era el de una sustancia inerte que proveía de un medio disperso a un ingrediente catalítico caro y le daba propiedades mecánicas a éste. Ahora el soporte catalítico contribuye a la actividad catalítica, dependiendo de la reacción y de las condiciones de reacción. El soporte puede ser utilizado en gránulos o polvo, éste último puede ser impregnado o puede ser empleado al prepararse un catalizador por precipitación.

La selección del soporte adecuado se basa en las siguientes características principalmente:

- Inerte.
- Propiedades mecánicas deseables como resistencia mecánica, etc.
- Estable en diferentes condiciones de reacción y/o regeneración.
- Generalmente es deseable se tenga una área superficial grande.
- Porosidad que incluye tamaño de poro promedio y distribución del volumen de poros.
- Bajo Costo.

[3]

Los materiales mesoporosos como soportes.

Dos clases de materiales han sido extensamente utilizados en catálisis heterogénea, son inorgánicos sólidos, los materiales microporosos (diámetros $\leq 20 \text{ \AA}$) y materiales mesoporosos (diámetros 20-500 \AA)

Los materiales mesoporosos son típicamente sólidos amorfos o paracristalinos como los silicatos o alúminas transicionales. Los poros generalmente en estos tipos de material son por lo general espaciados irregularmente y con distribución de tamaños ancha. **[4]**

Caracterización del catalizador

La caracterización de un catalizador se refiere a la determinación de sus propiedades físicas y químicas, propiedades que son asumidas en el catalizador como las responsables de su función en una reacción dada.

Los objetivos de caracterizar un catalizador pueden resumirse en cuatro:

1. Entender las relaciones entre las propiedades físicas, químicas y catalíticas.
2. Evadir causas de desactivación, diseñar procesos de regeneración y escoger propiedades de los catalizadores (propiedades que se evite o que se busque tener en un catalizador) para minimizar su desactivación.
3. La determinación de propiedades físicas como su tamaño de poro, área superficial, tamaño de partícula, morfología y localización de las especies activas, con el propósito de diseñar el reactor y la optimización del proceso.
4. Monitorear cambios en las propiedades físicas y químicas del catalizador durante la preparación, activación y fases de la reacción con el fin de controlar la calidad. [5]

Algunas de las técnicas que se emplean para la caracterización de un catalizador que es la determinación de las propiedades físicas y químicas son:

- Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS). Para medir cuantitativamente la composición atómica basada en la absorción de fotones de una solución acuosa vaporizada preparada a partir del material inicial.
- Espectroscopia Raman (RS). Estudio de los estados de oxidación y de la interacción de los óxidos de metales.
- Termogravimetría (TG). La medición de la pérdida de peso como función de la temperatura en una atmósfera gaseosa controlada, es una

herramienta estándar para el estudio de reacciones de sólidos con gases.

- Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). El estudio de impurezas iónicas por la medición de la transición que ocurre entre los niveles de energía del spin del electrón e iones paramagnéticos.

CAPÍTULO 4. MARCO TEORÍCO



Los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas para los catalizadores preparados son los siguientes:

Área, tamaño y volumen de poro

Estas propiedades son fundamentales en catálisis por que ellas determinan la dispersividad de los sitios activos presentes en la superficie interna del catalizador, la accesibilidad de los reactantes a los sitios activos y la facilidad para el transporte de productos al seno del fluido.

El tamaño y número de poros determinan el área interna del catalizador. Es normalmente más ventajoso tener un área grande para maximizar la dispersión de los componentes catalíticos. El área y la estructura del poro deben ser optimizadas para lograr la máxima utilización de los sitios catalíticos activos.

El procedimiento mas común para la determinación de áreas internas de materiales mesoporosos, con áreas mayores a uno o dos metros cuadrados por gramo y hasta 1200 metros cuadrados por gramo, es basado en la adsorción nitrógeno y condensación a nitrógeno liquido usando vacío y temperatura. La muestra es evacuada mientras se calienta a cerca de 400° C, después es enfriada a cerca de 77 K con un contenedor de nitrógeno líquido. La presión parcial de nitrógeno en la muestra se aumenta gradualmente y la cantidad de nitrógeno adsorbido después de que cada equilibrio se alcanza el registro.

Cada molécula adsorbida ocupa un área en la superficie comparable. Por la medición del número de moléculas de nitrógeno adsorbido se puede calcular el área interna.

Espectroscopia FT-IR.

Fue probablemente una de las primeras espectroscopias aplicadas a la caracterización de catalizadores. Si se utilizan celdas especiales es viable esta técnica espectroscópica para obtener espectros in situ en el catalizador soportado hasta temperaturas de 500° C y presiones de 1 a 2 atms.

La espectroscopia Infrarroja es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia. Está utiliza una radiación de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , que al irradiarse sobre una molécula puede generar cuatro tipos de vibraciones: estiramiento, flexión en un plano, flexión fuera del plano y torsión.

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en su estructura, la energía total incluye la energía de translación, la energía rotacional, la energía vibracional y la energía de unión.

La frecuencia de vibración de las diferentes uniones químicas depende de los átomos involucrados en la vibración y de la constante de fuerza de cada unión. Cuando la molécula es irradiada con radiación electromagnética, absorbe radiación cuando su frecuencia coincide con la del movimiento vibratorio. El medir y graficar la radiación absorbida, dará como resultado un espectro de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo permiten caracterizar los compuestos, ya que en el espectro se identifican los grupos funcionales que conforman al compuesto. La mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas características que permanecen iguales de un compuesto a otro.

Experimentalmente existen tres tipos e espectroscopia infrarroja:

- IR de transmisión o FTIR

- IR de reflectancia difusa
- Reflexión de IR sobre la superficie plana de un metal.

La espectroscopia puede proporcionar la siguiente información:

- La estructura de los reactantes adsorbidos.
- La naturaleza de la superficie catalítica.

Una división del espectro enfocada a la superficie catalítica es:

- La región X-H (4000-2500 cm^{-1}), ejemplos: bandas fuertes para OH, NH, CH y SH
- La región de triple enlace (2500-2000 cm^{-1}), ejemplos: CO en gas (2143 cm^{-1}) y CO adsorbido (2200-2000 cm^{-1})
- La región de doble enlace (2000-1500 cm^{-1}), ejemplos: enlaces carbonilos CO (aprox. 1700 cm^{-1})
- La región de las huellas digitales (1500-500 cm^{-1}), enlaces sencillos entre C y N, O, S y halógenos.
- La región de adsorción del metal (450-200 cm^{-1}), ejemplos: enlaces M-X donde X es C, O o N. **[6], [7] y [8]**

Resonancia Magnética Nuclear.

Partículas nucleares como el electrón, tienen un spin, el spin de una partícula cargada genera un momento magnético o un dipolo a lo largo del eje del spin. Dependiendo del número y la alineación de los dipolos de la partícula, los núcleos pueden o no tener un dipolo neto. La resonancia magnética nuclear es solo posible para esos isótopos de los elementos que tienen un dipolo nuclear neto, de los más notables son: ^1H , ^{13}C , ^{27}Al y ^{29}Si (y potencialmente cerca de la mitad de los elementos de la tabla periódica). Si a un dipolo nuclear se le aplica un campo magnético externo se alinea con el campo, para esto se le provee energía electromagnética en un rango de radiofrecuencia determinada y el dipolo cambia su orientación a un estado de energía más alto. Cuando se relaja la energía aplicada, el estado excitado del spin del núcleo decae a un estado más estable, reemitiendo la radiación a la frecuencia de excitación. Los estados de energía dependen del ambiente químico alrededor del núcleo.

Involucra colocar una muestra en un campo magnético homogéneo y aplicar pulsos a una amplia banda de frecuencias del campo (0-400 Mhz.) a los ángulos correctos del campo magnético. El núcleo en diferentes entornos químicos es excitado y relajado simultáneamente, las señales reemitidas son detectadas por inducción electromagnética y transformadas de Fourier para graficar intensidad contra frecuencia, normalmente la frecuencia es normalizada con respecto al campo magnético y reportada en ppm.

En el caso de los sólidos, el ancho de las líneas puede ser muy amplio debido a inhomogeneidades e impurezas, existe una frecuencia llamada Magic Angle Spin Frequency que es aplicada en un ángulo de 55° (el ángulo mágico) que reduce sustancialmente el ancho de las bandas.

Esta puede proporcionar información sobre:

- El enlace y la movilidad de diferentes especies adsorbidas en el catalizador.
- La estructura del carbón depositado responsable de la desactivación.
- Cinéticas de intercambio de reacciones entre moléculas adsorbidas y quimisorbidas.
- Reacciones de metales de transición en complejos metálicos en catálisis para oxidación.
- Estructura de moléculas adsorbidas.
- La estructura.[2] y [10]

Difracción de Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, de la misma naturaleza de la luz ordinaria, pero de longitudes de onda mucho más pequeñas que ésta. La técnica donde se hace pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia que se está analizando, se le conoce como *difracción de rayos X* o *cristalografía de rayos X*.

En 1912, Von Laue hizo el hallazgo de la difracción de los rayos X sobre las estructuras cristalinas. Este método posteriormente sigue con su desarrollo a manos de Dedye y Scherrer.

La difracción de rayos X brinda información de la estructura tridimensional de muestras cristalinas como la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace, ángulos de torción, etc. [11]

Entre las principales aplicaciones de este método se encuentran las siguientes:

- Identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas.
- Determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla.

Son muchas las técnicas de difracción de rayos X, pero su empleo principal se centra en el conocimiento:

- Estructural.
- Analítico.

El conocimiento estructural se refiere a la constitución de compuestos puros y el analítico en la determinación de fases en la mezcla.

Todas las sustancias están entre los límites de los compuestos amorfos y cristalinos, estados en los que se puede encontrar un sólido. Un medio cristalino es periódico, tiene ciertos elementos de simetría como ejes, planos y centros, además de poseer partículas idénticas que se repiten con regularidad con una distribución tridimensional. Así se puede establecer el concepto de celda unitaria, los planos y ejes que conforman figuras tridimensionales, las intersecciones de estos planos forman paralelepípedos de un tamaño y contenido que se repetirán hasta el infinito en el espacio. Cada uno de estos paralelepípedos es una celda unitaria que se caracteriza por sus aristas y sus ángulos.

Para poder establecer una localización, de este tipo de planos se idearon los índices de Miller (hkl).

Para este proyecto se utilizó el método de polvos.

La manera en la cual se puede explicar la difracción de rayos X esta basada en la ley de Bragg. Los cristales se presentan como una familia de planos que actúan como espejos semitransparentes, en los cuales al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre la difracción, los rayos X también penetran bajo la superficie de los cristales. La ley de Bragg es:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

d = Espaciamiento interplanar

n = número entero

λ = longitud de onda de los rayos X incidentes

θ = Ángulo de Bragg

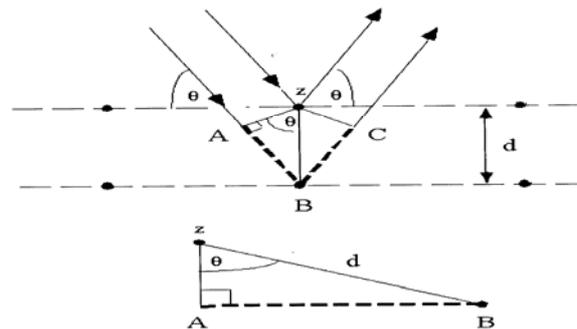


Figura 2. Ley de Bragg

El difractograma es la manera en la cual se puede relacionar, la intensidad y el ángulo de difracción.

Las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el patrón serán función de la posición y naturaleza de los átomos que forman la sustancia de ahí que siempre se produzca un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada uno de los compuestos cristalinos.

MCM-41

Recientemente una nueva familia de materiales mesoporosos ha sido descubierta y designada con el nombre de M41S. MCM-41 uno de los miembros de esta extensa familia de materiales mesoporosos posee un arreglo hexagonal de mesoporos uniformes. MCM-41 ha sido sintetizado con tamaños de poros desde 15 Å hasta poco más de 100 Å., éste variando según las condiciones de síntesis **(fig. 3)**. [4]

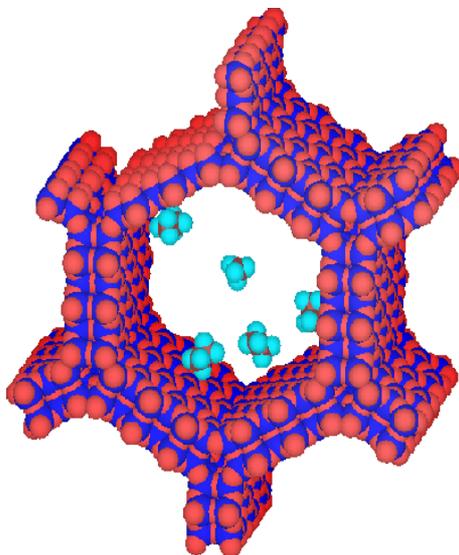


Figura 3. Arreglo hexagonal MCM-41

El término MCM viene de “Mobil Crystalline Material”, regulando el tamaño de los poros de este material se ha podido controlar la difusión de moléculas al interior del material, haciendo en mayor número los sitios activos accesibles, esto fundamental en la catálisis, ya que proporciona mayor actividad catalítica y de adsorción. Para la formación de este tipo de materiales se ha propuesto el mecanismo de patrones de cristales líquidos.

El mecanismo de patrones de cristales líquidos propone la condensación del silicato alrededor de las micelas formadas por el tensoactivo iónico. Es el efecto dominante para la formación de estas estructuras, debido a que la estructura se define gracias a la organización de las moléculas del tensoactivo, en micelas de cristal líquido, lo que da una formación de patrones o estructuras. La sílica forma paredes inorgánicas entre estas micelas (**Fig. 4**). [5]

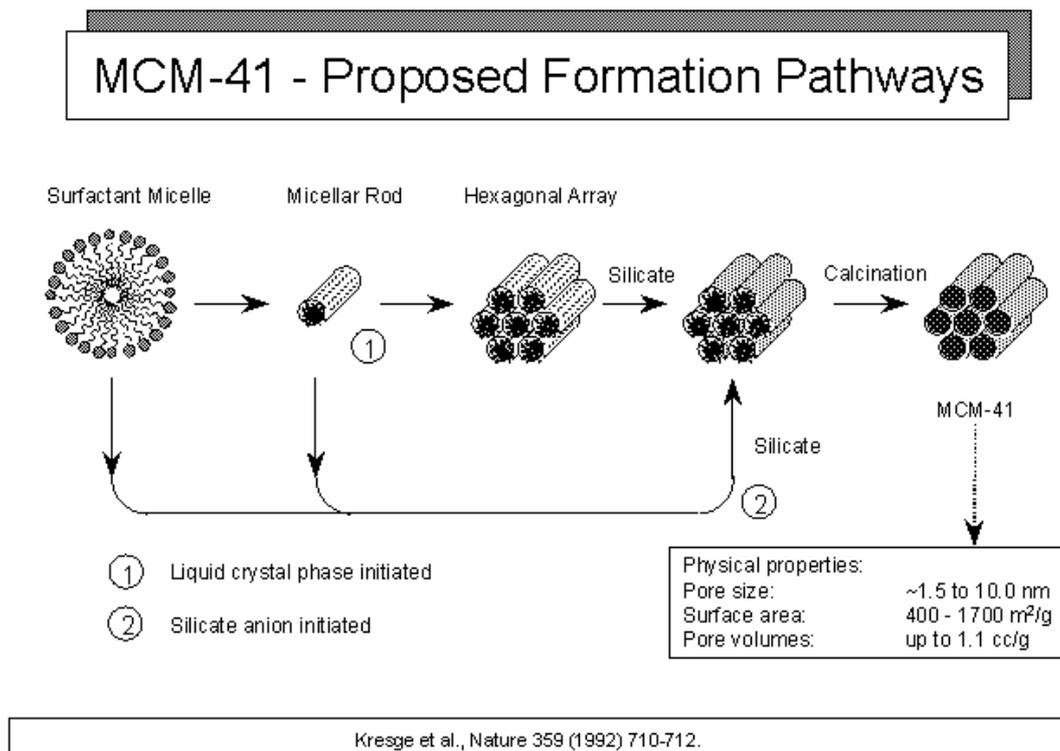


Figura 4. Mecanismo de formación del soporte mesoporoso MCM-41.

Por microscopía electrónica de barrido se sugiere que el proceso de cristalización de este material posiblemente sería el siguiente (**fig. 5**). [14]

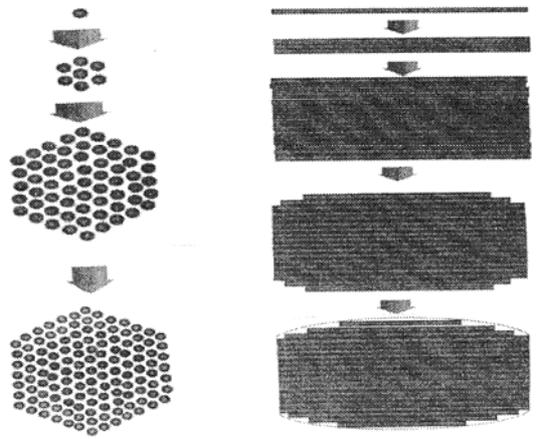


Figura 5. Secuencia de Cristalización

Polipirrol

El polipirrol es un polímero cuyo monómero es el pirrol un heterocíclico, entre los polímeros conductores es de los mas estables térmicamente, aun que la desventaja de su insolubilidad hace difícil determinar sus características y morfología.

Entre los mecanismos mas aceptados para la polimerización del polipirrol están los métodos electroquímicos que son costosos por el uso de celdas con ánodos de oro y cátodos de platino el económico realizado mediante una oxidación química en una solución acuosa. **[12] y [13]**

CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA



Material y Equipo.*Reactivos y solventes:*

- Cloruro férrico hexahidratado.
- Cloroformo
- Peróxido de hidrógeno
- Tetraetil orto silicato
- Bromuro de cetiltrimetilamonio
- Agua destilada
- Pirrol
- DMSO

Equipo:

- Equipo FT-IR Broker-Tensor 27
- Equipo MAS-RMN
- Equipo para determinar área, diámetro y volumen de poro ASAP 2000 de Micromeritics.
- Equipo de difracción de rayos x para polvos SIEMENS D de 35 kV y 30 kV

Procedimiento.*Síntesis de MCM-41: [9]*

1. A 250 ml. de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25 % en peso se le adicionan 270 ml. de agua destilada.
2. Se le adicionan a la solución anterior 2 gr. de surfactante, CTAB, con agitación constante.
3. Una vez que la solución se hace homogénea, se le agregan 10 ml. de Tetraetil orto silicato sin suspender la agitación.
4. Después de 2 h., el producto resultante se filtra y lava con agua destilada.

5. El producto ya lavado, se seca a temperatura ambiente por 24 h.
6. Una vez ya seco el producto se calcina en aire a 550° C por 4 h.

Con esta síntesis, se obtienen aproximadamente 1.4-1.6 g de MCM-41

Catalizador por impregnación incipiente:

1. Se pulveriza MCM-41(soporte) en un mortero.
2. Se esparce el MCM-41 pulverizado en un vidrio de reloj.
3. Se prepara la solución de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) para impregnar el soporte, MCM-41.
4. Se distribuye el soporte sobre un vidrio de reloj.
5. Con una jeringa se libera la solución gota a gota sobre el soporte, para hacer uniforme la impregnación.
6. Se seca en la estufa por 24 horas a 100°C.
7. La mitad de los catalizadores obtenidos se calcinan a 550° C por 4 horas.
8. El resto de los catalizadores obtenidos, no tienen un tratamiento térmico posterior.

Polimerización del Pirrol:

1. Se adiciona 3 ml. de disolvente en un tubo de ensaye.

2. Se adiciona 0.5 ml. de pirrol.
3. Se adiciona 30 mg. de catalizador.
4. Se adiciona 0.5 ml. de peróxido de hidrógeno.
5. A las 24 horas de iniciada la reacción de polimerización del Pirrol, se filtra el catalizador de la reacción.
6. Dos horas después de filtrado y una vez evaporado el cloroformo se pesa el catalizador.
7. De la diferencia de peso del catalizador después de la reacción y antes de ella se determina el rendimiento de Polipirrol..

Los siguientes catalizadores soportados se prepararon por impregnación incipiente:

Catalizador	Impregnado con	% con respecto al catión	Calcinado
C-10C	Cloruro Férrico	10	Si
C-10	Cloruro Férrico	10	No
C-12C	Cloruro Férrico	12	Si
C-12	Cloruro Férrico	12	No
C-14C	Cloruro Férrico	14	Si
C-14	Cloruro Férrico	14	No

Tabla 1. Catalizadores soportados preparados por impregnación incipiente.

Reacción de Polimerización de Pirrol, utilizando como agente oxidante el Cloruro Férrico impregnado al soporte:

La estequiometría de las reacciones propuestas para esta oxidación son las siguientes: **[19]** y **[20]**



CAPÍTULO 6. ANALISIS DE RESULTADOS

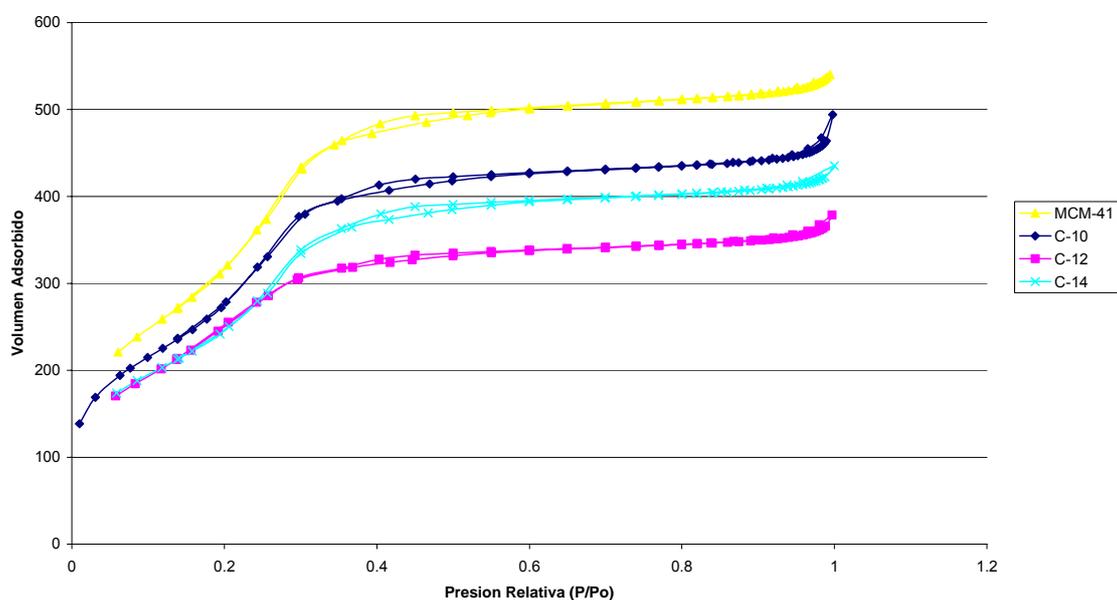


Fisorción de Nitrógeno

Este análisis se realizó a las muestras de soporte MCM-41 y a los catalizadores preparados para la obtención de Polipirrol

Con respecto a la Isoterma de adsorción y desorción de los catalizadores con los que se logro la síntesis de polipirrol, de acuerdo a la fisorción de Nitrógeno, éstas siguen el característico de MCM-41. [15]

La presión relativa (P/P_0) se usa para comparar cualitativamente la dimensión del poro en diferentes muestras. Un valor más alto de esta característica (P/P_0) indica un diámetro de poro mayor (**grafica 1**).



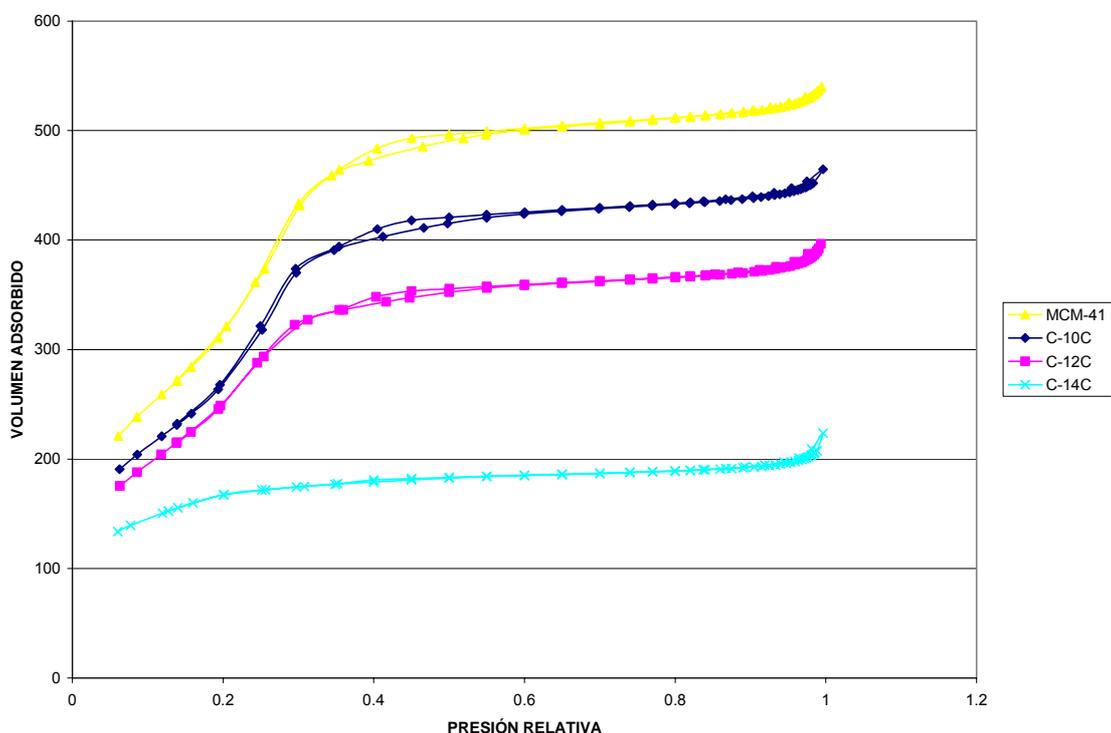
Grafica1. Isoterma de adsorción y desorción de Nitrógeno para el soporte MCM-41 y los catalizadores utilizados sin calcinar.

Este análisis de isotermas no se realiza con los catalizadores calcinados ya que estos no presentaron actividad catalítica en la reacción de polimerización del Pirrol

De acuerdo al análisis de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno, basados en la teoría de adsorción de gases en capas multimoleculares de BET (Brunauer - Emmet - Teller), se puede afirmar que el diámetro de poro menor es el del catalizador C-12 y el mayor el del soporte sin el oxidante como catalizador soportado basados a menores valores de gas adsorbido a la misma presión relativa.

Así mismo el comportamiento de la grafica en 0 a 0.2 en la presión relativa es característico de la presencia de los poros cilíndricos de tamaño regular característico de los materiales MCM-41. Las histéresis en la región de 0.4 a 0.6 indican la presencia de poros de forma y tamaño irregular entre las partículas de MCM-41.

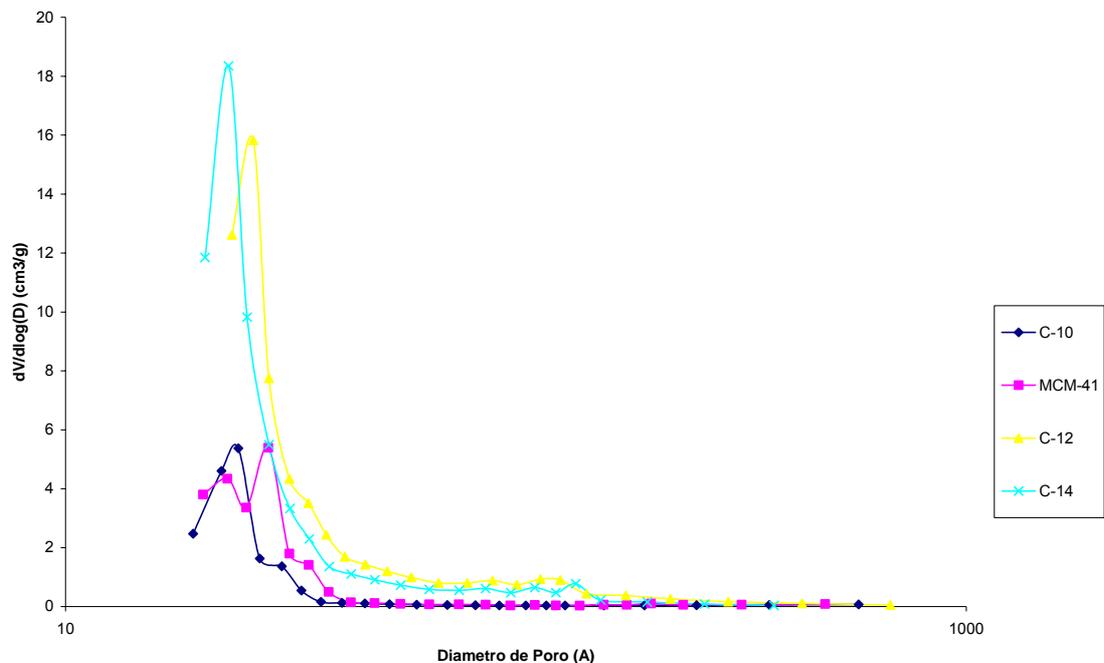
Con respecto a los catalizadores calcinados después de la impregnación esta es la grafica trazada:



Grafica 2. Isothermas de adsorción y desorción de los catalizadores calcinados

Se puede apreciar que los valores de histéresis van disminuyendo considerablemente al aumentar el porcentaje de Hierro impregnada, así mismo que las isotermas se alejan de la geometría característica para MCM-41, lo que nos hace suponer que la eficiencia del soporte se vera disminuida ya que aun que esta es pequeña va relacionada con el orden del catalizador. [16]

Este análisis del diámetro de poro esperado en cada catalizador soportado y en el soporte mismo se confirma con el trazo de la siguiente grafica que representa la distribución del tamaño de poro. **(Grafica 3)**.

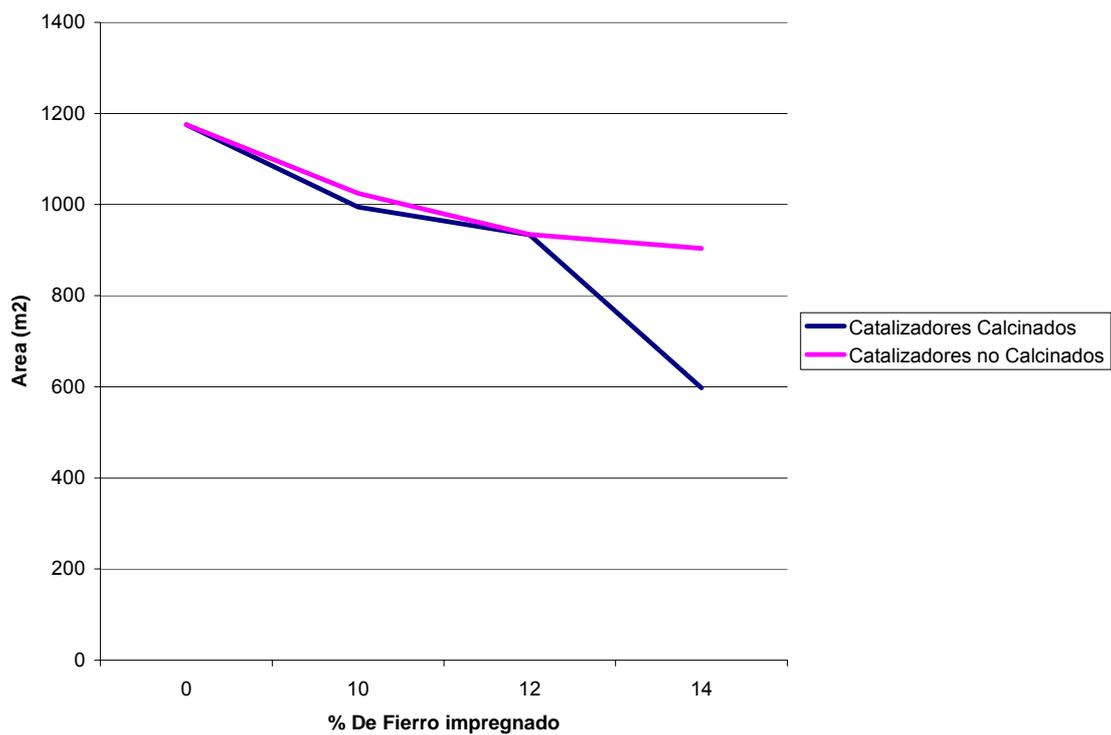


Grafica 3. Diámetro de poro de los catalizadores sin calcinar

Los métodos establecidos para la determinación del tamaño de poro están basados en el modelo de Kelvin o en sus variantes como el Barret – Joyner - Halenda (BJH) utilizado en este caso de estudio (Ver tabla 2).

	Diámetro de Poro (Å) (BJH)	Volumen de Poro (cm³/g) (BJH)	Area BET (m²/g)
MCM-41	26.0400	0.961209	1175.6177
C-10	26.7575	0.835655	1024.4803
C-12	28.7118	0.732501	934.5477
C-14	26.3978	0.774739	903.9587
C-10C	26.0009	0.830910	994.4564
C-12C	27.6446	0.736551	933.6063
C-14C	29.4123	0.185333	597.5693

Tabla 2. Resultados de la Fisiación de Nitrógeno para los catalizadores preparados,



Grafica 4. Variación del área con respecto al tratamiento termico del catalizador y porcentaje de impregnación

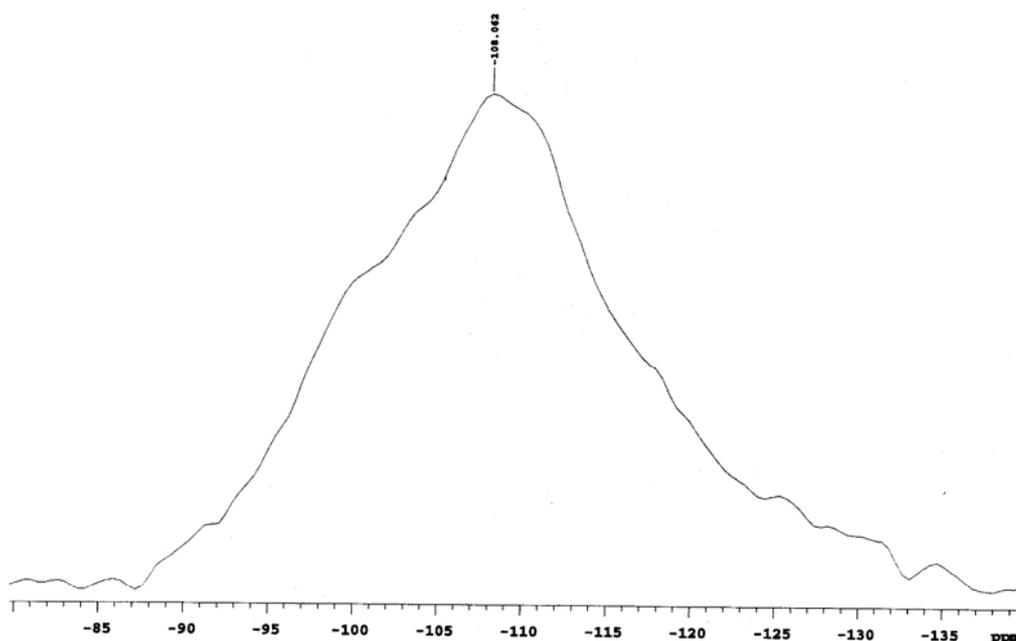
De este comparativo (**grafica 4**) en el comportamiento del Área BET de cada catalizador, se observa que en los catalizadores calcinados hay una disminución del área mas acentuada debido a que el tratamiento posterior a la impregnación, disminuye el orden de la estructura de MCM-41 como se predecía en la grafica trazada con las isotermas de los mismos.

Algo apreciable después de este análisis de la superficie mediante Fisorción de Nitrógeno es que tanto el soporte como en los catalizadores, conservan las características típicas de MCM-41 que son: **[17]**

- a) Isotermas de adsorción y desorción así como Histéresis típicas
- b) Alta Porosidad en intervalos de $0.7 - 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$
- c) Así como grandes áreas en la superficie mayores a $900\text{M}^2/\text{g}$

Si-RMN

Otro de los métodos utilizados en la caracterización del soporte así como de los catalizadores fue el de Resonancia Magnética Nuclear en sólidos (RMN-MAS) de Silicio, que es el principal componente del soporte



Grafica 5. Espectro de Si-RMN del soporte MCM-41

El espectro característico (**grafica 5**) de este análisis para el soporte debe presentar tres líneas en aproximadamente -90, -100 y aproximadamente -110 ppm, estas líneas son atribuidas a las siguientes estructuras:

- $=\text{Si}(\text{OM})_2$
- $=\text{SiMO}$
- $\text{Si}(\text{OSi})_4$

Donde M puede ser un H^+

La eliminación de la base orgánica utilizando un tratamiento de O_2 a altas temperaturas como en este caso de 545°C por 4 horas debe disminuir significativamente la presencia de los enlaces:

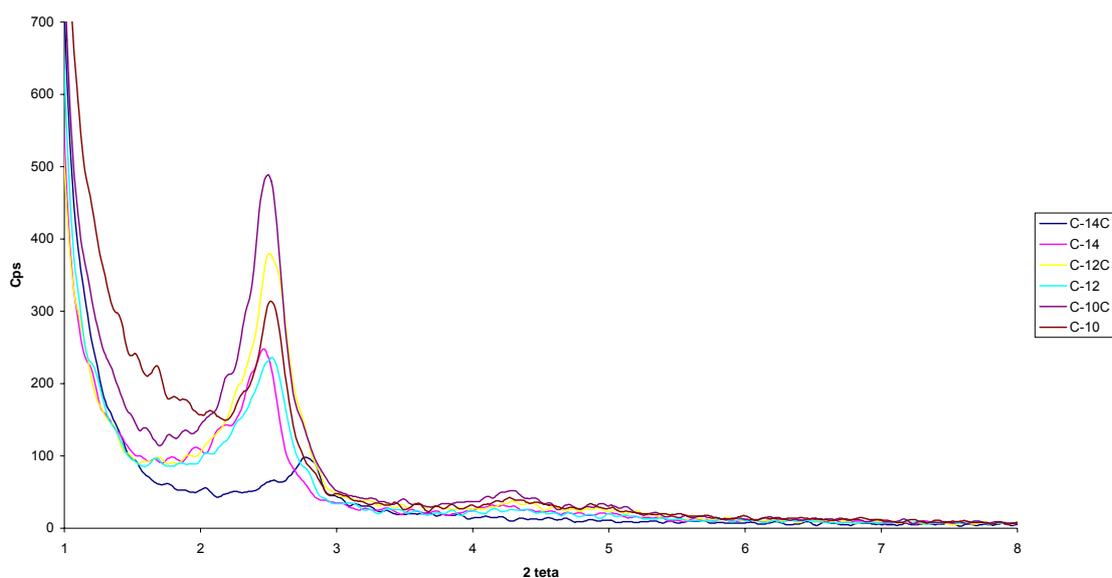
- $=\text{Si}(\text{OM})_2$
- $=\text{SIMO}$

Ya que estos representan la estructura orgánica que desaparece con el tratamiento térmico (Calcinación)

El máximo que se presenta en todos los espectros de Si-RMN MAS para el soporte tanto como para los catalizadores se encontró en todos los casos entre -108 y -110 ppm. lo que es coherente con estudios previos y nos confirma de acuerdo a este análisis que se tienen los patrones característicos de MCM-41 después del tratamiento térmico en todos los catalizadores.

Difracción de Rayos X – Ángulos Bajos

Este análisis se llevo acabo para corroborar que el soporte conserva su estructura básica característica de MCM-41



Grafica 6. Difracción de Rayos X en ángulos bajos para los catalizadores

Una respuesta característica de la estructura de MCM-41 aparece en 2.4° de 2θ está respuesta característica de mesoporos en un arreglo hexagonal. [6]

La diferencia entre las intensidades se debe básicamente a la variación en los espesores de pared por la deposición del cloruro ferrico ocasionando la variación asi como el desorden en la estructura.

Actividad Catalítica

La molécula de Pirrol (**figura 7**) utilizada para polimerizada tiene las siguientes características de acuerdo a Sigma-Aldrich.

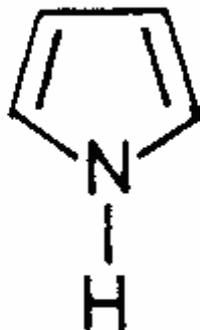


Figura 7. Molécula del Pirrol

Punto de ebullición	131°C a 760 mm. Hg
Punto de fusión	-23°C
Densidad	0.967g/ml

Cantidad de pirrol Polimerizada en cada reacción:

0.5ml equivalentes a 0.4835g

Para la caracterización de la actividad catalítica se siguió el siguiente patrón:

1. Determinación cualitativa, por medio del color del producto, ya que el producto forma se forma en la superficie del catalizador como una capa de color negro.
2. Rendimientos
3. Identificación del Polipirrol por medio de Espectroscopia Infrarroja

La forma utilizada para monitorear el desarrollo de la reacción fue una determinación cualitativa, por medio del color del producto (café) con respecto al color del producto obtenido en la superficie del catalizador (negro).

Una vez realizada la polimerización del pirrol el resultado es una capa de color negro en la superficie del catalizador, que de acuerdo a Kaiser{W] nos indica la obtención de un polímero conductor dopado, es decir, que en su estructura se puede encontrarse alguna molécula que propicie un aumento considerable en su conductividad eléctrica en este caso un anión (Cl^-) no eliminado de la sal de fierro utilizada, esta hipótesis basada en previas oxidaciones Químicas realizadas en otras investigaciones como la reportada por Kaiser (**figura 8**). [18]

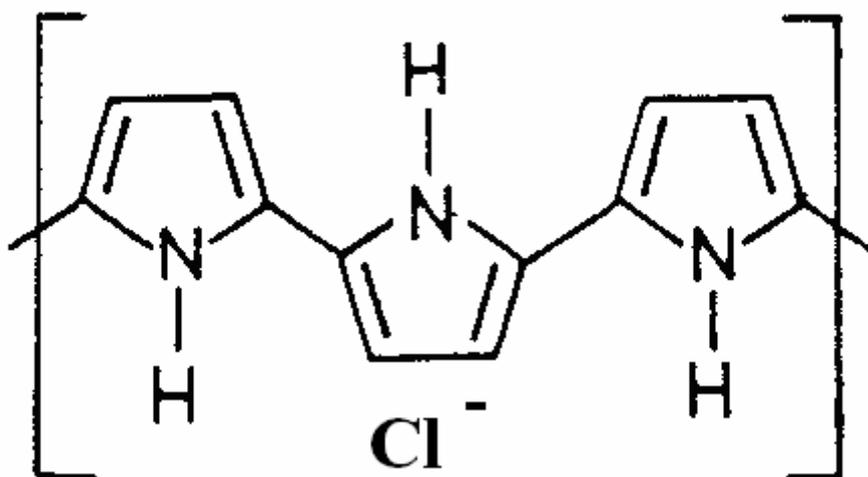


Figura 8. Posible estructura del Polipirrol dopado y obtenido [12]

La polimerización de la síntesis se determinó por la formación o no del polímero en la superficie del catalizador de color negro y posteriormente corroborado mediante espectroscopia infrarroja en la que se verificaba la presencia de los grupos funcionales del Polímero.

Catalizador	Color del catalizador antes de la reacción	Color del catalizador después de la reacción	Polimerización
C-10	Cobrizo Claro	Negro Azulado	SI
C-12	Cobrizo Claro	Negro Azulado	SI
C-14	Cobrizo Claro	Negro Azulado	SI
C-10C	Cobrizo Claro	Cobrizo Claro	NO
C-12C	Cobrizo Claro	Cobrizo Claro	NO
C-14C	Cobrizo Claro	Cobrizo Claro	NO

Tabla 3. Colores adquiridos por cada catalizador después de 24 horas de reacción de polimerización.

Rendimientos

Estos fueron calculados haciendo 3 repeticiones de la polimerización con cada catalizador. Para el cálculo del rendimiento se tomo como base el monómero utilizado durante la reacción y el polímero obtenido. Se confirmo que no había polímero disuelto en el solvente realizando Espectroscopia Infrarroja en el mismo.

Catalizador	Repetición	Rendimiento (%)	Rendimiento Promedio (%)
C-10	1	52.11996	48.54
	2	48.60393	
	3	44.88108	
C-12	1	60.39297	58.33
	2	57.29059	
	3	57.29059	
C-14	1	45.9152	46.26
	2	47.36298	
	3	45.50155	

Tabla 4. Rendimientos de los catalizadores con los que se logro la polimerización de pirrol.

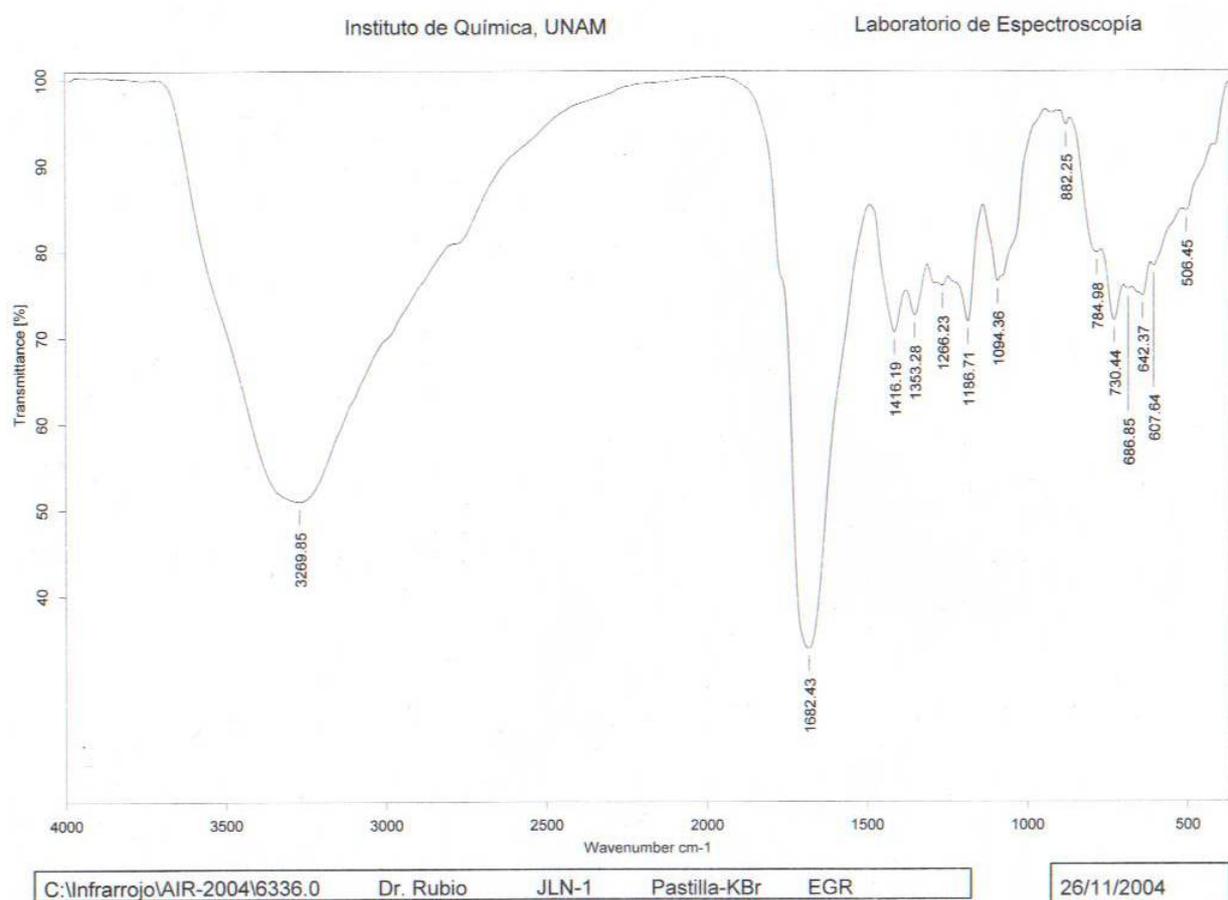
Lo que se puede discutir del presente análisis de rendimientos es que el máximo se encuentra cuando se impregna el soporte con un 12% de la sal del Cloruro Ferrico utilizado lo que puede indicarnos que en este intervalo se obtiene la mejor dispersión en el soporte.

Estos resultados concuerdan con previos obtenidos en otras investigaciones sobre el Polipirrol, ya que hasta el momento el rendimiento promedio obtenido en la polimerización del pirrol mediante una oxidación química es del 40% esto de acuerdo a los resultados obtenidos por Hong-Quan. [21]

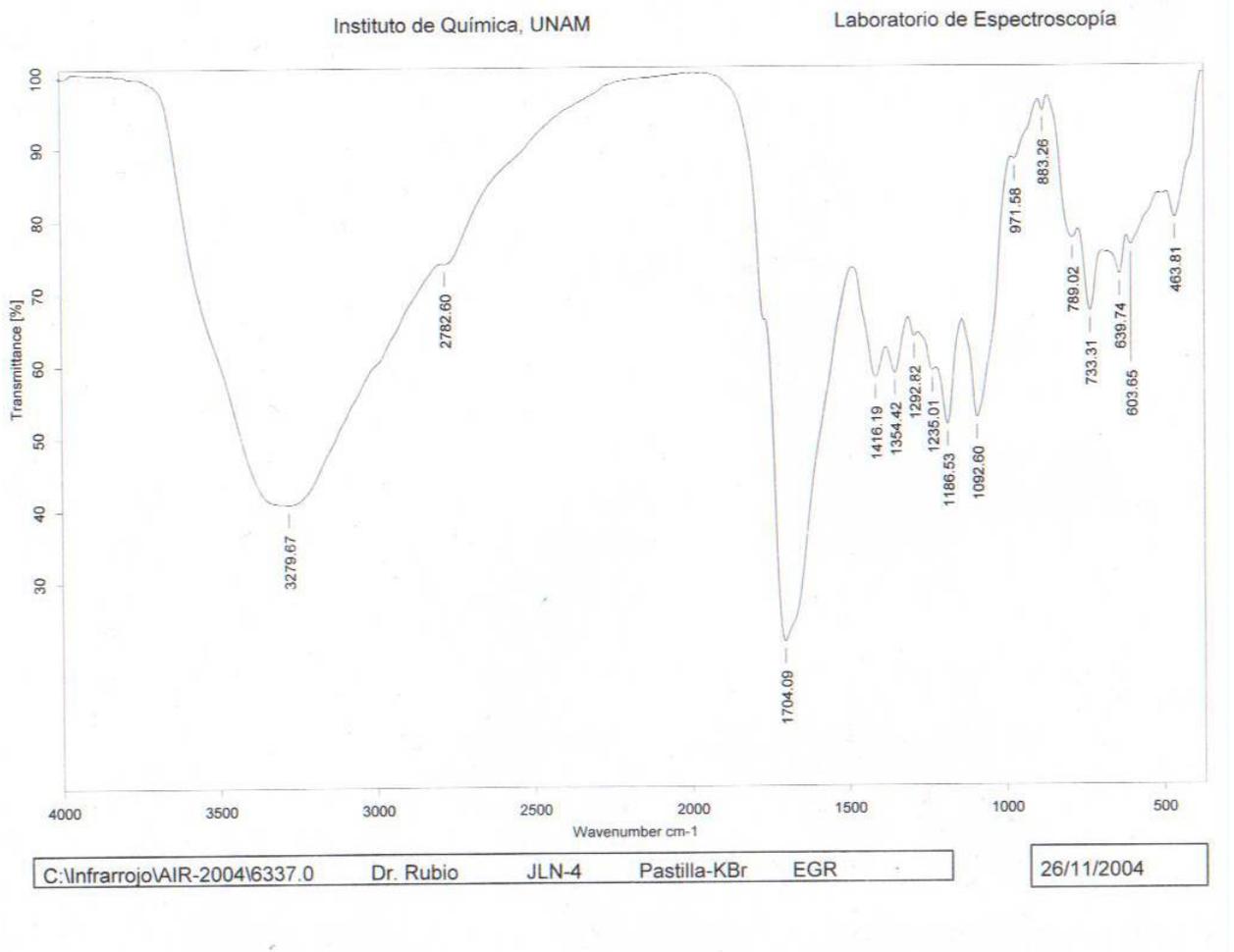
Espectroscopia Infrarroja

Para hacer este análisis se disolvió el polímero en DMSO que es uno de los solventes adecuados cuando se tiene el Polipirrol dopado. [22]

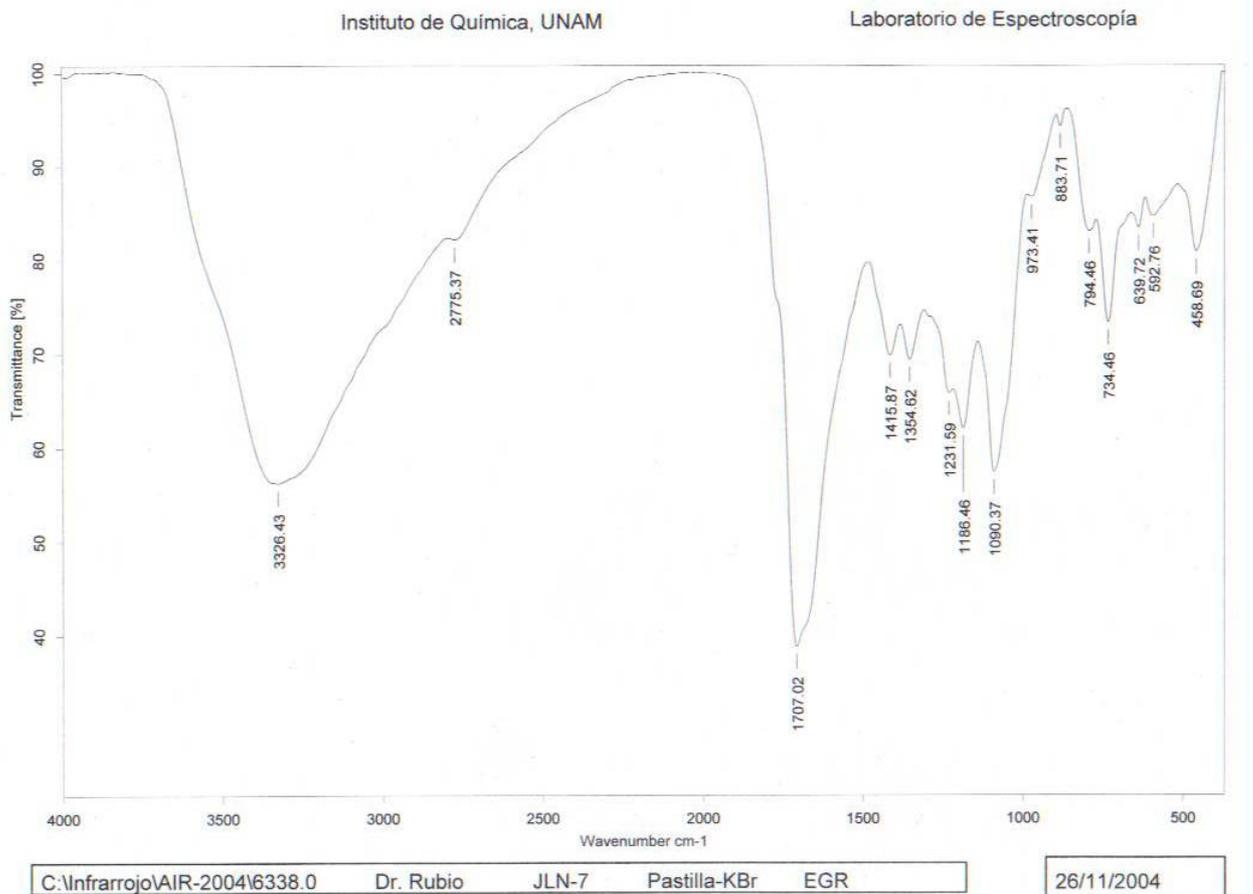
Esto para realizar la espectroscopia en película, así mismo se elimino de los espectros obtenidos, las huellas digitales del solvente y los sobretonos característicos del mismo.



Grafica 7. Espectro de infrarrojo con Popipirrol en la superficie del catalizador impregnado al 10% con respecto al Fierro.



Grafica 8. Espectro de infrarrojo con Popipirrol en la superficie del catalizador impregnado al 12% con respecto al Hierro.



Grafica 9. Espectro de infrarrojo con Popipirrol en la superficie del catalizador impregnado al 14% con respecto al Fierro.

En todos los casos las huellas digitales presentadas y sobretonos son muy aproximados a los característicos presentados en espectroscopia infrarroja para el Polipirrol. Estas en: 1550, 1320, 1180 y 1040 cm^{-1} . La baja nitidez en estas frecuencias es debido a la baja concentración con la que se realiza este análisis al momento de obtener la película. [22]

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

- De acuerdo al análisis de resultados de la Fisisorción de Nitrógeno el tratamiento térmico (Calcinación) después de la impregnación ocasiona una destrucción parcial de la estructura de MCM-41 ya que se aprecia una disminución en el volumen de poro en casi 24% en los catalizadores sin tratamiento térmico y un 80% en los catalizadores con tratamiento térmico posterior a la impregnación incipiente y un aumento en el diámetro de poro de hasta 10% en los catalizadores no calcinados y hasta 12% en los calcinados se concluye que este desorden en la estructura se incrementa con la cantidad del oxidante por impregnación incipiente y es mayor en los catalizadores que cuentan con un tratamiento térmico posterior.
- En el análisis de los espectros de Si-RMN se aprecia que en todos los casos se conservan los enlaces característicos de MCM-41 señal de que a pesar del desorden al que se llega en la estructura dependiente de la concentración de la sal de cloruro ferrico y tratamientos térmicos se conserva la estructura hexagonal y mesóporos, esto confirmado por la Fisorción de Nitrógeno.
- La difracción de Rayos X- Ángulos bajos muestra que en los catalizadores con más concentración de oxidante aumenta el desorden de la estructura de MCM-41 y viceversa con los de menor concentración de Oxidante. A pesar de la tendencia al desorden la estructura de MCM-41 en los catalizadores con mayor concentración con respecto al Fe se encuentran dentro de sus rangos característicos para este análisis

- Este catalizador que sigue el mecanismo de oxidación química para llevar a cabo la polimerización del pirrol es una alternativa interesante más eficiente en rendimiento con respecto al método tradicional para la polimerización de pirrol mediante una oxidación química con una solución acuosa del agente oxidante y una alternativa en costos con respecto a los métodos electroquímicos de alto rendimiento.
- El catalizador con mejor desempeño de acuerdo a los rendimientos obtenidos y el orden que presenta en su estructura es el impregnado al 12% con respecto al Hierro sin calcinar, por ser el que alcanza mayor rendimiento en la polimerización del Pirrol.
- Con respecto al tratamiento térmico seguido es claro que este reduce considerablemente la eficiencia de un catalizador soportado en MCM-41 cuyo objetivo es realizar una oxidación
- La polimerización de pirrol mediante oxidación química es atractiva ya que el polímero obtenido se encuentra dopado, esto basado en investigaciones previas en las que el color negro del polímero es debido a un anión de Cloro presente en el polímero y cuya característica es clásica en su obtención mediante una oxidación química, que es la forma en la que el Polipirrol presenta conductividades eléctricas más altas siendo uno de los resultados esperados y obtenidos del catalizador.

- El polímero obtenido queda en las paredes del catalizador y a pesar de su baja solubilidad el objetivo después de su obtención incluso por otros métodos como el electroquímico o oxidaciones químicas tradicionales es su disolución para la formación de films o componentes especiales como los usados en el mercado Electrónico y muy ampliamente utilizado en el segmento medico.

BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- [1] Farrauto Robert J., Bartholomew Calvin H. (1997). Fundamentals of industrial catalytic processes. Blackie academic and professional (Ed), 1^{ra} ed. pp 699-701.
- [2] idem. pp 117-180.
- [3] Satterfield Charles N. (1980). Heterogeneous catalyst in practice. Mc. Graw-Hill Book Company (Ed), 1^{ra} ed. pp 86-87.
- [4] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T., Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mc Cullen, J.B. Higgins, and J.L. Schlenker. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J.Am.Chem.Soc. 1992, 114, 10834-10843.
- [5] "Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/MCM-41 modificados con fósforo", Tesis, Herrera Alonso José Manuel, UNAM 2002.
- [6] John McMurry. *Química Orgánica*. Ed. Thomson editores. 5^a ed. México 2000.
- [7] E. Cervera Flore y A. Romo Guadarrama. *Colección de Espectros de Infrarrojo para Ejercicios de Interpretación*. Ed. UNAM. México 2003.
- [8] Helmut Günzler, Hans-Ulrich Gremlich. *IR Spectroscopy. An Introduction*. Ed. Wiley-VCH. Alemania 2002.
- [9] Qiang Cai, Wen-Yong Lin, Feng-Shou Xiao, Wen-Qin Pang, Xi-Hua Chen, Ben-San Zou. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials* 1999, 32, 1-15.

-
- [10] Grant Davis M., Harris Robin K. (1996). Encyclopedia of nuclear magnetic Resonance., Volume 7. John Wiley and Sons(Ed.), 1^{ra} ed. 4398-4406.
- [11] Vainshtein. *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*. Ed. Elsevier Publishing Company. Nueva York 1966.
- [12] Joseph C. Salomone. *Polymeric Materials Enciclopedia*. Volume 9 CRC 1ed, 1996 pp6679.
- [13] Skotheim Terje (1986) A. Handbook of conductive polymers. Volume 1, Marcel Dekker Inc.(Ed), 1^{ra}ed. 205-288.
- [14] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T., Kresge. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal mechanism. *Nature* 1992, 359. 710-712.
- [15] H.Y. Zhu, X.S. Zhao, X.S. Zhao, G.Q. Lu, and D.D. Do Improved Comparison Plot Method for Pore Structure Characterization of MCM-41. *Langmuir* 1996, 12, 6513-6517.
- [16] S. Brunauer, L.S. Deming, E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
- [17] Parasuraman Selvam, Zures K. Bathia, and Chandrashear G. Sonwane. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3237-3261
- [18] Kaiser, A.B. (2001). Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes. *Reports on Progress in Physics*, 64, pp. 1-49.
- [19] Machida, S.; Miyata, S.; Techagumpuch, T. *Synth. Met.* 1989, 31, 311.

[20] Pron,A.; Kucharski, Z.; Budrowski, C.; Zagorska, M.; Krichene, S.; Suwaiski,J.; Dehe, G.; Lefrant, S. J. Chem. Phys. 1985, 83, 5923.

[21] Hong-Quan Xie, Cheng-Mei Liu and Jun-Shi Guo. Polym.Int. 48:1099-1107 (1999)

[22] J.Joo, W.P.Lee, A.J. Epstein, K.S. Jang. Macromolecules 1998, 31, 479-483.

[23] <http://www.aquimica.com/biblio/espanol/plasticos01.html#18>