



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**PROCESO DE OBTENCIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE
ORO EN SILICALITA-1 SINTETIZADA A
PARTIR DE LA CÁSCARA DE ARROZ**

TESIS

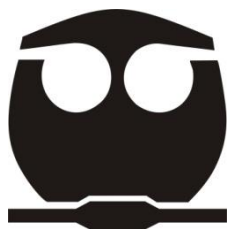
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

MARISOL FRANCO MARTINEZ

DANIEL HUERTA RAMÍREZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Margarita Chávez Martínez

VOCAL: Profesor: María del Pilar Gutiérrez Amador

SECRETARIO: Profesor: Norma Angélica Sánchez Flores

1er. SUPLENTE: Profesor: Araceli Tovar Tovar

2° SUPLENTE: Profesor: Eduardo Vivaldo Lima

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS

APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET)

ASESOR DEL TEMA: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO: GRACIELA PACHECO MALAGÓN

SUSTENTANTE (S): MARISOL FRANCO MARTÍNEZ Y DANIEL HUERTA RAMÍREZ

☞ A mis Padres, Mauro Franco Monroy y Guadalupe Martínez Juárez, quienes durante todo este tiempo me han guiado por el camino correcto, siempre me incentivaron para salir adelante, y a costa de pequeños sacrificios han hecho de mí, lo que ahora soy.

Siempre fueron y serán para mí un ejemplo de superación

☞ A mis hermanos, Erika y José, por el cariño y apoyo que siempre me han brindado.

☞ A mi Tía Juana y a mis abuelos Soledad y Gelacio (†), que a través de los años, han llenado mi vida de sabias palabras, cariño y mucho amor.

☞ A mi novio Daniel Huerta Ramírez, que lleno mi vida de alegría e ilusión y a quien agradezco profundamente toda su paciencia y amor. Gracias por caminar conmigo de la mano y enseñarme el verdadero motivo de la vida.

MARISOL FRANCO MARTINEZ

Dedicado a mis padres: José Alberto Huerta Aduato y Concepción Ramírez Pérez.

Gracias por apoyarme en todo momento y nunca dejarme atrás ni aun en los momentos más difíciles, sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible. Nunca olviden que los amo y que este triunfo se los debo a ustedes.

Gracias a mis hermanos Ricardo y Aldo.

Por estar conmigo en cada momento importante de mi vida, y brindarme siempre su apoyo incondicional.

Gracias a mi novia Marisol Franco Martínez.

Te agradezco que estés a mí lado en las buenas y en las malas y por darme todo sin esperar nada a cambio. Sin ti la vida no sería igual. Gracias por compartir tu vida conmigo.

Gracias a los miembros de mi familia que siempre me han apoyado, en especial a Alberto Huerta y Teresa Ramírez. Gracias por su ayuda incondicional.

Gracias a todos mis amigos (en especial a Miguel Zacarías) y profesores de la Facultad de Química.

DANIEL HUERTA RAMIREZ

AGRADECIMIENTOS:

Al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), por permitirnos desarrollar en sus instalaciones este trabajo.

A nuestras asesoras: Dras. Norma Angélica Sánchez Flores y Graciela Pacheco Malagón, quienes en todo momento dirigieron y supervisaron este trabajo.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia y al M en C. Alberto Sandoval García quienes nos asesoraron en todo lo referente a Catálisis.

Al Dr. José Ocotlán Flores por sus valiosos conocimientos compartidos y por su ayuda en el uso de los equipos del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET.

A M. en C. Adriana Tejeda Cruz del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM y a la Dra. Ana Leticia Fernández de la FES Cuautitlán, por su apoyo en la obtención de los difractogramas de RX.

Al Dr. Arturo García Borquez de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN y al Instituto de Física de la UNAM por su colaboración en la parte de microscopia electrónica de Transmisión.

INDICE

INTRODUCCIÓN -----	1
1. CAPITULO 1 GENERALIDADES	
1.1. Contaminación ambiental: emisión de CO-----	5
1.2. Catalizadores-----	9
1.3. Oro como catalizador-----	12
1.4. Método de Depósito-Precipitación-----	14
1.5. Método de Adsorción Catiónica-----	17
1.6. Generalidades de las zeolitas-----	18
1.7. Estructura de la Silicalita-1-----	20
2. CAPÍTULO II PROCESO EXPERIMENTAL	
2.1. Determinación de la composición de la cascarilla de arroz-----	25
2.2. Síntesis de los soportes de Silicalita-1 dopados con partículas de Ti: SRTB1 y SRTB2 (S: Silicalita-1, R: Rice, T: Titanio, B: Butoxido, 1,2: # de muestra)----- -----	26
2.3. Preparación del catalizador por el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)-----	27
2.4. Preparación del catalizador por el método de Adsorción Catiónica (AC) -----	28
2.4.1. Obtención del complejo precursor $Au(en)_2Cl_3$ -----	29
2.4.2. Impregnación del complejo en los soportes SRTB1 y SRTB2 por el método (AC)-----	30

2.5. Tratamiento térmico de SRTBA1, SRTBA2, SRTBA1-UREA, Y SRTBA2-UREA, para reducir el Au ³⁺ a Au ⁰ -----	31
2.6. Prueba de catálisis-----	33
3. CAPÍTULO III RESULTADOS	
3.1. Espectroscopia Infrarroja-----	35
3.2. Difracción de Rayos X-----	38
3.3. Análisis superficial: área superficial y distribución de tamaño de poro-----	44
3.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)-----	50
3.5. Actividad catalítica-----	56
4. CAPÍTULO IV ANALISIS DE RESULTADOS	
4.1. Análisis de espectroscopia infrarroja-----	59
4.2. Análisis de difracción de rayos x-----	60
4.3. Análisis de área superficial-----	61
4.4. Análisis de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)-----	62
4.5. Análisis de la prueba catalítica-----	63
5. CAPÍTULO V CONCLUSIONES-----	65

6. ANEXOS Y APENDICES

6.1. Anexo 1: Espectroscopia infrarroja-----	69
6.2. Anexo 2: Difracción de rayos x-----	71
6.3. Anexo 3: Análisis superficial: área superficial y porosidad-----	73
6.4. Anexo 4: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)-----	77
6.5. Apendice 1-----	79
6.6. Apendice 2-----	80
6.7. Apendice 3-----	81
7. REFERENCIAS-----	82

INTRODUCCIÓN

La problemática de la contaminación ambiental es un fenómeno que por el impacto que ha tenido en la naturaleza ha propiciado la búsqueda, a nivel mundial, de investigaciones en diferentes ámbitos que nos conduzcan a alguna solución. El efecto de los contaminantes se ha visto en todo nuestro entorno, tanto suelo, agua y aire, generándose una gran preocupación al respecto.

El aire es un elemento esencial para la vida de todos los seres vivos que habitamos el planeta y que desgraciadamente hemos venido contaminando a lo largo del tiempo. Entre los contaminantes emitidos directamente a la atmósfera se encuentra el plomo (Pb), monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SOx), óxidos de nitrógeno (NOx) e hidrocarburos (HC), entre otros. Siendo el monóxido de carbono uno de los mayores contaminantes de la atmósfera terrestre [1].

El monóxido de carbono es un gas que se produce cuando se lleva a cabo un proceso de combustión en un ambiente pobre en oxígeno, lo cual es muy común en los automóviles. De aquí que el programa de vehículos de motor de la EPA (Environmental Protection Agency), en Estados Unidos, tuvo un éxito considerable en lo que se refiere a la reducción de las emisiones de monóxido de carbono. Los estándares de la EPA al principio de los años 1970 hicieron que los fabricantes de carros mejoraran el diseño básico del motor. Ya para 1975, la mayoría de los carros nuevos estaban equipados con los convertidores catalíticos diseñados para convertir el monóxido de carbono en dióxido de carbono, los cuales generalmente utilizan metales preciosos como el platino y paladio. Sin embargo, a finales de los 80's se encontró una alta actividad catalítica, para la oxidación de CO, con nanopartículas de oro soportadas

en óxidos metálicos a bajas temperaturas [2], lo cual conlleva el abatimiento del costo del catalizador por la reducción de la cantidad del metal requerido.

Diversas técnicas y soportes han surgido en la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro, sin embargo el uso de un soporte fabricado a partir de un material de desecho aún no ha sido reportado. De aquí que el objetivo de este trabajo ha sido el de utilizar Silicalita-1, sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz, como soporte de nanopartículas de oro con el fin de evaluarlo como material catalítico en la oxidación de CO.

Para la realización de este trabajo, dentro del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET, se han conjuntado la experiencia de dos métodos de trabajo, uno en la síntesis de zeolitas a partir de desechos agroindustriales y otro en el dopado de soportes con nanopartículas de oro. Por lo que la realización de este trabajo de tesis nos ha permitido vislumbrar la posibilidad de llevar a cabo un estudio exhaustivo de los parámetros a controlar para llegar a un catalizador con alta eficiencia en la oxidación del CO.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL: EMISIÓN DE CO

Los contaminantes ambientales son sustancias, que cuando están presentes en la atmósfera, afectan de manera adversa la salud humana, a los animales y vegetales, además de dañar los materiales que entran en contacto con estos. Los contaminantes presentes en la atmosfera generalmente son CO (óxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono), O₃ (ozono), N₂O (óxido nitroso), S₂O (óxido de azufre), CFC (clorofluorocarbonos), hidrocarburos y plomo.

En el control de la contaminación del aire no es fácil eliminar todas las emisiones de un contaminante específico. Es de esperarse un control de emisiones de un contaminante hasta niveles lo más bajo posible, congruente con la tecnología disponible y dentro de límites de costo razonables, generalmente para tal efecto, se establecen límites o estándares de control.

Según la norma oficial mexicana NOM-041-SEMARNAT-2007, los límites máximos permisibles de emisión de CO por el escape de los vehículos de usos múltiples, en función del año-modelo, dentro de la República Mexicana son los establecidos en la siguiente tabla:

AÑO-MODELO DEL VEHÍCULO	MONÓXIDO DE CARBONO
	(CO) (%Vol.)
1979 y anteriores	5
1980 a 1985	4
1986 a 1991	3.5
1992 a 1993	3
1994 y posterior	2

Tabla 1. Límites máximos permisibles de emisión de CO

El monóxido de carbono (CO) es un gas inodoro, incoloro e insípido, ligeramente menos denso que el aire, constituido por un átomo de carbono y uno de oxígeno en su estructura molecular. La permanencia media de las moléculas de CO en la atmósfera, es de un mes aproximadamente, antes de oxidarse y convertirse en CO₂.

El CO tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina, la proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro y la cual se encarga de transportar el oxígeno a las células y tejidos a través de la sangre. Al combinarse el CO con la hemoglobina, forma carboxihemoglobina (COHB), lo cual indica una reducción significativa en la oxigenación de nuestro organismo (hipoxia), debido a que el CO tiene una afinidad de combinación 200 veces mayor que el oxígeno.

La hipoxia causada por CO puede afectar el funcionamiento del corazón, del cerebro, de las plaquetas y del endotelio de los vasos sanguíneos. Su peligro es mayor en aquellas personas que padecen enfermedades cardiovasculares, angina de pecho o enfermedad vascular periférica. Se le ha asociado con la disminución de la percepción visual, capacidad de trabajo, destreza manual y habilidad de aprendizaje.

El grado de toxicidad del CO depende de la concentración y del tiempo de exposición del individuo, y los daños pueden ser desde ligeros malestares hasta la muerte [3]. Esto lo podemos observar en la siguiente tabla.

NIVEL (ppm)	EFFECTO FISIOLÓGICO
200 por 3 horas ó 600 por 1 hora	Dolor de cabeza
500 por 1 hora ó 1 000 por 30 minutos	Mareos, zumbido de oídos, náuseas, palpitaciones, embotamiento
1500 por una hora	Sumamente peligroso para la vida
4000	Colapso, inconsciencia, muerte

Tabla 2. Niveles de CO y sus efectos fisiológicos [4]

El monóxido de carbono (CO) es producto de la combustión incompleta de material que contiene carbono y de algunos procesos industriales y biológicos.

La importancia de que el CO se oxide a CO₂ radica en el hecho de que el segundo, aunque produce un importante efecto invernadero, no es tóxico para el ser humano, y por tanto, no lo afecta directamente [3].

Un proceso de combustión que produce CO en lugar de CO₂ resulta cuando la cantidad de oxígeno requerida es insuficiente, y depende de la temperatura de flama, tiempo de residencia en la cámara de combustión y turbulencia en la misma. Estos parámetros se tienen mejor controlados en fuentes estacionarias de combustión que en vehículos automotores. Por ésta razón, aproximadamente el 70% de las emisiones de CO provienen de fuentes móviles.

Del total de los gases contaminantes que emite un vehículo en un día, del 60 al 80% se genera en los primeros tres (y a veces seis) minutos en los que tarda en

calentarse el motor. Esto se debe a que el convertidor catalítico que usa no funciona a temperatura ambiente, sino hasta que los metales que lo conforman alcanzan una temperatura de más de 300 °C por efecto del gas ardiente que viene del motor [5].

Los convertidores catalíticos son recipientes de acero inoxidable que en su interior contienen un soporte cerámico o monolito, de forma oval o cilíndrica, con una estructura de múltiples celdillas en forma de panal, cuya superficie se encuentra impregnada con una resina que contiene elementos nobles metálicos, tales como Platino (Pt), Paladio (Pd) y Rodio (Rh), los cuales son muy caros y poco abundantes en la corteza terrestre. Estos metales preciosos actúan como catalizadores; es decir, inician y aceleran las reacciones químicas entre otras sustancias con las cuales entran en contacto, sin participar ellos mismos en estas reacciones. Los gases de escape contaminantes generados por el motor, al entrar en contacto con la superficie activa del catalizador son transformados parcialmente en elementos inocuos no polucionantes, mediante un proceso catalítico. El convertidor catalítico está instalado en el tubo de escape, cerca del motor, ya que ahí los gases mantienen una temperatura elevada. Esta energía calorífica pasa al catalizador y eleva su propia temperatura, circunstancia indispensable para que este dispositivo tenga un óptimo rendimiento, que se alcanza entre los 400 y 700 °C [6].

Ante esa problemática, se han formulado y probado nanocatalizadores que podrían mejorar la eficiencia de los convertidores catalíticos comerciales, con lo que se reduciría la cantidad de humo blanco que se emite del escape de los vehículos. Al trabajar a temperatura ambiente, estas sustancias conformadas por nanopartículas metálicas han demostrado que hacen más completa y eficiente la combustión. Se han

desarrollado varios catalizadores de oro combinado con otros metales como plata, cobre, níquel, hierro e iridio. Las nanopartículas de oro (de dos nanómetros) depositadas en diversos óxidos, por ejemplo TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 , han mostrado ser más eficientes que otros elementos. Este desarrollo permite la oxidación del monóxido de carbono y los hidrocarburos no quemados en el proceso de combustión hasta dióxido de carbono y agua, así como la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y el vital líquido [5].

1.2 CATALIZADORES

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de reacción, debido a que hace posible un mecanismo alternativo, el cual tiene menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado.

Conviene aquí definir los fenómenos de catálisis homogénea y los de catálisis heterogénea.

Catálisis homogénea: Se presenta catálisis homogénea cuando el catalizador es un cuerpo disuelto en la fase reaccionante, es decir, los reactivos y el catalizador forman una sola fase.

Catálisis heterogénea: Este tipo de catálisis se presenta cuando el catalizador forma una fase distinta a la de la fase reaccionante. Generalmente el catalizador se presenta en fase sólida, y la reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto [7].

La catálisis heterogénea es la más común y la de mayor aplicación industrial. Esto se debe principalmente a la facilidad de separación de los productos finales del catalizador sólido, la recuperación y reactivación del mismo.

Las características principales de los catalizadores pueden resumirse como siguen:

1. Una alta selectividad hacia el producto deseado, acelerando la reacción o inhibiendo las reacciones competitivas y consecutivas.
2. En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeños para formar grandes cantidades del producto.
- 4.- Que sea estable, lo cual hace que el catalizador cambie muy poco con el tiempo y que sea factible su regeneración.
- 5.- Una gran área superficial, ya que la reacción en la catálisis heterogénea se lleva a cabo en la interfase fluido-sólido

El área superficial de un sólido tiene un efecto muy pronunciado, sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador. Por ejemplo, si se sostiene en la mano una muestra de níquel tipo Raney recién preparado, que es altamente poroso y tiene una gran área superficial, inmediatamente se sentirá el calor debido a la adsorción de oxígeno. En la misma masa de níquel no poroso no se sentirá dicho calor.

Esta relación entre el área superficial y el grado de adsorción ha conducido al desarrollo de materiales altamente porosos con áreas de hasta 1500 m²/g. Algunas veces el propio material catalítico puede prepararse de tal forma que tenga una alta área superficial. Cuando esto no es posible, se pueden usar materiales que si se puedan preparar de esta forma, como portadores sobre los cuales se dispersa la sustancia catalítica.

En la tabla 3 se presentan algunos materiales usados como catalizadores sólidos así como su área superficial y su volumen de poros.

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL [m ² /g]	VOLUMEN DE POROS [cm ³ /g]
Carbones activados	500-1500	0.6-0.8
Geles de sílice	200-600	0.4
Catalizadores de SiO ₂ -Al ₂ O ₃ para cracking	200-500	0.2-0.7
Arcillas activadas	150-225	0.4-0.52
Alúmina activada	175	0.39
Piedra pómez	0.38	----
Cobre fundido	0.23	----

Tabla 3. Área superficial y volumen de poros para algunos catalizadores

En este momento se debe de hacer una distinción entre catalizador y soporte. Muchas veces el material poroso constituye el catalizador mismo, mientras que en otras ocasiones el material activo (catalizador) está dispersado en un material de soporte o

portador que tiene una gran área superficial. Los portadores proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo, además de darle buenas propiedades mecánicas. Esto reviste importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel y plata [8].

1.3 ORO COMO CATALIZADOR

El oro es un excelente conductor del calor así como de la electricidad, es un metal al cual no le afecta el aire, la humedad ni la mayoría de los disolventes. Solo es soluble en agua regia o en una mezcla de agua y cianuro de potasio. Se trata de un metal muy denso y con un alto punto de fusión de 1065 °C y un punto de ebullición de 2970 °C.

En lo referente a la catálisis, se había creído que el oro era inactivo, debido a su baja capacidad de quimisorción; esto puede ser explicado por la regla de Tanaka-Tamaru para la adsorción de O₂, la cual dice: las entalpías de quimisorción del oxígeno y otras moléculas están linealmente relacionadas con las entalpías de formación de sus óxidos más estables [9]. El óxido más estable del oro es el Au₂O₃, el cual presenta un $\Delta H_f = 19.3$ KJ/mol, lo que hace manifiesta su casi nula afinidad química con el oxígeno. Estas propiedades son ciertas cuando tenemos oro en condiciones macroscópicas, lo cual cambia cuando tenemos el oro en forma de nanopartículas.

Haruta y colaboradores demostraron que soportando nanopartículas de oro estas podrían ser altamente activas para la oxidación de CO a bajas temperaturas, y fue a partir de este momento, que se abandonó la idea de que el oro era inactivo [10].

La actividad catalítica del oro depende enormemente de su tamaño de partícula. Es necesario tener una distribución homogénea de pequeñas nanopartículas de oro con diámetros entre 2 y 5 nm para una excelente actividad catalítica [11].

Sin tomar en cuenta que son más caros que el oro y poco abundantes en la corteza terrestre, el platino, el paladio y el rodio (normalmente usados en catálisis) empiezan a transformar el monóxido de carbono (CO) en dióxido de carbono (CO₂) a temperaturas de entre 200 y 300 °C, mientras que las nanopartículas de oro de aproximadamente dos nanómetros depositadas en ciertos óxidos (por ejemplo: TiO₂ y CeO₂), han mostrado ser más eficientes y lo hacen a temperatura ambiente o subambiente [5].

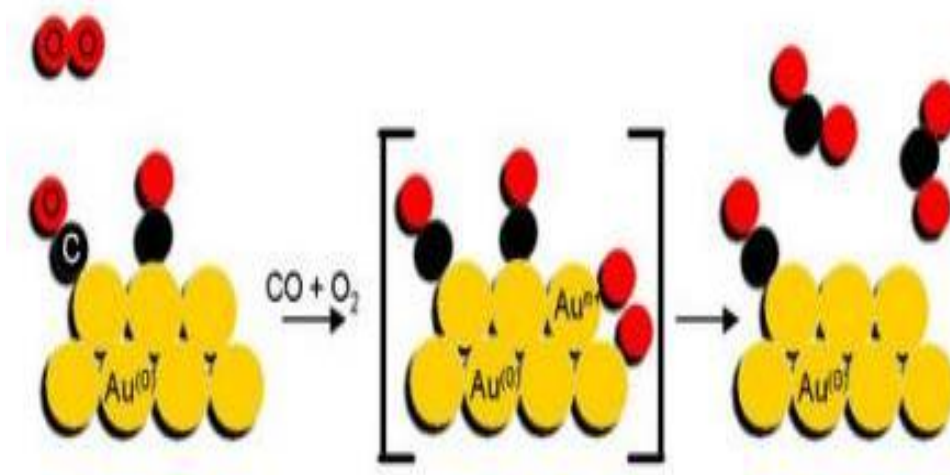


Figura 1. Representación de las nanopartículas de oro como oxidantes de CO

1.4 METODO DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN

Hay mucho interés en la síntesis de nanopartículas de oro para diversas aplicaciones en catálisis. La principal dificultad para tales aplicaciones consiste en el depósito controlado de las nanopartículas de oro sin que se aglomeren. La mayoría de las estrategias comúnmente usadas implican la inmovilización de las nanopartículas de oro en una matriz de un polímero orgánico. Esto provoca que las aplicaciones en catálisis sean limitadas porque el área superficial es escasa. Los recientes avances en la síntesis de materiales tiene la ventaja de dar lugar a una nueva clase de materiales con un alto grado de control del tamaño de poro y área superficial.

Estos nuevos materiales son candidatos potenciales para sintetizar monocristales, controlando el tamaño y la superficie. Aunque el método directo de depósito-precipitación (DP) puede ser usado para preparar nanopartículas de oro en sustratos de dióxido de titanio, es difícil sintetizar nanopartículas de oro (menores a 3 nm) en materiales de sílice con dicho procedimiento. En el método DP, el punto isoeléctrico (PIE) en la matriz del soporte juega un papel clave en la incorporación y dispersión exitosa de las nanopartículas en soportes de óxidos porosos. Para depositar $\text{Au}(\text{OH})_3$ en las superficies de ciertos óxidos por medio de reacciones en la superficie, el pH de la solución de HAuCl_4 normalmente es ajustado en un intervalo de 6-10. El prerequisite para el depósito del precursor de Au (III) es la interacción del complejo precursor de oro aniónico con una carga positiva o neutra en la superficie del óxido [11], [12].

El método de depósito-precipitación es una síntesis comúnmente utilizada para preparar catalizadores de oro en diversos soportes, incluido el TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CeO_2 , entre estos, el catalizador Au/TiO_2 muestra una alta actividad, por lo que es el más estudiado en la literatura. Se ha visto que la actividad de Au/SiO_2 en la oxidación de CO es generalmente más baja que la de Au/TiO_2 .

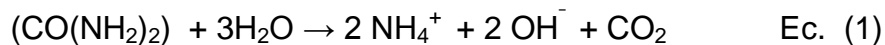
A pesar del amplio uso del SiO_2 como soporte para una gran variedad de catalizadores metálicos, debido a su gran área superficial, estabilidad térmica y fuerza mecánica, es a menudo considerado inadecuado para soportar oro. Existen algunas posibilidades que pueden explicar los fracasos en la obtención de catalizadores activos Au/SiO_2 :

- Por ser no reducible e inherentemente “inerte”, el soporte SiO_2 no suministra el reactivo oxígeno para la oxidación de CO. En contraste, los soportes TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CeO_2 , son reducibles, inherentemente “activos” y están pensados para la provisión y activación de oxígeno.
- La aglomeración de nanopartículas de oro puede ocurrir más fácilmente si la interacción entre el oro y el SiO_2 es inherentemente débil.
- Los fracasos esperados usando los métodos de preparación convencionales podrían inadvertidamente ocultar el valor real de SiO_2 como un soporte de partículas de oro. Por ejemplo, el inconveniente al usar el método depósito-precipitación se halla en la mala relación entre el punto isoelectrico del SiO_2 ($\text{PIE} \sim 2$) y el intervalo de pH necesario para hidrolizar suficientemente el precursor HAuCl_4 a Au(OH)_3 o Au(OH)_4^- (pH 8-10).

Los métodos como el depósito-precipitación, coprecipitación e impregnación no han sido eficaces para lograr soportar las pequeñas partículas de oro en el SiO_2 [13]. La dificultad del depósito de nanopartículas de oro de gran dispersión sobre SiO_2 por estos métodos proviene del hecho de que el punto isoeléctrico para la superficie de SiO_2 es aproximadamente 2. Esto significa que la superficie de SiO_2 se carga negativamente a pH mayores a 2, lo que complica el depósito de las especies aniónicas de oro, tales como $(\text{AuCl}_4)^-$. Por esta razón, cuando estos métodos se aplican a los depósitos de oro de SiO_2 , el diámetro promedio de nanopartículas se hace muy grande (20 nm), y no se observa actividad catalítica detectable para la oxidación de CO a bajas temperaturas [13].

Una estrategia para superar el bajo PIE de la superficie de sílice es la introducción de un óxido de alto PIE dentro de estos materiales para que disminuya la carga negativa.

El componente con alto PIE usado en nuestra síntesis es el titanio, el cual tiene un PIE de ~ 6.0 y ha sido aplicado de manera extensiva como un soporte para la síntesis DP de nanopartículas de oro para aplicaciones catalíticas [14], [15]. Sin embargo, un método alternativo es el depósito-precipitación con urea (DPU). Este método consiste en un proceso de depósito precipitación, ocupando como agente precipitante Urea (DPU). La urea provoca un incremento gradual y homogéneo del pH ya que es una base de retardo y se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de $60\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual da como resultado la liberación de iones OH^- , como se muestra en la ecuación 1.



Con el método DPU se obtienen partículas de diámetros de entre 2-3 nm cuando se utiliza TiO_2 como soporte y lo que es aun más importante, se logra un depósito de casi el 100% del oro presente en la solución, lo cual no se logra usando otros métodos [16].

1.5 MÉTODO DE ADSORCIÓN CATIONICA

Este método se utilizó como una alternativa para el depósito de nanopartículas de oro en la Silicalita-1, ya que el método mostrado en la sección 1.4 tiene una limitación importante: para el depósito de nanopartículas de oro en los soportes se requiere trabajar a un pH aproximado de 10, lo cual implica que si el soporte tiene un bajo PIE (punto isoeléctrico), su superficie se cargará negativamente y por lo tanto un precursor de oro aniónico no tendrá un depósito efectivo, por lo que fue necesario cambiar este precursor aniónico por uno catiónico, en este caso $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$.

En el caso de nuestro soporte (Silicalita-1) suponemos debe de tener un bajo PIE, similar al del SiO_2 (~2), trabajando a un pH superior al PIE se tendrá una superficie cargada negativamente y favorecerá una adsorción catiónica [13].

El modo en que la superficie se carga negativa o positivamente en función de su punto isoeléctrico y del pH al que se esté trabajando se muestra en la figura 2.

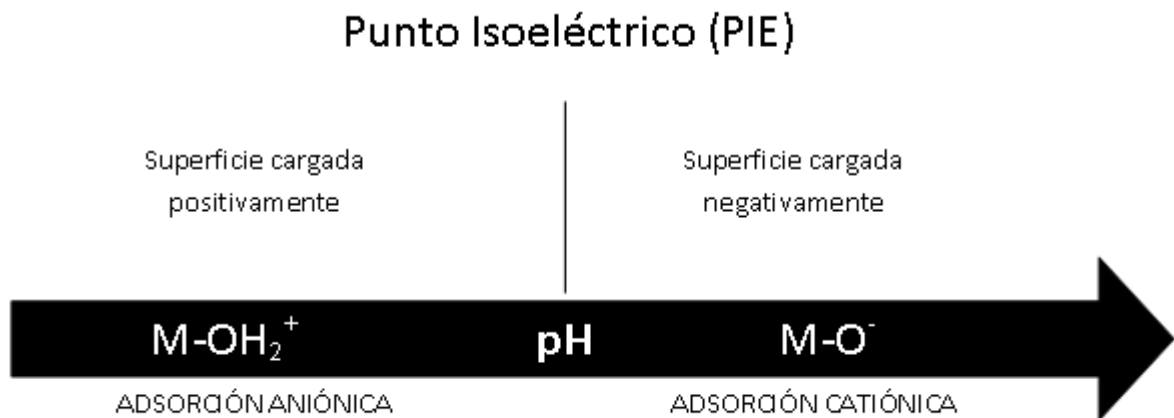


Figura 2. Variación de la carga en la superficie en función del pH

1.6 GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

La existencia de una abrumadora cantidad de silicatos (o sea, compuestos del silicio) en la corteza terrestre coloca al silicio como segundo elemento en abundancia sobre la Tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos de la Tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro o magnesio. Básicamente están formados por una unidad estructural tetraédrica integrada por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno que constituyen el "ión ortosilicato" (Figura 2). Por la falta de cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio, este ión tiende por lo tanto, a asociarse para compensar esa carga.

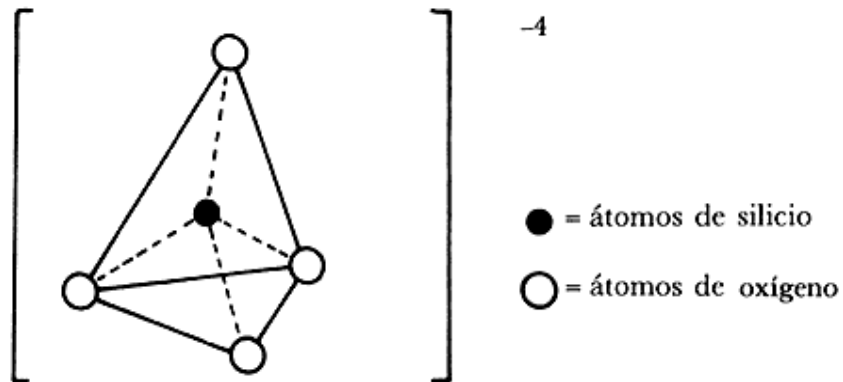


Figura 3. Ión ortosilicato

La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muy variadas formas en que se enlazan los grupos tetraédricos. Estos tetraedros se unen entre sí compartiendo oxígenos y forman, dependiendo de su disposición, una gran variedad de especies minerales, entre las que se encuentran las zeolitas. [17].

Una zeolita es un aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible. Al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 0.3 a 1 nanómetros, situándolo dentro de los materiales microporosos, según la clasificación de la IUPAC que divide a los materiales según el diámetro de sus poros (d_p); 1 nm equivale a 1×10^{-9} m [18].

CLASIFICACIÓN	DIÁMETRO DE POROS (d_p) [nm]
Microporosos	$d_p < 2$ nm
Mesoporosos	$2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm
Macroporosos	$d_p > 50$ nm

Tabla 4. Clasificación de los materiales según su tamaño de poro

La particularidad de estos compuestos es su estructura poco compacta atravesada por canales de dimensión molecular que se intersectan con frecuencia y forman amplias cavidades.

El espacio disponible dentro de una zeolita, que en algunos casos puede superar 50 por ciento del volumen del material, está generalmente lleno de moléculas de agua. La superficie global expuesta correspondiente a todas las microcavidades alcanza frecuentemente la cifra de 700-800 m²/g. Es precisamente la presencia de estas microcavidades lo que determina las propiedades de las zeolitas [19].

1.7 ESTRUCTURA DE LA SILICALITA-1

Las zeolitas se basan en tetraedros TO₄, donde T es un átomo de silicio o aluminio. La unión simple de tetraedros o unidades primarias de construcción da origen a las Unidades Secundarias de Construcción (SBU, por sus Siglas en inglés: Secondary

Building Units). Estas SBU a vez se combinan entre ellas de varias formas para originar un gran número de estructuras cristalinas.

Las redes tridimensionales son el resultado de las cuatro esquinas de los tetraedros que se comparten, generando de este modo materiales microporosos de baja densidad. Dependiendo de cada zeolita se tendrá una unión característica de tetraedros necesaria para generar dicha estructura. En el presente trabajo, se ha estudiado la zeolita llamada Silicalita-1. Esta zeolita se forma a partir de la Unidad de Construcción Secundaria 5-1, la cual se muestra a continuación y en donde cada círculo negro está representando un tetraedro SiO_4 .

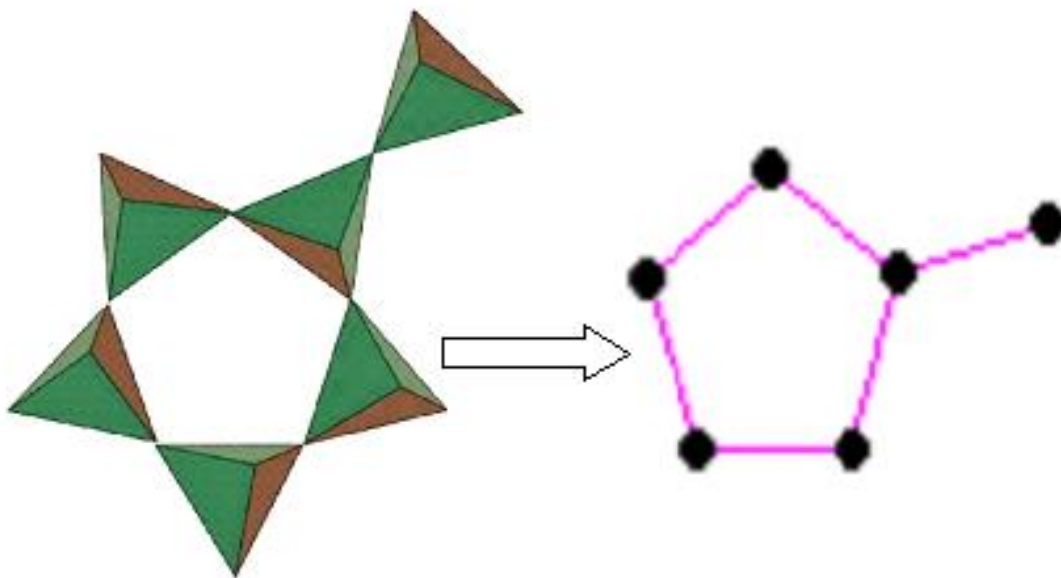
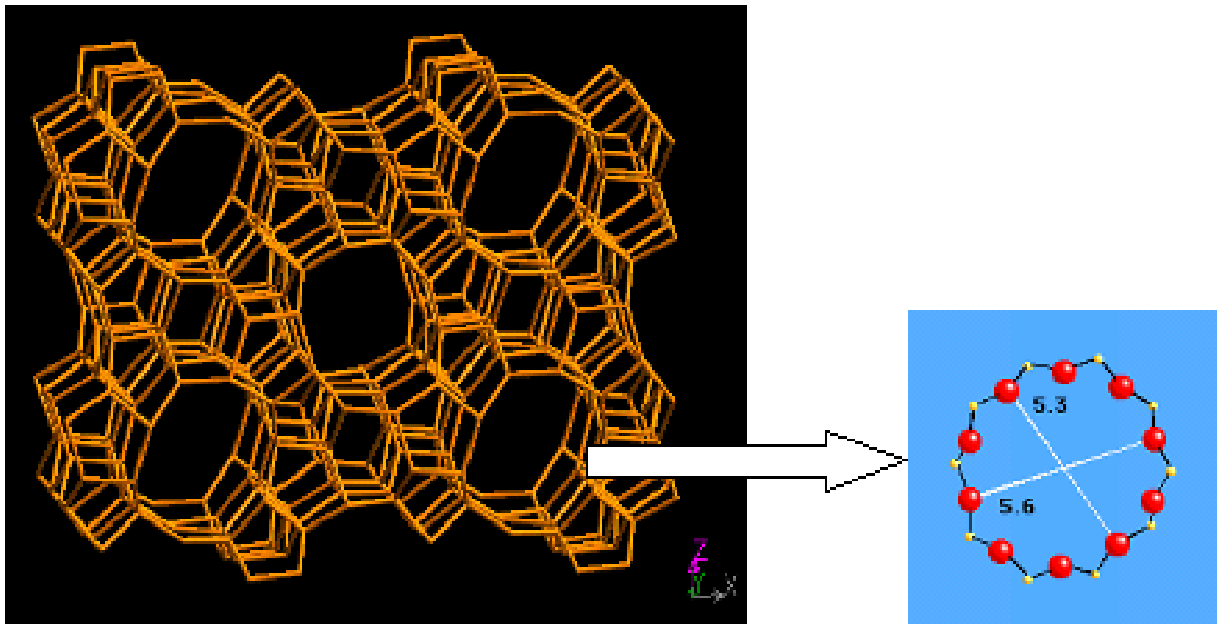


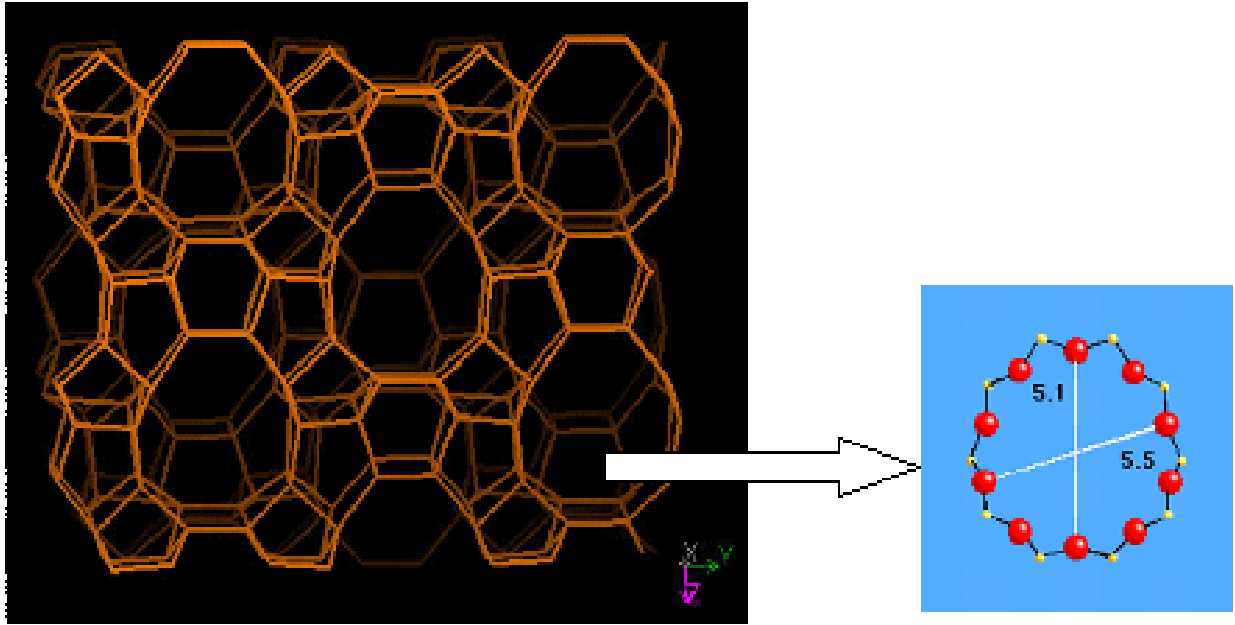
Figura 4. Unidad de Construcción Secundaria 5-1

La Silicalita-1 es una de las más utilizadas, debido a su tamaño de poro medio (0.55 nm, interesante en aplicaciones industriales relacionadas con la petroquímica) y a sus propiedades de estabilidad térmica y química.

La zeolita tipo Silicalita-1 es un silicato cristalino cuyo armazón por celda unidad está constituido por 96 iones $(\text{SiO}_4)^{-4}$. La unión de los tetraedros por medio de unidades 5-1 genera un sistema de canales paralelos al plano [010], que se interconectan con los canales [100] para formar un sistema de canales tridimensionales que se pueden imaginar como un arreglo de tubos traslapados. Las aperturas de poro son elípticas y están formadas por 10 iones $(\text{SiO}_4)^{-4}$, que representan un diámetro de entrada de $5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$ en el plano [010] y de $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ en el [100] [20].



Vista a lo largo de [010], las unidades están dadas en Å



Vista a lo largo de [100], las unidades están dadas en Å

Figura 5. Formación del armazón estructural de la Silicalita-1 a partir de la unidad de construcción secundaria 5-1 [21]

CAPÍTULO II

PROCESO EXPERIMENTAL

2.1 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz que se utilizó fue donada por la empacadora “San José,” de Zacatepec, Morelos.

Para determinar la composición química de la cascarilla de arroz calcinada a 500 °C por 24 horas, se realizó un análisis por fluorescencia de rayos X (utilizando un equipo FRX Siemens SRS300 con tubo de Rh y ventana de Be de 125 µm) de la muestra y se obtuvieron los siguientes resultados:

COMPUESTO	%	COMPUESTO	%
SiO ₂	93.914	CaO	0.493
TiO ₂	0.014	Na ₂ O	0.074
Al ₂ O ₃	0.414	K ₂ O	1.304
Fe ₂ O ₃	0.136	P ₂ O ₅	0.314
MnO	0.067	Materia volátil	3.1
MgO	0.171		

Tabla 5. Composición de la cascarilla de arroz calcinada

2.2 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES DE SILICALITA-1 DOPADOS CON PARTÍCULAS DE Ti: SRTB1 Y SRTB2 (S: SILICALITA-1, R: RICE, T: TITANIO, B: BUTOXIDO, 1, 2: # DE MUESTRA)

El proceso para obtener la silicalita-1 a partir de la cascarilla de arroz es el descrito por Sánchez Flores y colaboradores [22].

Se mezclan 3 gramos de cascarilla de arroz (previamente calcinada a 500 °C durante 24 horas) con $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ (glicerol anhidro, 99.8% de pureza, J.T. Baker) y se calienta a 200 °C con agitación constante, durante 2 horas. Posteriormente se incorpora el $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (butoxido de titanio, 97% de pureza, Sigma-Aldrich), a la muestra que se denomina SRTB1 con 0.75 mL y a la muestra SRTB2, 0.5 mL. Se continúa con la agitación durante 1 hora más a 200 °C. Finalmente se agrega una solución de $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{OH})$ (hidróxido de tetrapropilamonio, solución de pureza~20% en agua, Fluka Analytical) y se agita nuevamente hasta obtener una solución homogénea.

Se vierte la solución en un reactor metálico, se cierra herméticamente y se coloca en una estufa a 135°C durante 72 horas.

Después de las 72 horas se saca el reactor de la estufa y se centrifuga durante 10 minutos a 5000 rpm, el líquido obtenido se coloca en los desechos y al sólido restante se le agrega agua destilada, se agita vigorosamente para que se lave. Este procedimiento se repite 2 veces.

El sólido obtenido se seca por 24 horas y posteriormente se calcina a 500°C por 24 horas, obteniéndose aproximadamente 2.3 gramos.

2.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR POR EL MÉTODO DE DEPÓSITO-PRECIPITACIÓN CON UREA (DPU)

Para la preparación del catalizador por este método, se utilizó como precursor de oro; ácido cloroáurico trihidratado.

Los soportes que se usan (SRTB1 y SRTB2) se deben de poner a secar a 100 °C por un mínimo de 24 horas antes de la impregnación.

El depósito se lleva a cabo en un reactor de doble pared tipo batch a una temperatura de 80 °C y con agitación constante, el reactor se cubre con papel aluminio para evitar que la solución entre en contacto con luz.

Para llevar a cabo el depósito de Au en un gramo de silicalita-1, se utilizan 0.105 gramos de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroáurico trihidratado, 99.9% de pureza, Sigma Aldrich), 1.604 gramos de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Urea, 99.5% de pureza, Sigma Aldrich) y 63.6 mL de agua. Estas proporciones están calculadas para obtener una concentración 4.2×10^{-3} M de ácido cloroáurico [11], [12], [13], y suponiendo que se deposita el 100% de oro, llegar a obtener un soporte con un 5% en peso de oro (Apéndice 1)

Se vacía el ácido cloroáurico, en el reactor tipo batch, y se activa la agitación, posteriormente se vacía la urea e inmediatamente se añade el soporte. Es importante que después de vaciar la urea, inmediatamente se añada el soporte, ya que la urea se

descompone rápidamente. El reactor se tapa y se deja durante 16 horas a 80 °C y con agitación constante.

Pasado este tiempo, se detiene la agitación y la solución se vacía en los tubos de plástico y se centrifuga a 10500 rpm durante 7 minutos. Las aguas madres se vierten a un vaso de precipitados y se les mide el pH.

Con 100 mL de agua se lavan los tubos y se vacía la solución al reactor, posteriormente se agita la solución durante 10 minutos a 80 °C. Nuevamente se vacía la solución a los tubos y se centrifuga. El líquido se vacía a un vaso de precipitados y se vuelve a medir el pH, mientras que el sólido se vuelve a lavar y se regresa al reactor. En total se efectúan 4 lavados.

Después del último lavado, el sólido se deja en el tubo, el cual se tapa con un trozo de tela y se coloca en la estufa al vacío a 80 °C durante 2 horas y media. Después de estas dos horas, el sólido se guarda en viales color ámbar.

Estas muestras son nombradas como SRTBA1-UREA y SRTBA2-UREA (S: Silicalita-1, R: Rice, T: Titanio, B: Butoxido, A: Oro, 1, 2: # de muestra, Urea: Regulador de pH)

2.4 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR POR EL MÉTODO DE ADSORCIÓN CATIONICA (AC)

Este proceso consta de dos pasos, inicialmente se prepara el complejo precursor y posteriormente se lleva a cabo la impregnación de los soportes. Es importante que el soporte sea previamente secado a 100 °C por un mínimo de 24 horas.

2.4.1 OBTENCIÓN DEL COMPLEJO PRECURSOR $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$

Para este método se preparara un complejo de oro con etilendiamina como catión $[\text{Au}(\text{en})_2]^{+3}$, el cual se usara posteriormente como el precursor de oro para la obtención de las nanopartículas de oro. Es necesario preparar este complejo, ya que en el $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ el oro está unido al cloro en forma del anión $(\text{AuCl}_4)^-$ por lo cual es difícil que se deposite sobre la superficie de la Silicalita-1, que a su vez está cargada negativamente al trabajar a pH mayores a 2.

Para obtener el complejo precursor es necesario preparar las dos soluciones siguientes:

Solución A: Se mide 1 mL de $[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ (etilendiamina= en, 99% de pureza, Sigma Aldrich) y se agrega a un matraz que contiene 5 mL de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (éter etílico anhidro, 99.5% de pureza, Sigma Aldrich).

Solución B: Se pesa 1 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroáurico trihidratado, 99.9% de pureza, Sigma Aldrich) y se agrega a un matraz que contiene 10 mL de $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ (éter etílico anhidro, 99.5% de pureza, Sigma Aldrich).

Se vierte la solución A en la solución B.

Al producto obtenido se le agrega 1 mL de agua destilada y se precipita con 10 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (etanol, 99.5% de pureza, Sigma Aldrich).

Se elimina el exceso de líquido por decantación y al sólido precipitado se le aplica el mismo procedimiento otras 3 veces (agregarle 1 mL de agua para disolver y 10 mL de etanol para recristalizar) con el fin de lavar el complejo.

El sólido se coloca en un embudo Buchner, sobre un matraz Kitasato conectado a una bomba de vacío y se deja secar durante 8 horas, después de las cuales el complejo obtenido ($[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$) se guarda en un frasco ámbar y se coloca en un desecador al vacío. [13]

Una vez obtenido el complejo precursor de oro, se procede a la impregnación de las muestras de Silicalita-1.

2.4.2 IMPREGNACIÓN DEL COMPLEJO EN LOS SOPORTES SRTB1 Y SRTB2 POR EL MÉTODO (AC)

Se ponen 100 mL de agua destilada en un reactor de vidrio de doble pared tipo Batch, que está conectado a un recirculador de agua para controlar la temperatura, misma que permanecerá constante a 42 °C durante todo el proceso de impregnación. El reactor se mantiene cubierto con papel aluminio.

Cuando el agua alcanza los 42 °C, se le agregan 0.1796 gramos del complejo $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3$, para obtener una solución 4.2×10^{-3} M (Apéndice 2) [13], y se empieza la agitación.

Una vez disuelto todo el complejo, se le agrega 1 gramo de Silicalita-1 (SRTB1) para obtener un catalizador al 7.7% en peso de oro [12] (suponiendo que se impregna el 100% de oro) y se ajusta a pH 10 con NaOH (0.5 M). Se deja el reactor con agitación constante durante 2 horas.

Pasado este tiempo, se vacía el contenido a tubos de plástico y se centrifuga a 10000 rpm durante 7 minutos.

El sólido se regresa al reactor y se lava con agua destilada a 42 °C, se agita durante 10 minutos manteniendo esta temperatura y se vuelve a centrifugar en las mismas condiciones (el lavado se hace dos veces).

Al terminar el último lavado, el producto se deja en el tubo de centrifuga y se tapa con un trozo de tela asegurado con una liga, el tubo se mete en una estufa al vacío a 30 °C durante 8 horas.

Después de las 8 horas se saca el tubo de la estufa, y el sólido se coloca en un vial color ámbar (no debe de recibir luz) y se guarda en un desecador al vacío. Los productos finales se nombraron como SRTBA1 y SRTBA2 respectivamente. (S: Silicalita-1, R: Rice, T: Titanio, B: Butoxido, A: Oro, 1, 2: # de muestra)

2.5 TRATAMIENTO TÉRMICO DE SRTBA1, SRTBA2, SRTBA1-UREA, Y SRTBA2-UREA, PARA REDUCIR EL Au^{3+} A Au^0

En casi todos los métodos para la obtención de nanopartículas de oro, después del secado de las muestras, el oro se encuentra en forma de Au^{+3} , por lo cual es necesario el uso de un tratamiento térmico, para reducirlo de Au^{+3} a Au^0 . A las seis muestras se les hace el mismo tratamiento térmico.

Se toman 100 mg de muestra y se colocan en un reactor de vidrio en forma de “U”, el cual se coloca dentro de un horno. El reactor está conectado a un sistema que

permite que se haga pasar por la muestra determinado gas o una mezcla de gases, dependiendo del tratamiento a realizar. Para reducir las muestras se usó hidrógeno.

Antes que nada se purga la línea con nitrógeno (para evitar que el hidrógeno entre en contacto con el oxígeno del aire).

Se hace circular un flujo de hidrógeno (H_2 , 99.999% de pureza, PRAXAIR) para la reducción del Au^{3+} , con un flujo proporcional al peso del material, de 1mL/min del gas por cada mg del sólido. Posteriormente, se calienta la muestra hasta 200 °C durante una hora, después de la cual se interrumpe el calentamiento y el flujo de hidrógeno. Se purga nuevamente la línea con nitrógeno.

Se hace circular flujo de aire por la línea durante 30 minutos, posteriormente se lleva la muestra de 200 a 500 °C. Cuando alcanza los 500 °C se mantiene la temperatura durante una hora. Pasado este tiempo, se interrumpe el calentamiento y se mantiene el flujo de aire 1 hora más, antes de cerrar la válvula. Se deja enfriar, se retira el reactor del horno y se pasa la muestra a un frasco ámbar.

Los productos obtenidos después del tratamiento térmico son nombrados con el mismo nombre que tenían, y solo se les agrega una "R" al final para indicar que estas muestras habían sido reducidas. Así los nombres de estas cinco muestras fueron: SRTBA1-R, SRTBA2-R, SRTBA1-R Urea y SRTBA2-R Urea.

2.6 PRUEBA DE CATÁLISIS

Las pruebas se hicieron en un equipo de reacción In-Situ Research RIG-150 acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases 6890N Network GC Sistem.

Se coloca el catalizador en un reactor vertical de lecho poroso en el equipo de reacción, se hace pasar CO (monóxido de carbono) al 1%, en balance con N₂ (nitrógeno) y O₂ (oxígeno). Se programa una rampa de temperatura que va de 20 °C a 500 °C a una velocidad de 2 °C por minuto. Se hace pasar la mezcla de gases por un bypass para obtener la concentración inicial de CO cuando no hay un catalizador presente. Posteriormente se hace pasar el flujo por el reactor y cada 5 minutos se toman muestras, las cuales se inyectan automáticamente al cromatógrafo de gases, en donde se mide la cantidad de CO y CO₂ después de haber tenido contacto con el catalizador, de este modo podemos conocer la conversión en la reacción de oxidación de CO y por consiguiente la efectividad de nuestro catalizador.

La eficiencia del catalizador se determina de acuerdo a los cálculos efectuados en el apéndice 3. La conversión estará dada por la Ec. 2, que se presenta a continuación:

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}}{1 + \xi_A \frac{C_A}{C_{A_0}}}$$

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se obtuvo el espectro infrarrojo de los soportes SRTB1 y SRTB2 para observar si estaban presentes las bandas vibracionales correspondientes a la estructura cristalina de la Silicalita-1. Además de comprobar la eliminación completa de los compuestos orgánicos utilizados durante su síntesis

Para la obtención de los espectros se utilizaron pastillas preparadas con la mezcla de 0.004 g de muestra a analizar con 0.08 g de KBr (el cual se utiliza como matriz). Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo 1.

El equipo utilizado fue un Nicolet Nexus 670 con transformadas de Fourier (FT-IR), con 32 barridos por muestra y óptica de CsI, con una resolución de 4 cm^{-1} en un intervalo de barrido de 2000 a 400 cm^{-1} .

Los espectros FT-IR obtenidos se presentan en las figuras 6 y 7.

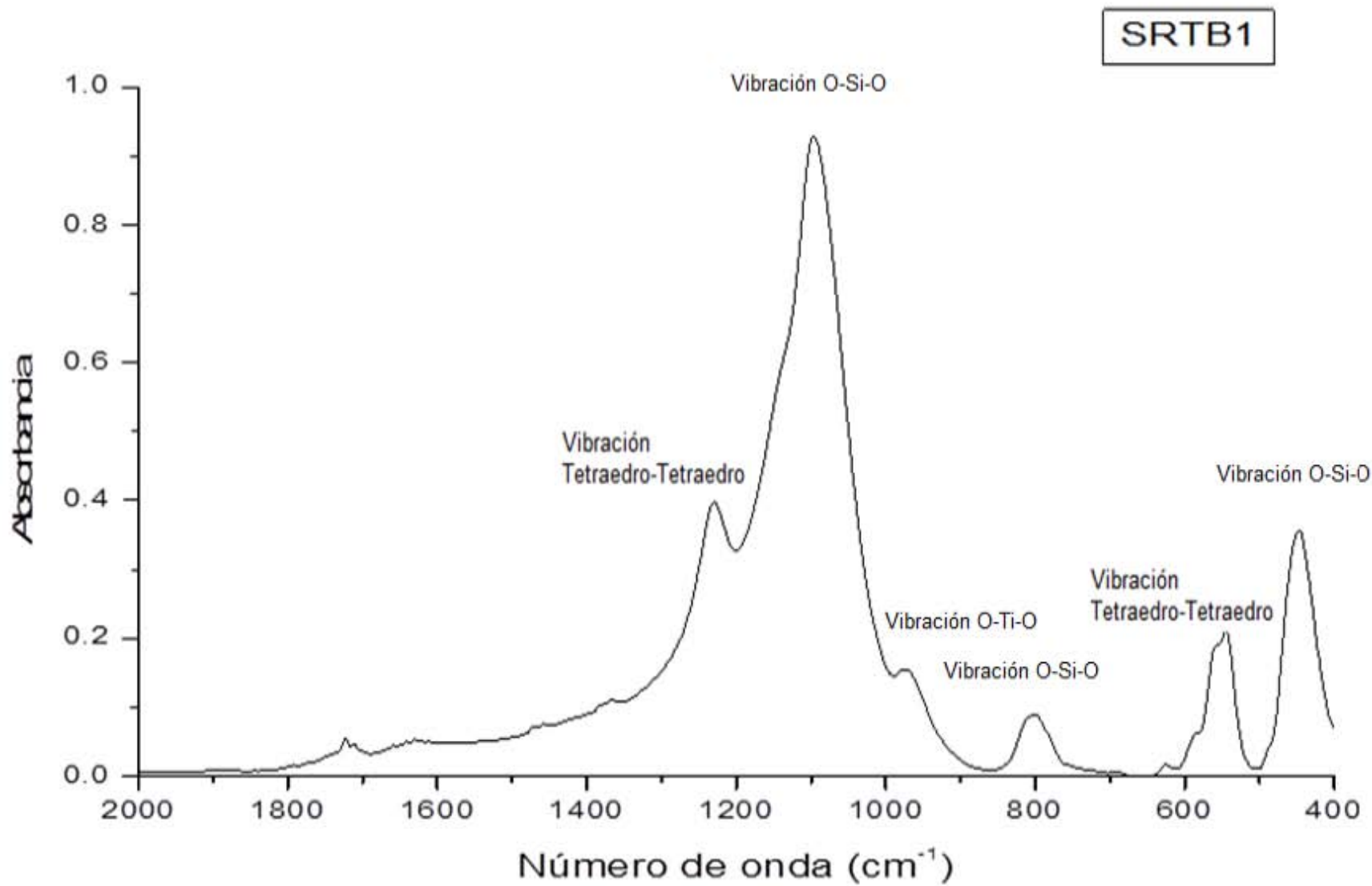


Figura 6. Espectro FT-IR de la muestra SRTB1 (soporte dopado con 0.75 mL de Butoxido de titanio)

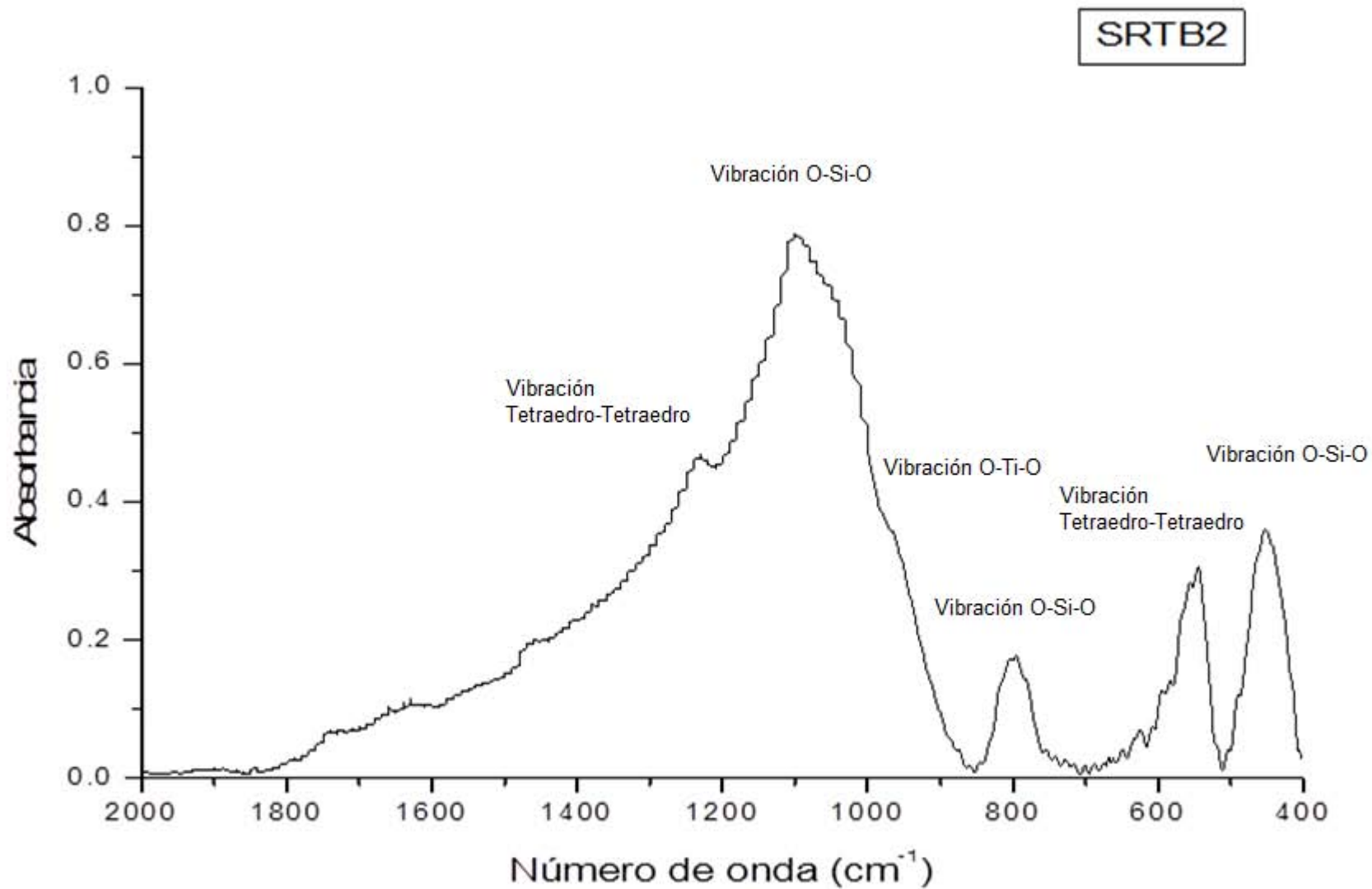


Figura 7. Espectro FT-IR de la muestra SRTB2 (soporte dopado con 0.5 mL de Butoxido de titanio)

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de identificar la estructura cristalina de los soportes sintetizados, así como los cambios en la estructura cristalina por la deposición de oro, se llevaron a cabo análisis por difracción de rayos X (DRX)

El equipo utilizado fue un Bruker D-8-advance, en el cual está adaptado un goniómetro axs con un filtro monocromador de luz secundario de grafito y la radiación usada fue Cu $k\alpha_1$, un voltaje de operación de 30 KV y una corriente de 20 mA. Los difractogramas se obtuvieron en un intervalo 2θ de 2° a 70° con pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 1.2 s. Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo 2.

Los difractogramas obtenidos se presentan de la figura 9 a la 12.

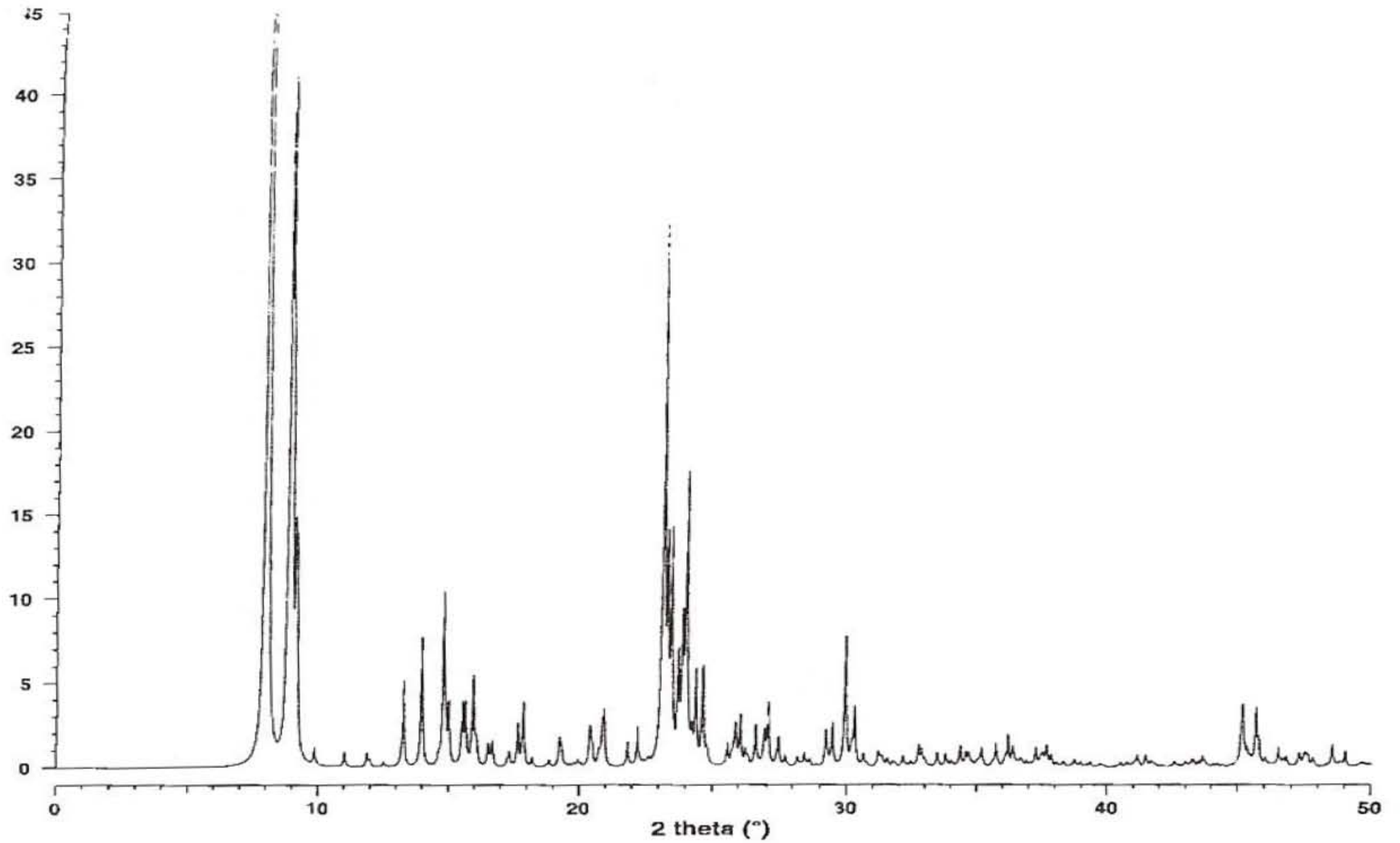


Figura 8. Difractograma correspondiente a la Silicalita-1 [23]

SRTB1

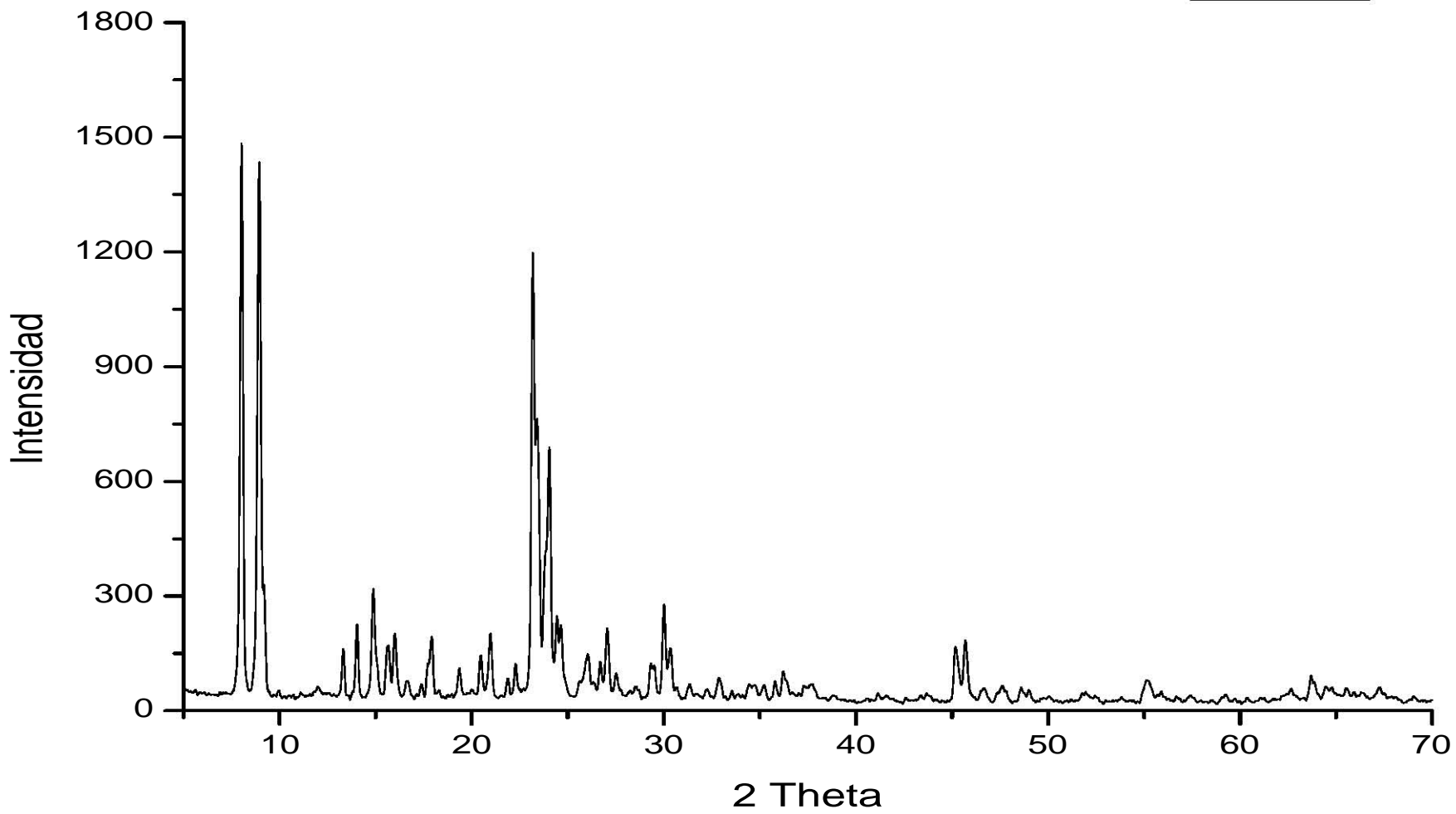


Figura 9. Difractograma de la muestra SRTB1 (soporte dopado con 0.75 mL de Butoxido de titanio)

SRTB2

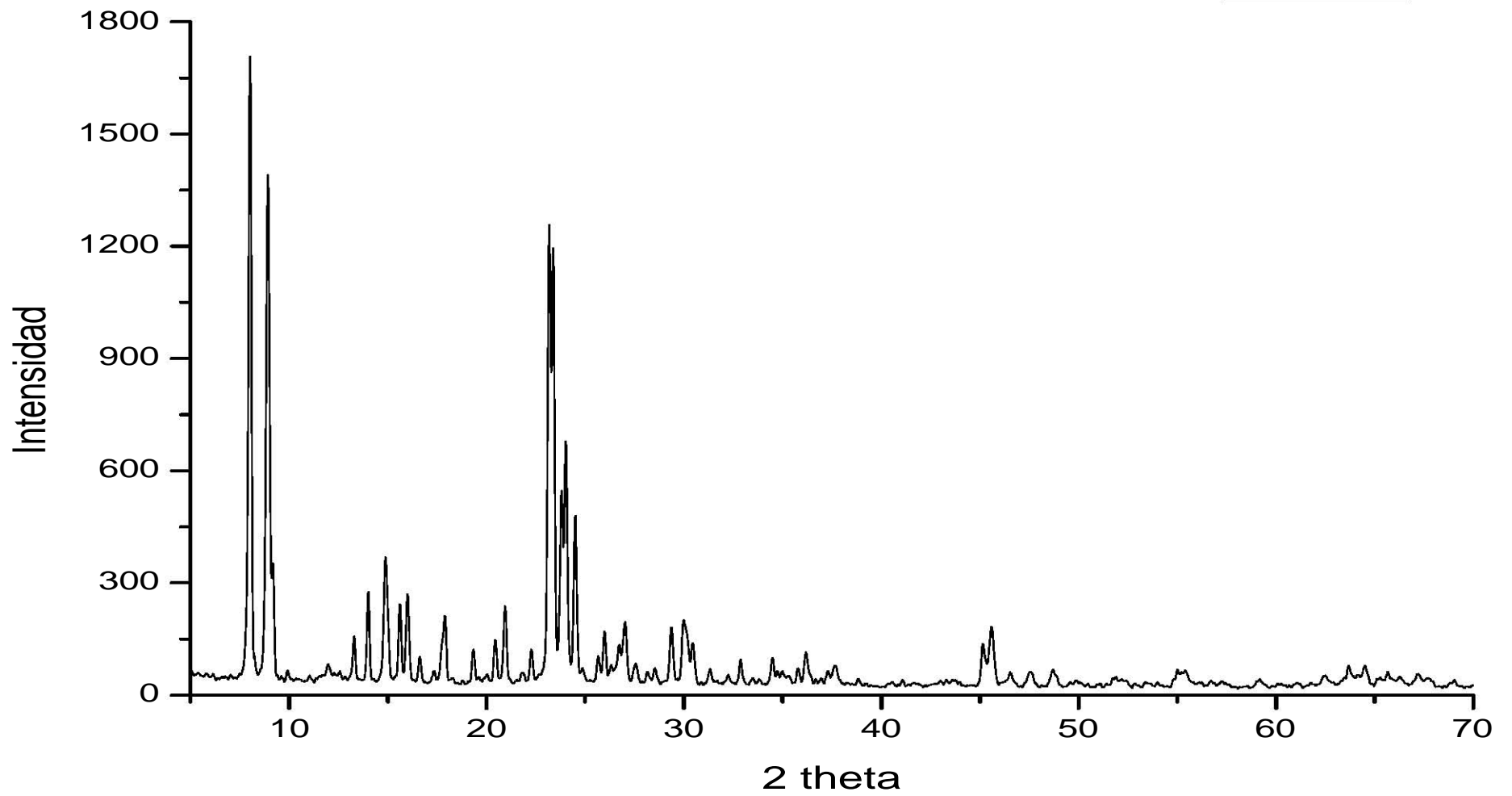


Figura 10. Difractograma de la muestra SRTB2 (soporte dopado con 0.5 mL de Butoxido de titanio)

SRTBA1-R Urea

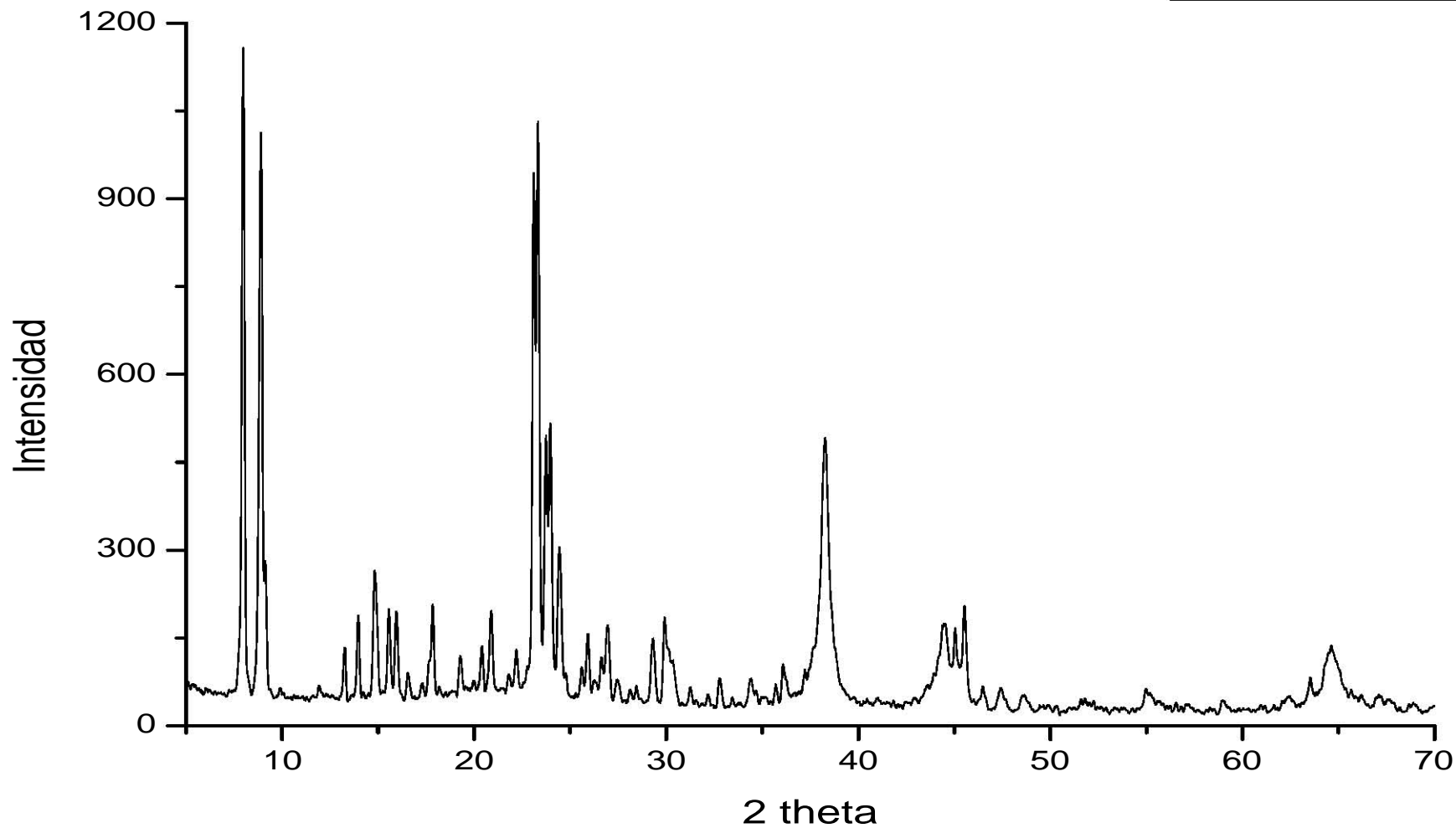
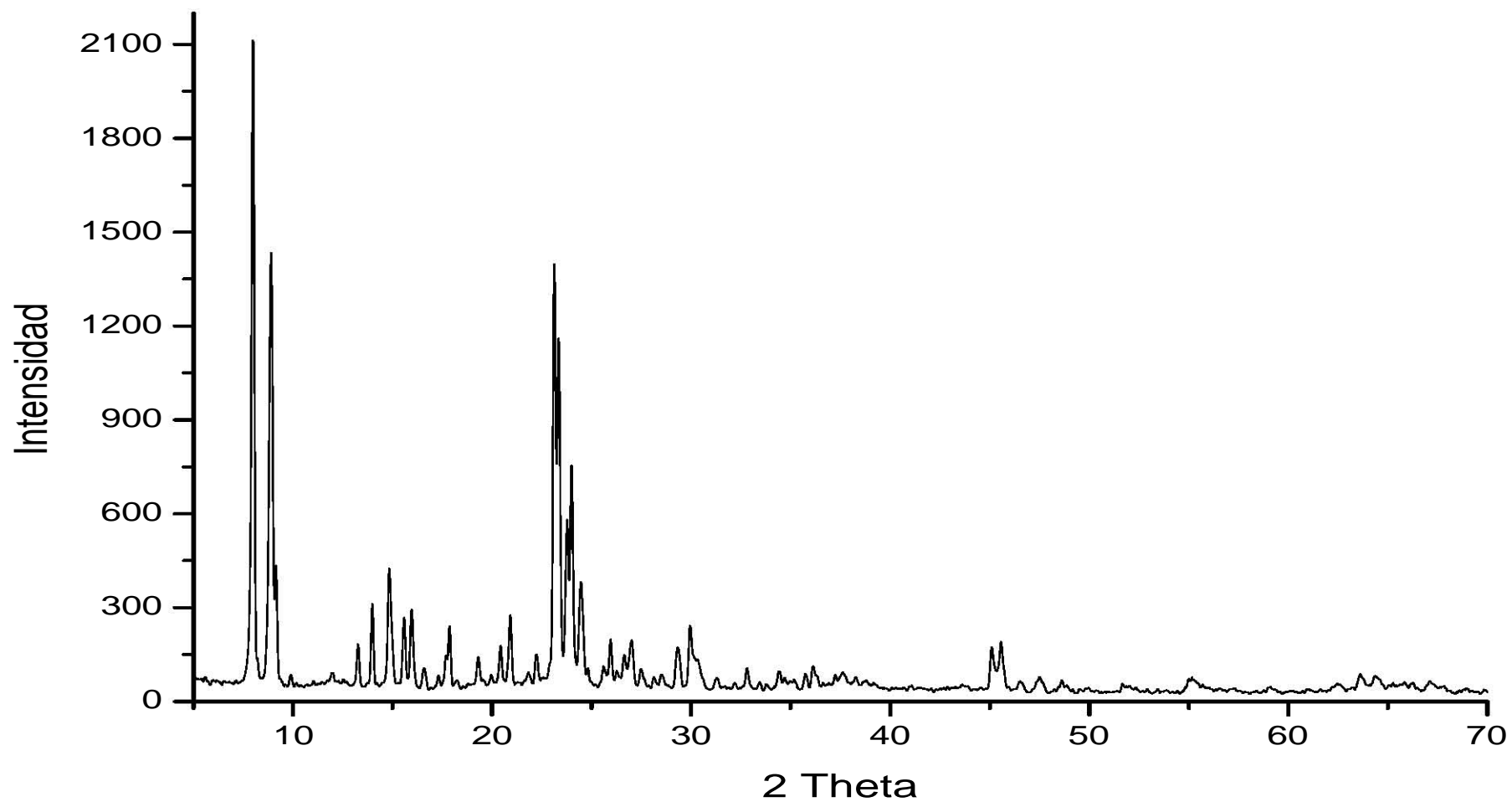


Figura 11. Difractograma de la muestra SRTBA1-R Urea (soporte dopado con 0.75 mL de Butoxido de titanio)

SRTBA2-R



| **Figura12.** Difractograma de la muestra SRTBA2-R (soporte dopado con 0.5 mL de Butoxido de titanio)

3.3 ANÁLISIS SUPERFICIAL: ÁREA SUPERFICIAL Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

Se determinó el área superficial y la distribución de tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores para observar si estos parámetros variaban después de la deposición de las nanopartículas de oro.

Se utilizó un equipo AUTOSORB-1/ASWin en el cual se utilizó nitrógeno como adsorbato y las siguientes condiciones para cada una de las muestras:

Tiempo de secado: ~6 horas

Temperatura de secado: 350 °C

Se determinó el área superficial y la distribución de tamaño de poro a cada una de las siguientes muestras:

- SRTB1, SRTB2 (Silicalita-1 con partículas de titanio).
- SRTBA1-R, SRTBA2-R (Catalizadores preparados por el método de adsorción catiónica).
- SRTBA1-R Urea, SRTBA2-R Urea (Catalizadores preparados por el método de Deposición-Precipitación con Urea).

Todas las muestras anteriores mostraron la misma tendencia en su isoterma; correspondiente a la isoterma de Langmuir, por lo cual se procedió a realizar la regresión lineal propia de este método con el fin de obtener el área superficial.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6 y en las figuras 13 a 15. Para una explicación más amplia sobre la técnica refiérase al anexo 3.

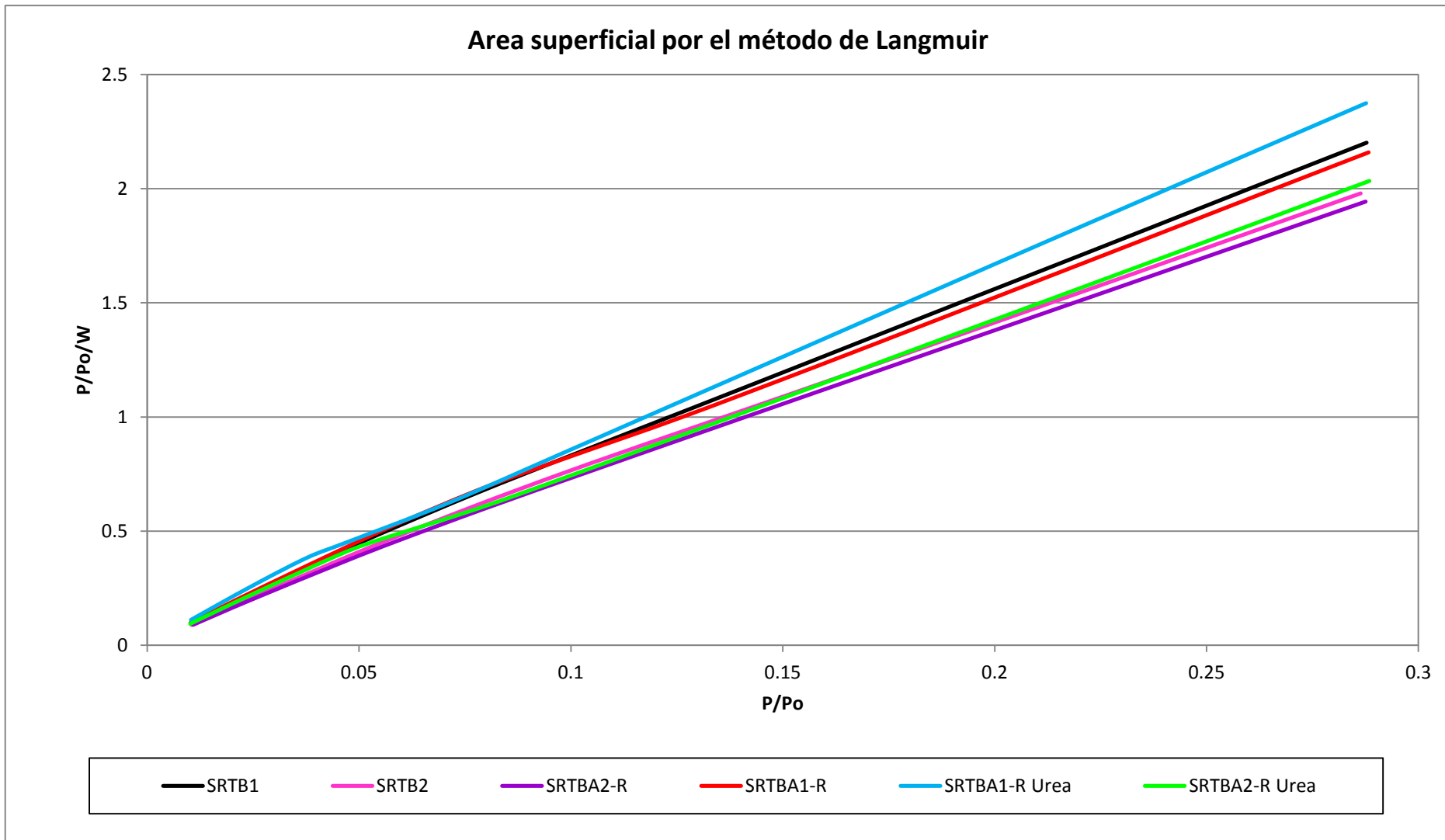


Figura 13. Regresión lineal a partir de las isothermas de Langmuir

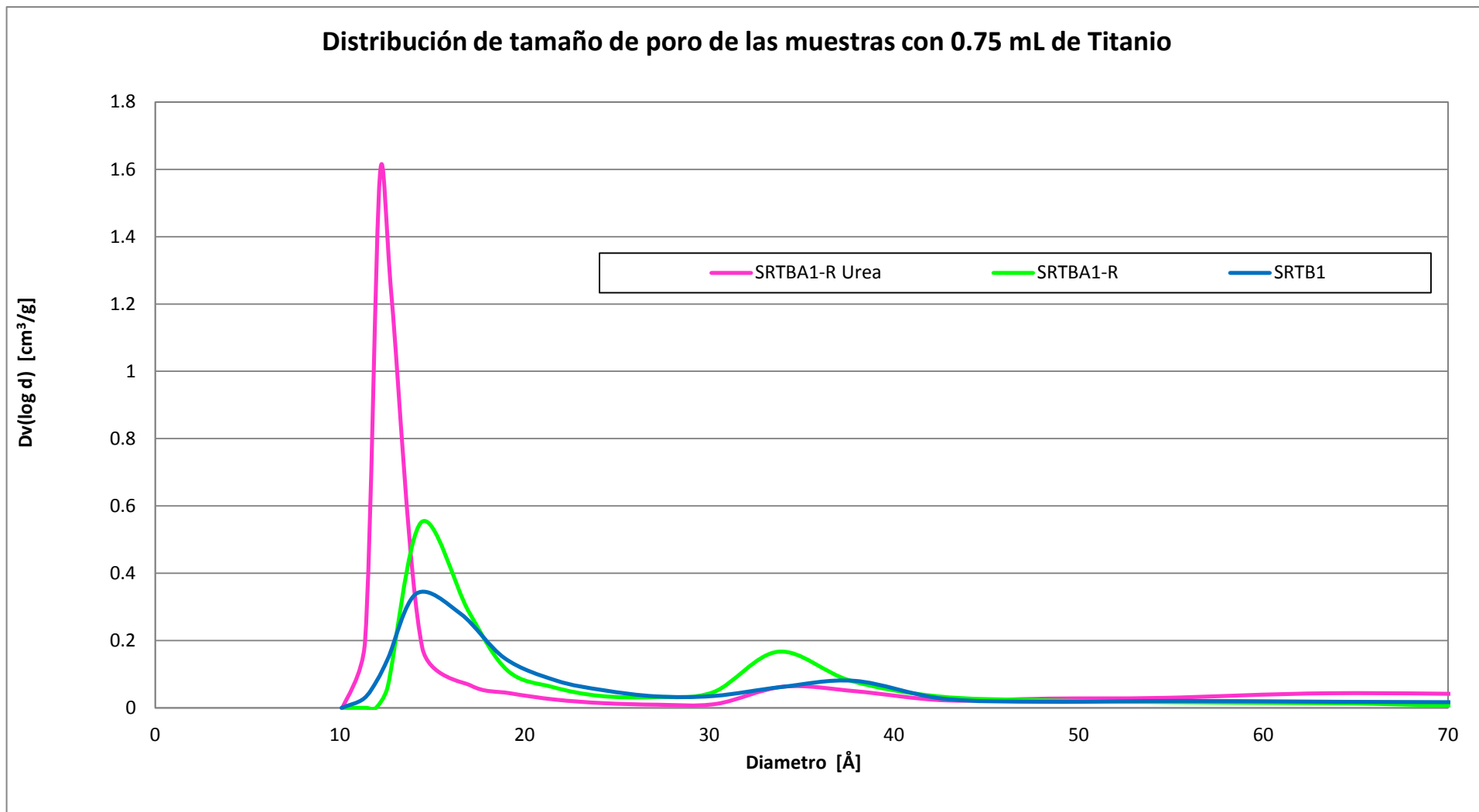


Figura 14. Distribución de tamaño de poro de las muestras SRTB1, SRTBA1-R y SRTBA1-R Urea

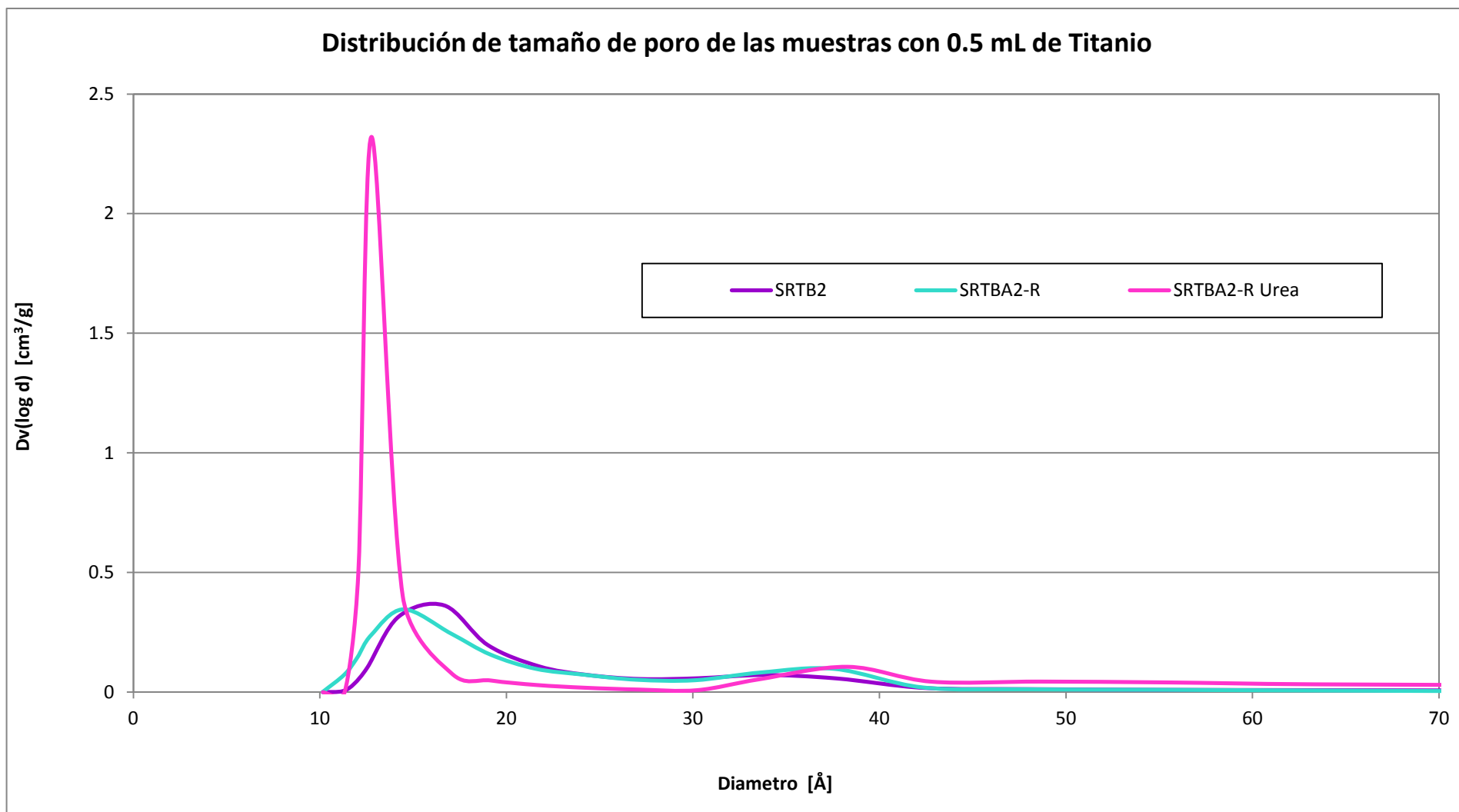


Figura 15. Distribución de tamaño de poro de las muestras SRTB2, SRTBA2-R y SRTBA2-R Urea

MUESTRA	USO	CANTIDAD DE BUTOXIDO DE TITANIO POR GRAMO DE SOPORTE	PORCENTAJE DE ORO EN LOS CATALIZADORES (CALCULADO)	MODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	AREA SUPERFICIAL m ² /g	VOLUMEN TOTAL DE PORO cm ³ /g
SRTB1	Soporte para los catalizadores SRTBA1-R y SRTBA1-R UREA	0.75 mL	-----	-----	463.7	0.1799
SRTB2	Soporte para los catalizadores SRTBA2-R y SRTBA2-R UREA	0.5 mL	-----	-----	513.7	0.1908
SRTBA1-R	Catalizador	0.75 mL	7.70%	Adsorción Catiónica (AC)	478.3	0.1852
SRTBA2-R	Catalizador	0.5 mL	7.70%	Adsorción Catiónica (AC)	524	0.1961
SRTBA1-R UREA	Catalizador	0.75 mL	5%	Deposito-Precipitación usando urea (DPU)	431.2	0.1785
SRTBA2-R UREA	Catalizador	0.5 mL	5%	Deposito-Precipitación usando urea (DPU)	507.9	0.1906

Tabla 6. Tabla comparativa en donde se muestran los datos mas importantes de los soportes y los catalizadores

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM)

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión para poder determinar si el oro se había depositado en forma de nanopartículas sobre los soportes y cuál fue el tamaño de éstas.

El equipo utilizado para las muestras SRTBA1-R y SRTBA2-R fue un microscopio electrónico de transmisión Jeol 2200 FS con un voltaje de 200 KV, mientras que para las muestras SRTBA1-R Urea y SRTBA2-R Urea se usó un microscopio electrónico de transmisión Jeol 2010 con un voltaje de 200 KV

Las imágenes obtenidas se presentan en las figuras 16, 17 y 18 para la muestra SRTBA1-R, figuras 19 y 20 para la muestra SRTBA2-R, figuras 21 y 22 para la muestra SRTBA1-R Urea y las figura 23 y 24 para la muestra SRTBA2- R Urea.

En cada una de las imágenes siguientes, se observan pequeñas regiones oscuras que corresponden a las nanopartículas de oro depositadas sobre la superficie de la Silicalita-1. El tamaño de las nanopartículas puede determinarse usando la escala que se encuentra en la parte inferior de cada imagen

Más detalles de la técnica en el apéndice 4.

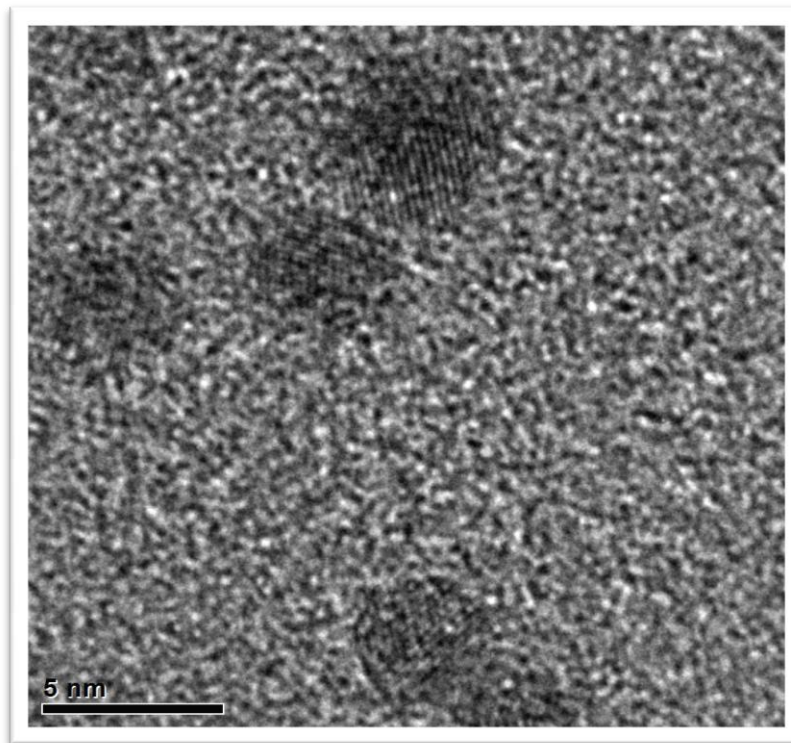


Figura 16. Foto de la muestra SRTBA1-R

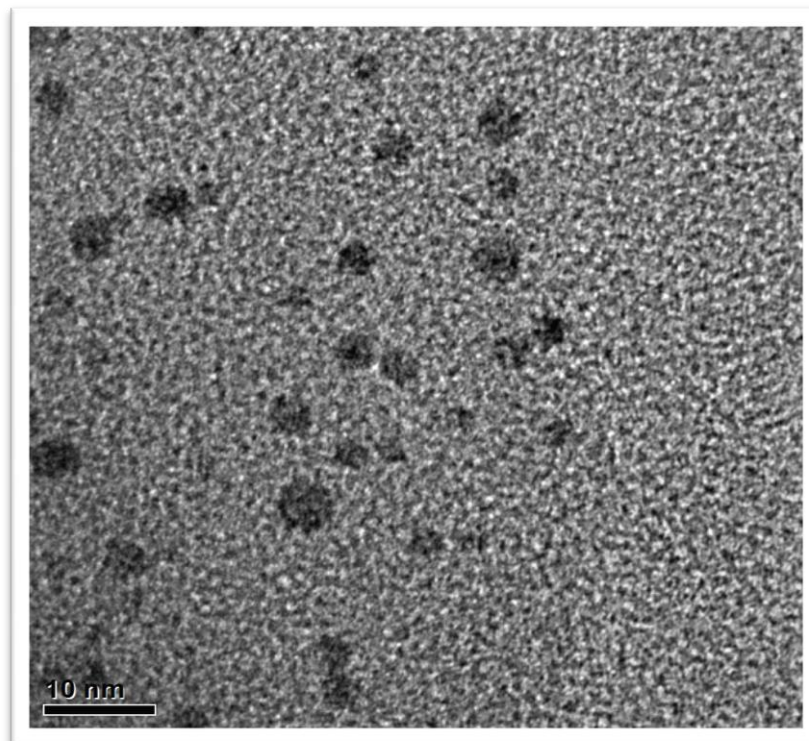


Figura 17. Foto de la muestra SRTBA1-R

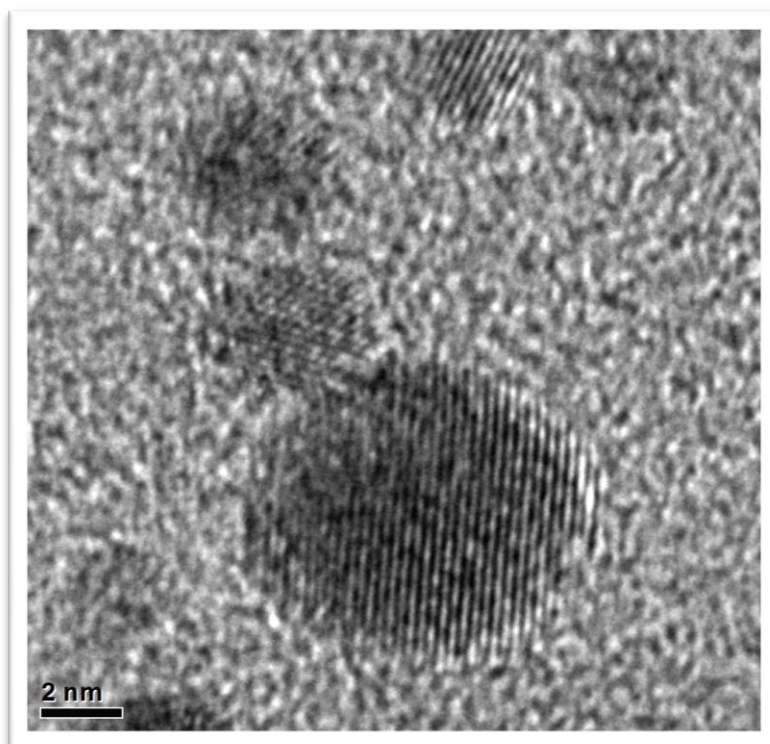


Figura 18. Foto de la muestra SRTBA1-R

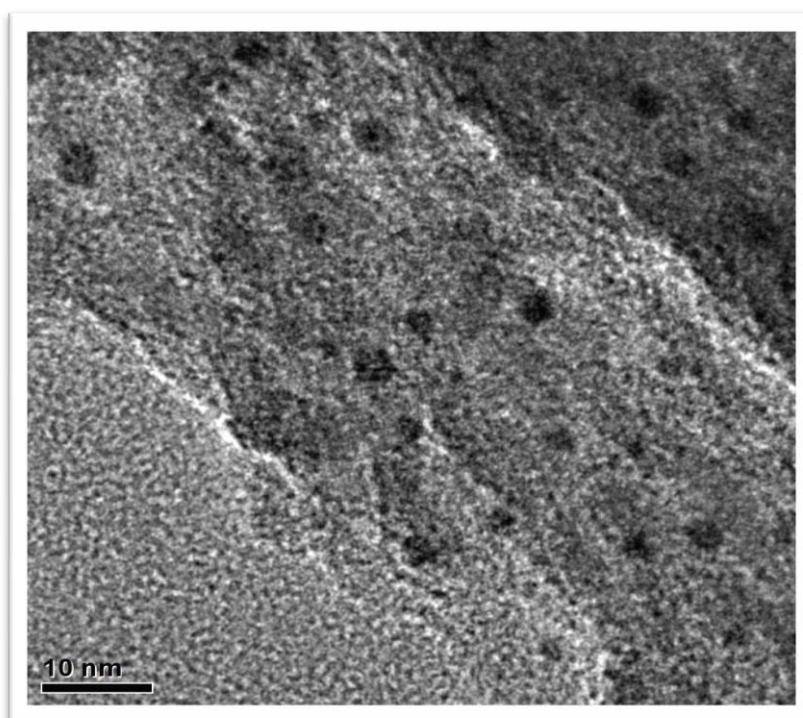


Figura 19. Foto de la muestra SRTBA2-R

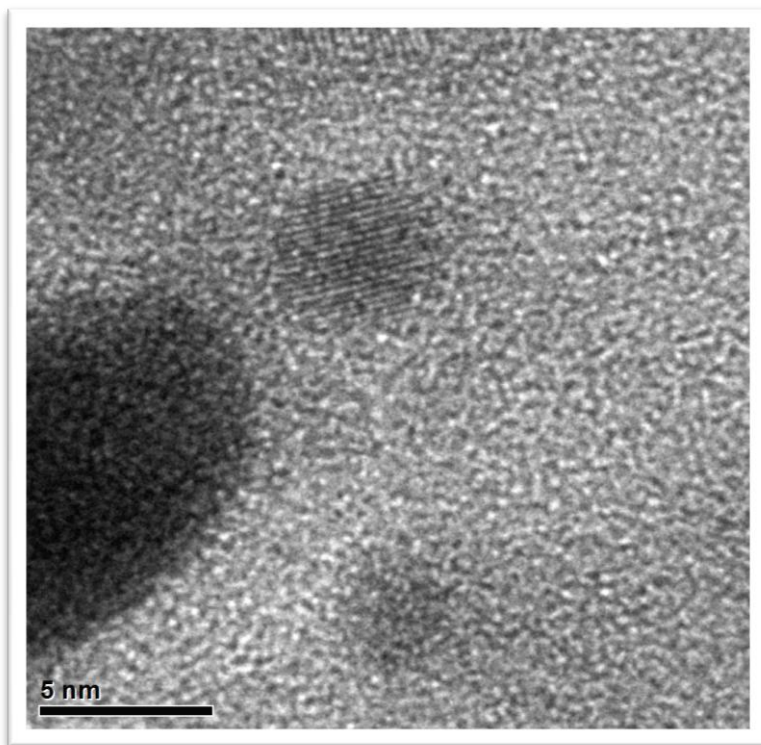


Figura 20. Foto de la muestra SRTBA2-R

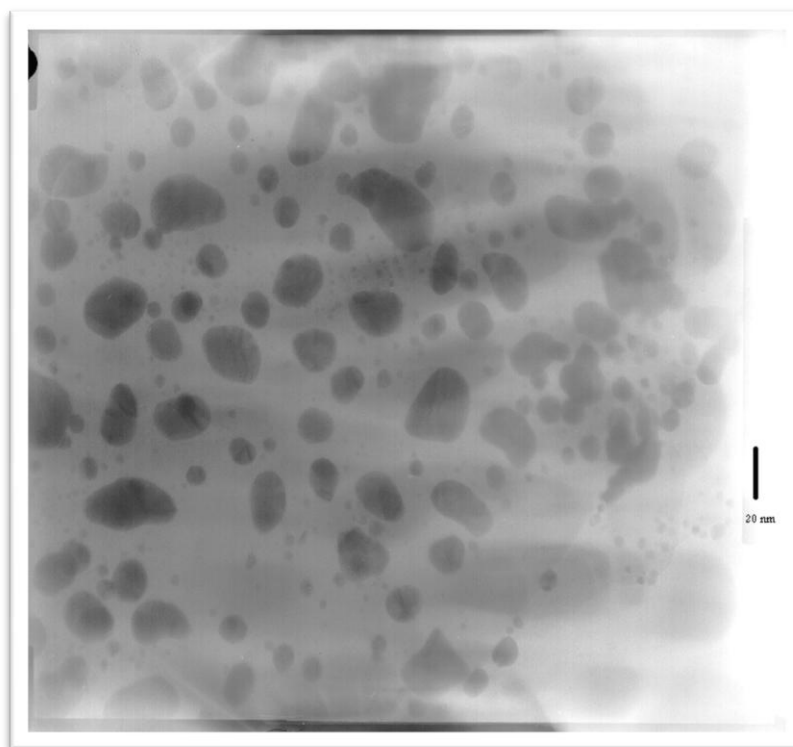


Figura 21. Foto de la muestra SRTBA1-R Urea

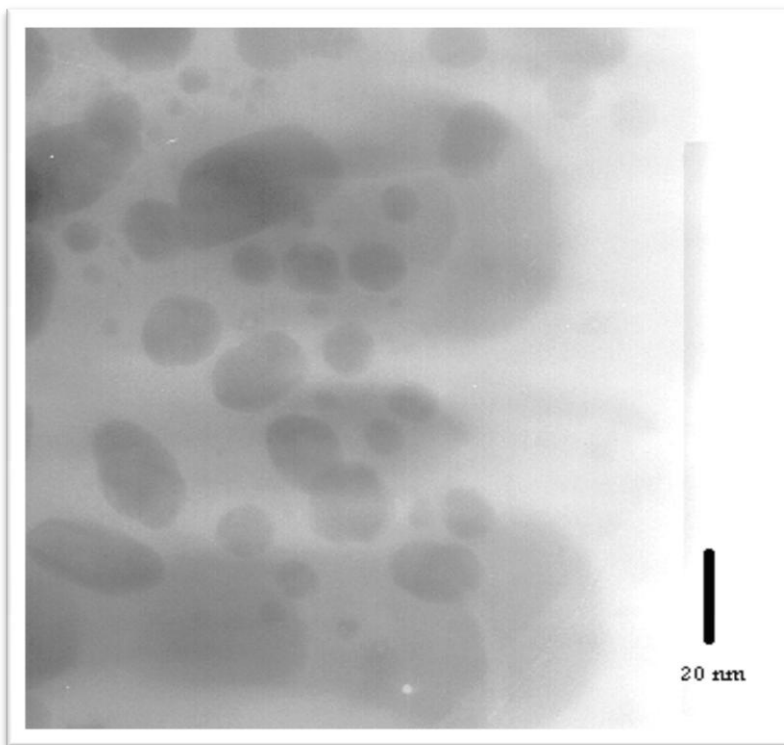


Figura 22. Foto de la muestra SRTBA1-R Urea

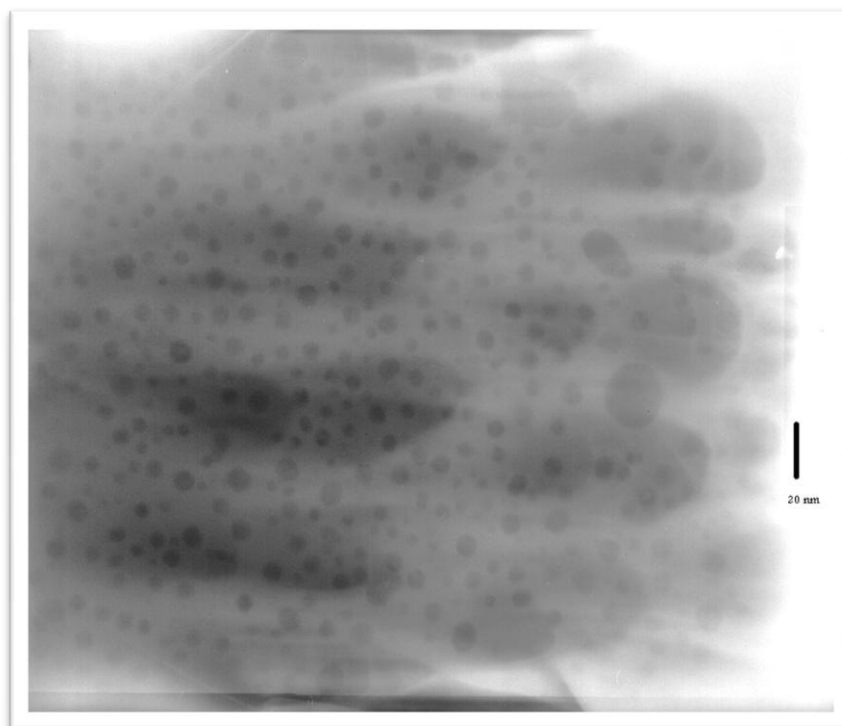


Figura 23. Foto de la muestra SRTBA2-R Urea

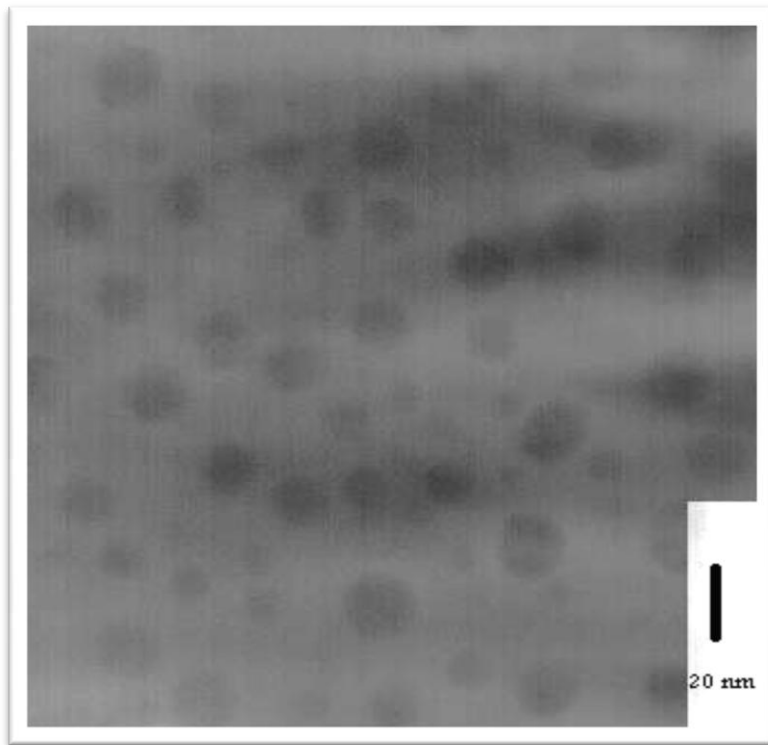


Figura 24. Foto de la muestra SRTBA1-R Urea

3.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Después de haber realizado las pruebas catalíticas que consisten en hacer circular una corriente de CO a través de un reactor de lecho poroso (en donde previamente se colocó uno de los catalizadores preparados) se midieron las conversiones de CO a CO₂ a diferentes temperaturas, las cuales se muestran en la figura 25.

Para una explicación más detallada de las pruebas catalíticas referirse a la sección 2.6.

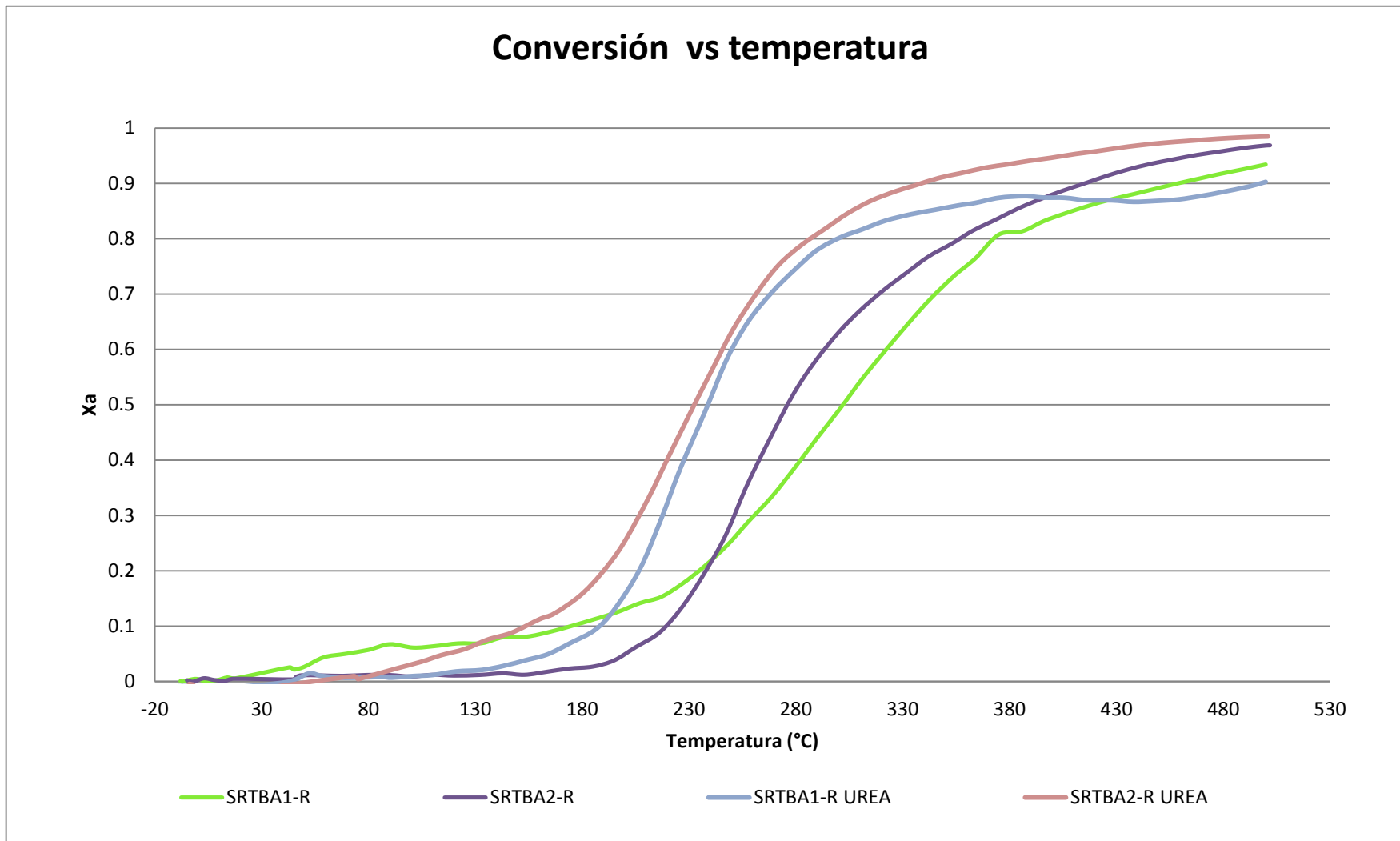


Figura 25. Prueba de oxidación de CO con los catalizadores

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Al analizar los espectros FT-IR de los soportes SRTB1 y SRTB2 (Figuras 6 y 7 respectivamente) observamos las bandas obtenidas son características de las zeolitas [24], [25]. Estas bandas y sus interpretaciones se presentan a continuación:

La banda ubicada a los 1230 cm^{-1} se debe a una vibración de alargamiento asimétrico externo, es decir entre tetraedro y tetraedro, típica de este tipo de estructura.

La banda ubicada a los 1100 cm^{-1} se debe a una vibración de alargamiento asimétrico interno del tetraedro SiO_4 , es decir entre el Si y los cuatro O.

La banda ubicada a los 800 cm^{-1} se debe a una vibración de alargamiento simétrico interno del tetraedro SiO_4 .

La banda correspondiente a los 550 cm^{-1} está asignada a la vibración entre tetraedros, que produce la apertura de poro. La sílice común no presenta absorción cerca de los 550 cm^{-1} , por lo tanto la presencia de esta banda es la prueba de que se tiene una zeolita.

La banda ubicada a los 450 cm^{-1} se debe a al doblamiento de enlaces en el interior del tetraedro SiO_4 [24], [25].

Todas las bandas mencionadas arriba son características de estructuras zeolíticas, sin embargo, para poder determinar si estamos ante la presencia de una zeolita tipo Silicalita-1 fue necesario llevar a cabo un análisis por difracción de rayos X, cuyo análisis se presenta en la sección 4.2.

La absorción que se presenta a los 960 cm^{-1} se debe a la presencia del titanio que se incorporo durante la síntesis [26], [27]. Esta banda es la que nos indica que la incorporación del titanio fue exitosa.

4.2 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Al analizar los difractogramas de rayos X observamos que las muestras SRTB1 y SRTB2 (Figuras 9 y 10 respectivamente) poseen el mismo patrón que la Silicalita-1 (Figura 8). Esto nos indica que al agregar titanio durante las síntesis de la Silicalita-1 no se produce alteración significativa en su estructura cristalina de acuerdo a la posición de los máximos de reflexión.

Al comparar los difractogramas de los catalizadores preparados por el método de adsorción catiónica (figura 12) se observa que no hay variación significativa con respecto a los patrones de sus respectivos soportes. Sin embargo, los patrones de difracción de los catalizadores preparados por el método de depósito-precipitación con urea (figura 11) muestran tres reflexiones que no corresponden a la Silicalita-1, ubicadas a los 38.185° , 44.393° y 64.578° , los cuales corresponden al oro en arreglo cubico centrado en las caras (fcc) de acuerdo con la ficha 00-004-0784 de la base de datos JCPDS, lo cual nos indica que la cantidad de oro presente en estos catalizadores es mayor. Este resultado nos lleva a concluir que el método DPU es más

eficiente para llevar a cabo la deposición de nanopartículas de oro, en superficies zeolíticas, en particular de la Silicalita-1.

4.3 ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL

De manera general, podemos observar una clara disminución del área superficial en la muestra Silicalita/titanio (SRTB) cuando se incrementa el contenido de titanio (SRTB-1) (Tabla 6), lo que podría asociarse a la posible formación de cúmulos de titanio en los poros de la muestra.

El área superficial de las muestras se origina por la presencia de dos tipos de poros, microporos (entre 10 y 20 Å de diámetro) y mesoporos (entre 30 y 40 Å de diámetro). Los microporos se relacionan con los canales estructurales del armazón de la Silicalita/titanio, mientras que los mesoporos se relacionan con la fase amorfa de la muestra. Observando las figuras 14 y 15 podemos establecer que la porosidad principal presente en las muestras corresponde a la microporosidad, esto es a los canales estructurales del armazón Silicalita/titanio.

En las figuras 14 y 15 podemos observar el efecto del dopado con oro por las diferentes técnicas utilizadas en este trabajo. Cuando dopamos la muestra SRTB-1 con oro por el método de adsorción catiónica, podemos observar un incremento en el área superficial que se manifiesta en el incremento tanto de la microporosidad como de la mesoporosidad de la muestra. Mientras que en la muestra SRTB-2 dicho fenómeno no es tan marcado aun cuando se observa un incremento menor en el área superficial

de la misma. Este fenómeno se podría asociar con la posible migración de los cúmulos de titanio a la superficie por su interacción con el oro, lo que liberaría los poros de la muestra.

Adicionalmente, podemos observar que el dopado de las muestras por depósito-precipitación con urea disminuye el área superficial, manifestándose en una clara formación de microporos homogéneos de menor diámetro que la muestra SRTB y sin una visible interacción con los mesoporos de la misma (Figura 14 y 15). Por lo que se podría establecer la posibilidad de que durante el dopado de las muestras, por depósito-precipitación, el oro interactúa con el titanio presente en los microporos de la muestra formando cúmulos que disminuyen el diámetro del canal.

4.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM)

Las imágenes obtenidas nos muestran que en todos los catalizadores elaborados se obtuvieron nanopartículas de oro con diámetros menores a 5 nm.

Para los catalizadores preparados por el método AC se presentan unas cuantas nanopartículas con tamaños mayores a 5 nm (figuras 18 y 20). Mientras que para los catalizadores preparados por el método DPU se presentan una cantidad mayor de nanopartículas mayores de 5 nm, llegando incluso a más de 20 nm para la muestra SRTBA1-R Urea (figuras 21 y 22), y a aproximadamente 15 nm para la muestra SRTBA2-R Urea (figura 24).

El tamaño de las nanopartículas de oro es muy importante ya que de este depende la eficiencia del catalizador. Para obtener una eficiencia alta es necesario tener presentes nanopartículas con tamaños entre 3 y 5 nm. Estas imágenes nos indican que el depósito de nanopartículas sobre la superficie de la Silicalita-1 fue exitoso y que a pesar de que se observa la presencia de nanopartículas de grandes tamaños, podemos decir que se logró el objetivo de depositar nanopartículas de oro con diámetros menores a 5 nm de la superficie de la silicalita-1. Quizá la presencia de aglomeraciones de nanopartículas de oro pudo ser ocasionada por un mal manejo de las muestras al tomar las imágenes.

4.5 ANÁLISIS DE LA PRUEBA CATALÍTICA

Al llevar a cabo la prueba catalítica, observamos que los catalizadores elaborados si funcionaban como tal, esto es atribuido al proceso de dopado de la Silicalita-1 con butóxido de Titanio.

Los resultados que se obtuvieron en la prueba catalítica, representados en la figura 25 nos muestran que los catalizadores obtenidos por el método DPU son más eficientes que los que se prepararon por el método AC, ya que a 300 °C estos catalizadores presentan una conversión de aproximadamente 0.85, mientras que a la misma temperatura, los catalizadores preparados por el método AC presentan una conversión de aproximadamente 0.7. Esto nos indica que a pesar de que a 500 °C los 4

catalizadores presentan conversiones similares, los elaborados por el método DPU son mas eficientes.

Otra consideración importante es que al comparar los catalizadores elaborados por el mismo método (DPU o AC) observamos que los que contenian una menor cantidad de titanio presentaron una mayor actividad catalítica con respecto a los que contenian mas titanio. Esto podria deberse a que los primeros presentaron un area superficial mayor, cualidad necesaria para que un catalizador sea eficiente.

De acuerdo a las imágenes obtenidas por microscopia algunas nanopartículas presentan diámetros muy grandes, no obstante, los resultados obtenidos en la prueba catalítica nos indican que la presencia de nanoparticulas de oro menores a 5 nm fue suficiente para poder presentar una actividad catalítica importante ya que estos catalizadores presentaron una conversión importante a 300 °C, temperatura a la cual los catalizadores comerciales inician la conversión de CO a CO₂.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

Debido a que consideramos que el material inicial presenta un bajo PIE por ser un material con un alto contenido de SiO_2 , se vió la necesidad de introducir un material que compensara este efecto, el titanio. Una vez que se observó que la presencia del titanio no afectó, aparentemente, la estructura cristalina, se optó por la implementación de dos técnicas para el dopado de nanopartículas de oro, el depósito–precipitación con urea (DPU) y la adsorción catiónica (AC). Ambas ofreciendo la ventaja de compensar el presunto bajo PIE del soporte.

Se observó que la cantidad de titanio adicionado a la Silicalita-1 durante su síntesis afecta de manera directa la actividad catalítica, ya que en el caso de los soportes con un menor contenido de titanio, estos presentaron una mejor actividad. Esto puede atribuirse a que a menor contenido de titanio se obtiene una mayor área superficial y por lo tanto una mayor cantidad de sitios activos donde llevar a cabo la reacción de oxidación.

Como se demostró en la prueba catalítica, los catalizadores preparados en este trabajo son superiores a los que se encuentran comercialmente, ya que mientras estos últimos tienen un rendimiento óptimo entre los 400 y 700 °C los sintetizados en el desarrollo de este trabajo inician la oxidación del CO cerca de los 180 °C alcanzando una conversión significativa alrededor de los 330 °C.

De manera general, podemos decir que la actividad catalítica mostrada por los catalizadores preparados por el método DPU fue mejor que la de los preparados por el método de AC. Sin embargo, la diferencia entre ambos tipos de catalizadores es

pequeña por lo que es necesario seguir trabajando en ambos métodos con el fin de obtener un mejor catalizador.

Con el trabajo realizado se demostró que la Silicalita-1, sintetizada a partir de cenizas de cáscara de arroz e impregnada con titanio, es un material que puede llegar a utilizarse como soporte de nanopartículas de oro y, por ende, obtener un catalizador útil en la oxidación de CO. Sin embargo, es necesario ahondar en las diferentes etapas del proceso experimental con el fin de obtener un catalizador con una mayor eficiencia.

CAPÍTULO VI

ANEXOS Y

APENDICES

6.1 ANEXO 1

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El intervalo espectral que define las regiones infrarrojas (1×10^6 nm – 780 nm), visible (780-380 nm.) y ultravioleta (380-200 nm.) se dan en la Tabla 7.

Tipo de radiación	ω (cm^{-1})	λ (nm)
Ultravioleta	$5 \times 10^4 - 2.63 \times 10^4$	200 nm - 380 nm
Visible	$2.63 \times 10^4 - 1.28 \times 10^4$	380 nm - 780 nm
Infrarrojo Próximo	$1.28 \times 10^4 - 4 \times 10^3$	780 nm - 2.5×10^3 nm
Infrarrojo medio	$4 \times 10^3 - 200$	2.5×10^3 nm - 5×10^4 nm
Infrarrojo lejano	200 - 10	5×10^4 nm - 1×10^6 nm

Tabla 7. Tipos de radiaciones, sus frecuencias y longitudes de onda

Tradicionalmente, la región infrarroja se suele subdividir en tres partes:

a) Infrarrojo lejano ($10\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$); en esta región tienen lugar movimientos rotacionales, en general, y traslaciones en los sólidos. Los aparatos convencionales no cubren esta región, pues se necesitan equipos a vacío o purgados con N_2 seco. b) Infrarrojo medio ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$); ésta es la región conocida con el nombre de infrarrojo y en ella tienen lugar tanto las vibraciones moleculares o de grupos atómicos (OH^- , CO_3^-), como las vibraciones de red en los sólidos. Esta es la región cubierta por los espectrofotómetros convencionales, y en ella, materiales como el AgCl, KBr, CsI son

transparentes y por lo tanto pueden usarse como matriz. c) Infrarrojo próximo ($4000 - 12800 \text{ cm}^{-1}$); en esta región tienen lugar absorciones debidas a modos de combinación.

ESPECTRO DE ABSORCIÓN IR

Incluso a 0 K, todos los átomos de una molécula o de la celda unitaria en el caso de sólidos, están continuamente animados por diferentes movimientos de vibración. Estos movimientos corresponden a un alargamiento o a un balanceo de los enlaces interatómicos alrededor de su posición de equilibrio, pudiendo tener lugar cambios de momento dipolar en algún tipo de vibración.

Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos, con cambio de momento dipolar, es aproximada o igual a la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción por parte del sólido.

El espectro infrarrojo de un sólido está formado por un número de bandas (absorciones) correspondientes a modos de vibración energéticamente distintos. Además, cada una de estas bandas está caracterizada por dos parámetros principales: posición e intensidad. El número de bandas queda determinado por el número de átomos y la simetría del sólido, mientras que su posición o frecuencia e intensidad son características de la naturaleza química de los mismos [29].

6.2 ANEXO 2

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A) NATURALEZA Y PRODUCCIÓN DE LOS RAYOS X

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos del obstáculo, generalmente un metal. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 \AA , aunque para fines experimentales en difracción de rayos X, 0.5 a 2.5 \AA es suficiente.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, el cual también se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los anticátodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

B) GEOMETRÍA DE LA DIFRACCIÓN

Históricamente, la difracción de rayos X por cristales se ha tratado de dos maneras diferentes. La primera se debe a Von Laue, quien diseñó el primer experimento de difracción de rayos X y desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción por cristales en una forma compleja y difícil de aplicar. La segunda, basada en la Ley de Bragg, es mucho más simple y universalmente usada: Se representa a los cristales

construidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de “reflexión”.

La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con varias diferencias, entre otras, los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos “reflejados” de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe de estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. (3)}$$

Ecuación conocida como Ley de Bragg, donde n = número entero, d = distancia interplanar, θ = ángulo de Bragg y λ = longitud de onda de los rayos x incidentes. Esta ecuación es una expresión simple y fácil de utilizar en el proceso de difracción; es fundamental para su aplicación en el método de polvos [28].

6.3 ANEXO 3

ANÁLISIS SUPERFICIAL: ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

A) CONSTRUCCIÓN DE LA ISOTERMA

La comprensión de la superficie y la porosidad de un adsorbente pueden lograrse mediante la construcción de una isoterma de adsorción.

El método más común para la medición de área superficial se basa en la adsorción de un gas en la superficie de un sólido, generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atmósfera. Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, solo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para la quimisorción, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor. Además, cuando el catalizador está dispersado en un portador de área considerable es posible que solo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos.

En el método clásico para determinar áreas superficiales se usa un aparato totalmente construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi 0 hasta 1 atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del nitrógeno. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se

corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atmósfera y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación.

El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, eso es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se desorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad desorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en la isoterma, entonces se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma. [6]

Con la finalidad de “limpiar” la superficie del sólido de moléculas que estén originalmente adsorbidas, antes de efectuar cualquier estudio de adsorción de un gas en dicho sólido, es imprescindible someter a este a un pretratamiento (desgaseado) a vacío (10^{-4} a 10^{-6} Torr); se requiere así mismo, calentar previamente la muestra para facilitar la eliminación de moléculas adsorbidas, seleccionando una temperatura tal que no produzca alteraciones de las características no solo texturales sino incluso estructurales del sólido [29].

B) ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO LANGMUIR

En ausencia de meso y/o macroporos, una muestra que contiene microporos presentará una isoterma de Langmuir. La ecuación de Langmuir es un caso restrictivo de la ecuación de BET para la adsorción de una sola capa molecular de adsorbato.

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C + (P/P_0)}{1 + C(P/P_0)} \quad \text{Ec. (4)}$$

En donde W y W_m son los pesos del adsorbato a algún P/P_0 y el peso en una monocapa, respetivamente. C es una constante asociada con la energía de adsorción. La ecuación 3 reescrita en la forma de una línea recta nos da como resultado la ecuación 4.

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{CW_m} + \frac{P/P_0}{W_m} \quad \text{Ec. (5)}$$

La permite la determinación de la pendiente ($1/W_m$) a partir de una gráfica $(P/P_0)/W$ vs P/P_0 .

Así el peso una monocapa W_m podrá ser usada para calcular la superficie total de la muestra (S_t) a partir de la ecuación 5

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol), M es el peso molecular del adsorbato y A_{cs} es el área de la sección transversal de la molécula de adsorbato que para el nitrógeno es 16.2 \AA^2 .

C) DISTRIBUCIÓN DEL VOLUMEN DE PORO

La efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas, puede depender no solamente de la cantidad de espacios vacíos, sino también del tamaño de las

aberturas. Por consiguiente, es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador en base al tamaño y a las aberturas.

Para determinar la distribución del tamaño de poro, en el experimento de adsorción de nitrógeno (para determinar el área superficial) se continúa hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atmósfera al punto de ebullición normal). A $P/P_0 \rightarrow 1$, donde P_0 es la presión de saturación, todo el volumen de espacios vacíos se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isoterma de desorción, disminuyendo la presión en incrementos, y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como el volumen desorbido (Dv) en función del radio o del diámetro de poro. De esta forma, el procedimiento también proporciona la distribución del volumen de poros [8].

6.4 ANEXO 4

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- 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.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebota o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de Angstroms. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. La ventaja de este tipo de microscopio, es que no explora superficies, por el contrario el haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna [30], [31].

6.5 APÉNDICE 1

El porcentaje deseado de oro sobre el soportes de 5% (teórico, suponiendo un depósito del 100%), entonces:

Peso molecular de Au=196.96 g/mol

$$\frac{xg(Au)}{1g(soporte) + xg(Au)} = 0.05 \Rightarrow X = 0.0526g(Au)$$

$$0.0526g(Au) \left(\frac{393.779g(HAuCl_4)}{196.96g(Au)} \right) = 0.105225g(HAuCl_4)$$

$$\frac{0.105225g(HAuCl_4)}{xL} \left(\frac{1mol(HAuCl_4)}{393.779g(HAuCl_4)} \right) = 4.2 \times 10^{-3} M$$

$$x = 6.36 \times 10^{-2} L = 63.6mL$$

Como la relacion es de 100 mol de Urea por 1mol de $HAuCl_4$

P.M. Urea=60.06 g/mol

$$2.67 \times 10^{-4} mol(HAuCl_4) \left(\frac{100mol(urea)}{1mol(HAuCl_4)} \right) \left(\frac{60.06g(urea)}{1mol(urea)} \right) = 1.6049g(urea)$$

6.6 APENDICE 2

Como el porcentaje deseado de oro sobre el soportes de 7.7 % (teórico, suponiendo un depósito del 100%), entonces:

Peso molecular de $[\text{Au}(\text{en})_2]\text{Cl}_3 = 423.462 \text{ g/mol}$

Peso molecular de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 393.779 \text{ g/mol}$

Peso molecular de $\text{Au} = 196.96 \text{ g/mol}$

$$\frac{xg(\text{Au})}{1g(\text{soporte}) + xg(\text{Au})} = 0.077 \Rightarrow x = 0.0835g(\text{Au})$$

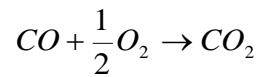
$$0.0835g(\text{Au}) \left(\frac{423.46g(\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3)}{196.96g(\text{Au})} \right) = 0.1796g(\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3)$$

$$\frac{0.1796g(\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3)}{xL} \left(\frac{1\text{mol}}{423.462g(\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3)} \right) = 4.2 \times 10^{-3} M$$

$$\Rightarrow x = 0.1L = 100mL$$

6.7 APENDICE 3

La reacción de oxidación de CO es la siguiente:



Se sabe que $\xi_A = \frac{V_{x=1} - V_{x=0}}{V_{x=0}}$, donde $V_{x=1}$ son los moles que hay de producto, mientras que $V_{x=0}$ son la cantidad de moles de los reactivos.

Por lo tanto
$$\xi_A = \frac{1-1.5}{1.5}$$

La conversión estará dada por la siguiente ecuación:

$$X_A = \frac{1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}}{1 + \xi_A \frac{C_A}{C_{A_0}}}, \text{ donde } C_{A_0} = \text{Concentración de CO en ausencia de catalizador (by-}$$

pass) y $C_A = \text{Concentración de CO después de pasar por el catalizador, a determinada temperatura.}$

REFERENCIAS:

- [1].- Instituto Nacional de Ecología (www.ine.gob.mx). Junio 2010
- [2].- M. Haruta, M. Daté, Appl. Catal. A 222 (2001) 427. Junio 2010
- [3].- <http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnco.htm>. Junio 2010
- [4].- <http://www.monografias.com/trabajos13/univpen/univpen.shtml>
- [5].- Guzman, Fernando. "Los nanocatalizadores, aliados ecológicos" Gaceta UNAM. 21 de mayo de 2009. p. 10
- [6].- http://www.as-sl.com/pdf/info_catalizador.pdf. Julio 2010
- [7].- Aguilar Rios, G. Gabriel y Jose Salmones Blásquez. "Fundamentos de catalisis". Ed. Alfaomega. Primera edición. Mexico 2002. pp: 27 y 41.
- [8].-Smith, J. J., "Ingenieria de la cinetica quiímica". Compañía Editorial Continental. Segunda edicion. Mexico 1980. pp. 335-342, 348-351
- [9].- K. Tanaka and K. Tamaru. "A general rule in chemisorption of gases on metals". Journal of Catalysis, 1963, 2 (5). pp. 366-370
- [10]. - Haruta, N., Yamada N., Kobayashi. and Lijima S. "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide" .Journal Catalysis, 1989. 115, pp. 301-309
- [11].- Byunghwan Lee, Haoguo Zhu,Zongtao Zhang, Steven H. Overbury, Shen Dai. "Preparation of bicontinuous mesoporous silica and organosilica materials containing gold nanoparticles by co-synthesis method". Microporous and Mesoporous Materials 70 (2004) 71-80.
- [12].- Haoguo Zhu, Zhen, Ma, Jason C. Clark, Zhengwei Pan, Steven H. Overbury, Sheng Dai. "Low-temperature CO oxidation on Au/fumed SiO₂-based catalyst prepared from Au(en)₂Cl₃ precursor". Applied Catalysis A: General 326 (2007) 89-99.

- [13].- Zanella, Rodolfo; Alberto Sandoval, Patricia Santigo, Vladimir A. Basiuk, and Jose M. Saniger. "New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂" J. Phys. Chem. B 2006, 110, 8559-8565.
- [14].- Yan, Wenfu; Bei Chen, S. M. Mahurin, E. W. Hagaman, Sheng Dai, and Steven H. Overbury. "Surface Sol-Gel Modification of Mesoporous Silica Materials with TiO₂ for the Assembly of ultrasmall Gold Nanoparticles". J. Phys. Chem. B 2004. 108. 2793-2796.
- [15].- Zhu, Haoguo; Byunghwan Lee, Shen Dai, and Steven H. Overbury. "Coassembly Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials containing Au Nanoparticles". Langmuir 2003, 19, 3974-3980.
- [16].- Zanella, R., Giorgio S., Henry C. R., and Louis C., "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂." J. Phys. Chem. B 2002, 106, pp. 7634-7642
- [17] Bosch, Pedro e Isaac Schifter. "La zeolita, una piedra que hierve". Fondo de cultura Economica. Primera edición. Mexico 1988. pp. 19-21.
- [18].- Martin, Nancy; Jose Antonio de los Reyes, Julia Aguilar, Luis Noreña y E. Sastre. "Materiales Mesoporosos". Materiales Avanzados, 2006, Núm. 7, 7-14.
- [19].- Carmine Colella. "Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental". Materiales Avanzados, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2004, Núm. 3, 45-48.
- [20].- Sanchez Flores, Norma Angelica. "Fluoración de Zeolitas". Materiales Avanzados, Instituto de Investigaciones en Materiales, 2009 Núm. 13, 15-20.
- [21].- <http://www.iza-structure.org/databases/>. Septiembre 2010
- [22].- Sánchez-Flores, Norma A., Graciela Pacheco-Malagón, Patricia Pérez-Romo, Héctor Armendáriz, Jaime S. Valente, María de L. Guzmán-Castillo, Jorge Alcaraz,

Leticia Baños, J.M. Saniger Blesa, J.J. Fripiat. "Synthesis of silicalite-1 from organo-silicic gels". Journal of Colloid and Interface Science 323 (2008) 359–364

[23]. - H.van Koningsveld, J.C. Jansen and H.van Bekkum, Zeolites 10 235-242 (1990)

[24].- Coudurier, Gisele; Claude Naccache, and Jacques C. Vedrine. "Uses of I.R. Spectroscopy in identifying ZSM Zeolite Structure". J. Chem. Soc; 1982, 1413-1415

[25].- Flanigen, E. M., Hassan khatami and Herman A. Symanski. "Infrared Structural Studies of Zeolites Frameworks" pp. 201-229

[26].- Tuel, A. and Ben Taarit, Y. Zeolites, 1994, pp. 14,18

[27].- Gontier, S and A. Tuel. "Synthesis of titanium silicalite-1 using amorphous SiO₂ as silicon source" Zeolites 16: 184-195, 1996.

[28].- Castellanos Román, María Asunción, Difracción de rayos x: método de polvos. Cuadernos de posgrado VI, UNAM (1987). pp. 21-43

[29].- Albella, J.M., (et-al), "Introducción a la ciencia de materiales" Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Primera Edición. Madrid 1993. pp. 212, 671, 675

[30].- F. Shachelford , James, "Ciencia de materiales para ingenieros" tercera edición, Ed. Prentice Hall Hispanoamericana S. A. México 1995, pp. 191-200

[31].- Guy, G. "Fundamentos de ciencia de materiales", Ed. Mc Graw Hill, México 1981, pp. 173-174