



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
CATALIZADORES: ORO SOBRE NANOTUBOS  
DE CARBONO Y PLATA SOBRE OXIDO DE  
TITANIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

EDGAR ALEJANDRO MIRELES ESTRADA

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2006.



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

**DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO**  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis y caracterización de catalizadores: Oro sobre nanotubos de carbono  
y plata sobre óxido de titanio.

que presenta el pasante: Edgar Alejandro Mireles Estrada  
con número de cuenta: 09757234-1 para obtener el título de :  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 07 de Diciembre de 2005

PRESIDENTE	<u>IQ. Ariel Bautista Salgado</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Zanella Specia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Alejandro Solano Pralta</u>	

A mis padres Leobardo, Bertha y mi hermano Edson que siempre me dieron su apoyo,  
durante todos mis estudios

Muy especialmente a Trinidad, Cosme, Luis, Manuel, Gerardo, Erasmo, Ale, Lola, y  
Reyna, que siempre me alentaron a seguir adelante

A mis primos Omar, Némesis y Emanuelle por su apoyo

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia por la ayuda que me brindo

Al Dr. Luis Cedeño Caero por las facilidades y paciencia que me tuvo

A Ivan Puente Lee por apoyarme con el uso del microscopio electrónico

Al Dr. José Manuel Saniger, Dr. Elena Golovataya y M. en C. José Ocotlan Flores por  
apoyarme con el uso del equipo TGA

A mis amigos Arturo, Felipe, Yolanda, Cesar, Victor Hugo, Marco Antonio, Antonio,  
Guadalupe, Oscar por apoyarme siempre

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico por permitirme sus instalaciones  
para el desarrollo de este trabajo

A la Universidad Nacional Autónoma de México en sus Facultad de Estudios Superiores  
Cuautitlan por permitirme aprender un poco más

A todos los profesores de Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan por su tiempo y  
paciencia

**GRACIAS.**

# Índice

<b>Índice</b> .....	1
<b>Objetivos</b> .....	3
<b>1. Introducción</b> .....	5
1.1 Oro en catálisis.....	6
1.2 Plata en catálisis.....	8
1.3 Nanotubos de carbono.....	9
1.4 Actividad catalítica en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel ....	14
1.5 Técnicas de caracterización utilizadas.....	16
1.5.1 Análisis termogravimétrico.....	16
1.5.2 Microscopía electrónica.....	18
<b>2. Parte experimental</b> .....	20
2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono.....	20
2.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono.....	21
a) Método coloidal.....	21
b) Depósito-precipitación de nanopartículas de oro con urea.....	22
2.3 Depósito de plata sobre óxido de titanio.....	22
a) Depósito-precipitación de plata con urea.....	22
b) Depósito-precipitación de plata con NaOH.....	23
2.4 Técnicas usadas.....	24
2.4.1 Análisis termogravimétrico.....	24
2.4.2 Microscopía electrónica.....	25
2.4.3 Pruebas de actividad catalítica en la reacción desulfurativa de diesel ...	26
<b>3. Resultados y análisis de resultados</b> .....	29
3.1 Oro sobre nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono con ditioles y con aminotiol en 2-propanol.....	29
3.2 Oro sobre nanotubos de carbono. Muestras preparadas con agua como solvente.....	39
3.3 Oro sobre nanotubos de carbono. Depósito-precipitación con urea un problema con el agua.....	41

3.4 Plata sobre óxido de titanio. Depósito-precipitación con urea.....	43
3.5 Plata sobre óxido de titanio. Depósito-precipitación con NaOH.....	44
3.6 Prueba de actividad catalítica en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel.....	45
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>56</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>58</b>

## **Objetivo de la tesis:**

Sintetizar nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono funcionalizados y plata soportada sobre óxido de titanio. Caracterizar estos materiales y evaluar sus propiedades catalíticas en la reacción de oxidación desulfurativa para diesel sintético.

## **Objetivos particulares:**

- Describir las propiedades y características de los materiales a utilizar como son oro, plata y nanotubos de carbono.
- Describir el funcionamiento y características de los equipos a utilizar para llevar a cabo la caracterización.
- Llevar a cabo el depósito de nanopartículas de oro y plata, mediante procedimientos ya establecidos en la literatura [1-7], según sea el caso, para modificar y mejorar las técnicas de depósito. Estas técnicas pueden ser cambiadas, esto puede ser por economía o por adaptar las técnicas a nuestras necesidades, que son obtener partículas menores a 5 nanómetros.
- Probar los catalizadores sintetizados en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel.

En el capítulo 1, se realizó una revisión bibliográfica sobre el oro, la plata, los nanotubos de carbono y técnicas usadas, como son: microscopía electrónica, análisis termogravimétrico.

En el capítulo 2, se realizó una descripción de las técnicas usadas para llevar a cabo el depósito de dichos metales en forma de nanopartículas, así como, fueron realizadas las pruebas de caracterización de dichos catalizadores.

En el capítulo 3, se describen y analizan los resultados obtenidos en el depósito de nanopartículas de oro y plata, así como los resultados de la caracterización y pruebas catalíticas de los catalizadores.

En el capítulo 4, se concluye sobre los resultados obtenidos en la elaboración de este trabajo de tesis.

# 1. Introducción

En la actualidad se necesitan productos que no dañen nuestro medio ambiente, en este caso se intenta disminuir el contenido de azufre presente en los combustibles, en específico el diesel que produce PEMEX. El hecho de que el diesel contenga azufre es importante, ya que al ser quemado, pasa a la atmósfera en forma de SO<sub>x</sub>, y cuando llueve se genera la lluvia ácida; además daña los convertidores catalíticos de los vehículos automotores, por estos y otros problemas, es importante reducir el contenido de azufre en el diesel.

Este trabajo de tesis resume lo hecho para la síntesis y caracterización de catalizadores usando oro y plata como metales activos, titania y nanotubos de carbono como soporte catalítico. Estos catalizadores, se sintetizan y caracterizan con el fin de ser una opción en el desarrollo y creación de nuevas tecnologías.

Para la obtención de los catalizadores es importante conocer más sobre los materiales que se utilizaran para la síntesis y caracterización de estos materiales, así es conveniente hacer una revisión sobre el oro, la plata y los nanotubos de carbono.

El uso de oro y plata como catalizadores es debido a que el uso de platino, cobalto, níquel, óxidos de vanadio, han incrementado su valor, esto es porque son metales escasos y su obtención hace que se encarezcan. Al usar oro y plata, tratamos de usar metales menos caros (comparados con el precio del platino), y de mayor abundancia.

## 1.1 Oro en catálisis

El oro y la plata pertenecen a la familia IB de la tabla periódica. Los metales de transición de este grupo de la tabla periódica, oro, plata y cobre, suelen designarse con el nombre de “metales de acuñar”, y desde hace mucho tiempo se han empleado para fabricar objetos ornamentales y monedas. Estos metales se encuentran libres en la naturaleza, y se obtienen fácilmente por reducción de sus compuestos.

El oro es probablemente el primer metal que conoció el hombre. Se han encontrado ornamentos de oro en tumbas egipcias de la edad de piedra, y su uso como medio de intercambio, es conocido desde los tiempos bíblicos. El oro se encuentra principalmente en estado nativo, mezclado con arena o diseminado en venas de cuarzo. También hay pequeñas cantidades de oro en los sulfuros naturales de plomo y cobre. Se han hallado pepitas de oro que varían en tamaño desde un grano de arena hasta de 50 kilogramos. Ninguno de los ácidos comunes ataca el oro. Se disuelve en una mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico concentrados, y en ácido selénico. Al disolver oro en agua regia se forma ácido cloroáurico,  $\text{HAuCl}_4$ , en el que el oro forma parte del ion complejo negativo  $\text{AuCl}_4^-$ . El oxígeno y el sulfuro de hidrógeno no ejercen acción sobre el oro, pero el cloro y el bromo lo atacan fácilmente, formando haluros solubles [8].

Actualmente el oro es un metal muypreciado, por su uso en joyería, electrónica, sensores, depósitos metálicos, electrodos y como material dental. Durante mucho tiempo, el oro había sido considerado como un metal poco activo en catálisis. Esta idea se mantuvo hasta finales de los años ochenta cuando se mostró que el oro tiene propiedades catalíticas, cuando se deposita en forma de nanopartículas ( $<5\text{nm}$ ) sobre óxidos, principalmente en la oxidación de CO a baja temperatura (temperatura ambiente o inferior) [9-12]. Estudios posteriores han mostrado que partículas de oro de tamaño nanométrico son activas en otras reacciones tanto de oxidación como de hidrogenación, lo que ha atraído la atención, e interés, de muchos científicos debido a las aplicaciones potenciales en reacciones de importancia industrial y ambiental [12, 13]. Dentro de estas reacciones tenemos la oxidación de CO, la epoxidación de propileno, la reacción de desplazamiento del gas de agua (*water-gas-shift*), la oxidación-descomposición de aminas y compuestos orgánicos halogenados, la reducción de óxidos de nitrógeno, la

hidrogenación de hidrocarburos insaturados y algunas oxidaciones selectivas en fase líquida [12-15].

El tamaño de las partículas tiene un papel muy importante dentro de la reacción, además de la importancia que juega el soporte catalítico [13, 16-18]. El oro es un catalizador poco activo, pero cuando se deposita como nanopartículas exhibe una actividad catalítica asombrosa. Esto ha motivado a los científicos e ingenieros a investigar las aplicaciones del oro en catálisis. La cantidad de investigación que se desarrolla trae consigo movimientos de mercado relacionados con el precio de los metales (Au 9 US\$/g, Pd y Pt 14 US\$/g) [19]. El platino es uno de los metales más usado y escaso, por lo que es caro. Esta investigación y otras más promueve el uso de oro y plata como catalizador, lo que económicamente es una ventaja respecto al platino y otros metales como el paladio, cobalto, níquel, zinc.

Las partículas de oro se soportan en un sólido de gran área superficial que las mantenga separadas, ya que su interacción con otras nanopartículas puede afectar sus características y comportamiento. Las nanopartículas de oro son inestables con respecto al metal másico. El oro nanométrico tiene diferentes características con respecto al oro que comúnmente conocemos (en joyas, lingotes, etc.), entre estas características presenta actividad catalítica, las nanopartículas de oro (~2 nm) funden cerca de los 300 °C [12, 20]. Hay varios métodos de producción de nanopartículas de oro soportadas en óxidos, entre ellos: coprecipitación, depósito-precipitación con NaOH, depósito-precipitación con urea, adsorción catiónica, impregnación, etc., según el método utilizado es el tamaño de partículas obtenido, así el método de depósito-precipitación con NaOH puede dar un tamaño promedio de 1.4 a 3.3 nm, el método de impregnación de 10 a 30 nm y el depósito-precipitación con urea de 1.5 a 5.6 nm[2]. Se ha demostrado (en trabajos de oxidación de monóxido de carbono usando nanopartículas de oro [14, 21]) que la actividad catalítica aumenta a medida que el tamaño de partícula disminuye. Además, se a encontrado que el tamaño óptimo para las nanopartículas de oro es menor de 5 nm (2 a 3 nm) pues la actividad catalítica disminuye a partir de un tamaño de 5 nm [12]. Otro factor importante es la distribución del tamaño, esta se ve afectada por la concentración del oro en solución en el momento de la preparación del material, la temperatura y la naturaleza del precursor de oro usado. En los materiales

preparados con el complejo cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) es importante lavar el material después de obtenerlo, debido a que quedan presentes iones cloruro en la muestra, esto es porque el cloro es un veneno catalítico, dado que es un compuesto muy electronegativo y esto puede afectar la función del catalizador. Dependiendo del precursor de oro utilizado pueden o no hacerse lavados a los materiales sintetizados [12].

## 1.2 Plata en catálisis.

En el caso de la plata, ésta se encuentra nativa en grandes cantidades, esparcida entre material rocoso, con cantidades variables de cobre y oro. Los principales países productores de plata son México, Perú, Chile, Estados Unidos y Canadá [8]. El principal estado de oxidación de la plata es 1+ aunque existe el óxido de plata divalente y otros compuestos de valencia más alta; existen dos isótopos estables,  $^{107}\text{Ag}$  y  $^{109}\text{Ag}$ , y 25 isótopos radioactivos [22].

La plata es un metal blanco, lustroso, muy dúctil y maleable. Es el mejor conductor de calor y de la electricidad, si bien resulta mucho más cara que el cobre, químicamente no es muy activa. Las sustancias que corroen la plata son el cloro, mercurio y el azufre; los ácidos crómico, nítrico y sulfúrico, los cianuros de metales alcalinos; el peróxido de hidrógeno; el sulfuro de hidrógeno, el sulfato férrico y los permanganatos. El azufre ennegrece la plata, recubriéndola con una película que puede ser ligeramente colorida a negra [22]. El ennegrecimiento de la plata, es debido a la presencia de sulfuro de hidrógeno en el aire; el metal se empaña también al ponerse en contacto con productos alimenticios sulfurados, como la mostaza y los huevos. La plata se emplea como material ornamental, para fabricar objetos de plata y para acuñar moneda. Es demasiado blanda, y para la mayoría de sus aplicaciones se alea con cobre. Se utiliza también para recubrir artículos fabricados con metales más baratos [8].

El uso más común es en fotografía, además la plata se utiliza en contactos eléctricos por su elevada conductividad térmica y eléctrica. La plata como catalizador es utilizada para la epoxidación de etileno, oxi-deshidrogenación de metanol, reducción de tioles [3, 23] recientemente se descubrió que la plata soportada sobre alúmina es extremadamente activa para el abatimiento de los  $\text{NO}_x$  de los efluentes del motor a

gasolina, oxidación de amoníaco [24] y puede ser usada en el control bacteriano del agua [4]. La plata al igual que el oro puede catalizar una gran variedad de reacciones, con la ventaja del bajo costo frente a los ya conocidos y probados catalizadores de Pt, Pd y Co etc.

La plata, al igual que el oro es un metal noble, por lo que se espera que tenga propiedades catalíticas parecidas, cuando se deposite en pequeñas partículas (<5 nm) sobre diferentes soportes.

### 1.3 Nanotubos de carbono

Una parte importante para la síntesis de un catalizador es el soporte, en este caso hablaremos de un soporte diferente, diferente en el sentido de que no hay muchas aplicaciones de los nanotubos de carbono como soporte catalítico, por lo que en esta introducción se hablara de ¿que son?, ¿cómo se fabrican?, etc.

Los nanotubos de carbono son estructuras gráficas de reciente descubrimiento [25]. Aunque el grafito se ha estudiado en gran detalle, la naturaleza atómica todavía no esta muy bien entendida. Como es sabido, los sólidos del carbón elemental en el estado de hibridación  $sp^2$  pueden formar una gran variedad de estructuras gráficas. La morfología, la estructura, el tamaño y la variedad de formas varía con la temperatura. Los nanotubos de carbono se forman en un intervalo de temperaturas que va de 1200 a 3000°C. A 1200°C se producen nanotubos de carbono con mayor número de defectos que a 3000°C, donde se producen de mayor pureza. Los nanotubos de carbono son estructuras donde los átomos de carbono forman estructuras con seis átomos (hexágonos) como se puede ver en la figura 1.1, los defectos se dan cuando se forman estructuras de cinco (pentágonos) o siete (Heptágonos) átomos de carbono.

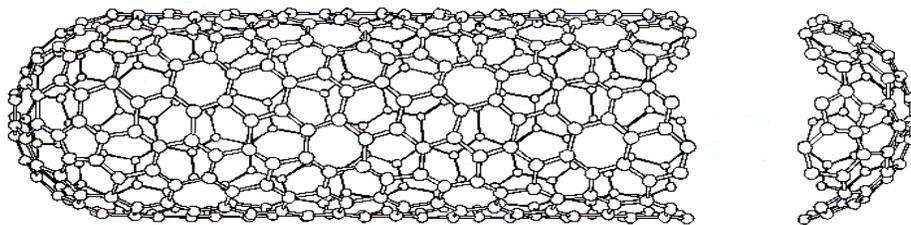


Figura 1.1 Esquema de un nanotubo de carbono, tomado de [26].

El descubrimiento de los nanotubos de carbono se dio por casualidad [25], se estaba desarrollando un método de producción de fulerenos (los fulerenos son estructuras esféricas de 60 o más átomos de carbono), mediante la descarga de un arco eléctrico, en la superficie del cátodo fueron descubiertas unas estructuras parecidas a las fibras de carbono pero con la peculiaridad que estas eran de mucho menor tamaño con respecto de las fibras de carbono (del orden del nanómetro) y además huecas, parecidas a tubos. Las dimensiones típicas de estos tubos eran de 2 a 25 nanómetros de diámetro y muchos micrómetros de longitud, además algunos de ellos están constituidos de varias capas, como si fueran tubos dentro de tubos (nanotubos de pared múltiple), ver figura 1.2. Los métodos para hacer nanotubos de carbono tienen su origen en el trabajo hecho sobre fibras de carbono. El mecanismo del crecimiento en estos tubos todavía no se entiende completamente puesto que no implica ningún catalizador en el proceso [26].

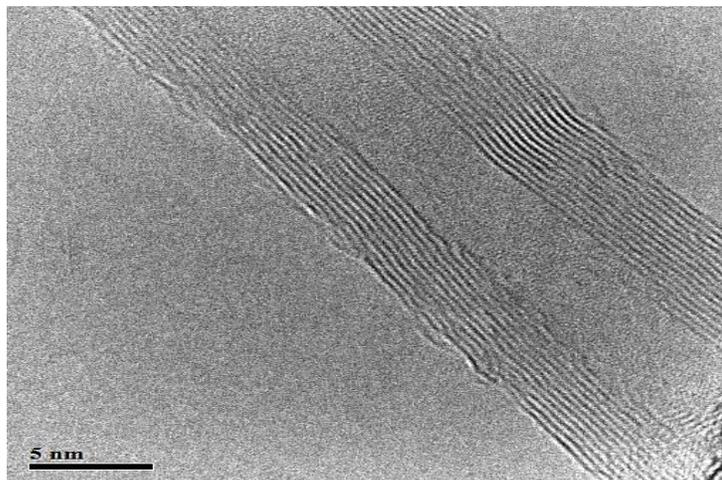


Figura 1.2 Nanotubo de carbono de pared múltiple [26].

El crecimiento de la estructura básica de estos tubos se asemejó a algo más grande, los filamentos de carbono con catalizador, pero a diferencia de los filamentos los tubos eran rectos para la mayoría de las longitudes.

Cuando se coloca una muestra en el microscopio de alta resolución se observan franjas prominentes, paralelas, que son imágenes del perfil de las paredes del tubo de carbono de paredes múltiples, ver figura 1.2, donde el espaciamiento entre paredes es aproximadamente 0.34 nanómetros. Para los nanotubos más grandes se observa que la simetría perfecta no se conserva, esto se refleja en el espaciamiento entre paredes vista

en las imágenes, ver figura 1.2. Esto demuestra que hay defectos en los nanotubos, lo que se debe a la presencia de ciclos de carbono de cinco y siete miembros [26].

El crecimiento de los nanotubos no está bien definido, se necesitan la consideración de múltiples variables. Una característica importante es que los nanotubos de carbono en su mayoría son cerrados en los extremos, además los nanotubos de pared múltiple presentan en su interior partes cerradas, ver figura 1.3, algunos nanotubos de carbono pueden ser también abiertos. Aunque los nanotubos abiertos pueden ser producidos oxidando nanotubos cerrados, los nanotubos abiertos y los tubos con los extremos parcialmente cerrados se encuentran en las muestras, estos resultan de las terminaciones de crecimiento repentino, además nos indica que el crecimiento se da por los extremos. Otra evidencia para el mecanismo es la formación de terminaciones interiores, que son fenómenos muy comunes en nanotubos, es que muchas paredes en el interior no crecen sobre la longitud entera, sino que se cierran adentro.

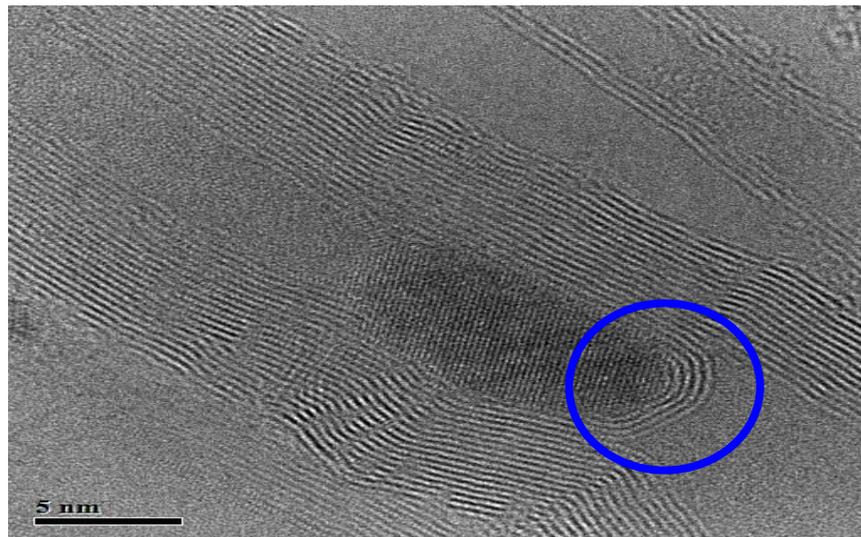


Figura 1.3 muestra de un nanotubo de carbono cerrado en su interior

El nanotubo crece cuando se forma un cúmulo sobre la superficie del metal, a partir de este cúmulo empieza el crecimiento ya sea en ambas direcciones o en un solo sentido. Nada se puede decir acerca del cúmulo inicial pero puede ser una estructura abierta o una pequeña nanopartícula incompleta. El crecimiento puede ser en cualquier dirección una vez que se forma el núcleo, dependiendo de si el núcleo es una bóveda

abierta o un cilindro abierto. La adición simple de hexágonos a los enlaces en la extremidad debe dar lugar al crecimiento longitudinal. La adición de pentágonos y heptágonos da como resultado cambios en la morfología esto es, formas más complicadas en la estructura.

La oxidación se puede pensar como exactamente lo contrario al proceso de crecimiento, ya que se utiliza para limpiar las muestras de nanopartículas y para obtener nanotubos de carbono abiertos y puros. La razón de porque los sitios de defecto se atacan preferencialmente no esta totalmente clara; una posibilidad es el potencial químico más alto en los sitios de defecto y la otra es la energía, más alta en la curvatura, que se ha introducido en la estructura por defectos, ver figura 1.4.

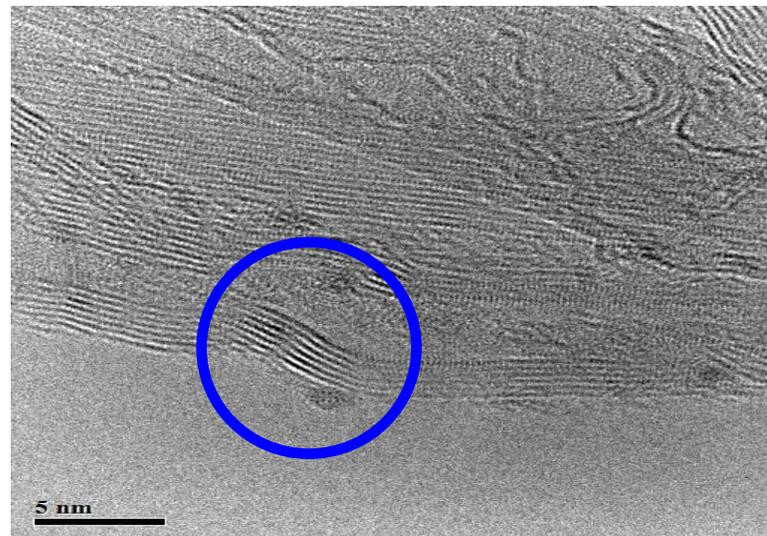


Figura 1.4 Muestra una deformación en las paredes del nanotubo de carbono

La comprensión de la estructura de los nanotubos de carbono debe conducir a un conocimiento general de la posible arquitectura que se puede adaptar a diferentes aplicaciones. Las características electrónicas de los nanotubos de carbono dependen del diámetro y de la estructura. El futuro de los nanotubos de carbono dependerá de cómo se puedan controlar tales parámetros estructurales y dirigirlos para los usos que exigen características específicas [26].

La funcionalización química de los nanotubos de carbono, permite tener acceso al material limpio y uniforme, con un alto nivel de solubilidad y facilidad para su posterior procesamiento. Para llevar a cabo una funcionalización, se aprovechan los

defectos estructurales que presentan los nanotubos de carbono. Entre los defectos estructurales se encuentran los pentágonos y los heptágonos en sus paredes.

La funcionalización química de los nanotubos de carbono (la inclusión controlada de grupos funcionales: carboxilos, aminas, amidas, tioles, etc.), se presenta como una herramienta prometedora, ya que permite la dispersión de los nanotubos de carbono, en solventes adecuados, y la formación de nuevas estructuras, ya sea en solución o sobre sustratos metálicos y/o semiconductores.

Funcionalización covalente de defectos oxidados: es la más utilizada; está limitada a las terminaciones oxidadas de nanotubos de carbono ó a los defectos oxidados en las paredes y no cambia las propiedades del material en general, ni altera sus propiedades mecánicas y eléctricas. Los nanotubos de carbono originales están cerrados con tapas de fulereno. Dentro de un ambiente ácido se remueve el carbón amorfo, el grafito y las partículas de metal de los catalizadores. También se les remueven las tapas por el proceso de oxidación, formando grupos carboxilos COOH, hidroxilos OH, éteres C-O-C, tanto en las terminaciones abiertas como en los defectos de las paredes.

Funcionalización covalente de paredes: los nanotubos de carbono después de su purificación ya no cuentan con sus tapas de fulerenos y consisten de paredes con estructura de grafito: En tales nanotubos de carbono la funcionalización covalente de las paredes solamente ocurre con ayuda de reactantes altamente activos como fluor y radicales libres.

Funcionalización covalentes de tapas: en nanotubos de carbono existen regiones de alta curvatura: las terminaciones con la estructura igual o cercana a la de fulerenos, y los defectos en las paredes (pentágonos, heptágonos) que pueden servir como lugares de reacción directa.

Generalmente los nanotubos de carbono son insolubles, y una tarea de suma importancia es mejorar su solubilidad y aumentar el grado de dispersión en fase líquida. La modificación química de nanotubos de carbono con diferentes grupos químicos puede incrementar su solubilidad en algunos disolventes. Entre los métodos de modificación más explotados están los de formación de derivados amidicos. Estos derivados se forman posreacción entre los grupos carboxílicos de nanotubos de carbono

oxidados y aminas de cadena larga. Esta reacción se hace a través de la activación química de los grupos carboxilos por cloruro de tionilo o carbodiimidias en un disolvente orgánico. Este método resulta difícil de aplicar y además poco atractivo porque:

- Requiere filtración mediante membranas, debido a que las técnicas comunes no funcionan para las pequeñas partículas de los nanotubos de carbono.
- Se consumen enormes cantidades de disolventes orgánicos, así como cloruro de tionilo o carbodiimidias.
- Está presente la posibilidad de absorción física de los reactivos por parte de los nanotubos de carbono, formando nuevos enlaces covalentes, esto puede causar cambios no controlados de sus propiedades.

Otro tipo de funcionalización es la funcionalización en fase gaseosa. Esta técnica es muy reciente y los primeros estudios fueron enfocados a nanotubos de carbono de pared simple, debido a que presentan una estructura molecular más simple. La funcionalización se realiza en la fase gaseosa lo que implica no usar un disolvente. Se lleva a cabo a temperaturas cercanas a 150°C. La ventaja de trabajar con gases es que se retira fácilmente el exceso de reactivos. La funcionalización se lleva a cabo en la tapas de los nanotubos de pared simple por una afinación directa, con octadecilamina. No solamente con aminas se puede funcionalizar un nanotubo de carbono, también con compuestos orgánicos como ditioles (2,4 butanoditiol, 1,6 hexanoditiol y 1,8 octanoditiol). Esta última técnica es la que se utilizó para la funcionalización de los nanotubos de carbono utilizados en este trabajo.

#### **1.4 Actividad catalítica en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel.**

El tener combustibles más limpios se a vuelto una necesidad inherente a nivel mundial, debido a que las emisiones contaminantes afectan nuestro medio ambiente provocando un paulatino calentamiento global, lluvia ácida, etc. PEMEX promueve la investigación de nuevos materiales y procesos, que ayuden a disminuir la contaminación en los combustibles.

En este trabajo se intenta dar una posible solución al problema de la contaminación de compuestos azufrados presentes en el diesel. El primer paso es sintetizar y caracterizar los catalizadores, y el segundo probar su actividad catalítica. Las pruebas de actividad catalítica fueron realizadas en Facultad de Química, en la unidad de investigación en catálisis (UNICAT), en colaboración con el Dr. Luis Cedeño Caero.

El objetivo, al proponer este proceso de oxidación desulfurativa, es dar solución a una norma ecológica (NOM-086-ECOL), la cual establece la cantidad de azufre presente en el diesel. El desarrollo de nuevos catalizadores, está enfocado a proponer soluciones al problema de la contaminación, en nuestro caso se pretende bajar el contenido de azufre presente en el diesel. El diesel que produce PEMEX contiene, después del proceso de hidrodesulfuración, aproximadamente 500 partes por millón de azufre. Este azufre contenido en el diesel ocasiona problemas en los convertidores catalíticos de los automóviles, además el azufre en la atmósfera produce lluvia ácida, antes mencionado. La comunidad europea y los estados unidos de Norteamérica están introduciendo, a partir de este año, nuevas limitaciones en el contenido de azufre para gasolina y diesel (menos de 50 ppm), de hecho cero contenido de azufre será requerido mundialmente en 5 a 10 años [27, 28], lo que implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre (ULS) en los combustibles. Aunque el proceso convencional de hidrodesulfuración proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión vapor, contenido de benceno y número de octano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre. Por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfurización como un punto clave para alcanzar las expectativas.

En México se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 5 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Como consecuencia de esta propuesta, el sistema nacional de refinerías ha considerado algunas mejoras al proceso de hidrodesulfuración, por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución de flujo y el desarrollo de nuevos reactores, etc. Sin embargo el costo de operación y la inversión necesaria para tales

alternativas se prevé sean muy elevados. Lo anterior, ha motivado la investigación y desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con bajo contenido de azufre, minimizando los costos de operación y de inversión.

Lo que se desea con la síntesis de estos materiales, es proponer un tratamiento para el diesel producido en la planta hidrosulfuradora. El proceso que se propone es realizar la oxidación de los compuestos azufrados presentes en el diesel a sus respectivas sulfonas, y por medio de un agente de extracción llevar a cabo la separación de dichas sulfonas. Un punto importante en este proceso, son las condiciones de operación del reactor, la reacción de oxidación de compuestos azufrados se lleva a cabo a 60 °C y a presión atmosférica [29].

## **1.5 Técnicas de caracterización utilizadas**

Una vez obtenidos los catalizadores, es conveniente caracterizarlos. La caracterización es importante porque nos permite conocer como se comportan los materiales en distintas condiciones, por ejemplo: cuando se les aplica calor (análisis termogravimétrico), cuantificando la cantidad de oro y plata depositada (análisis termogravimétrico y análisis elemental), cuando obtenemos imágenes de los catalizadores (TEM y SEM), podemos determinar el diámetro promedio de las partículas (como ya se mencionó el tamaño de partícula influye en la actividad catalítica), por estas razones es necesario caracterizar los catalizadores.

### **1.5.1 Análisis termogravimétrico**

El análisis térmico es la variación de una cantidad definida de masa con respecto a la variación de la temperatura, este tipo de análisis se realiza en un equipo especial, el cual como resultado nos da un termograma. Se le llama termograma al registro de calentamiento de una muestra en un intervalo de temperatura a una velocidad de calentamiento constante de modo que el incremento de la temperatura resulta lineal en el tiempo. La curva señala la variación de la temperatura en la muestra al avanzar el tiempo, simultáneamente, se ha estado calentado en el mismo horno programado una cantidad de material de referencia este se caracteriza por no alterar sus propiedades en el intervalo de temperaturas en el que se lleva a cabo el experimento.

Cuando una muestra se calienta o se enfría más rápidamente que el material de referencia, evidencia la presencia de picos que se conocen como efectos exotérmicos (por convenio, hacia arriba) y efecto endotérmico (hacia abajo). Las condiciones del horno de calcinación tienen que tener en cuenta las particularidades de dicho material. Si se registra la diferencia de temperaturas entre la muestra de estudio y una sustancia de referencia térmicamente estable como una función de la temperatura, se obtiene información sobre los cambios entálpicos de la muestra y el método se conoce como análisis térmico diferencial (DSC). La balanza registra continuamente la masa de la muestra y, en función de la temperatura, se pueden obtener gráficos TGA y DSC. Evidentemente, las muestras que ofrecen alguna información mediante estudios termogravimétricos son aquellos que desprenden o reaccionan con fases gaseosas de modo que, durante el calentamiento, se altere la masa de la muestra original. Esto puede ser el resultado de uno ó más procesos físicos o químicos. Los factores instrumentales que se deben tener en cuenta son: velocidad de calentamiento del horno, velocidad de registro, geometría de los porta muestras y “características de la muestra” como cantidad y volumen de muestra, solubilidad en la muestra de los gases evolucionados, tamaño de partícula, calor de reacción, conductividad térmica de la muestra, etc. Resulta de especial importancia la atmósfera que rodea a la muestra, se puede trabajar con termo balanzas de alto vacío o con flujos de gases de composición y presión controlada. El calor generado o consumido por el efecto exo o endotérmico determina tanto la altura del pico como su área, la forma del pico, brinda información acerca de la cinética de la transformación del material.

Tanto la termogravimetría como el análisis térmico diferencial permiten obtener información sobre las temperaturas de las reacciones y las transiciones de fase. Las muestras experimentan cambios durante el calentamiento como son: pérdida de agua (endo), deshidroxilación (endo), destrucción o transformación de la red cristalina (endo), cristalización de la nueva fase (exo).

Los materiales que con más frecuencia se estudian son: productos orgánicos e inorgánicos entre los que se encuentran reactivos, catalizadores, polímeros, materiales biológicos, suelos y minerales, vidrios, materiales cerámicos, productos farmacéuticos, materiales para protección laboral, plásticos, etc. Entre los fenómenos físicos

susceptibles de ser medidos por análisis térmico se encuentran las transiciones de fases, sublimación, fusión, transiciones sólido-sólido, adsorción, desorción, etc [30]. Los datos cuantitativos que se pueden obtener son:

- Temperatura de las transformaciones
- Información estequiométrica y control de pureza
- Diferencia de entalpía
- Calor específico
- Parámetros cinéticos e información sobre mecanismos

### **1.5.2 Microscopía electrónica**

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 angstroms. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 angstroms.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son

absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100 000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

Se han desarrollado otros tipos de microscopios electrónicos. Un microscopio electrónico de barrido y transmisión (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) combina los elementos de un SEM y un TEM, y puede mostrar los átomos individuales de un objeto. El micro analizador de sonda de electrones, un microscopio electrónico que cuenta con un analizador de espectro de rayos X (técnica llamada EDS, por sus siglas en inglés), puede analizar los rayos X de alta energía que produce el objeto al ser bombardeado con electrones. Dado que la identidad de los diferentes átomos y moléculas de un material se puede conocer utilizando sus emisiones de rayos X, los analizadores de sonda de electrones no sólo proporcionan una imagen ampliada de la muestra, como hace un microscopio electrónico, sino que suministra también información sobre la composición química del material [31].

# 1. Parte experimental

Como parte de la síntesis de los catalizadores, se describirán los métodos experimentales utilizados. La intención de los métodos experimentales, es dar a conocer los procedimientos utilizados, describiendo las técnicas del depósito de nanopartículas metálicas (<5 nm). Con algunos métodos no llegamos a los resultados esperados, otros métodos fueron modificados o adaptados para mejorar el depósito de nanopartículas.

## 2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

La funcionalización de los nanotubos de carbono (NTC) fue realizada por la Doctora Elena Golovataya y José Luis Claudio Sánchez, los cuales nos proporcionaron el material suficiente para nuestro trabajo experimental.

La funcionalización de los nanotubos de carbono (NTC) con 1,6-hexanoditiol (ditiol), empleándose el procedimiento sin solvente en fase gaseosa: el ditiol fue colocado en el reactor, ver figura 2.1.1, la reacción fue realizada entre 130-150 ° C, a esta temperatura el ditiol se evapora, estos vapores son dirigidos hacia los NTC, esta reacción duró 2 h, el exceso de reactivo se condensó sobre la zona calentada, para evitar el exceso de ditiol se ocasiona vacío en el reactor. En principio, la reacción puede realizarse igualmente en un horno donde se mezclan los reactivos en un frasco sellado (que es esencialmente un proceso sin solvente también) sin embargo el exceso del ditiol debe eliminarse (lavándose o evacuando con calefacción simultánea). Como no se utilizó un solvente durante la funcionalización no fue necesario ningún lavado o secado a vacío. La funcionalización se llevo a cabo para tres productos más: 1,8 octanoditiol, 1,4 butanoditiol y 2-aminoetanotiol, este trabajo de tesis se realizó sobre los NTC funcionalizados con 1,6 hexanoditiol y 2 aminoetanotiol [32, 33].



Figura 2.1.1. Equipo utilizado para la funcionalización de nanotubos de carbono

## 2.2 Depósito de nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono

### a) Método coloidal

El método coloidal fue practicado en dos solventes: agua y 2-propanol, este último disolvente se utilizó debido a que los nanotubos son hidrófobos, por lo que su dispersión en agua es baja. El método coloidal consiste en pesar 0.05 g de nanotubos de carbono (funcionalizados ó no funcionalizados) que son dispersados en 30 ml de 2-propanol y sonicándolos por tres minutos. Por otra parte se pesa 0.017 g de ácido cítrico que se disuelve en 10 ml de 2-propanol y 0.016 g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  que se disuelven por separado en 10 ml de 2-propanol, ambas soluciones se colocan por separado en dos buretas, para ser adicionadas al sistema por goteo. A la dispersión de los nanotubos se adiciona la solución de oro y la solución de ácido cítrico por goteo manteniéndose la sonicación durante la adición. En el momento en el que termina el goteo de las soluciones se comienza a agitar vigorosamente la mezcla y a partir de este momento comienza a correr el tiempo de reacción (maduración) el cual se fijó en 2 horas. Al término del tiempo de maduración la mezcla se centrifuga, esto es para poder separar el sólido de la solución, el tiempo de centrifugado es de 20 minutos a 5000 rpm, las muestras se decantan y la mitad de la muestra se lava con 10 ml de 2-propanol

durante 10 minutos (proceso de lavado), al final de cada lavado se vuelve a centrifugar para poder separar la muestra del solvente (2-propanol). Ambas muestras (lavada y no lavada) se secan al vacío por 2 horas, las muestras se etiquetan y almacenan en un desecador a vacío, para mantenerlas libres de humedad.

#### **b) Depósito-precipitación de nanopartículas de oro con urea**

El método de depósito-precipitación con urea consiste en pesar 1.25 g de urea que se disuelve en 5 ml de agua. Se pesa 0.1 g de nanotubos funcionalizados ó no funcionalizados y se disuelven en 40 ml de agua, los nanotubos se sonicen por tres minutos para su mejor dispersión en el disolvente. Por otra parte, se pesa 0.08 g de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y se disuelve en 5 ml de agua dando un color amarillo claro, a esta solución se le agrega la solución de urea, tomando un color anaranjado. Los nanotubos se colocan en el reactor previamente calentado a  $80^\circ\text{C}$  con agitación vigorosa y cubierto con papel aluminio ya que el oro es fotosensible, cuando los nanotubos han alcanzado la temperatura de  $80^\circ\text{C}$  se agrega la solución de oro con urea, en este momento comienza a correr el tiempo de maduración que puede ser de 4 a 16 horas. Al final del tiempo de maduración la mezcla se centrifuga, esto es para poder separar el sólido de la solución, el tiempo de centrifugado es de 20 minutos a 5000 rpm. La mitad de la muestra se lava con 30 ml de agua agitando por 10 minutos y se vuelve a centrifugar, esta operación se repite una vez más, al final ambas muestras (lavada y no lavada) se secan a vacío por 2 horas, después se etiquetan y almacenan en un desecador a vacío para evitar la presencia de humedad en la muestra.

### **2.3 Depósito de plata sobre óxido de titanio**

Para la preparación de este material se utilizó óxido de titanio marca DEGUSSA, tipo P25 (50  $\text{m}^2/\text{g}$ , 75% anatasa, 25 % rutilo).

#### **a) Depósito-precipitación de plata con urea**

El método de depósito-precipitación con urea consiste en pesar 0.12 g de nitrato de plata ( $[\text{AgNO}_3]=7.48 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), y 4.5 g de urea ( $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) los que se disuelven en 100 ml de agua, la solución se colocan en el reactor con agitación vigorosa. Se pesa 1.0 g de óxido de titanio. El reactor que previamente estaba calentado

a 80°C se forra con papel aluminio, ya que el nitrato de plata es fotosensible. Cuando la solución ha alcanzado la temperatura deseada se adiciona 1.0 g de óxido de titanio. En este momento comienza a correr el tiempo de maduración que puede durar 4 a 16 horas. Al final se centrifuga dos minutos a 5000 rpm, para poder separar el sólido. El sólido se lava con 100 ml de agua durante 10 minutos (proceso de lavado), después se centrifuga y se repite tres veces el lavado, al final se seca por dos horas a vacío, se etiqueta y almacena en el desecador a vacío para evitar la presencia de agua en la muestra. Los materiales se calcinan antes de ser usados, esta calcinación consiste en colocar 0.13 g de material sintetizado en el reactor, al cual reactor se le hace pasar un flujo de gas a 100 ml/min de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar, en una proporción 30/70 respectivamente, la muestra es calentada a una velocidad constante de 2°C/min. Una vez que alcanza la temperatura deseada se mantiene por 5 horas a dicha temperatura para finalmente enfriarse a temperatura ambiente.

#### **b) Depósito-precipitación de plata con NaOH**

El método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio consiste en pesar 0.12 g de nitrato de plata la cual se diluye en 100 ml de agua, se coloca en el reactor que esta previamente calentado a 80°C y cubierto con papel aluminio. Se pesa 1.0 g de óxido de titanio, el cual se agrega al reactor con agitación vigorosa, en este punto se mide el pH y se ajusta con la solución de hidróxido de sodio al pH deseado, que puede ser 7, 9 ó 11. La mezcla se deja madurar durante 2 horas. Al termino del tiempo de maduración la muestra se centrifuga por 2 minutos a 5000 rpm para poder separar el sólido, la muestra se lava con 100 ml de agua durante 10 minutos (proceso de lavado) y después se centrifuga, el proceso de lavado se repite tres veces más. La muestra se seca al vacío por dos horas y se etiqueta y almacena en un desecador a vacío para evitar la presencia de humedad en la muestra. Los catalizadores se calcinan antes de ser usados, la calcinación consiste en: colocar 0.13 g de catalizador en el reactor, a este se le pasa un flujo de gas (100 ml/min de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar, en una proporción 30/70 respectivamente), la muestra es calentada a una velocidad constante (2°C/min), una vez que alcanza la temperatura deseada se mantiene por 5 horas, al final se enfría hasta temperatura ambiente.

## 2.4 Técnicas usadas

En seguida se describen los procedimientos utilizados durante la caracterización de los catalizadores, como el análisis termogravimétrico, microscopía electrónica y la prueba de reactividad. Con esto se intenta dar a conocer las técnicas utilizadas para la caracterización de catalizadores.

### 2.4.1 Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico se realizó en un equipo NETZSCH Proteus STA449C Júpiter 2002.

Se pesaron 5 mg de la muestra (nanotubos de carbono) en un crisol de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) redondo con tapa, la tapa tiene un pequeño orificio por el cual salen los gases producidos. La muestra de referencia es óxido de aluminio y se pesaron 15 mg los cuales se colocaron en un crisol de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Las muestras se introducen en el horno, con atmósfera controlada. Las condiciones de la corrida son las siguientes: se introducen dos gases uno de protección que es nitrógeno a 10 ml/min y el otro gas es de purga, y es aire a 50 ml/min; el intervalo de temperatura va de 25 a 900°C con una rampa de 10 °C/min. La figura 2.4.1 muestra el equipo usado en el análisis termogravimétrico.



Figura 2.4.1. Equipo de análisis termogravimétrico



Figura 2.4.2. Termobalanza del equipo de análisis termogravimétrico

La figura 2.4.2 muestra la termobalanza del equipo de análisis termogravimétrico, en este equipo la cantidad de material sintetizado utilizado no rebasa los 5 mg. El objeto metálico que se observa por encima de la microbalanza es el horno, el cuál se puede desplazar hacia arriba y después para atrás para poder manipular los portamuestras (crisoles de alumina) tanto de la muestra preparada como la muestra del material de referencia.

## 2.4.2 Microscopía electrónica

En la figura 2.4.3 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de transmisión y de barrido utilizados para caracterizar los catalizadores (de izquierda a derecha en las imágenes). El equipo utilizado fue un microscopio de transmisión electrónica (TEM) tipo Joel 2010 operado a 200 kV con una resolución de 1.9 Å, el microscopio de escaneo electrónico (SEM) fue un Jeol JSMS-5900-LV operado a 20 kV con un detector de espectro de rayos X dispersos Oxford-ISIS el cual fue utilizado para analizar la composición química de los catalizadores.



Figura 2.4.3. De izquierda a derecha, microscopio electrónico de transmisión (TEM) y microscopio electrónico de barrido (SEM).

### **2.4.3 Prueba de actividad catalítica en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel.**

Las pruebas catalíticas fueron realizadas utilizando diesel sintético (hexadecano con moléculas azufradas). El diesel sintético se preparo disolviendo 2 ml de Tiofeno, 1 g de Benzotiofeno y 2 g de Dibenzotiofeno en 1 litro de hexadecano. El procedimiento consiste en hacer reaccionar los diferentes tiofenos, después de ser extraídos mediante un agente de extracción. La intención es oxidar las moléculas tiofénicas hasta sus respectivas sulfonas mediante un agente oxidante para poder ser extraídas por medio de un solvente polar (acetonitrilo). El objetivo es realizar la reacción en condiciones de 60°C de temperatura y presión atmosférica (condiciones menos severas que el proceso de hidrodesulfuración, 200 a 300 lb/pulg<sup>2</sup>man y 350 a 400°C), lo cual implica ventajas con respecto a quien propone utilizar condiciones más severas de presión y temperatura en el proceso de hidrodesulfuración. En el proceso de hidrodesulfuración se utiliza hidrógeno, en el proceso que se propone es hacer un post tratamiento a la salida de la planta hidrodesulfuradora.

Las pruebas de actividad se llevaron a cabo como se describe por Cedeño y colaboradores [34]: se coloca en un matraz de bola de tres bocas con chaqueta de calentamiento 30 ml del diesel sintético, 30 ml del agente de extracción (acetonitrilo), la mezcla se coloca en agitación vigorosa. El reactor es calentado a 60°C, una vez alcanzada la temperatura de operación se agregan 100 mg de catalizador, y 1.4 ml de agente oxidante (terbutilhidroperóxido). La toma de muestras se realizó en 3, 5, 10 y 30 minutos, tomando 4 ml de muestra la cual se deja reposar por unos minutos para que se separen las fases. Se toma una muestra de cada fase en cada tiempo, además de una muestra del diesel sintético (muestra inicial). Estas muestras son analizadas en cromatógrafo de gases, en el cual se logra la separación y cuantificación de los diferentes reactivos y productos. En la figura 2.4.4. se muestra el reactor a nivel laboratorio utilizado (matras de bola de tres bocas enchaquetado) y junto el equipo de cromatografía que se utilizó, con las siguientes características: un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (DIF), marca HP, modelo 5900 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m.

El acetonitrilo se escogió como agente de extracción por ser el más eficiente de los disolventes polares aproticos evaluados por Gómez [35].



Figura 2.4.4. A la izquierda se observa el reactor de tres bocas para las pruebas catalíticas y a la derecha el cromatógrafo de gases.

Los reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores, oro sobre nanotubos de carbono y plata sobre óxido de titanio fueron: nanotubos de carbono, “ILJIN Nanotech Co., Inc., Korea” con las siguientes especificaciones: diámetro de 10-20 nm largo de 10-50  $\mu\text{m}$  y 97 % de pureza,; todos de la marca “SIGMA”; nitrato de plata de 99.2 % pureza; hidróxido de sodio de 98 % de pureza; urea; ácido tetracloroaurico trihidratado de 99.9 % de pureza; dióxido de titanio de la marca “DEGUSSA”; ácido cítrico monohidratado de la marca “Baker analyzed”.

### 3. Resultados y análisis de resultados

#### 3.1 Oro sobre nanotubos de carbono. Nanotubos de carbono funcionalizados con ditioles y con aminotiol en 2-propanol

Como se puede ver en la figura 3.1.1a donde se presenta una imagen TEM del depósito de oro sobre nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con 1,6 hexanoditiol (Au/16DT-MWNT) cuando se utilizó 2-propanol como dispersante, el oro se encuentra altamente disperso, en forma de pequeñas partículas sobre la superficie del nanotubo de carbono (NTC). En la figura 3.1.1b donde se presenta una mayor ampliación, se observan las nanopartículas de oro sobre el NTC, en esta imagen se observa que las nanopartículas de alrededor de 2 nm de diámetro.

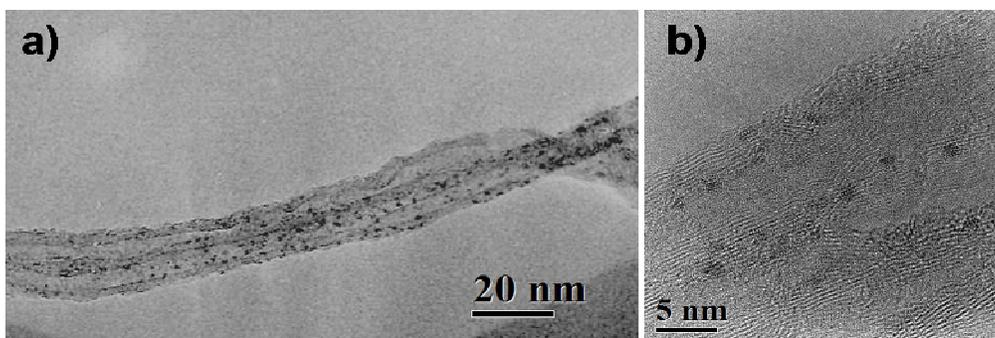


Figura 3.1.1. Imagen de TEM de las nanopartículas de oro sobre Au/16DT-MWNT

La figura 3.1.2 muestra el histograma de distribución de tamaños de partículas de oro. El tamaño promedio de partícula es de 1.7 nm. En la grafica 3.1.2 se muestra la distribución del tamaño de partícula en la muestra Au/16DT-MWNT:

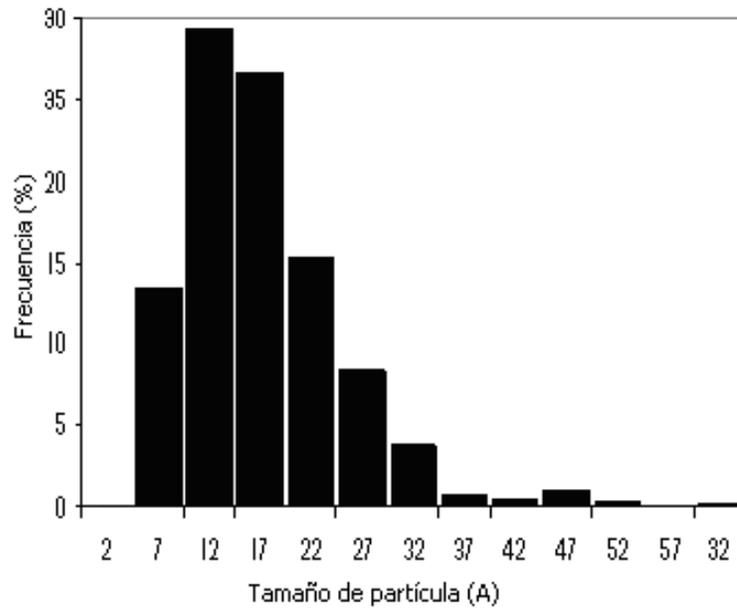


Figura 3.1.2. Grafica de la distribución de tamaño de partícula de la muestra Au/16DT-MWNT

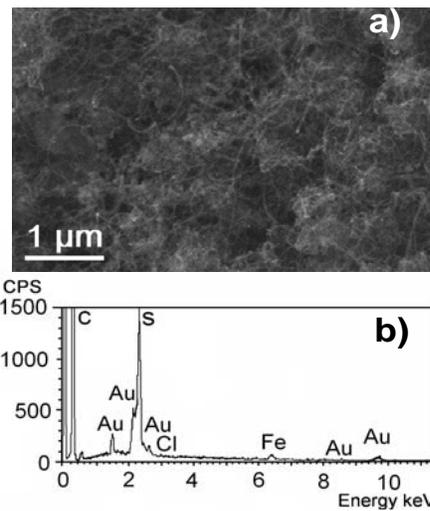


Figura 3.1.3. a) Imagen de SEM y b) EDS de la muestra Au/16DT-MWNT

Se realizó un análisis elemental por EDS para la muestra Au/16DT-MWNT, en el cual se corroboró la presencia de oro, azufre, carbono y la trazas de hierro y cloro.

Como se puede ver en la figura 3.1.3b la presencia de azufre es importante, pensamos que el azufre interacciona con la partícula de oro, esta puede ser una razón por la cual el tamaño promedio de partícula para la muestra Au/16DT-MWNT es menor a 2 nm. El oro se deposita sobre la interacción que forman algunos átomos de azufre, es decir, los átomos de azufre de las terminaciones de la molécula 1,6 hexanoditiol cubre parte de la superficie de la partícula de oro (capeado), esto ocasiona que la molécula de oro se estabilice, este fenómeno impide que las partículas de oro se aglomeren, dando partículas de oro de mayor tamaño, este aglomeramiento se trata de evitar, ya que afecta la actividad catalítica de las partículas de oro. En la figura 3.1.3a, se muestra una imagen de SEM la cual es de menor resolución, en la cual se muestra que las nanopartículas de oro se depositaron solo en forma de pequeñas partículas ya que no se observan cúmulos grandes de oro.

De la misma manera en que se preparo la muestra Au/16DT-MWNT se realizó la síntesis de una muestra de nanopartículas de oro sobre nanotubos no funcionalizados.

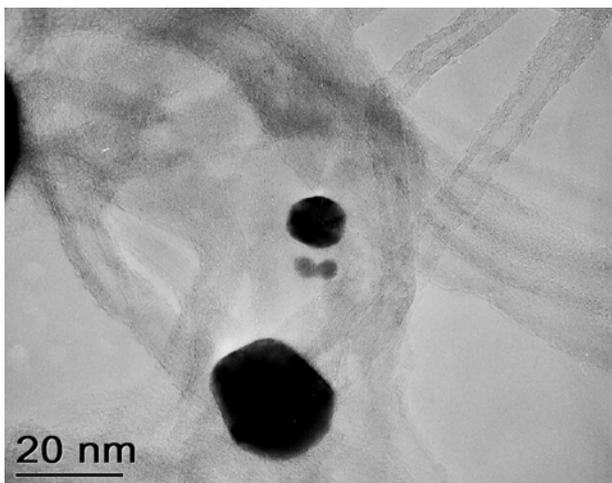


Figura 3.1.4. Imagen de TEM de una muestra de oro sobre NTC no funcionalizados

En la figura 3.1.4 se muestra una imagen de TEM donde se muestra que el tamaño de partícula es mayor a 10 nm, la cantidad de oro depositado fue menor de 2 % en peso. Comparando las imágenes 3.1.1 y 3.1.4 se muestra que la funcionalización

de los NTC es un paso muy importante para la obtención de pequeñas partículas de oro sobre la superficie.

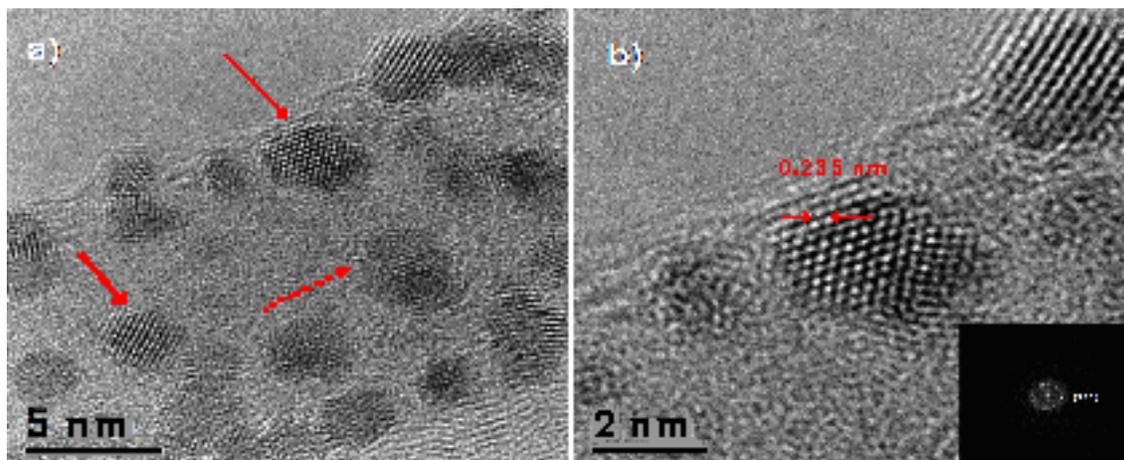


Figura 3.1.5. Imagen de HRTEM de la muestra Au/16DT-MWNT

En la figura 3.1.5 se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM por sus siglas en inglés), donde se observa la superficie de la muestra Au/16DT-MWNT en la cual vemos la distribución espacial de las nanopartículas de oro sobre NTC. La imagen 3.1.5b muestra la estructura cristalina de las nanopartículas de oro. En estas estructuras cristalinas se observan diferentes morfologías de las nanopartículas. Por ejemplo, la partícula marcada con la flecha rayada exhibe un patrón absolutamente similar al que se observa en las partículas icosaédricas mientras que la flecha del negro señala a un nanopartícula cubo-octaédrica de oro.

El mismo procedimiento fue utilizado para el depósito de oro sobre NTC funcionalizados con 2-aminoetanotiol (Au/AT-MWNT). El tamaño de partícula promedio obtenido es mayor (5.5 nm) que el obtenido para la muestra Au/16DT-MWNT, y la distribución de tamaño de partícula es más ancha (ver tabla 3.1.1 y figura 3.1.6).

Tabla 3.1.1 Resultados de las muestras Au/16DT-MWNT y Au/AT-MWNT

Muestra	% peso de Au	% peso de S	Au (mmol/g de C)	S (mmol/g de C)	mol S/mol Au	Tamaño promedio de partícula	Desviación estándar
Au/16DT-MWNT	5.3	5.3	0.26	1.65	6.4	1.7	0.8
Au/AT-MWNT	2.9	3.2	0.15	0.99	6.7	5.5	2.6

En la tabla 3.1.1 se observa que la cantidad de azufre en la muestra Au/AT-MWNT es el 60 % con respecto al contenido de azufre en la muestra Au/16DT-MWNT, este valor también se ve reflejado en la cantidad de oro por gramo de carbón en la muestra. Como podemos ver la cantidad de oro depositada esta relacionada con la cantidad de azufre en la muestra, aquí es donde toma importancia la molécula con la cual se funcionaliza el NTC. En la muestra Au/AT-MWNT la cantidad de azufre presente en la muestra es menor dado que la molécula con la cual se funcionaliza tiene solo un tiol en la molécula, esto provoca que los sitios donde las nanopartículas de oro pueden depositarse sea menor. Otro factor a considerar es que las nanopartículas de oro son estabilizadas por los átomos de azufre, por ende las muestras Au/AT-MWNT por presentar grupos amino ayudan en menor proporción a estabilizarlas lo que ocasiona que los depósitos de nanopartículas sean de mayor tamaño, esto se ve reflejado en un mayor tamaño promedio, siendo para las muestra Au/16DT-MWNT de 1.7 nm y para Au/AT-MWNT de 5.5 nm.

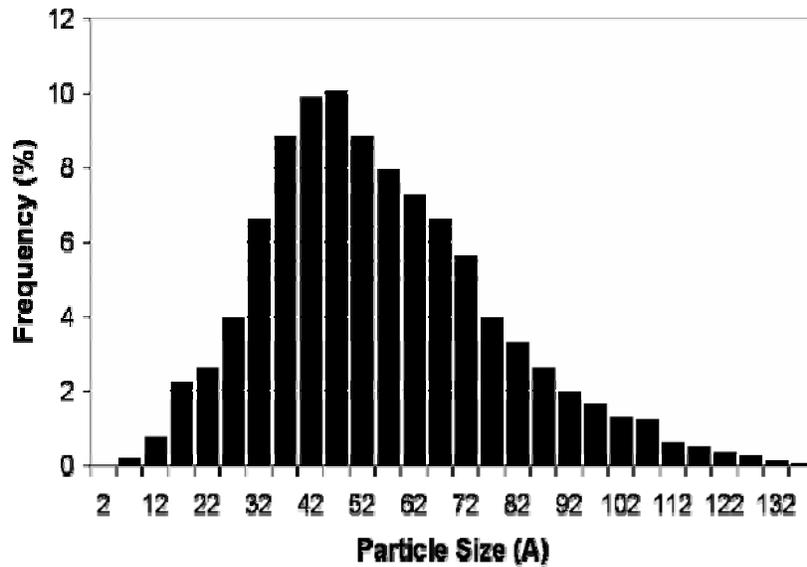


Figura 3.1.6. Grafica de la distribución de tamaño de partícula de la muestra Au/AT-MWNT

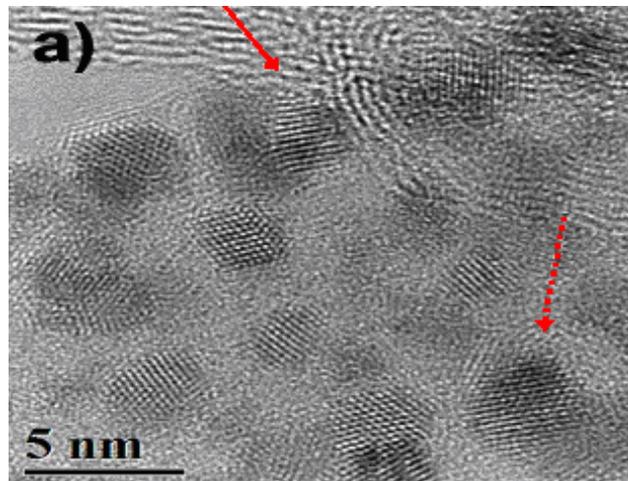


Figura 3.1.7. Imagen de HRTEM de la muestra Au/AT-MWNT

La figura 3.1.7 es una imagen de HRTEM de la muestra Au/AT-MWNT en la cual es evidente un traslape de las nanopartículas (la flecha sólida blanca), que en algunos casos da lugar a una coalescencia (flecha punteada). Los fenómenos de la coalescencia podrían ser el resultado de un capeado no uniforme del amino-tiol sobre la superficie de la nanopartícula del oro que evita que el metal sea pasivado, y por tanto es más móvil en la superficie del NTC; bajo estas condiciones el contacto de los nanopartículas y de la coalescencia de las partículas inicia con la alineación y orientación de los planos de las nanopartículas que genera una reorganización de las

nanopartículas, que producen el fenómeno de crecimiento de las nanopartículas. Este fenómeno puede explicar el tamaño promedio más grande de las nanopartículas de oro en las muestras de Au/AT-MWNT con respecto a la muestra Au/16DT-MWNT, y se asocia al parecer a la presencia de grupos amino en la molécula 2-aminoetanotiol usado para la preparación de las muestras Au/AT-MWNT.

La información adicional sobre la distribución espacial de los nanopartículas de oro sobre los NTC fue obtenida por una técnica llamada contraste Z. En esta técnica de proyección de imagen de la muestra Au/AT-MWNT proporciona imágenes altamente detalladas de las superficies de las nanopartículas de oro que rodean la superficie de los NTC. La técnica del contraste Z genera un tipo de imágenes que depende del número atómico (Z).

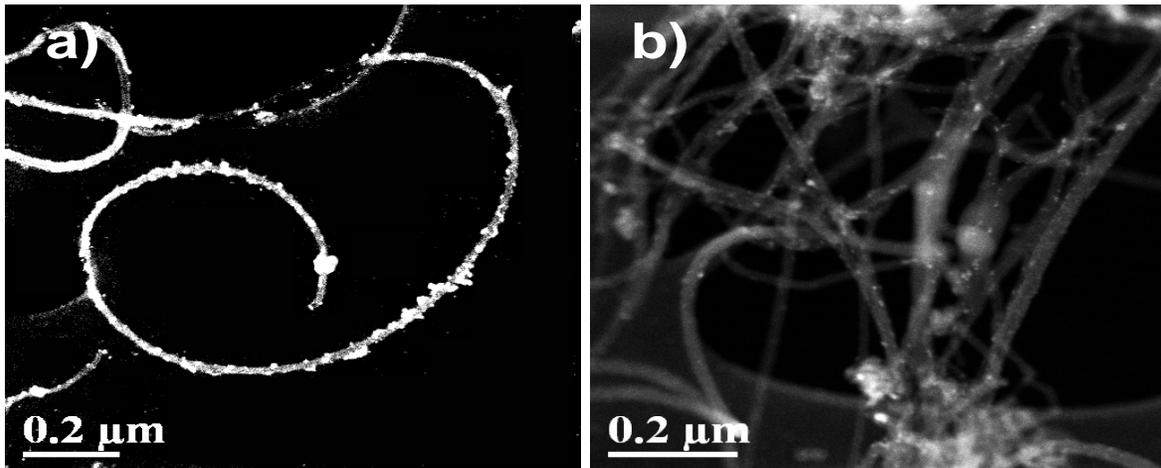


Figura 3.1.8. Imagen de contraste Z de la muestra Au/AT-MWNT con alta amplificación y b) baja amplificación para la misma muestra

En la figura 3.1.8a y 3.1.8b, las zonas más brillantes corresponden a las nanopartículas de oro, estas zonas más brillantes nos dan de una manera no directa la localización de los grupos funcionales que contienen azufre.

En la figura 3.1.9 se compara el análisis termogravimétrico realizado a las muestras Au/AT-MWNT y Au/16DT-MWNT con las muestras de NTC funcionalizados con 1,6 hexanoditiol (16DT-MWNT), NTC no funcionalizados (MWNT) y NTC funcionalizados con 2-aminoetanotiol (AT-MWNT).

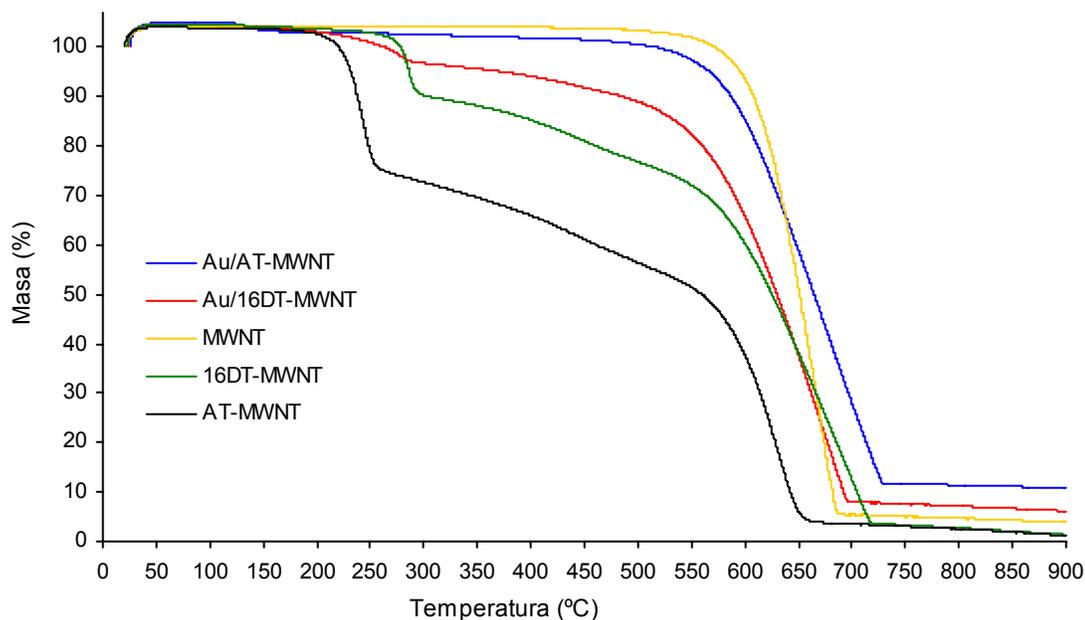


Figura 3.1.9. Gráfica del análisis termogravimétrico para las muestras Au/AT-MWNT, Au/16DT-MWNT, nanotubos de carbono no funcionalizados (MWNT), nanotubos de carbono funcionalizados con 1,6 hexanoditiol (16DT-MWNT) y nanotubos de carbono funcionalizados con 2-aminoetanotiol (AT-MWNT).

Como se ve en la figura 3.1.9 las cinco muestras presentan al inicio del análisis un incremento en la masa cerca de 5 %, esto se debe a que los NTC adsorben parte del gas con que se realiza la prueba (aire y nitrógeno), debido a que los NTC por naturaleza son huecos, en estas cavidades es donde se acumulan los gases, estos gases son liberados cuando se lleva a cabo la oxidación de los NTC (combustión). Otro cambio en la masa de aproximadamente 11 % es en el intervalo de 250 a 300 °C para la muestra 16DT-MWNT y 30 % en el intervalo de 200 a 250 °C para la muestra AT-MWNT, esto puede ser debido a especies fisisorbidas durante la funcionalización de los NTC, como se puede ver la muestra Au/16DT-MWNT presenta en este mismo intervalo de temperatura un cambio de masa de 4 %, las muestras MWNT y Au/AT-MWNT no presentan estos cambios, se mantienen constantes hasta los 500 °C, donde las cinco muestras presentan el mayor cambio de masa. El cambio de masa más significativo es de aproximadamente 89 %, para las cinco muestras. Este último cambio pensamos se refiere a la combustión de los NTC. A partir de los 700 a 750 °C se observa que las muestras no cambian significativamente.

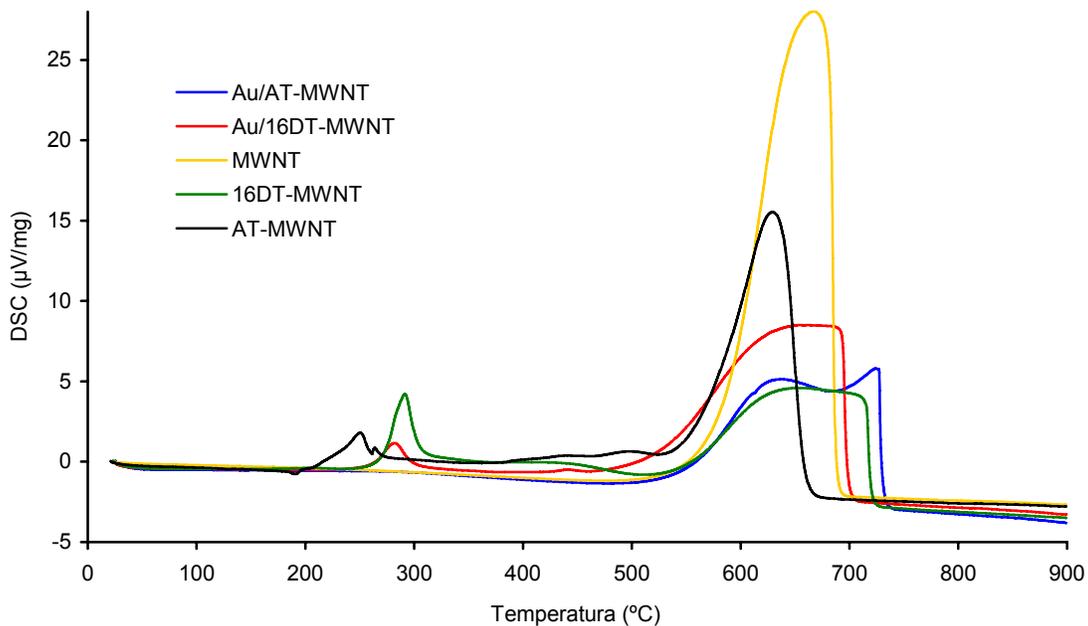


Figura 3.1.10. Grafica del análisis termogravimétrico diferencial donde se compara el comportamiento de las muestras Au/16DT-MWNT, Au/AT-MWNT, MWNT, 16DT-MWNT y AT-MWNT.

La figura 3.1.10 presenta un análisis térmico diferencial de las muestras Au/16DT-MWNT, Au/AT-MWNT, MWNT, 16DT-MWNT y AT-MWNT, en la cual se observan diferentes comportamientos.

El primer proceso que se observa es de 25 a 50 °C con un cambio de 0.5  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , el cual es un proceso endotérmico, este proceso endotérmico lo presentan las cinco muestras. Asumo que este cambio es debido a que los gases con los cuales trabaja el equipo (aire y nitrógeno) están a baja temperatura y como una parte de los gases es adsorbida lo que ocasiona un incremento en la masa (del cual ya se habló) este fenómeno ocasiona que la muestra se enfríe.

En el intervalo de 250 a 310 °C se observa que las muestras: Au/16DT-MWNT presentan un proceso exotérmico el cual tiene su punto máximo en 280 °C y un incremento de 1.2  $\mu\text{V}/\text{mg}$  y la muestra 16DT-MWNT tiene un máximo en 292 °C con un incremento de 4.2  $\mu\text{V}/\text{mg}$ . Estos cambios pueden ser relacionados con la liberación de especies fisisorbidas durante el proceso de funcionalización y depósito de nanopartículas de oro.

En el intervalo de 500 a 735 °C para las cuatro muestras hay un proceso exotérmico. Para las muestras Au/AT-MWNT existen dos máximos, el primero de

ellos en 638 °C con un incremento de 5.1  $\mu\text{V}/\text{mg}$  y el segundo en 730 °C y 5.8  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , entre ellos dos hay un valle de 688 °C y 4.3  $\mu\text{V}/\text{mg}$ . Estos cambios los asocio a la combustión de los NTC. En 735 °C el proceso cambia de ser exotérmico a endotérmico, terminando con un decremento (a partir del eje de origen) de 3.0  $\mu\text{V}/\text{mg}$  y manteniéndose constante. Este cambio tan brusco se debe a que se agotaron los NTC, el azufre existente en la muestra se oxidó, solo queda el oro e impurezas de los NTC y reactivos utilizados durante la preparación de la muestra.

En la muestra Au/16DT-MWNT se presenta un máximo en 663 °C con un incremento de 8.5  $\mu\text{V}/\text{mg}$  siendo un proceso exotérmico. Este proceso está relacionado con la combustión de los NTC y también presenta un decremento de 3.0  $\mu\text{V}/\text{mg}$  en 380 °C.

En la muestra MWNT el proceso exotérmico comienza en 670 °C con un incremento de 28  $\mu\text{V}/\text{mg}$  y termina en 700 °C con un decremento de 2.2  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , terminando en un proceso endotérmico. Para la muestra 16DT-MWNT el proceso exotérmico comienza en 650 °C con un incremento de 4.5  $\mu\text{V}/\text{mg}$  terminando en 725 °C y un decremento de 2.8  $\mu\text{V}/\text{mg}$ .

Después de este punto las cuatro muestras no presentan mayores cambios. El termograma del análisis térmico diferencial muestra los cambios de energía por gramo de muestra en ese punto. Las curvas de las muestras Au/16DT-MWNT y 16DT-MWNT después del cambio presentado en el intervalo de 250 a 315 °C cuando cambian de ser un proceso exotérmico a un proceso endotérmico no se integran a las demás muestras, esto puede ser debido a que durante este proceso de salida de las especies fisisorbidas la masa de la muestra cambia, por lo que, dado a que la masa cambia, cambia la energía necesaria para ocasionar un cambio que sea detectable mediante la técnica de análisis termogravimétrico.

### 3.1 Oro sobre nanotubos de carbono. Muestras preparadas con agua como solvente

Como ya se explico dentro de la preparación es importante que estén bien dispersos los nanotubos de carbono, a pesar de que se les aplica ultrasonido para su mejor dispersión, pueden presentar aglomeraciones, lo que afecta el depósito de nanopartículas de oro. Como se puede observar en la imagen de TEM (figura 3.2.1) cuando se utilizó agua como disolvente en lugar de 2-propanol las nanopartículas de oro son grandes ( $>10$  nm) y escasas.

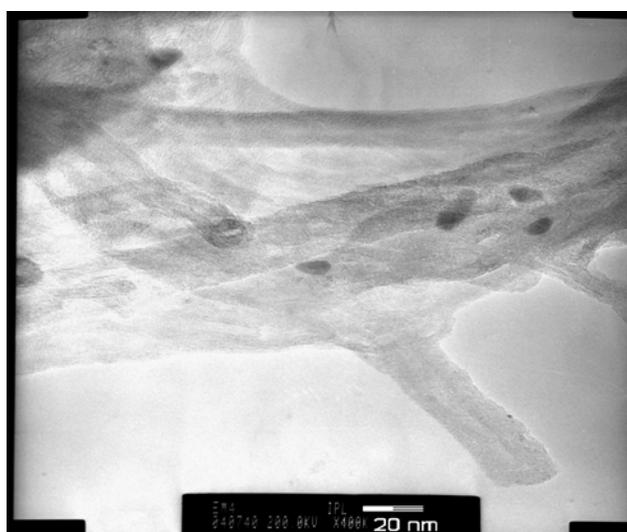


Figura 3.2.1, Imagen de TEM de una muestra de oro sobre NTC funcionalizados con aminotiol usando como disolvente agua por el método coloidal.

En la figura 3.2.1 se muestra en esta imagen el depósito de nanopartículas oro, como se observa la escala es (20 nm) y se observan partículas de oro, esto indica que el tamaño de partícula promedio es mayor del esperado (menor de 5 nm).

En la figura 3.2.2 se muestra una imagen de SEM de la muestra Au/AT-MWNT usando agua como disolvente, en la cual se observa la distribución de las nanopartículas, como se puede ver claramente hay aglomeración de partículas. En el caso de las muestras Au/AT-MWNT se esperaba que tuvieran menor contenido de azufre, porque las moléculas con las que se funcionalizaron los NTC tiene en un extremo un tiol y en otro una amina (2-aminoetanotiol), esto da 50 % de probabilidad de que los tioles queden en los extremos, a diferencia de los NTC funcionalizados con

la molécula que contiene dos tioles uno en cada extremo (1,6 hexanoditiol), esto nos da mayor cantidad de azufre presente en la muestra y por consiguiente más lugares probables donde puedan depositarse las nanopartículas de oro. La cantidad de azufre presente en los nanotubos es importante ya que estabilizan las partículas de oro, impidiendo la coalescencia entre partículas de oro.

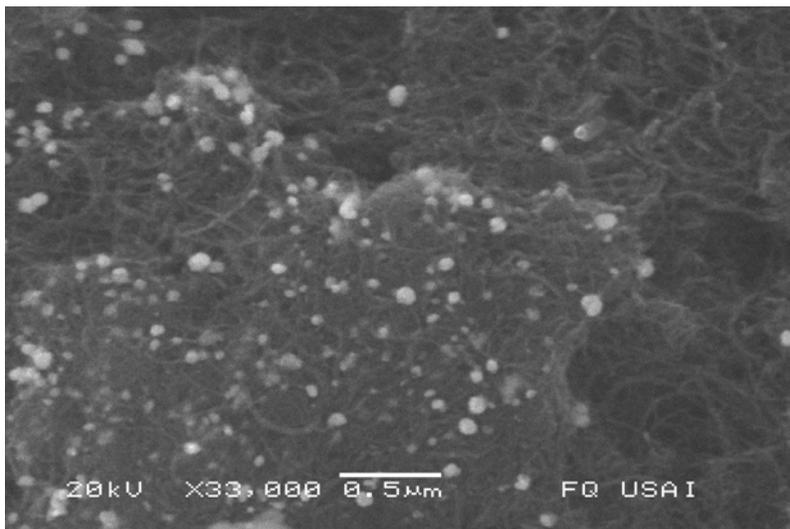


Figura 3.2.2 imagen de SEM de una muestra Au/AT-MWNT

En la figura 3.2.3 se muestra la grafica del análisis termogravimétrico, donde se demuestra que el depósito de oro nanométrico es muy escaso aproximadamente 2.2 % en peso, además de que en el intervalo de 250-300°C no existe alteración en el termograma, supongo que es debido a que existe oro en pequeñas cantidades que cambie de estado físico, ya que el oro nanométrico funde aproximadamente a 300°C [20].

Las muestras utilizando agua como disolvente se prepararon utilizando diferentes nanotubos funcionalizados, esperábamos que la muestra presentara mayor cantidad de oro nanométrico depositado conforme se variaba el soporte pero no fue así, el resultado del depósito de oro fue muy parecido entre las muestras de NTC funcionalizados con grupos carboxílicos, aminotioles y no funcionalizados.

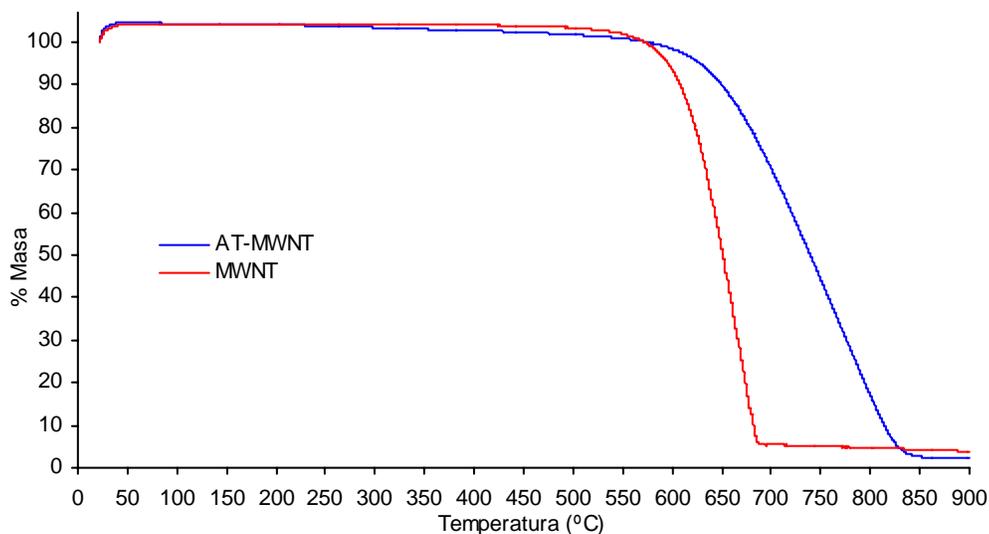


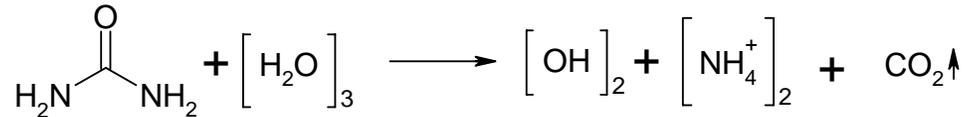
Figura 3.2.3. Gráfica del análisis termogravimétrico de las muestras AT-MWNT y nanotubos de carbono no funcionalizados (MWNT).

Como se puede ver en la gráfica 3.2.2 los nanotubos de carbono sin depósito de nanopartículas de oro y sin funcionalizar (MWNT) presenta aproximadamente la misma cantidad de materia residual al final del análisis termogravimétrico. Lo que nos indica que en los residuos de la muestra AT-MWNT pueden ser impurezas y no oro.

### 3.2 Oro sobre nanotubos de carbono. Depósito-precipitación con urea, un problema con el agua

Se ha probado que el método depósito-precipitación con urea es un buen método para el depósito de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos [2], por eso es que hicimos una prueba para determinar si por este método era factible depositar pequeñas partículas de oro sobre la superficie de los nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados. Se disolvió 1.25 g de urea en 5 ml de agua (0.4 M), por separado se disolvió 0.08 g del complejo cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) en 5ml de agua (0.04 M), la solución de urea se agrega a la solución de oro cambiando de un color amarillo claro a un amarillo mas rojizo, esta solución oro-urea se agrega a los NTC ya sonificados que están en 40 ml de agua, la urea es indispensable en el proceso de depósito ya que reacciona con el agua y libera iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) y otros compuestos  $[(\text{NH}_4)^+]$  de descomposición que se sabe pueden reaccionar con los complejos de oro  $[\text{Au}(\text{Cl}_4)^-]$  y  $\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}$  para formar un precipitado que pudiera interaccionar con las terminales

SH de las moléculas 2-aminoetanotioles y 1,6 hexanoditioles de los NTC funcionalizados. El problema que se presentó con este método fue la baja dispersión de los NTC funcionalizados en el solvente (H<sub>2</sub>O), ya que para llevar a cabo este método se requiere la presencia de agua para que se de la descomposición de la urea [2], la reacción es:



Dado que los NTC no estaban bien dispersos, el oro se depositó en forma de partículas con un promedio de 22 nm en los aglomerados de NTC funcionalizados, lo cual no nos conviene, ya que se trata de depositar nanopartículas de oro menores a 5 nm.

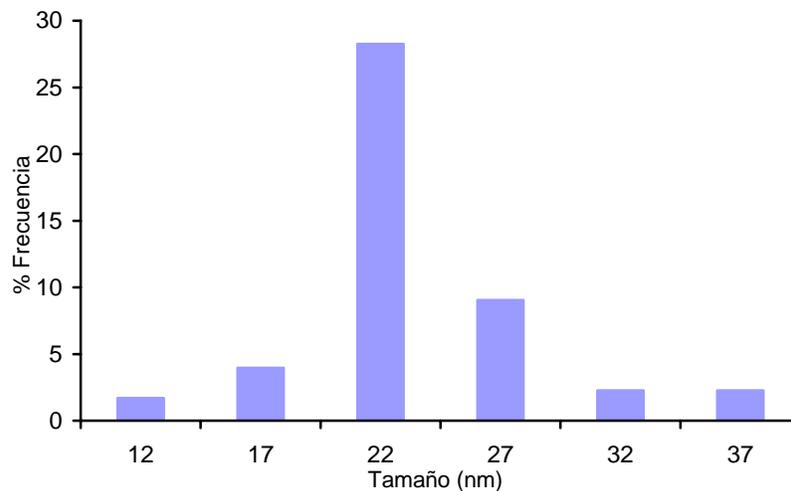


Figura 3.3.1 grafica de la distribución de tamaño de la muestra AT-MWNT usando agua como disolvente.

A continuación en la figura 3.3.1 se muestra una imagen de TEM en la cual se demuestran los problemas de las muestras AT-MWNT en agua.

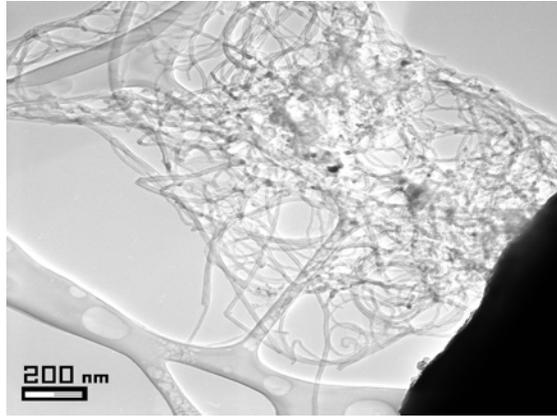


Figura 3.3.1 Imagen de TEM de la muestra AT-MWNT usando agua como disolvente

Como se puede ver en la imagen 3.3.1 la dispersión de los NTC no fue buena, además las nanopartículas de oro se aglomeraron en algunos puntos, en lugar de distribuirse en la superficie de los NTC.

### **3.1 Plata sobre óxido de titanio. Depósito-precipitación con urea**

El depósito-precipitación con urea se realizó para depositar teóricamente 7.5% de plata sobre el óxido de titanio. El análisis elemental a las muestras preparadas mostró que solo se deposita entre 1 y 1.5 % de plata (% en peso). Con el objeto de entender este fenómeno realizamos una prueba colocando 100 ml (0.0075 M) de una solución de nitrato de plata y disolviendo en esa misma solución de plata 4.5 g de urea suficiente para alcanzar una concentración de 0.75 M de urea. Las mismas cantidades usadas experimentalmente en el reactor durante la preparación de las muestras con óxido de titanio, en esta prueba omitimos agregar el soporte catalítico (óxido de titanio) para ver la formación del precipitado de plata, además se realizó el seguimiento de pH en la solución (el cual no paso de 7). En esta prueba no se observo la formación de un precipitado, lo que explica el bajo contenido de plata en las muestras preparadas con óxido de titanio, es decir, la plata no precipita sobre el soporte, quedando disuelta en la solución.

### **3.2 Plata sobre óxido de titanio. Depósito-precipitación con NaOH**

Para el depósito de plata por este método notamos que necesitábamos alcanzar pH más altos, para que precipite la plata (según la sección 3.4), por lo que modificamos la técnica adicionando hidróxido de sodio 0.1 M para poder alcanzar un pH más alto al cual precipita la plata. Para poder definir el pH de trabajo se realizó un diagrama de zonas de predominio (figura 3.5.1), este diagrama nos establece zonas donde la plata se acompleja con uno, dos y hasta tres iones hidróxilo, además nos señala una zona donde puede existir un precipitado. Se fijó una concentración de nitrato de plata en 0.0075 M, a este valor de concentración se le aplicó el  $-\log[\text{AgNO}_3]$  que es igual a  $\text{pAg}$ , este valor es 2.1, este valor nos fija una línea de trabajo sobre la figura 3.5.1, por consiguiente se determinó que en este método se trabajaría en tres valores de pH 7, 9 y 11.

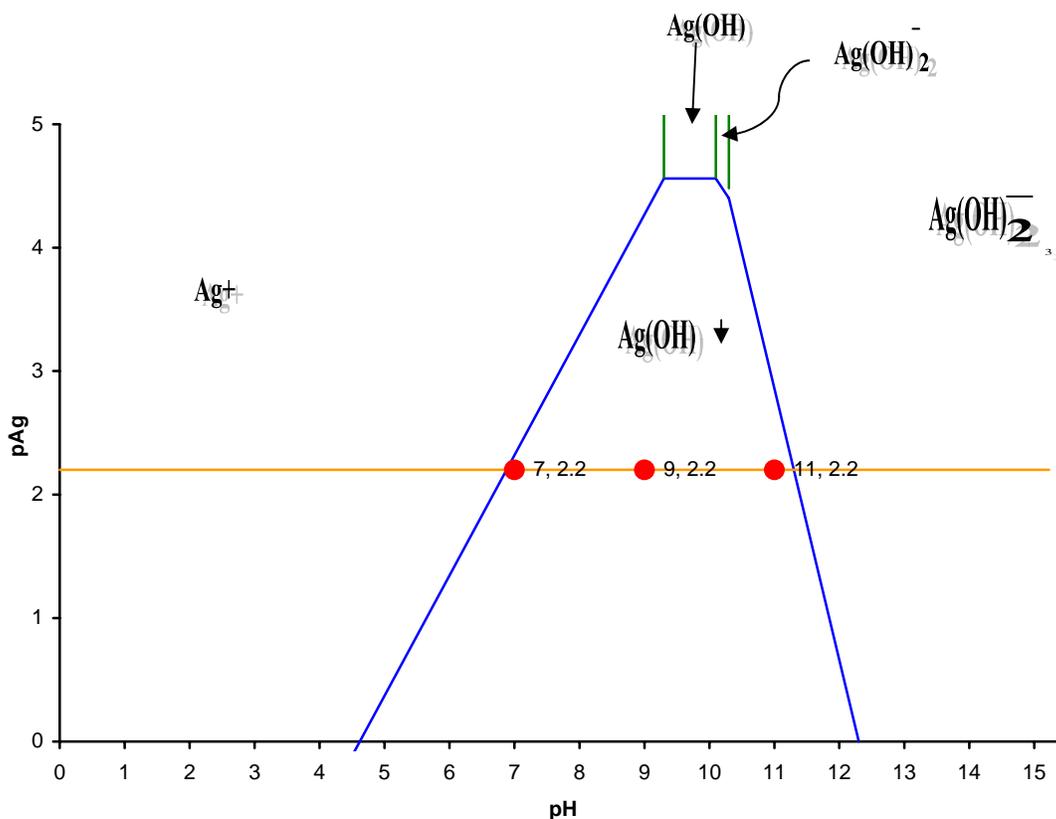


Figura 3.5.1 diagrama de zonas de predominio para plata e hidróxido de sodio en medio acuoso

Las muestras preparadas fueron analizadas por EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM), este estudio nos indica la carga de plata (% en peso) en las muestras. Los resultados que arrojaron son los siguientes:

- pH = 7.0, da 3.9 % de plata presente en la muestra
- pH = 9.0, da 7.0 % de plata presente en la muestra
- pH = 11.0, da 7.5 % de plata presente en la muestra

En los tres casos el porcentaje de plata teórico que debía depositarse fue del 7.5 %. Los resultados nos indican que la cantidad de plata presente en las muestras aumenta cuando aumentamos el pH, esto lo se explica en la figura 3.5.1 la cual nos indica que a mayor pH mayor presencia de precipitado, siendo el pH=11.0 la muestra con mayor cantidad de plata.

### 3.3 Prueba de actividad catalítica en la reacción de oxidación desulfurativa de diesel.

Las pruebas catalíticas se realizan para observar el comportamiento de los materiales obtenidos en la oxidación de moléculas azufradas como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, las cuales están presentes en el diesel. Las reacciones que se llevan a cabo, es la oxidación de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno a sus respectivas sulfonas, tiofensulfona, benzotiofensulfona y dibenzotiofensulfona, usando como oxidante al terbutil hidroperóxido. Las reacciones se muestran en la figura 3.6.1:

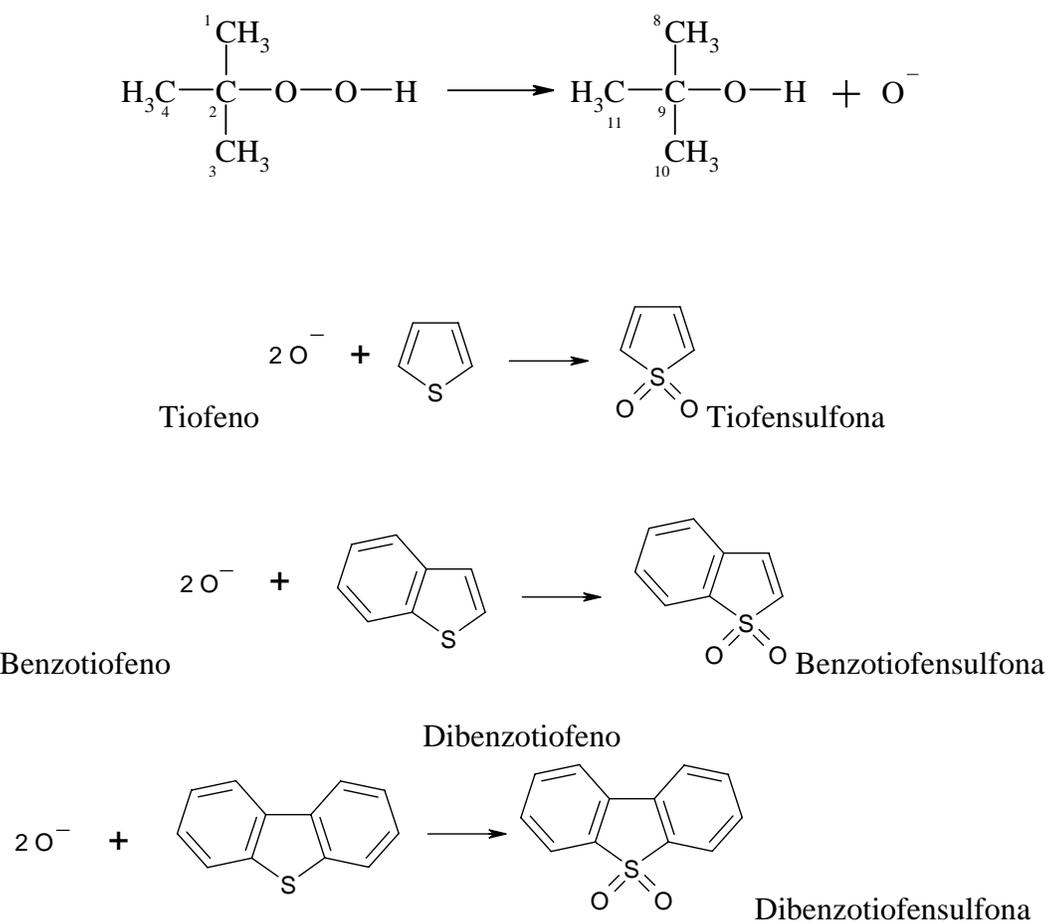


Figura 3.6.1 Reacciones de oxidación de la prueba de actividad catalítica.

Como se menciona en la parte experimental, la reacción se siguió por cromatografía de gases. Los resultados del análisis de la concentración de todas las moléculas, oxidadas y no oxidadas, fueron obtenidos a través de conteos del área bajo la curva del compuesto en la fase a estudiar (hexadecano y acetonitrilo). Para poder relacionar el número de conteos con la fracción mol de las especies no oxidadas (azufradas) y oxidadas en ambas fases, previamente se realizó una curva patrón, la cual nos da como resultado una línea recta con ordenada en el origen. Lo que significa, que podemos relacionar, directamente el número de conteos con la fracción mol. Las especies a determinar en los cromatogramas se presentan en la tabla 3.6.2:

Tabla 3.6.1. Tiempo de retención de los componentes de la reacción de oxidación desulfurativa de diesel sintético.

Molécula	Clave	Tiempo de retención (min)
Acetonitrilo	act	4.2
Terbutanol	TBOH	4.5
Tiofeno	T	5.9
Terbutil hidroperóxido	TBHP	6.17
Benzotiofeno	BT	17.0
Benzotiofensulfona	BTO <sub>2</sub>	25.0
hexadecano	hx	26.0
Dibenzotiofeno	DBT	32.0
Dibenzotiofensulfona	DBTO <sub>2</sub>	53.0

Como se puede observar en la tabla 3.6.1 no aparece la molécula oxidada correspondiente al tiofeno (tiofensulfona), esto es por que no se ha podido oxidar en las condiciones de trabajo (presión atmosférica y 60 °C).

En la tabla 3.6.2 y en la figura 3.6.2 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos del cromatógrafo. La forma de manipular la tabla 3.6.2 es identificando primero el tiempo en el que sale la molécula de la columna del cromatógrafo y leyendo el valor de la columna donde se ubica el área, estos conteos representan el área bajo la curva, la siguiente columna nos indica la altura de los picos y por último el porcentaje que representa cada pico:

Tabla 3.6.2. Resultados de un cromatógrama para una corrida típica.

=====  
 Injection Date : 24/02/2005 04:50:52 a.m.      Seq. Line : 18

Sample Name : PBA 269 T2ac                      Location : Vial 14  
 Acq. Operator : LUIS CEDEÑO                      Inj : 1  
 Acq. Instrument : Instrument 1                      Inj Volume : 4 µl  
 Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\DBTSULF.M  
 Last changed : 23/02/2005 09:36:24 a.m. by LUIS CEDEÑO  
 Last changed : 22/02/2005 07:00:07 p.m. by LUIS CEDEÑO

Peak #	Ret time (min)	Type	Area counts*s	Height (counts)	Area %
1	3.924	PV	6785.50684	1832.65771	0.03817
2	4.0272	VV	9659.49902	3403.01294	0.05433
3	4.144	VP	3.03287e4	1.05915e4	0.17060
4	4.306	VB	1.63442e7	6.70827e6	91.93505
5	4.533	PV	1.69020e5	5.94798e4	0.95073
6	5.239	VV	5.44513e4	1.66579e4	0.30628
7	5.922	VB	3.67404e4	1.70679e4	0.20666
8	6.216	VB	5.08446e5	1.78014e5	2.82997
9	6.576	PB	3008.52417	733.34222	0.01692
10	7.169	VV	5022.08887	1778.29663	0.02825
11	10.028	VB	5187.58301	2249.19287	0.02918
12	17.347	VB	5.72852e4	2.63239e4	0.32223
13	25.119	VV	2711.66650	752.05670	0.01525
14	25.431	VV	3122.85913	507.54794	0.01757
15	25.581	VV	3613.29663	372.06567	0.02032
16	25.900	VV	4.46698e5	1.11658e5	2.51265
17	31.428	PV	3650.46802	531.72516	0.02053
18	32.069	VV	4.99238e4	9434.15820	0.28082
19	32.246	VV	1948.86035	299.59360	0.01096
20	32.454	VV	2439.76367	365.41376	0.01372
21	53.166	BB	5812.04004	462.48044	0.03269

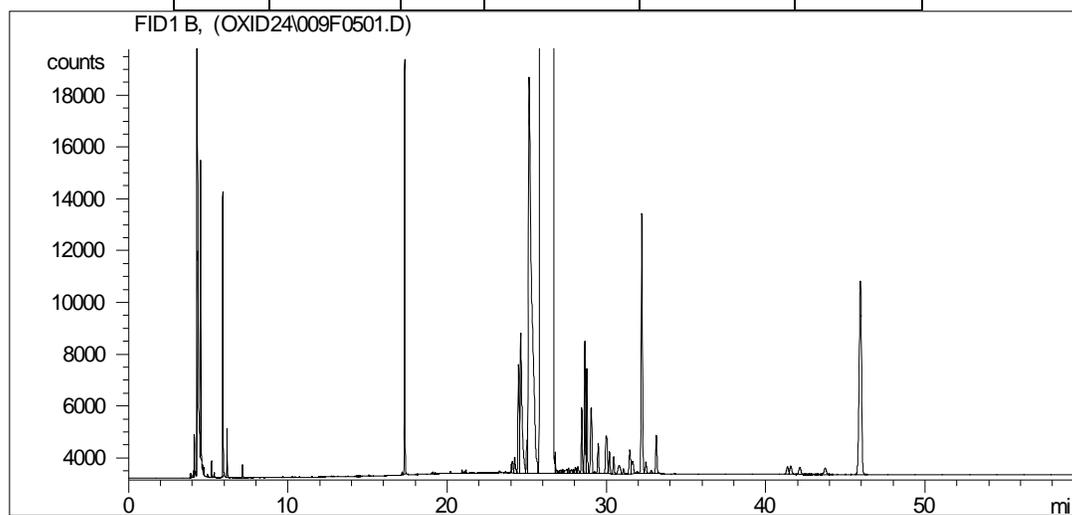


Figura 3.6.2. Resultado en grafica de una corrida típica.

En los resultados presentados anteriormente se muestran los compuestos más representativos. Para obtener las fracciones mol con respecto a las fases analizadas se utilizaron las siguientes formulas:

- Para la fase hexadecano  $X_f = \frac{X_A}{X_{A0}}$
- Para la fase acetonitrilo  $X_f = 1 - \frac{X_A}{X_{A0}}$

Donde  $X_A$  representa la fracción del componente analizado en la fase correspondiente y  $X_{A0}$  la fracción del componente analizado al inicio de la reacción, estas definiciones aplican para las formulas de la fase hexadecano y la fase acetonitrilo.

La fórmula para la fase hexadecano representa la fracción mol que es extraída de la fase hexadecano. La fórmula de la fracción mol para la fase acetonitrilo representa la fracción mol que fue extraída de la fase hexadecano y en el caso de las moléculas oxidadas representa la fracción que reaccionó.

Los materiales sintetizados a pH 7, 9 y 11 fueron calcinados en una atmósfera  $H_2/Ar$  (30/70) a tres diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C), esto nos da una combinación de nueve materiales por probar, en la reacción de oxidación desulfurativa y además se realizó una prueba de actividad catalítica a la muestra 16DT-MWNT identificada como oro/NTC.

Los datos obtenidos del cromatógrafo se analizan, primero comparando la cantidad de compuestos extraídos y la cantidad de compuestos que reaccionaron en forma total (referida a la cantidad extraída de compuestos azufrados) y la cantidad que reaccionó en forma parcial (esto es, referido a la cantidad de compuestos azufrados presentes en la fase acetonitrilo).

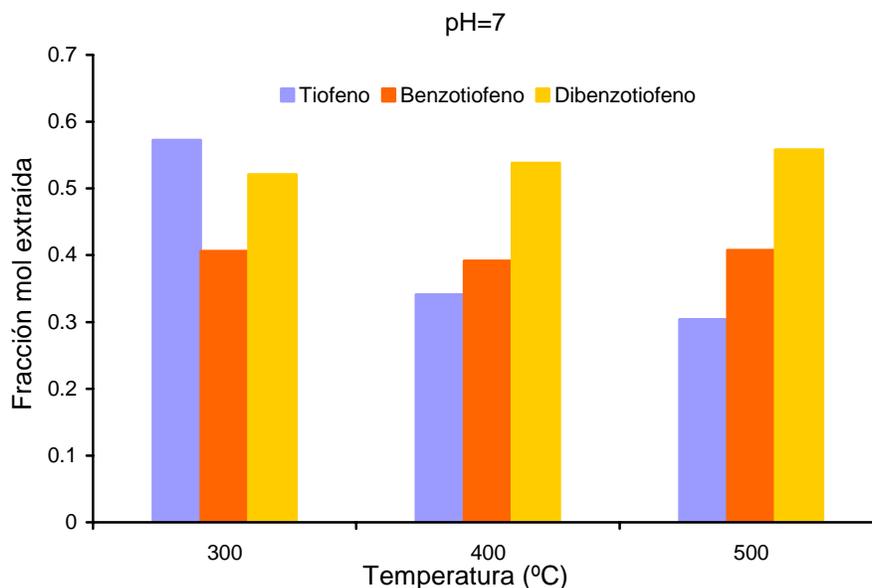


Figura 3.6.3. Fracción mol extraída de cada compuesto tiofenico de la fase diesel, para tres catalizadores calcinados a diferente temperatura y pH=7.

En la figura 3.6.3 se presentan los resultados obtenidos para la muestra preparada a pH = 7 en función de la temperatura de calcinación del catalizador. Como se puede ver en la grafica la cantidad removida de tiofeno decrece conforme aumenta la temperatura de calcinación. A diferencia del benzotiofeno que se mantiene constante y el dibenzotiofeno que aumenta ligeramente en la cantidad extraída.

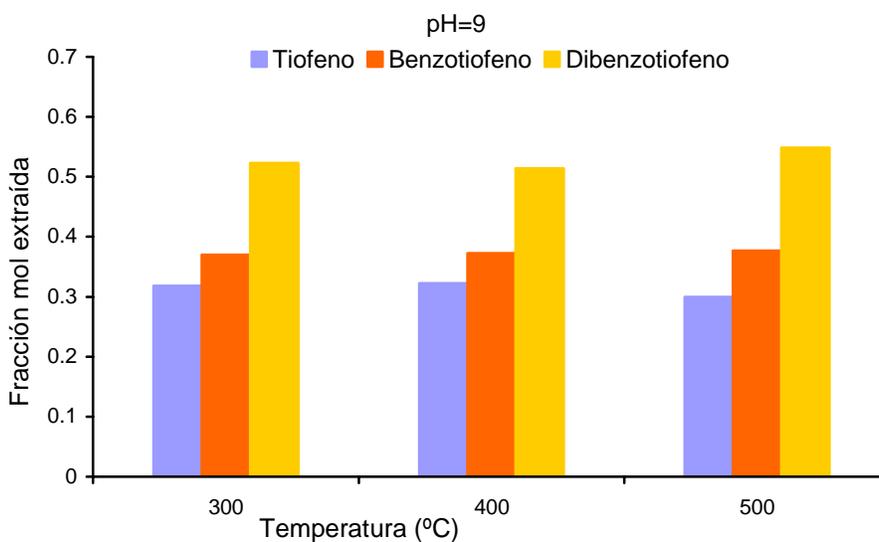


Figura 3.6.4. Fracción mol extraída de tiofeno, benzotiofeno y Dibenzotiofeno del diesel para cada catalizador calcinado a diferente temperatura y pH=9.0

En la figura 3.6.4 se analiza la muestra preparada a  $\text{pH} = 9$ , esta grafica nos muestra que la cantidad de tiofeno extraída comparada con la muestra de la figura 3.6.3 es menor y esta cantidad en ambas gráficas decrece conforme aumenta la temperatura de calcinación. En la figura 3.6.5 de la muestra preparada a  $\text{pH}=11$  el tiofeno vuelve a mostrar el mismo comportamiento que en la figura 3.6.3, además de que el rendimiento es similar, es decir, la cantidad de tiofeno extraída es similar. Para el caso del benzotiofeno y dibenzotiofeno la cantidad extraída de moléculas azufradas aumenta con la temperatura de calcinación, esto es para las figuras 3.6.3, 3.6.4 y 3.6.5.

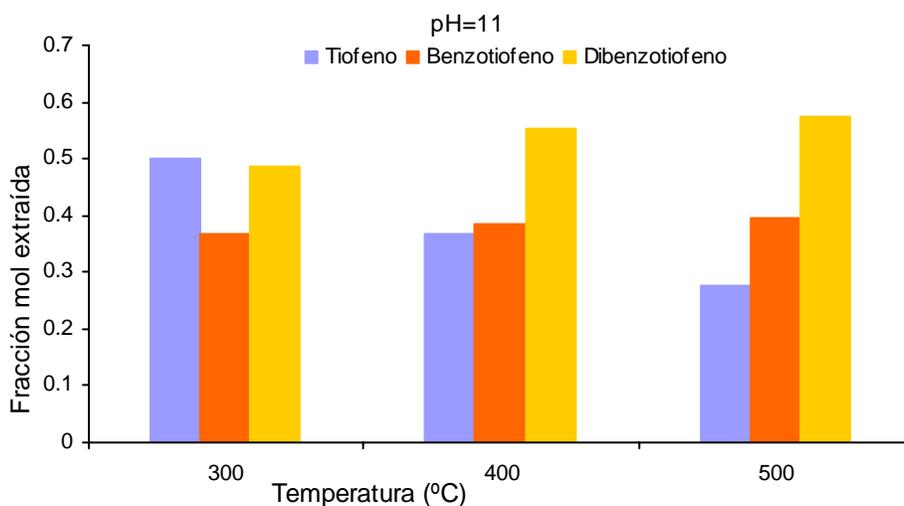


Figura 3.6.5. Fracción mol extraída de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno del diesel a diferentes temperatura de calcinación, cuando la muestra fue preparada a  $\text{pH}=11$

Como se puede ver en las tres gráficas la extracción del benzotiofeno es mayor en la muestra preparada a  $\text{pH}=7$ , en las otras dos muestras la cantidad de benzotiofeno se mantiene constante. Para el dibenzotiofeno se observa un comportamiento similar, presentando una mayor cantidad extraída en el material preparado a  $\text{pH}=7$ .

En lo que respecta a la temperatura de calcinación, se presenta una mayor cantidad extraída de tiofeno en la muestra tratada a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pero para el dibenzotiofeno se extrae más a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para el benzotiofeno la cantidad extraída en general se mantiene constante para las tres temperaturas de calcinación.

En la grafica 3.6.6 se presentan los datos en una misma gráfica para su mejor comparación, además se realizó una prueba con una muestra del material 16DT-MWNT (oro/NTC) en la cual se observa el comportamiento de este material en presencia de compuestos azufrados (tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno) para su oxidación.

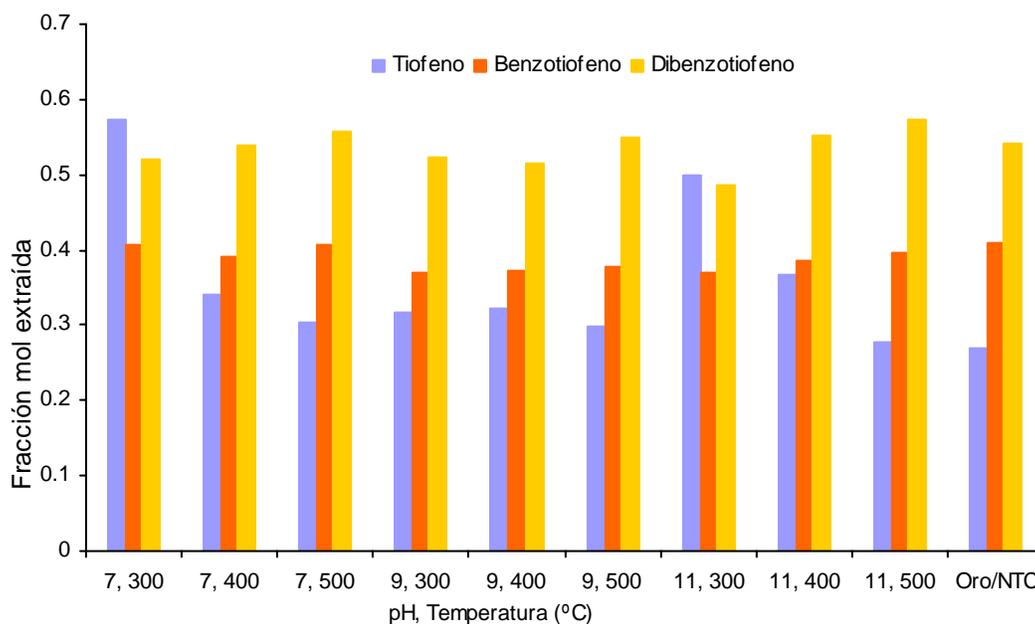


Figura 3.6.6. Fracción mol extraída de los tres catalizadores calcinados a tres diferentes temperaturas y pH 7, 9 y 11, además de la muestra Oro/NTC.

Como podemos ver en la grafica 3.6.6 la cantidad extraída de tiofeno para la muestra oro/NTC es inferior a la cantidad extraída por los materiales sintetizados a base de plata/óxido de titanio. Para la extracción de benzotiofeno y dibenzotiofeno la cantidad extraída es similar a los materiales preparados a base de plata.

Cuando los compuestos son extraídos a la fase acetonitrilo, estos se oxidan y se obtienen sulfonas, estas también se cuantifican para el benzotiofeno y dibenzotiofeno, para el caso del tiofeno no se logró oxidar. En las figuras 3.6.7, 3.6.8 y 3.6.9 en las que se representan la producción de sulfona (fracción mol de benzotiofeno y dibenzotiofeno) a diferente temperatura de calcinación del catalizador.

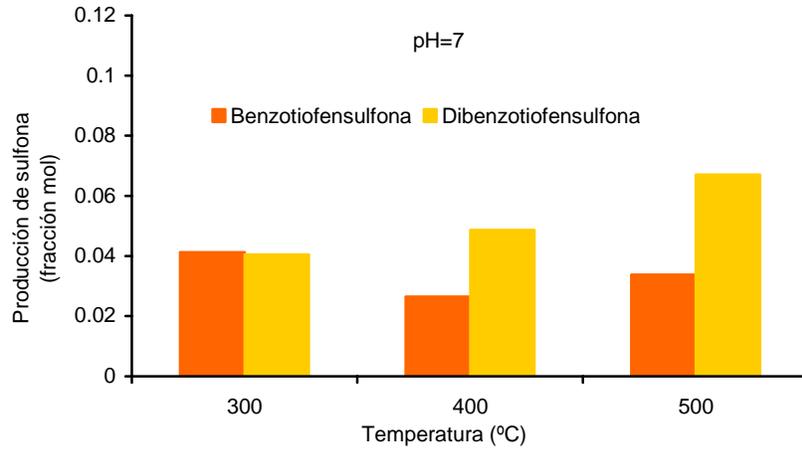


Figura 3.6.7. Cantidad de benztiofensulfona y dibenzotiofensulfona en función la temperatura de calcinación del catalizador, cuando la muestra fue preparada a pH=7

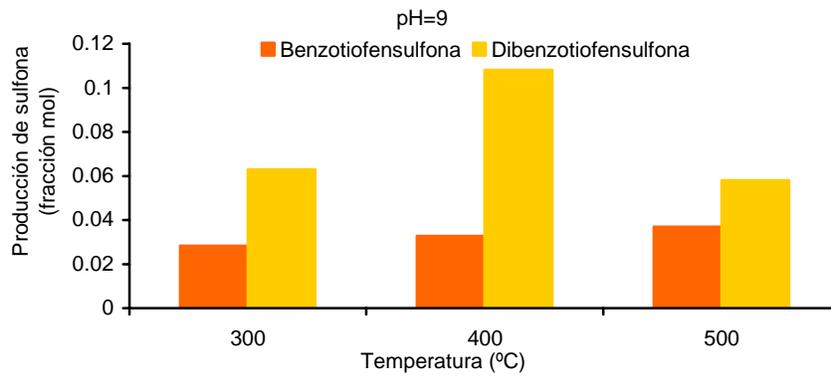


Figura 3.6.8. Cantidad de benztiofensulfona y dibenzotiofensulfona en función la temperatura de calcinación del catalizador, cuando la muestra fue preparada a pH=9

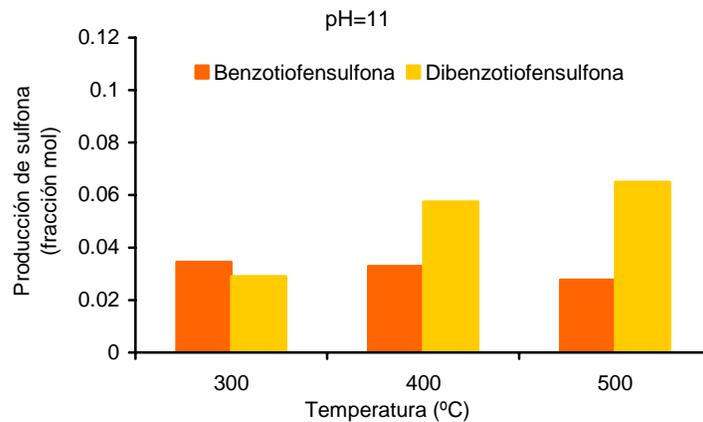


Figura 3.6.9. Cantidad de benztiofensulfona y dibenzotiofensulfona en función la temperatura de calcinación, cuando la muestra fue preparada a pH=11

Comparando las figuras 3.6.7, 3.6.8 y 3.6.9 se observa que el mejor rendimiento para la benzotiofensulfona se obtuvo a pH=7. En la producción de sulfonas, para la dibenzotiofensulfona fue a pH=9 en donde se obtuvo mejor rendimiento, aunque para los pH=7 y 11 se observa que la tendencia de la producción de sulfona es en aumento, esto no sucede para la muestra preparada a pH=9 que decae la producción de sulfona cuando se calcina el catalizador a 500 °C.

En las figuras 3.6.7, 3.6.8 y 3.6.9 se observa que la actividad no es función del contenido de plata.

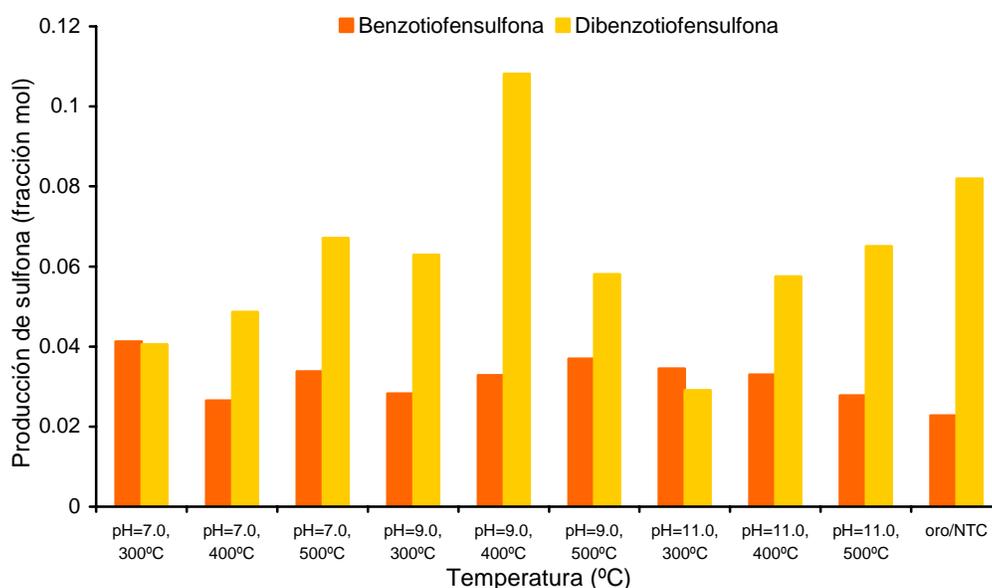


Figura 3.6.10. Producción de sulfonas (en fracción mol) para tres temperaturas de calcinación del catalizador, así como el pH al que fue preparada.

La Figura 3.6.10 muestra la producción de sulfonas de los catalizadores preparados a pH= 7, 9 y 11, y calcinados a 300, 400 y 500 °C, además la producción de sulfona de la muestra 16DT-MWNT (oro/NTC). Como se puede ver en la figura 3.6.10. para la muestra oro/NTC la cantidad de benzotiofeno que reaccionó a benzotiofensulfona es inferior comparada con las muestras de plata sobre óxido de titanio. Lo interesante es en el caso de la dibenzotiofensulfona, la cantidad obtenida es cercana al 8.2 %. Por lo que se puede ver en la figura 3.6.10 la muestra que presentó mayor producción de sulfonas, fue la muestra de plata sobre óxido de titanio preparada a pH=9.0 y calcinada a 400 °C.

En general para las muestras de plata sobre óxido de titanio se observa que el comportamiento de los materiales es similar durante la reacción, el material se ubicaba preferentemente en la fase diesel, para el caso de la muestra oro/NTC se comporto diferente, dado que el material es de otra densidad este se ubicaba preferentemente en la fase acetonitrilo, por lo que esto puede ocasionar que el material alcance un mayor rendimiento durante la reacción, este fenómeno pudo ser ocasionado porque la agitación no fue suficientemente fuerte. El paso limitante como se puede intuir es la extracción de los compuestos azufrados del diesel hacia la fase acetonitrilo. Al final del tiempo de reacción se detiene la agitación y se forman dos fases (Diesel abajo y acetonitrilo arriba), la muestra oro/NTC se acumuló entre las dos fases.

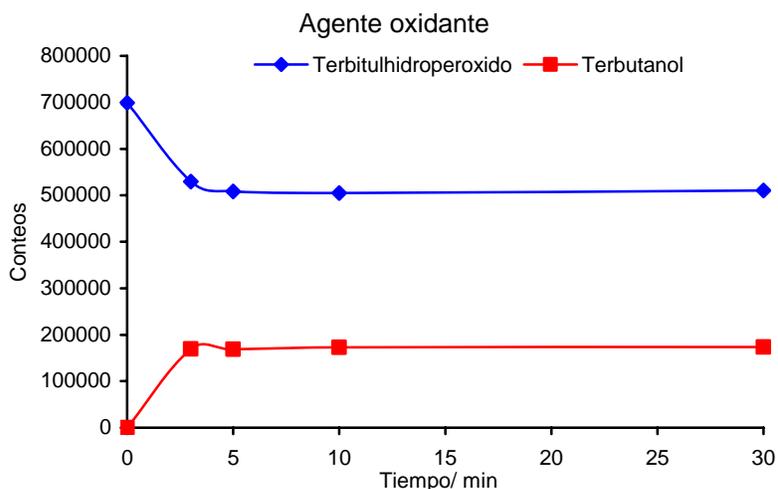


Figura 3.6.11 Grafica del comportamiento del terbutil hidroperóxido y Terbutanol durante la reacción

Cuando se realizaron las pruebas catalíticas se tenía la duda sobre si el terbutil hidroperóxido estaba presente durante el tiempo que durara la reacción, por este motivo se realizó el monitoreo de la existencia de terbutil hidroperóxido. Como se puede ver en la grafica 3.6.11 a los largo de la reacción se tiene agente oxidante (terbutil hidroperóxido). Esto asegura la presencia de agente oxidante durante toda la reacción.

### *3 Conclusiones*

La revisión bibliográfica que se realizó para este trabajo de tesis fue realizada en trabajos recientes, esto es, con el fin de resumir los últimos descubrimientos sobre nanociencia aplicada a catálisis.

Se obtuvieron por el método coloidal nanopartículas de oro que se depositaron sobre nanotubos de carbono funcionalizados con ditioles y con aminotioles utilizando como dispersante 2-propanol.

El oro fue depositado en forma de nanopartículas menores a 2 nm cuando los nanotubos de carbono fueron funcionalizados con un ditiol (1,6 hexanoditiol) mientras que las partículas fueron de alrededor de 5 nm cuando los nanotubos de carbono fueron funcionalizados con 2-aminoetanotiol. El oro se aglomeró sobre los racimos de nanotubos de carbono debido a la baja dispersión de los nanotubos de carbono cuando se usó agua como disolvente, mejorándose el depósito de nanopartículas de oro cuando el agua fue sustituida por 2-propanol.

Las pruebas del análisis termogravimétrico de los catalizadores de oro sobre nanotubos de carbono nos arrojan que se queman en presencia de aire a 600 °C, este comportamiento nos indica que los catalizadores de oro sobre nanotubos de carbono deben de trabajarse a menos de 600 °C, esta es una temperatura razonable para que estas muestras puedan ser probadas en otras reacciones.

La prueba catalítica, nos mostró que la actividad catalítica era comparable a las muestras de plata sobre óxido de titanio, a pesar de que los nanotubos tienen diferente área superficial con respecto al óxido de titanio, su redimiendo fue aceptable comparado con la muestra de plata sobre óxido de titanio que se comportó mejor en la prueba catalítica.

Por otro lado se depositó plata en óxido de titanio por el método de depósito-precipitación con urea, en este procedimiento sólo se depositó una pequeña cantidad de plata sobre óxido de titanio (mostrado por EDS), debido a que no se alcanza el pH de precipitación de AgOH o a que la plata se combina con la urea o los complejos de su descomposición forma especies solubles.

Se mostró que el método de depósito-precipitación con NaOH es un método adecuado para la obtención de partículas de plata sobre óxido de titanio. La cantidad de plata depositada sobre óxido de titanio aumento con el aumento de pH (7-11) de 3.88 a 7.5 % en peso (determinado mediante EDS).

La actividad catalítica de las muestras de plata sobre óxido de titanio nos mostró que la actividad catalítica no aumenta cuando aumenta la cantidad de plata presente en las muestras preparadas sobre óxido de titanio, la cantidad depositada de plata no es proporcional al incremento de la actividad catalítica, este fenómeno se observa en las muestras preparadas a los tres pH diferentes 7, 9 y 11.

En forma general se cumplió con los objetivos marcados al inicio de este trabajo, tal como se muestra en tabla 3.1.1, figura 3.6.6 y 3.6.10 en las cuales se resumen los resultados obtenidos. Sobre estoa resultados se concluye que la actividad de estos catalizadores es satisfactoria.

### 3 Bibliografía

1. Zanella, R., *Nouvelle méthode de préparation de nanoparticules d'or supportées sur TiO<sub>2</sub>, caractérisation et propriétés catalytiques pour des réactions d'oxydation et d'hydrogenation*. Tesis de Doctorado, 2003: p. París, Francia.
2. Zanella, R., S. Giorgio, C.R. Henry, and C. Louis, *Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>*. *J. Phys. Chem. B*, 2002. 106(31): p. 7634-7642.
3. Chimentao, R.J., I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, and J.E. Sueiras, *Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase*. *Chem. Commun.*, 2004: p. 846-847.
4. Zhang, L., J.C. Yu, H.Y. Yip, Q. Li, K.W. Kwong, A.W. Xu, and P.K. Wong, *Ambient Light reduction strategy to synthesize silver nanoparticles and silver coated TiO<sub>2</sub> with enhanced photocatalytic and bactericidal activities*. *Langmuir*, 2003. 19: p. 10372-10380.
5. Zhang, Y., F. Chen, J. Zhuang, Y. Tang, D. Wang, Y. Wang, A. Dong, and N. Ren, *Synthesis of silver nanoparticles via electrochemical reduction on compact zeolite film modified electrodes*. *Chem. Commun.*, 2002: p. 2814-2815.
6. Suk, H., H. Jung, S. Bin, and M. Sang, *Mechanism of growth of colloidal silver nanoparticles stabilized by polyvinyl pyrrolidone in irradiated silver nitrate solution*. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 2004. 274: p. 89-94.
7. Jana, N.R., T.K. Sau, and T. Pal, *Growing Small Silver Particle as Redox Catalyst*. *J. Phys. Chem. B*, 1999. 103: p. 115-121.
8. Babor José A., J.I.A., *Química general moderna*. primera ed, ed. Epoca. 1977, México.
9. Haruta, M., T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C*. *Chem. Lett.*, 1987. 2: p. 405-408.
10. Haruta, M., K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota, and Y. Nakahara, *Chem. Express*, 1988. 3: p. 159-162.

11. Haruta, M., N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *Gold catal prep by coprecipitatio, for low-T oxid of H2 and of CO*. J. Catal., 1989. 115: p. 301-309.
12. Bond, G.C. and D.T. Thompson, *Catalysis by Gold*. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1999. 41(3 & 4): p. 319-388.
13. Haruta, M., *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. Cattech, 2002. 6(102-115).
14. Zanella, R., S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, and C. Louis, *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. J. Catal., 2004. 222: p. 357-367.
15. Zanella, R., C. Louis, S. Giorgio, and R. Touroude, *Crotonaldehyde Hydrogenation by Gold Supported on TiO2: Structure Sensitivity and Mechanism*. J. Catal., 2004. 223: p. 328-339.
16. Haruta, M., *Gold as low-T oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997. 110: p. 123-134.
17. Haruta, M., *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. Catal. Today, 1997. 36: p. 153-166.
18. Haruta, M., *Novel catalysis of gold deposited on metal oxides*. Catal. Surveys Japan, 1997: p. 61-73.
19. Haruta, M. and M. Daté, *Advances in the catalysis of Au nanaoparticles*. Appl. Catal. A, 2001. 222: p. 427-437.
20. Buffat, P. and J.P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A, 1976. 13(6): p. 2287-2298.
21. Zanella, R., S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, and C. Louis, *Characterization and Reactivity in CO oxidation of Gold Nanoparticles Supported on TiO2 Prepared by Deposition-Precipitation with NaOH and Urea*. Proc. Gold 2003, Vancouver, Canada, September 28 - October 1, 2003.
22. Kirk-Othmer, *Enciclopedia de tecnología Química*. 2001, México: LIMUSA.
23. Sano, T., N. Negishi, D. Mas, and K. Takeuchi, *Photocatalytic Decomposition of N2O on Highly dispersed Ag+ ions on TiO" preparede by photodeposition*. J. Catal., 2000. 194: p. 71-79.

24. Gang, L., B.G. Anderson, J.v. Grondelle, and R.A.v. Santen, *Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts*. Appl. Catal. B, 2003. 40: p. 101.
25. Ijima, S., *Helical microtubes of graphitic carbon*. Nature, 1991. 354: p. 56-58.
26. Ebbesen, T.W., *Carbon nanotubes preparation and properties*. Primera ed. 1997, Florida: CRC Press. 296.
27. Dishman, K.L. and P.K. Doolian, *Industrial engineering chemical research*, 1998. 37: p. 4631.
28. Andersson, F., M. Pirjamali, S.G. Jaras, and M. Boutonnet-Kizling, *Cat. Petr. Ref. & Petr. Ind.*, 1995. 2: p. 563.
29. Cedeño, L., E. Hernández, F. Pedraza, and F. Murrieta. *Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de Vanadio*. in *Actas del XIX Simposium Iberoamericano de catálisis*. septiembre 5-11 2004. Merida Yuctan, México.
30. Llopiz, J., *Análisis Térmico*. 1986, La Habana, Cuba: Pueblo y Educación. 146.
31. Microsoft, *Biblioteca de Consulta Encarta*. 2003.
32. Basiuk, E.V., V.A. Basiuk, J.G. Bañuelos, J.M. Saniger-Blesa, A.V. Mischanchuk, and B.G. Mischanchuk, *Interaction of oxidized single walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines*. J. Phys Chem. B, 2002. 106: p. 1588-1597.
33. Basiuk Elena, I.P.L., Claudio Sánchez José Luis, Basiuk Vladimir A., *Solvent-free derivatization of multi-walled carbon nanotubes with dithiols*. Chemical Communications, 2005.
34. Cedeño, L., E. Hernandez, F. Pedraza, and F. Murrieta, *Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I: Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst*. Catalysis Today, 2005. in press.
35. Gómez, H. and L. Cedeño, *Solvent effects during oxidation-extraction desulfurization process of aromatic sulfur compounds from fuels*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2005. 3(A28).