



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS BIMETÁLICOS Ag:Fe
SOPORTADOS EN ZEOLITAS MOR Y FER”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I. Q. PERLA JAZMÍN SÁNCHEZ LÓPEZ

TUTOR
DR. VITALII PETRANOVSKII
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

COMITÉ TUTOR
DR. SERGIO FUENTES MOYADO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. SERGUEI MIRIDONOV
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. JUNIO 2014



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.

RESUMEN de la tesis de **Perla Jazmín Sánchez López**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Ensenada, Baja California, México. Junio 2014.

“SÍNTESIS Y ESTUDIO DE SISTEMAS BIMETÁLICOS Ag:Fe SOPORTADOS EN ZEOLITAS MOR Y FER”

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii
Director de Tesis

Zeolitas tipo mordenita (MOR) y ferrierita (FER) con relación molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 13 y 20, respectivamente, fueron seleccionadas para preparar sistemas Ag:Fe/zeolita por el método de intercambio iónico a partir de disoluciones acuosas de AgNO_3 y FeSO_4 al 0.03 N de concentración, variando la relación volumen Ag:Fe de la disolución y el orden de intercambio de los cationes; con el fin de estudiar su efecto sobre las propiedades catalíticas. Las muestras fueron caracterizadas por EDS, DRX, método BET, UV-Vis y evaluados en la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO, con una mezcla de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$ y en atmósfera oxidante. Resultados por EDS mostraron que el intercambio iónico no fue completo para todas las muestras. Por otro lado se observó una relación directa entre el porcentaje de metal incorporado y la relación del volumen de disolución para el intercambio, mostrándose un aumento en la cantidad de Ag intercambiada al aumentar el volumen de la solución empleada ($\text{Ag} > 3\text{Ag} : \text{Fe} > \text{Ag} : \text{Fe} > \text{Ag} : 3\text{Fe}$). Los sistemas bimetálicos con relación Ag:Fe de 1:1 mostraron una influencia sobre la cantidad de metal que se intercambió respecto al orden en el cual fueron incorporados los cationes; siendo el segundo metal incorporado al sistema monometálico el que se presentó con mayor contenido sobre la cantidad total de metal intercambiado en la zeolita. Los patrones de difracción de muestras de FER20 no mostraron cambios después de haber sido sometidas al proceso de intercambio iónico; mientras que los de MOR13 presentaron cambios significativos como disminución de la intensidad de algunos de los picos y adición de otros que correspondían a Ag_2O . Las características superficiales de los sistemas bimetálicos tuvieron muy poca variación con respecto a los soportes sin intercambiar, lo que puede indicarnos que el tipo de especies presentes ocupan poco espacio en los canales de las zeolitas. Estudios por UV-VIS mostraron que todas las muestras bimetálicas presentaron absorbancia por debajo de 230 nm, contribución correspondiente a la transición electrónica del ión aislado Ag^+ y la presencia de una banda ~ 278 nm la cual puede atribuirse a la transferencia de carga de óxidos de Fe^{3+} o bien de Fe^{2+} . De los estudios catalíticos se mostró que la actividad catalítica en sistemas Ag:Fe/zeolita depende del tipo de estructura y composición del soporte, además de la cantidad de metal intercambiado. Se observó que bajo las mismas condiciones de reacción los catalizadores soportados sobre mordenita fueron más activos para la descomposición de NO que aquellos soportados sobre ferrierita.

Palabras Clave: zeolitas, mordenita, ferrierita, intercambio iónico, SCR de NO_x

ABSTRACT of the thesis presented by **Perla Jazmín Sánchez López** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Materials Science and Engineering of UNAM. Ensenada, Baja California, México. June of 2014.

"SYNTHESIS AND STUDY OF BIMETALLIC SYSTEMS Ag:Fe SUPPORTED IN ZEOLITES MOR AND FER"

Abstract approved by:

Dr. Vitalii Petranovskii
Thesis Supervisor

Mordenite (MOR) and ferrierite (FER) zeolites with molar ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) of 13 and 20, respectively, were selected to prepare systems Ag:Fe/zeolite by ion exchange method from aqueous solutions of AgNO_3 and FeSO_4 at 0.03 N concentration, varying the volume ratio Ag:Fe solution and by exchanging the cations in order to study their effect on the catalytic properties. The samples were characterized by EDS, XRD, BET, and UV-Vis and evaluated in the selective catalytic reduction (SCR) of NO, with a mixture of $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$ and an oxidizing atmosphere. EDS results showed that the ion exchange was not complete for all samples. Furthermore, a direct relationship between the percentage of added metal and the volume ratio of solution was observed for the exchange, showing an increase in the amount of exchanged Ag while was increased the volume of solution used ($\text{Ag} > 3\text{Ag}:\text{Fe} > \text{Ag}:\text{Fe} > \text{Ag}:3\text{Fe}$). The bimetallic systems Ag:Fe with relation 1:1, showed an influence on the amount of metal that was exchanged regarding the order in which the cations were incorporated; the second metal incorporated into the monometallic system presented a higher content of the total amount of metal exchanged zeolite. The diffraction patterns of FER20 samples showed no change after the ion exchange process, while the MOR13 samples presented significant changes such as decrease in the intensity of some peaks and other corresponding to Ag_2O . The surface characteristics of bimetallic systems had very little variation with respect to those without exchange, which may indicate that the type of species occupy little space in the channels of the zeolites. Studies by UV-VIS showed that all the bimetallic samples had absorbance below 230 nm, corresponding to the electronic transition of the isolated ion, Ag^+ , and the presence of a band ~ 278 nm which can be attributed to the charge transfer of oxides Fe^{3+} or Fe^{2+} . Catalytic studies showed that the catalytic activity in systems Ag:Fe/zeolite depends on the type of structure and composition of the support, and the amount of metal exchanged. It was observed that under the same reaction conditions, the catalysts supported on mordenite were more active for the decomposition of NO than those supported on ferrierite.

Keywords: zeolite, mordenite, ferrierite, ion exchange, SCR of NOx.

Dedicatorias

A mis padres Jorge Alberto y Lorena Alicia, por su amor.

A Pamela y René, por su existir.

Agradecimientos

Agradezco a Dios porque sin su guía todas las cosas permanecerían ocultas;
Jeremías 33:3.

Con profunda admiración agradezco al Dr. Vitalii Petranovskii por su tiempo.

Agradezco al Dr. Sergio Fuentes y Dr. Serguei Miridonov, por su tutoría.

Agradezco el soporte técnico brindado por el Ing. Israel Gradilla, M.C. Eloisa Aparicio, Dr. Eric Flores, Lic. Margot Sainz y Lic. Juan Peralta.

Agradezco al Dr. Andrey Simakov, Dr. Felipe Castellón, Dra. Elena Smolentseva e Ing. Cristobal Morales; por su asesoría.

Agradezco al personal académico y administrativo del CNyN; por su atención.

Agradezco al Instituto Tecnológico de Los Mochis; por facilitarme sus instalaciones.

Agradezco al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México; por su espacio.

Agradezco el apoyo económico proporcionado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (número de becario 261827) y a través del proyecto 102907.

Este trabajo también fue financiado con el proyecto UNAM-PAPIIT IN110713.

A todos muchas gracias.

CONTENIDO

	Página
Resumen español	ii
Resumen inglés	iii
Dedicatorias	iv
Agradecimientos	v
Contenido	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tablas	xii
Capítulo I. Introducción	1
Capítulo II. Marco teórico	3
II.1 Zeolita	3
II.1.1 Perspectiva histórica de la zeolita.....	3
II.1.2 Introducción a las zeolitas.....	4
II.1.3 Fundamentos y estructura molecular de la zeolita.....	5
II.1.4 Mordenita.....	7
II.1.5 Ferrierita.....	8
II.2 Catálisis	9
II.2.1 Componentes de un catalizador.....	10
II.2.2 Adsorción y catálisis.....	12
<i>II.2.2.1 Análisis cinético de las etapas de reacción</i>	12
<i>II.2.2.2 Factores que afectan las reacciones catalíticas</i>	14
II.3 Contaminación por NO	14
II.3.1 Fuentes de NO _x	15
II.3.2 Catálisis para disminución de NO _x	17
<i>II.3.2.1 Eliminación catalítica de NO</i>	17

CONTENIDO (continuación)

	Página
II.3.2.2 Reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos.....	18
II.4 Intercambio iónico.....	19
II.4.1 Principios elementales del intercambio iónico.....	19
II.4.2 Capacidad de intercambio iónico.....	22
II.5 Técnicas de caracterización.....	23
II.5.1 Difracción de Rayos-X.....	23
II.5.2 Microscopía electrónica.....	25
<i>II.5.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....</i>	<i>27</i>
<i>II.5.2.2 Propiedad de los Rayos-X para el análisis elemental.....</i>	<i>29</i>
<i>II.5.2.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía en el microscopio electrónico.....</i>	<i>31</i>
II.5.3 Isotermas de adsorción.....	31
<i>II.5.3.1 Isotherma BET (Brunauer, Emmett y Teller).....</i>	<i>33</i>
<i>II.5.3.2 Determinación de área superficial.....</i>	<i>35</i>
II.5.4 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	36
 Capítulo III. Hipótesis y objetivos.....	 38
III.1 Hipótesis.....	38
III.2 Objetivo general.....	38
III.3 Objetivos específicos.....	39
 Capítulo IV. Materiales y métodos.....	 40
IV.1 Soportes, intercambio iónico y generalidades de la preparación de las muestras.....	40

CONTENIDO (continuación)

	Página
IV.2 Caracterización	44
IV.2.1 Difracción de rayos-X.....	44
IV.2.2 Espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía.....	44
IV.2.3 Método BET.....	45
IV.2.4 Espectroscopía de UV-vis.....	46
IV.2.5 Prueba de actividad catalítica.....	47
Capítulo V. Resultados	48
V.1 Difracción de rayos-X.....	48
V.1.1 Muestras de MOR13.....	48
V.1.2 Muestras de FER20.....	49
V.2 Intercambio iónico teórico y datos experimentales de EDS.....	50
V.3 Área superficial (BET).....	59
V.4 Espectroscopía de UV-Vis.....	63
V.4.1 Muestras monometálicas de MOR13 y FER20.....	64
V.4.2 Muestras bimetálicas de MOR13 y FER20.....	65
V.5 Reducción catalítica selectiva de NOx.....	69
V.5.1 Catalizadores de MOR13.....	69
V.5.2 Catalizadores de FER20.....	73
Capítulo VI. Conclusiones	76
Capítulo VII. Bibliografía	78

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		Página
1	Tetraedros TO_4 (donde T puede ser Si o Al), unidades de construcción estructural básicas de las zeolitas.....	5
2	Estructura de la MOR vista a lo largo de la dirección [001]..	7
3	Anillos de 12 miembros vistos a lo largo de la dirección [001] (izquierda) y anillos de 8 miembros vistos a lo largo de [001] (derecha) en la MOR.....	8
4	Estructura de la ferrierita vista a lo largo de la dirección [001].....	8
5	Canales principales de la FER formados por anillos de 10 y 8 miembros vistos a lo largo de [001] y [010], respectivamente.....	9
6	Esquema de Intercambio iónico con una solución. Un intercambiador catiónico que contiene contraiones A, es colocado en una solución que contiene contraiones B (izquierda). Los contraiones se redistribuyen por difusión hasta que alcanzan el equilibrio (derecha).....	20
7	Rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada con interferencia constructiva en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y la identificación de las fases.....	24
8	Señales generadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía y la muestra.....	26
9	Representación gráfica de un sistema de SEM.....	28
10	Representación gráfica del el modelo de Bohr del átomo....	29

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		Página
11	Clasificación de BDDT de los tipos de isothermas de adsorción. Donde W, peso adsorbido; P, presión de equilibrio del adsorbato; P0, presión de vapor de equilibrio del adsorbato saturado, P/P0, presión relativa. La condensación ocurre a $P/P_0 \geq 1$	32
12	Múltiples capas en la teoría BET.....	34
13	Representación del proceso de intercambio iónico para la obtención de los catalizadores.....	41
14	Esquema del equipo utilizado para la recolección de espectros de UV-Vis.....	46
15	Representación gráfica del reactor para la prueba catalítica.....	47
16	Patrones de difracción de MOR13 sin intercambiar y de las muestras FeMOR13T60 y AgFeMOR13T60.....	49
17	Difractogramas de FER20 sin intercambiar, y de los sistemas monometálicos y bimetálicos (Ag:Fe)	50
18	Comportamiento entre el porcentaje de metal intercambiado y la relación del volumen de solución para el intercambio en las muestras de MOR13. Con estrella se muestran los datos para el sistema bimetálico con orden de intercambio opuesto, primero Fe y después Ag.....	57
19	Comportamiento entre el porcentaje de metal intercambiado y la relación del volumen de solución para el intercambio en las muestras de FER20. Con estrella se muestran los datos para el sistema bimetálico con orden de intercambio opuesto, primero Fe y después Ag.....	58

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		Página
20	Comportamiento en la correlación entre el área superficial BET y el volumen de poro en las muestras de MOR13.....	60
21	Comportamiento en la correlación entre el área superficial BET y el volumen de poro en las muestras de FER20.....	62
22	Ejemplo del tratamiento de los datos, generados del análisis por espectroscopía UV-Vis.....	63
23	UV-Vis de las muestras monometálicas de MOR13 y FER20.....	65
24	UV-Vis de las muestras bimetálicas de MOR13 y FER20, con relación Ag:Fe de 1:3 y 3:1.....	66
25	UV-Vis de las muestras bimetálicas de MOR13 y FER20, con relación Ag:Fe de 1:1 y diferente orden de intercambio del metal.	68
26	Perfiles de conversión de NO, para la MOR13 sin intercambiar, los catalizadores monometálicos y los sistemas con relación 1:1 con diferente orden de intercambio del metal.	70
27	Perfiles de conversión de NO para FER20 sin intercambiar, los catalizadores monometálicos y los sistemas con relación 1:1 con diferente orden de intercambio del metal.	73
28	Relación entre la máxima conversión de NO y la temperatura a la cual se alcanzó, para todas las muestras evaluadas en la reacción de SCR de NO _x	74

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
I.	Características de las zeolitas MOR y FER proporcionadas por el proveedor.....	40
II.	Volúmenes de solución empleados en la síntesis.....	42
III.	Total de muestras sintetizadas por intercambio iónico.....	44
IV.	Composición química de las zeolitas MOR y FER.....	51
V.	Formulas teóricas de las zeolitas MOR y FER intercambiadas con iones de Ag y Fe.....	53
VI.	Porciento atómico de Si y Al en las zeolitas MOR y FER...	54
VII.	Porciento atómico de los elementos en las muestras de MOR13 y FER20, después del intercambio iónico.....	54
VIII.	Fórmulas teóricas y experimentales de las muestras de MOR13.....	55
IX.	Fórmulas teóricas y experimentales de las muestras de FER20.....	55
X.	Porcentaje de metal intercambiado en la MOR13.....	56
XI.	Porcentaje de metal intercambiado en FER20.....	58
XII.	Características superficiales de las muestras monometálicas y bimetálicas (con relación 1:1) de la MOR13 y FER20.....	59
XIII.	Conversión máxima alcanzada por algunos catalizadores de MOR13 y la zeolita sin intercambiar.....	71
XIV.	Conversión máxima alcanzada por algunos catalizadores de FER20 y la zeolita sin intercambiar.....	72

Capítulo I

Introducción

En la actualidad, uno de los mayores problemas ambientales es el calentamiento global, que está directamente relacionado con la emisión de gases de efecto invernadero. En este sentido, la legislación para el control de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) procedentes de fuentes móviles y fijas es cada vez más estricta y crucial para la protección del medio ambiente; debido a que éstos son contaminantes en la atmósfera, que contribuyen a la formación de smog, lluvia ácida y sobre todo al efecto invernadero [1].

Una cuestión importante en la fabricación de catalizadores para fuentes de emisión de gases es el estudio de la reducción de contaminantes en condiciones cercanas a la conducta real, por tal motivo, sigue siendo un desafío desarrollar materiales capaces de reducir selectivamente NO_x a nitrógeno [2].

En relación al problema de reducción de NO_x , se han propuesto principalmente dos métodos: la descomposición directa de NO_x y la reducción catalítica selectiva de NO_x . El primero parecía ser muy atractivo, pero la alta actividad en condiciones libres de oxígeno disminuye fuertemente cuando se presenta el mismo, mientras que el rendimiento del segundo método se ve reforzado por la presencia de oxígeno [3, 4]. De aquí que, la reducción catalítica selectiva (SCR) sea una tecnología muy eficiente y estudiada. Este método puede ser realizado mediante el uso de amoníaco o hidrocarburos como agente reductor, sin embargo, con el uso de hidrocarburos todos los problemas relacionados con el manejo de amoníaco pueden ser evitados [5].

Las propiedades catalíticas de las zeolitas están estrechamente relacionadas con su capacidad para adsorber una variedad de especies dentro de su estructura [6]. Diversos cationes de metales de transición (Co, Fe, In, Ag, y Ni entre otros) han sido intercambiados en matrices zeolíticas e investigados en la SCR de NO_x .

Entre ellos, destaca el Fe intercambiado sobre zeolitas debido a que estos sistemas poseen actividades en la SCR de NO_x muy altas [7]. Por otro lado, la plata utilizada como metal activo se ha informado que es más eficaz que otros metales en la SCR de NO_x a través de hidrocarburos, tal como el propeno [8]. Además, catalizadores bimetálicos manifiestan que la reducción podría ser mejorada debido al efecto sinérgico entre metales [9].

De manera que una disyuntiva viable a la remoción de NO_x consiste en la combinación de las excelentes propiedades de adsorción y capacidad de intercambio iónico de las zeolitas, en conjunto con la reducción catalítica selectiva con hidrocarburos como agente reductor y bajo condiciones oxidantes.

En el presente trabajo se evaluará el potencial de sistemas bimetálicos de Ag:Fe soportados sobre Mordenita (MOR) y Ferrierita (FER)¹ con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 13 y 20, respectivamente, a través de la SCR de NO_x en presencia de CO y propeno, bajo condiciones de exceso de oxígeno; la caracterización de los materiales con el fin de conocer su composición química, estructura cristalina, propiedades superficiales, morfología y estado de las especies presentes se llevará a cabo a través de las técnicas EDS, DRX, BET, SEM y UV-Vis, respectivamente.

¹ De aquí en adelante las estructuras de zeolitas, se nombrarán por 3 letras, clasificación introducida por IZA en la base de datos en <http://www.iza-online.org/>

Capítulo II

Marco teórico

II.1 Zeolita

II.1.1 Perspectiva histórica de la zeolita

La historia de las zeolitas comenzó en 1756 cuando el mineralogista sueco Axel F. Crönstedt descubrió la primera zeolita natural, estilbita (STI). Como cuenta el autor [10], Crönstedt reconoció a las zeolitas como una clase de minerales que consisten en aluminosilicatos hidratados y denominó al mineral como “zeolita” derivado de dos palabras griegas, “zéo” y “lithos” que significan “hervir” y “piedra”; debido a que estos cristales presentaban intumescencia cuando eran calentados con una flama. Durante los siguientes 200 años, los esfuerzos de investigación fueron escasos, en parte, debido a la limitada disponibilidad de material. En 1840 Damour observó que los cristales de las zeolitas pueden ser deshidratados reversiblemente sin aparente cambio en su transparencia o morfología. Eichhorn en 1858 mostró la reversibilidad de intercambio iónico sobre zeolitas minerales. Claire Deville reportó la primera síntesis hidrotermal de una zeolita levina (LEV), en 1862. En 1927 Leonard describió el primer uso de difracción de rayos-X para la identificación de minerales sintéticos. La primera estructura de una zeolita fue determinada en 1930 por Taylor y Pauling. En 1932 McBain estableció el término de “tamiz molecular” para describir materiales sólidos porosos que actúan como tamiz a una escala molecular. Así, a mediados de 1930 la literatura describió las propiedades de intercambio iónico, adsorción, tamiz molecular y propiedades

estructurales de zeolitas minerales, así como, cantidad de reportes de síntesis de zeolitas.

Richard Barrer pionero en trabajos de adsorción y síntesis de zeolitas. Inició un estudio sistemático en la síntesis de zeolitas y en 1948 reportó la primera síntesis definitiva de zeolitas incluyendo el análogo sintético de la zeolita natural mordenita. Además presentó la primera clasificación de las zeolitas hasta el momento conocidas, basada en el tamaño de las moléculas tamizadas por las zeolitas. Los resultados de Barrer proporcionaron el impulso para la investigación de estos materiales. La invención de zeolitas sintéticas como A (LTA), X e Y (FAU), por R. M. Milton y D. W. Breck, y su introducción en la industria a través de la empresa "Union Carbide" como una nueva clase de adsorbentes industriales y como catalizadores en la conversión de hidrocarburos, dieron la pauta a su comercialización. Para los años de 1990 las acciones de investigación alcanzaron un nivel de 3600 publicaciones al año. Actualmente, las zeolitas se utilizan ampliamente; en el refinamiento de petróleo y en procesos químicos industriales, como adsorbentes selectivos, catalizadores e intercambiadores iónicos.

II.1.2 Introducción a las zeolitas

Las fascinantes y maravillosas propiedades explotables de los materiales zeolíticos, tales como: intercambio iónico, capacidad de sorción, selectividad, actividad catalítica y su rol como materiales huéspedes de nano-compuestos, son esencialmente determinadas por sus características estructurales únicas; como por ejemplo, la propiedad de sorción depende del tamaño y volumen de poro, la selectividad e intercambio iónico estriba en el número y la naturaleza de los sitios del catión y su accesibilidad, su comportamiento catalítico en la apertura de poro, la dimensión del sistema de canales, los sitios del catión y el espacio disponible para las reacciones intermedias y las aplicaciones de hospedaje en el tamaño y espaciamiento de las cavidades [10].

II.1.3 Fundamentos y estructura molecular de la zeolita

Las zeolitas constituyen la más importante familia de materiales microporosos. Tradicionalmente el término zeolita se refiere a un aluminosilicato cristalino, que se basa en tetraedros TO_4 (donde T puede ser Si o Al) que se encuentran comunicados a través de compartir un vértice del tetraedro, formando puentes de oxígeno, generando así una estructura tridimensional extendida infinitamente con tamaños de poro uniformes, de dimensiones moleculares (Fig. 1). Estos tetraedros son las unidades de construcción estructural básicas. Las zeolitas de aluminosilicatos están construidas de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . En la estructura, un átomo de Si^{4+} que ha sido reemplazado por átomo de Al^{3+} , genera una carga

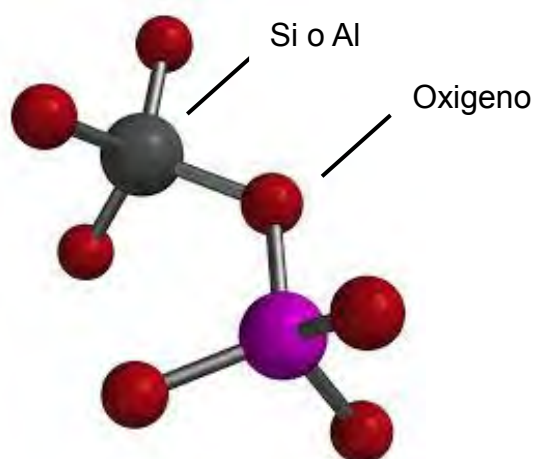


Figura 1. Tetraedros TO_4 (donde T puede ser Si o Al), unidades de construcción estructural básicas de las zeolitas.

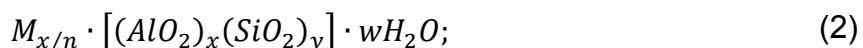
negativa, la cual es compensada por un catión extra-estructural; este ión se aloja en las cavidades de la estructura preservando así la electroneutralidad de la zeolita. Estos cationes extra estructurales son movibles y normalmente se someten a intercambio iónico. Por otro parte, los canales o espacios del marco estructural son ocupados por moléculas de agua, las cuales pueden ser removidas reversiblemente aplicando calor [10].

Químicamente las zeolitas son representadas por la fórmula empírica:



donde n es la valencia del catión M , y w representa el número de moléculas de agua contenidas en la celda unitaria de la zeolita.

Con base en la cristalografía de su celda unidad la fórmula tradicional de una zeolita en óxidos, puede ser expresada por:



donde x e y son los números totales de tetraedros AlO_2 y SiO_2 respectivamente, por celda unidad.

Hay dos tipos de estructuras: unas proporcionan un sistema de poros internos como huecos formados por una celda interconectada, el segundo tipo proporciona un sistema de canales uniformes los cuales en algunos casos son sistemas unidimensionales. El tipo preferido de estructura posee canales de dos o tres dimensiones, con el fin de proveer una rápida difusión intracristalina, en el caso de aplicaciones de adsorción y catálisis.

En aplicaciones catalíticas, es deseable tener una estructura más silíceo con cationes que ocupen sitios de intercambio bien distanciados. El alto contenido de sílice en la estructura la hace más resistente a altas temperaturas, mismas que ocurren durante la catálisis y la regeneración de ciclos. Una alta dispersión de protones ácidos asegura que cada protón posee la fuerza de acidez máxima. Una gran cantidad de investigación industrial busca modificar estos sitios ácidos y adaptarlos a aplicaciones específicas [9].

II.1.4 Mordenita

La mordenita (MOR) es una zeolita conocida tanto en su forma natural, como sintética. Tiene una composición química representada por $Na_8^+(H_2O)_{24}[Al_8Si_{40}O_{96}]$, su simetría es ortorrómbica del grupo espacial Cmc. La celda unidad (en el caso de la mordenita sódica) tiene las dimensiones de $a = 18.1 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$ y $c = 7.5 \text{ \AA}$. La densidad de esta estructura es $17.2 T/1000 \text{ \AA}^3$. La mordenita tiene una capacidad de sorción de agua de 0.27 a 0.33 cm^3 de H_2O/g de zeolita. La estructura tiene un sistema de poro unidimensional de canales que constan de anillos de 12 y 8 miembros que se extienden paralelos a lo largo de la dirección [001] (Fig. 2). Estos canales están interconectados a lo largo de la dirección [010] por anillos de 8 miembros.

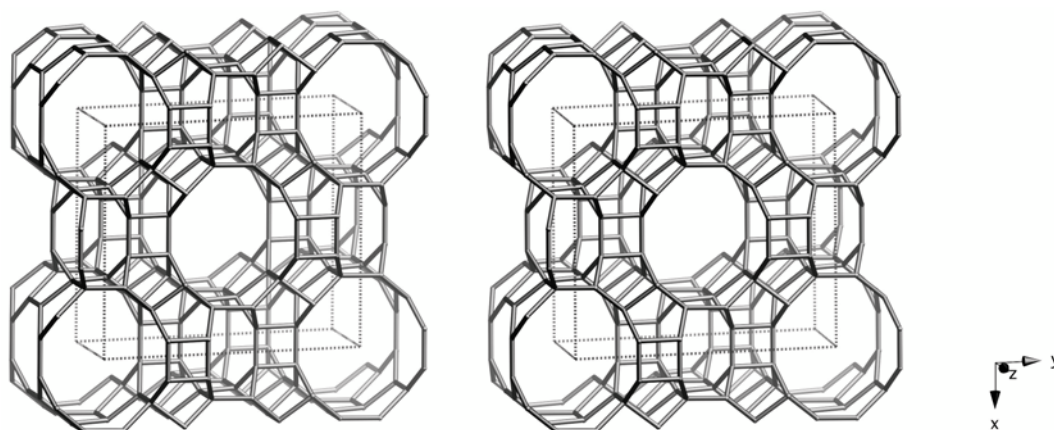


Figura 2. Estructura de la MOR vista a lo largo de la dirección [001].

El canal principal de anillos de 12 miembros tiene una apertura de $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$, mientras que el canal de anillos de 8 tetraedros es de $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$, como se muestra en la figura 3. Aunque la mordenita existe en la naturaleza como un mineral, la zeolita sintética debido a su pureza es más adecuada porque cumple con los requisitos estrictos impuestos sobre tamices moleculares para procesos de adsorción y catálisis [10].

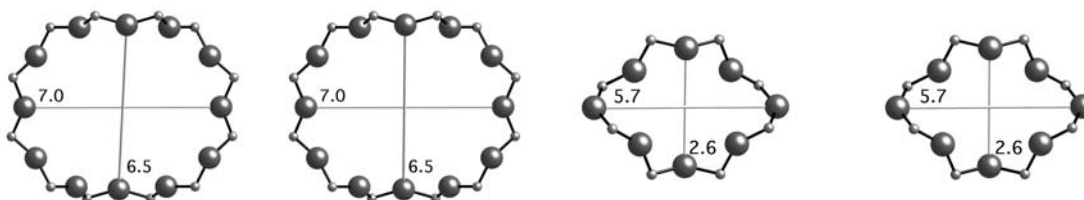


Figura 3. Anillos de 12 miembros vistos a lo largo de la dirección [001] (izquierda) y anillos de 8 miembros vistos a lo largo de [001] (derecha) en la MOR.

II.1.5 Ferrierita

La estructura cristalina de la ferrierita (FER) con composición química $[Na_3^+Mg_2^{2+}(H_2O)_{18}][Al_{5.5}Si_{30.5}O_{72}]$, ortorrómbica, del grupo espacial Immm, densidad $17.8 T/1000 \text{ \AA}^3$ y parámetros de celda $a = 19.1 \text{ \AA}$, $b = 14.1 \text{ \AA}$ y $c = 7.5 \text{ \AA}$, presenta un sistema de canales bidimensionales en su estructura. Los canales principales son paralelos al eje-c del cristal y están perfilados por anillos de 10 miembros con apertura de $4.2 \times 5.4 \text{ \AA}$; mientras que la parte paralela al eje-b está formada por anillos de 8 miembros de $3.5 \times 4.8 \text{ \AA}$ de diámetro (Fig. 5) [11].

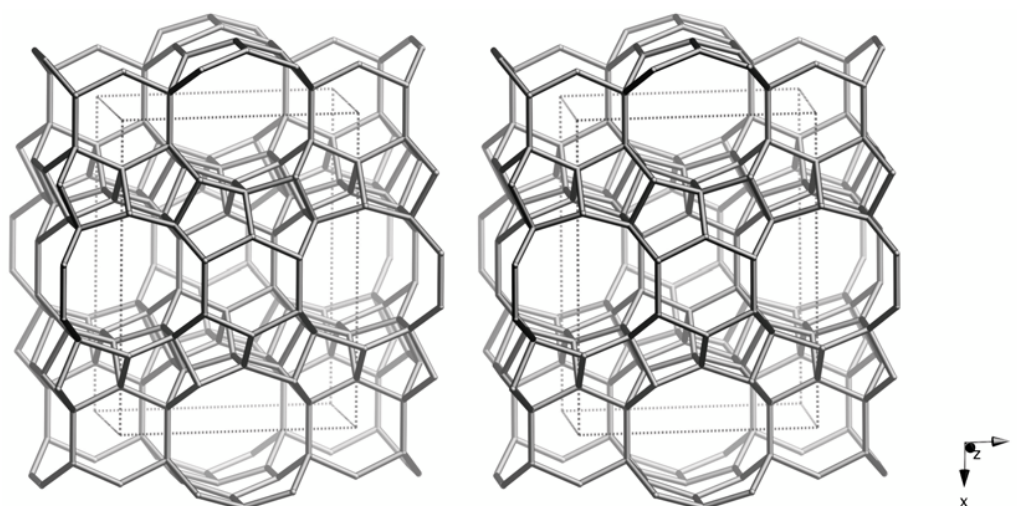


Figura 4. Estructura de la ferrierita vista a lo largo de la dirección [001].

La ferrierita es una zeolita estructuralmente relacionada con la mordenita y la epistilbita; exhibe una alta selectividad de intercambio iónico por magnesio y aparece en la naturaleza preferencialmente en esta forma.

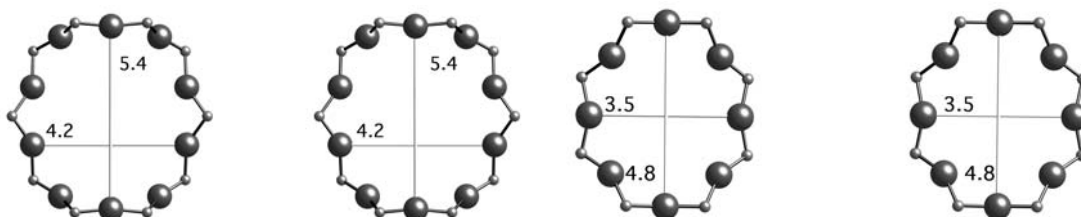


Figura 5. Canales principales de la FER formados por anillos de 10 y 8 miembros vistos a lo largo de [001] y [010], respectivamente.

II.2 Catálisis

En 1835 Jakob Berzelius acuñó el término catálisis para describir la influencia de ciertas sustancias sobre la naturaleza de diversas reacciones, permaneciendo éstas aparentemente inalteradas durante la reacción. Imbuyó a estas sustancias con una fuerza capaz de despertar el potencial para la reacción química entre especies que normalmente serían no reactivas a una temperatura dada. Este efecto se describió en aquella época como una nueva manifestación de la afinidad electroquímica de la materia. En términos modernos un catalizador es, por definición, una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumida sustancialmente en la reacción. Un catalizador por lo general trabaja mediante la formación de enlaces químicos con uno o más reactivos, facilitando de este modo su conversión y no afectando significativamente el equilibrio de la reacción; es decir su papel está restringido a la aceleración de la velocidad de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas [12].

Una medida cuantitativa de qué tan rápido funciona un catalizador es su actividad, que se define generalmente como la velocidad de reacción (o una constante de velocidad de reacción) para la conversión de los reactivos en productos. La actividad puede incrementarse elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables; un catalizador tiene una actividad para cada reacción particular. Una proporción de estas actividades catalíticas se conoce como selectividad, que es una medida de la capacidad del catalizador para dirigir la conversión a los productos deseados. La selectividad se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados. Para una aplicación a gran escala, la selectividad de un catalizador puede ser aún más importante que su actividad. En la práctica, los catalizadores están inevitablemente implicados en reacciones secundarias que conducen a su conversión en formas inactivas (aquellas que no aparecen en el ciclo catalítico). Por lo tanto, un catalizador también se elige sobre la base de su estabilidad, mayor es la estabilidad, menor es la velocidad a la que el catalizador pierde actividad, selectividad o ambas. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a los cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. Un catalizador desactivado se puede tratar para que recupere su actividad, su capacidad de regeneración es una medida de lo bien que su actividad puede ser devuelta a sus condiciones iniciales [13].

II.2.1 Componentes de un catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

El agente activo: que es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser; conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los catalizadores metálicos

son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir.

El soporte: que es una sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo es extender el área del agente activo. El soporte muestra virtudes valiosas entre las que destacan; mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura, facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones) evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura que ponen en peligro la estabilidad del catalizador y mejorar las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior cavidades que reciben el nombre de poros. Los soportes se clasifican de acuerdo al diámetro de sus poros en tres grandes grupos:

1. Macroporosos, tienen poros de diámetro superior a 50 nm.
2. Microporosos, sus poros tienen un diámetro inferior a 2 nm.
3. Mesoporosos, con poros de diámetro intermedio.

El promotor: que es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación.

A menudo el constituyente activo se soporta sobre un material portador que puede o no poseer actividad catalítica por sí mismo. Originalmente la intención de soportar la fase activa, fue solo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. Posteriormente se ha demostrado la influencia, tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados sobre su superficie. Los materiales más empleados como

soportes de fases activas en la producción industrial de catalizadores son: alúmina, carbón activo y zeolitas.

En la catálisis heterogénea, el catalizador está en una fase y los reactivos en otra diferente, aunque caben muchas combinaciones, la más usual es aquella en la que el catalizador es sólido y los reactivos gaseosos. Este tipo de catálisis se caracteriza porque la velocidad es función de la superficie específica total del catalizador [14].

II.2.2 Adsorción y catálisis

Habitualmente, puede afirmarse que la adsorción es el precursor de la catálisis, ya que esta última implica algún tipo de unión previa entre los reactantes (adsorbatos) y la superficie del catalizador (adsorbente).

Siempre que una superficie se expone a un gas aparecerá sobre la superficie una concentración de moléculas de gas superior a la existente en la fase gaseosa. Esta concentración preferencial de una especie en la interfaz entre dos fases se denomina “Adsorción” y tiene lugar en determinados puntos llamados centros activos, que suelen coincidir con las irregularidades o defectos sobre las superficies del sólido. Los fenómenos de adsorción sobre superficies sólidas pueden dividirse en dos clases principales; adsorción física (fisorción) y química (quimisorción) [12].

II.2.2.1 Análisis cinético de las etapas de reacción

Una reacción catalítica heterogénea requiere que se produzcan, en la secuencia adecuada, varios procesos físicos y químicos. El mecanismo de estas reacciones

está basado en la teoría propuesta por Langmuir, quien sugirió que el proceso ocurre de la siguiente forma:

- Transferencia de masa de los reactantes desde el seno de la fase fluida hasta la superficie exterior de la partícula sólida y a través del interior de los poros del catalizador, por convección o difusión (etapa de transporte de los reactantes)
- Adsorción química de los reactantes sobre los sitios activos de la superficie exterior e interior de las partículas del catalizador (quimisorción).
- Reacción de los reactantes adsorbidos en la superficie sobre los sitios activos, que a su vez puede involucrar varias etapas.
- Desorción de los productos (especies químicamente adsorbidas sobre la superficie) de la superficie.
- Tránsito de los productos desde el interior de los poros hasta la superficie externa por difusión.
- Transferencia de masa de los productos desde la superficie exterior de la partícula hacia el seno de la fase fluida.
- Envenenamiento de centros activos
- Desactivación térmica

En ausencia de envenenamiento y/o desactivación térmica, la concentración de centros activos no disminuye, ya que se regeneran en cada ciclo de la reacción; consecuentemente el catalizador no aparece explícitamente en la ecuación global de la reacción.

La importancia relativa de los pasos del proceso catalítico para controlar la velocidad global de la reacción, depende de muy variadas condiciones. Por lo común, solo alguno de estos pasos se regula y otros se pueden combinar o hacerse despreciables [12, 14].

II.2.2.2 Factores que afectan las reacciones catalíticas

Cada uno de los pasos del proceso catalítico antes mencionado sufre la influencia de uno o más factores, incluyendo los siguientes [14]:

- Factores de dinámica de fluidos, por ejemplo la velocidad másica.
- Características del catalizador como son: tamaño y forma de partícula, porosidad y dimensiones de poro, textura superficial.
- Características de difusión de los reactantes y productos fluidos.
- Energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactantes y productos fluidos sobre los sitios activos.
- Energía de activación de la reacción superficial.
- Factores térmicos, tales como temperatura y características de transporte de calor.

II.3 Contaminación por NO

El NO es un contaminante atmosférico. Tiene la capacidad de generar contaminantes secundarios a través de su interacción con otros contaminantes primarios (como carbonilo, radicales alcohol, etc.). Resulta de la combustión de combustibles fósiles en fuentes fijas, tales como calderas industriales, plantas de energía, plantas incineradoras, motores y turbinas de gas o de la descomposición de un gran número de productos orgánicos por la luz o microorganismos.

En la presencia de oxígeno el NO se oxida muy fácilmente transformándose en NO₂, que en parte es responsable de la lluvia ácida y el smog urbano. Tiene muchos efectos negativos en la agricultura, pero también pueden predisponer a enfermedades respiratorias debido al debilitamiento de las estructuras broncopulmonares lo que les impide funcionar correctamente [15].

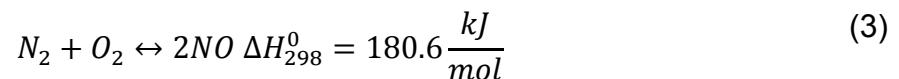
II.3.1 Fuentes de NO_x

La mayor fuente de óxidos de nitrógeno es la combustión de combustibles fósiles, tales como, el petróleo en los motores de los vehículos o el coque en las plantas de energía eléctrica. El origen de NO_x es generalmente debido a fuentes móviles y estacionarias.

NO_x es un término genérico para los óxidos de nitrógeno es decir N₂O, NO y NO₂. Los cuales son producidos durante la combustión a altas temperaturas. A temperatura ambiente, el oxígeno y el nitrógeno no son reactivos el uno con el otro. Sin embargo, en una combustión interna en el motor, las altas temperaturas conducen a reacciones entre el nitrógeno y el oxígeno para la producción de óxidos de nitrógeno. En la presencia de exceso de oxígeno, el óxido nítrico puede convertirse a dióxido de nitrógeno. Los NO_x de los escapes de motores típicamente consisten de una mezcla de 95% NO y 5% de NO₂.

Se han categorizado tres tipos de NO_x formados durante el proceso de combustión [16].

La primera categoría, son los NO_x térmicos, formados por la oxidación de N₂ a altas temperaturas.



Esta reacción toma lugar arriba de los 1026 °C y sigue el mecanismo de Zeldovich de reacciones en cadena participando átomos de N* y O* activados.



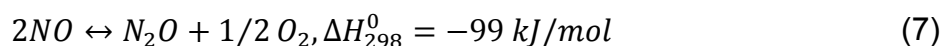
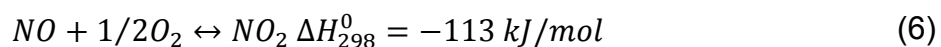
La velocidad de formación de NO es controlada esencialmente por la reacción (4) y se incrementa exponencialmente con la temperatura. En este caso, la emisión

de NO_x en los motores puede controlarse bajando la temperatura de combustión o por la operación de los motores bajo condiciones de exceso de aire (combustible pobre), pero estos enfoques no son muy eficaces.

La segunda categoría de NO_x es denominada, NO_x derivados del combustible y son formados de la oxidación del nitrógeno presente en los combustibles tales como carbón y petróleo pesado. En contraste a los NO_x térmicos, estos NO_x son relativamente independientes de la temperatura.

La tercera categoría de NO_x es llamada “NO_x inmediatos” los cuales son formados por la reacción de hidrocarburos fragmentados con nitrógeno atmosférico para generar productos tales como HCN y H₂CN.

El NO además puede reaccionar con oxígeno a NO₂ o N₂O.



Cantidades significativas de NO_x inmediatos pueden formarse a bajas temperaturas, en condiciones ricas en combustible y cuando el tiempo de residencia es corto.

Otra ruta para la formación de NO es la vía del óxido nitroso. En este mecanismo, un átomo de oxígeno ataca al nitrógeno molecular formando N₂O. Este posteriormente reacciona con átomos de oxígeno para formar NO, $N_2O + O \rightarrow 2NO$ con una energía de activación de 97 kJ/mol. Esta ruta de reacción se pasa por alto porque el total de NO formado por este mecanismo, no es significativo.

Los óxidos de nitrógeno juegan un papel mayor en la fotoquímica de la tropósfera y de la estratósfera. El NO afecta al ozono, la destrucción ocurre mediante las siguientes reacciones:





Estas reacciones son en gran parte responsables de la disminución de ozono en altas latitudes, de la primavera al otoño. Otro efecto adverso de los NO_x es la lluvia ácida, la cual puede perturbar el ecosistema y causar muerte biológica de lagos y ríos. El nitrato de peroxiacetilo (PAN) se forma de óxido nítrico y contribuye significativamente a la contaminación global por foto-oxidación.

II.3.2 Catálisis para disminución de NO_x

La catálisis medioambiental puede definirse como una tecnología que usa catalizadores para reducir la emisión de componentes inaceptables para el medio ambiente. Los gases de escape de fuentes móviles y estacionarias, tales como plantas de energía y automotores contienen CO , NO_x e hidrocarburos. La conversión de estos contaminantes a CO_2 , N_2 y H_2O usando catalizadores representa un desafío hoy en día. En las dos décadas pasadas, ocurrió un desarrollo significativo en un mejor entendimiento de la catálisis para la disminución de NO_x [15].

II.3.2.1 Eliminación catalítica de NO

El uso de un gran número de catalizadores para eliminar NO está asociado lógicamente con diferentes maneras de reacción. Es posible dividir estas formas en cuatro categorías o métodos:

1. La reducción catalítica selectiva de NO con amoníaco, típica de las plantas industriales químicas y centrales eléctricas estacionarias.
2. La reducción catalítica de NO en presencia de CO y/o hidrógeno, típico de la contaminación del automóvil.

3. La reducción catalítica selectiva de NO en la presencia de hidrocarburos. Particularmente metano, un método que aún no ha alcanzado uso industrial, pero se puede aplicar para el control de la contaminación de la industria automotriz.
4. La descomposición directa de NO.

Todos estos métodos han sido ampliamente estudiados. El objetivo de este trabajo es analizar la interacción de NO con diferentes superficies en la presencia de reductores. Además se pretende describir el efecto de las diferentes especies activas, así como el efecto de su interacción y su dispersión en diferentes soportes, en los rendimientos catalíticos y estabilidad de los catalizadores.

II.3.2.2 Reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos

Se cree que la reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos, puede ser la vía más prometedora para eliminar el óxido de nitrógeno. La principal ventaja de la reacción es el uso de una mezcla de gas muy similar a la que encontramos en los tubos de escape. Este proceso catalítico fue experimentado por primera vez sobre cobre intercambiado en zeolitas por Iwamoto y Held, independientemente. Ellos mostraron que la actividad catalítica de Cu-ZSM5 podría ser mayor en pequeñas cantidades de hidrocarburos en presencia de exceso de oxígeno. Examinando zeolitas intercambiadas, Iwamoto reportó que las estructuras MFI y MOR son activas. Más recientemente, Hall realizó investigaciones en la misma dirección y encontró que la estructura de MFI fue más favorable pero que la estructura de la FER podría también ser considerada.

Un efecto positivo de la estructura de la FER también fue reportada por Li y Armor, quienes mostraron que Co-FER comparada con Cu-ZSM5 alcanza el doble de conversión de NO a temperaturas por encima de 775K. Desafortunadamente esta actividad decrece fuertemente en la presencia de agua [15, 17].

Los metales intercambiados en zeolitas son la clase de catalizadores más investigados para la reacción de NO con hidrocarburos.

Iwamoto analizó la influencia de un gran número de metales (Na, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Ag) en zeolitas ZSM5 y MOR en presencia de propeno, el cual se sabe que es un muy buen reductor, y mostró que los catalizadores más activos son ZSM5 intercambiada con Fe, y MOR intercambiada igualmente con Fe. La conversión alcanzó el máximo para muestras que contenían más del 50% de Fe intercambiado [3].

II.4 Intercambio iónico

El intercambio iónico [18, 19] es una reacción química que se define como el intercambio de iones libres móviles de una fase sólida (intercambiador de iones) y los iones de carga similar de una fase acuosa en cantidades equivalentes (Fig. 6). El intercambio iónico es, con muy pocas excepciones, un proceso reversible.

II.4.1 Principios elementales del intercambio iónico

Los intercambiadores de iones, son materiales sólidos insolubles los cuales llevan cationes o aniones intercambiables. Los portadores de los cationes son llamados intercambiadores de cationes, y los portadores de aniones son intercambiadores de aniones. Ciertos materiales son capaces de intercambiar aniones y cationes. Estos son llamados intercambiadores de iones anfóteros. Los intercambiadores de

iones deben sus propiedades a una característica peculiar de su estructura: que consiste en un marco que se mantiene unido por enlaces químicos o energía reticular, el cual lleva una carga eléctrica excedente, ya sea, positiva o negativa, que es compensada por iones de carga opuesta, llamados contraiones. Los contraiones son libres de moverse dentro de la estructura y pueden ser reemplazados por iones del mismo signo.

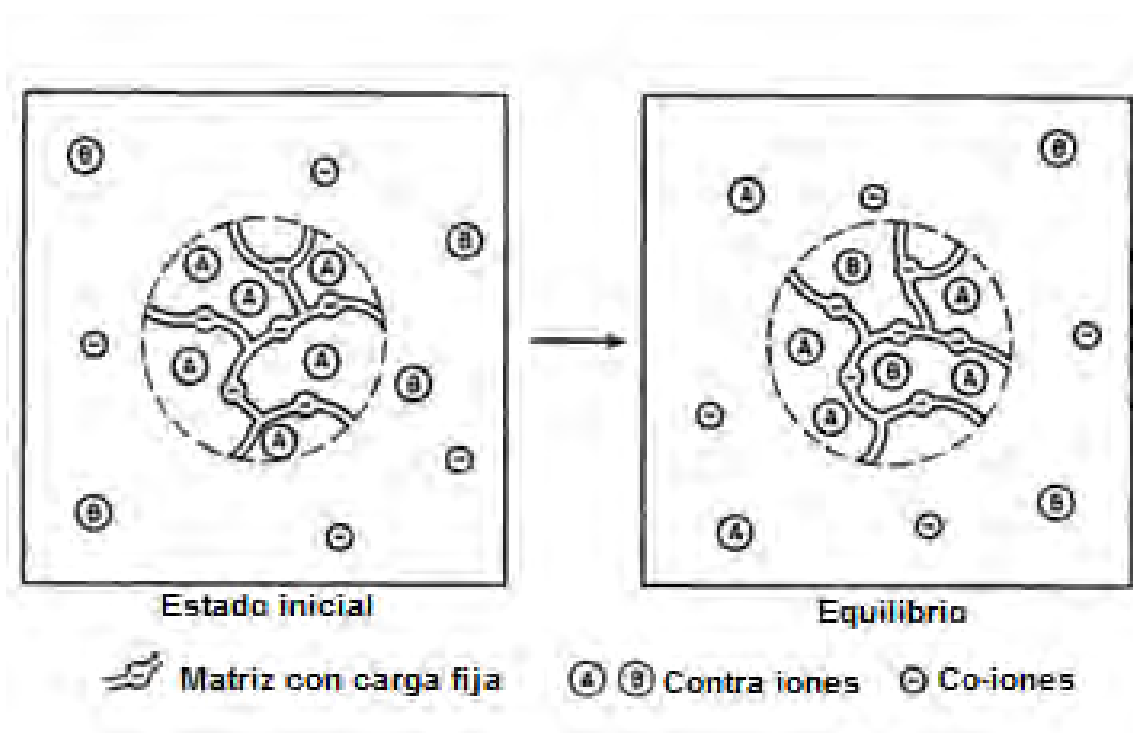
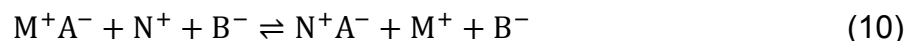


Figura 6. Esquema de Intercambio iónico con una solución. Un intercambiador catiónico que contiene contraiones A, es colocado en una solución que contiene contraiones B (izquierda). Los contraiones se redistribuyen por difusión hasta que alcanzan el equilibrio (derecha).

El hecho de que los iones sean intercambiados implica que el intercambiador debe ser ionizado, pero solo uno de los iones en el intercambiador es soluble. Este ion puede intercambiarse, mientras que el otro al ser insoluble, no podrá hacerlo.

Si se representa el intercambiador iónico como M^+A^- para mostrar que éste está ionizado, M^+ será el ion soluble, que se coloca en una solución de sal NB que se

ioniza para dar los iones N^+ y B^- , la reacción de intercambio puede describirse como sigue:



Que parece una reacción sencilla de desplazamiento entre dos sales.

Como una regla general el intercambiador de iones prefiere a una especie que a otra. Esto muestra que la distribución de los iones no es puramente estadística. La preferencia por una especie puede tener varias causas, dentro de las más importantes están las siguientes:

- Las interacciones entre la estructura cargada y los contraiones depende del tamaño, y en particular, de la valencia del contraión.
- Además de las fuerzas electrostáticas, otras interacciones entre los iones y su entorno son eficaces.
- Los contraiones grandes pueden ser excluidos de los poros estrechos del intercambiador de iones.

Todos estos efectos dependen de la naturaleza del contraión. La habilidad del intercambiador de iones para distinguir entre diferentes especies de contraiones es llamada selectividad. Las actividades catalíticas de los intercambiadores de iones; en reacciones que son catalizadas por ciertos iones en solución pueden ocurrir igualmente en los poros del intercambiador que contiene las especies catalíticamente activas.

Hay muchos productos naturales y sintéticos que presentan propiedades de intercambiadores de iones. El principio estructural de un intercambiador es una estructura con una carga eléctrica excedente y con contraiones móviles a través de ella.

Los minerales para intercambio iónico son aluminosilicatos cristalinos, que poseen propiedades de intercambio catiónico. Representantes característicos de este grupo son las zeolitas. Todos estos materiales tienen una estructura relativamente abierta, con canales y cavidades formados por la red de aluminosilicatos. Las zeolitas son minerales blandos y por tanto no muy resistentes a la abrasión.

La propiedad más interesante de la zeolita es su tamaño de poro pequeño y uniforme que da lugar a que funcione como un tamiz en una escala molecular. Todos los intercambiadores de cationes inorgánicos incluyendo los sintéticos sufren una descomposición parcial por acción de ácidos y bases.

II.4.2 Capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico es una constante que se da únicamente por la magnitud de la carga de la estructura y es independiente de la naturaleza de los contraiones.

En una zeolita la capacidad de intercambio iónico es el grado de sustitución isomorfa de Al por Si en la estructura tetraédrica. La capacidad de intercambio iónico, por lo tanto, puede ser derivada de la composición elemental.

Para estimar la capacidad de intercambio catiónico, meq/g, en una zeolita es usual observar la captación del catión a temperatura ambiente cuando las condiciones de equilibrio se han alcanzado en presencia de una solución.

Cuando se caracterizan los materiales sintéticos, un análisis elemental cuidadoso, proporciona la capacidad de intercambio catiónico teórica. Los datos de capacidad se utilizan principalmente para el cálculo numérico de las operaciones de intercambio de iones.

Las características más importantes que caracterizan a un intercambiador ideal son:

- Una estructura hidrófila de forma regular y reproducible
- Rápida tasa de intercambio
- Estabilidad química
- Estabilidad física en términos de resistencia mecánica
- Tamaño de partícula consistente
- Capacidad efectiva de intercambio

II.5 Técnicas de caracterización

II.5.1 Difracción de Rayos-X

Los rayos-X tienen longitudes en el rango de los angstroms, y son lo suficientemente energéticos no sólo para penetrar sólidos, sino además para sondear su estructura interna. La XRD (por sus siglas en inglés, X-Ray Diffraction) se utiliza para identificar las fases de bulto, para monitorear la cinética de las transformaciones de bulto y para estimar el tamaño de las partículas. Un atractivo de esta técnica es que puede ser aplicada *in situ*.

Cuando una fuente convencional de rayos-X bombardea un blanco con electrones de alta energía, los electrones frenados por el blanco emiten un espectro continuo de fondo. Superpuestas a este fondo se presentan líneas estrechas de emisión cuya longitud de onda permite identificar a los componentes de la muestra. Por ejemplo, la línea de Cu, tiene una energía de 8.04 KeV y una longitud de onda de 0.154 nm. Esta línea se debe a que un electrón primario crea un hueco en el núcleo de la capa-K, que se llena por un electrón de la capa-L; el electrón bajó de nivel emitiendo un cuanto de rayos-X. El proceso es más complejo, ya que cuando un hueco-K se llena con un electrón desde la capa-M, se emite la radiación K_{β} y así sucesivamente. Este proceso, se denomina fluorescencia de rayos-X, es el

principio de funcionamiento de los aparatos de rayos-X y también se utilizan en microscopía electrónica, EXAFS y XPS.

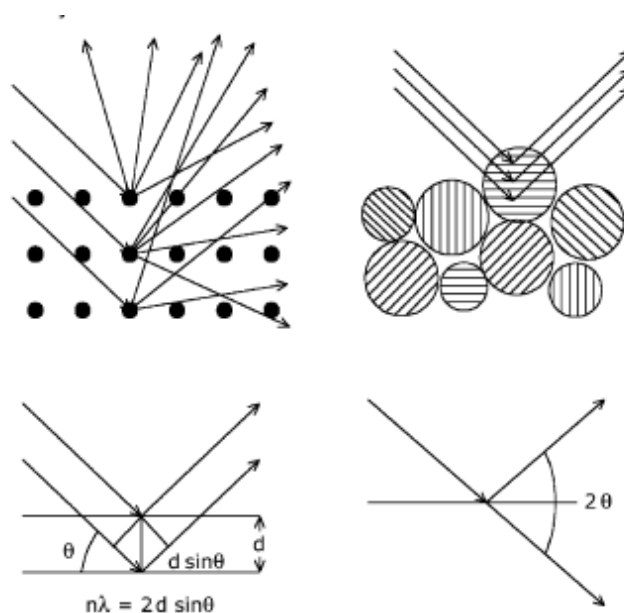


Figura 7. Rayos-X dispersados por átomos en una red ordenada con interferencia constructiva en direcciones dadas por la ley de Bragg. Los ángulos de máxima intensidad permiten calcular los espaciamientos entre los planos de la red y la identificación de las fases.

La difracción de rayos-X es la dispersión elástica de fotones de rayos-X por los átomos en una red periódica. Los rayos-X monocromáticos dispersos que se encuentran en fase producen interferencia constructiva. La figura 7 ilustra cómo la difracción de rayos-X generada por los planos cristalinos permite determinar los espaciamientos de la red mediante el uso de la relación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta; n = 1, 2, \dots \quad (11)$$

dónde λ es la longitud de onda de los rayos-X, d es la distancia entre dos planos de la red, θ es el ángulo entre los rayos-X incidentes y la normal a la que se reflejan los planos de la red y n es un número entero llamado orden de reflexión.

Si se miden los ángulos 2θ , bajo los cuales interfieren constructivamente los rayos-X emitidos por el cristal, la relación de Bragg permite calcular los espaciamentos correspondientes de la red, que son característicos para un determinado compuesto.

El patrón de difracción de rayos-X de una muestra se mide con una fuente estacionaria de rayos-X (usualmente Cu K_α) y un detector móvil, que explora la intensidad de la radiación difractada como una función del ángulo 2θ entre el haz entrante y el difractado. Cuando la muestra es un polvo policristalino, el patrón de difracción se produce con una pequeña fracción de la muestra orientada de tal manera que los planos cristalinos estén en el ángulo correcto con respecto al haz incidente, para que ocurra la interferencia constructiva. Durante la medición, se rota la muestra para mejorar la fracción de partículas que contribuyen a la difracción. En la caracterización de catalizadores, los patrones de difracción se utilizan principalmente para identificar las fases cristalinas que están presentes en el catalizador [20].

II.5.2 Microscopia electrónica

La microscopia electrónica [20, 21] es una técnica bastante sencilla que se puede utilizar para determinar el tamaño y la forma de las partículas bajo estudio. También puede revelar información sobre la composición y la estructura interna de ellas, mediante la detección de los rayos-X que se producen por la interacción de los electrones con la materia, o por el análisis de los electrones difractados.

Cuando un haz de electrones primario con alta energía (de 100 a 400 KeV) es enfocado finamente e impacta sobre la superficie de una muestra, ocurren una serie de interacciones complejas con los núcleos y los electrones de los átomos de la muestra. Estas interacciones pueden ser elásticas o inelásticas. Las interacciones elásticas se producen entre los electrones incidentes y el núcleo de

los átomos de la muestras y se caracterizan por un ángulo de desviación grande con respecto al electrón incidente, así como poca pérdida de energía; mientras que las interacciones inelásticas se generan con los electrones incidentes y los electrones de la capas de orbitales de los átomos de la muestra y se identifican por un ángulo pequeño de desviación con respecto al electrón incidente y por una gran pérdida de energía por el electrón incidente.

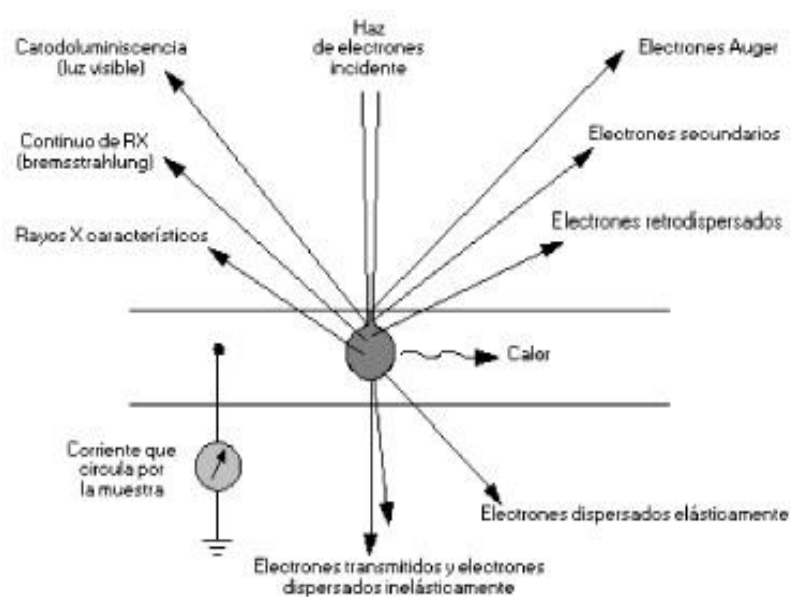


Figura 8. Señales generadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía y la muestra.

Dependiendo del espesor de la muestra, una fracción de los electrones pueden pasar a través de ella sin sufrir pérdida de energía. Esto ocurre cuando la profundidad de penetración del haz de electrones es superior al espesor. Los denominados electrones transmitidos permiten formar una proyección bidimensional de la muestra. Por otro lado algunos electrones son difractados por partículas si éstas últimas están orientadas favorablemente con respecto al haz, permitiendo obtener imágenes de campo oscuro así como información

cristalográfica. Los electrones incidentes pueden chocar con los átomos de la muestra y ser dispersados nuevamente (chocan, rebotan y escapan de la muestra) creando retrodispersión. Este proceso es más eficaz cuando se aumenta la masa del átomo. Otro tipo de señales como los electrones Auger y los rayos X se forman por la relajación de los átomos ionizados. Otro fenómeno se produce cuando muchos electrones pierden energía en una cascada de colisiones inelásticas consecutivas, creando electrones secundarios. Asimismo, la emisión de una serie de fotones de luz que abarca desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo, crea la catodoluminiscencia, causada por la recombinación de electrones y huecos en la muestra (Fig. 8).

De esta forma la interacción del haz principal con la muestra ofrece una gran cantidad de información sobre la morfología, la cristalografía y la composición química.

II.5.2.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés, Scanning electron microscopy) es el método más habitual para obtener imágenes de alta resolución de superficies sólidas. Los electrones son acelerados en un campo eléctrico con una diferencia de potencial de 1000 a 4000 volts en el cañón del microscopio (fuente de filamento de tungsteno), estos electrones primarios se enfocan y centran por diferentes lentes (condensadora y objetiva) para formar un haz fino de electrones de unos pocos nanómetros de diámetro. El haz de electrones se mueve a través de la muestra punto por punto (barrido) por medio de bobinas deflectoras. Debido a la interacción entre el haz de electrones primario y la superficie de la muestra se producen diferentes señales, tales como electrones de diferentes energías, rayos X, calor y luz. Las señales emitidas por cada punto de la muestra como una función de la posición del haz primario son recogidas secuencialmente por detectores y posteriormente son amplificadas

transformándolas en corrientes eléctricas. La señal se controla a través de la pantalla de un monitor de tipo TV con el fin de modular el brillo relacionado con los puntos originales de la muestra.

Los electrones secundarios son producidos por la interacción entre electrones incidentes y electrones débilmente ligados de los átomos de la muestra (bandas de valencia y conducción) y tienen energías bajas de 5 a 50 eV (con respecto al haz incidente), por lo que solo pueden escapar de la muestra si se producen en su parte más superficial. Son abundantes y debido a su baja energía, son atraídos fácilmente por la carga positiva (de 200 a 400 volts) del detector. La absorción y escape de los electrones secundarios son los principales factores que contribuyen a su capacidad para producir una imagen topográfica predominantemente en el SEM (Fig. 9).

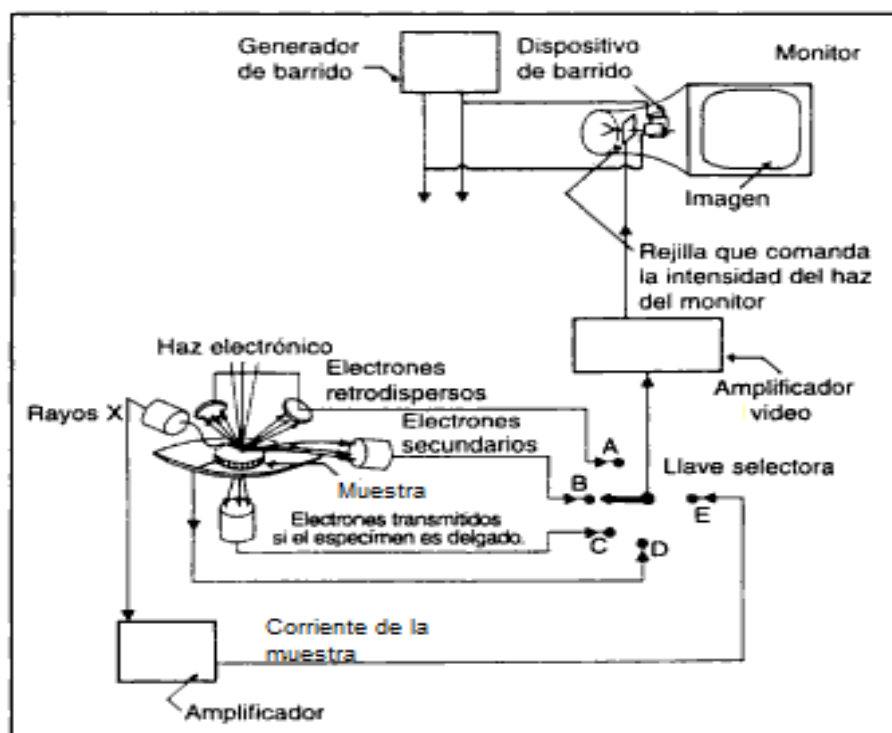


Figura 9. Representación gráfica de un sistema de SEM.

II.5.2.2 Propiedad de los Rayos-X para el análisis elemental

El modelo de Bohr del átomo establece que el núcleo se encuentra en el centro mientras que los electrones ocupan órbitas (capas) alrededor del núcleo (Fig. 10). Las capas de electrones se designan como K, L, M, N y representan el número cuántico principal 1, 2, 3, 4 respectivamente. Los electrones en la capa K están más fuertemente ligados al núcleo y requieren mayor cantidad de energía para ser expulsados del átomo.

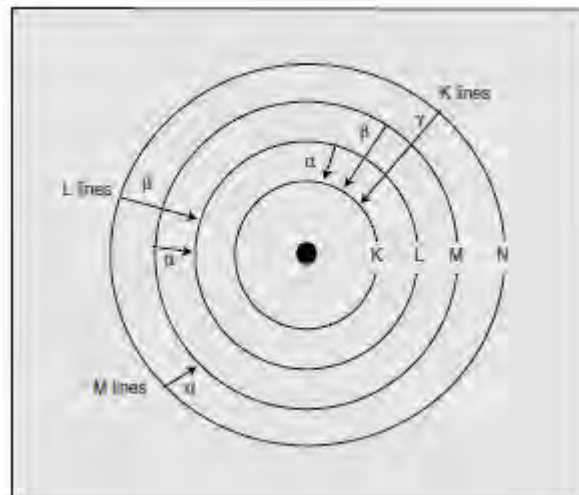


Figura 10. Representación gráfica del el modelo de Bohr del átomo.

De acuerdo a este modelo, un átomo estable tiene una cantidad mínima de energía y está en estado fundamental con electrones en las capas más cercanas al núcleo. Sin embargo un átomo puede absorber energía y mover un electrón a una capa superior, a través de un bombardeo de electrones. Después de la absorción de energía y la elevación de uno o más electrones a niveles superiores, el átomo está en un estado excitado (ionizado). Un átomo en estado excitado tiene una vacante (hueco) en una capa menor y es inestable, para alcanzar su estabilidad los electrones vuelven a sus capas originales y emiten energía en

forma de rayos X o fotones de luz. La cantidad de energía de los rayos X o fotones emitidos es igual a la diferencia de energía entre las dos capas (capa del electrón en estado excitado y capa del electrón en estado fundamental).

Cada rayo X producido tiene un nombre basado en el nombre del nivel (K, L, M, N) en el que se produjo, y del que viene el electrón que cubrió el hueco. Si el hueco estaba en el nivel K y fue llenado por un electrón del nivel M, entonces se produce un rayo-X K_{β} .

Los rayos X tienen longitudes de onda y energía características de los átomos que la componen. La medición de estos valores permite determinar los elementos presentes, ya que no hay dos elementos que tengan la misma diferencia de energía entre las capas de los electrones, por lo que los rayos X generados se denominan rayos X característicos. Esto permite realizar análisis químicos mediante espectroscopia por dispersión de energía y de longitud de onda (EDS y WDS).

Si un electrón del haz de bombardeo pasa cerca del núcleo y es dispersado inelásticamente, pierde energía y aparece como ruido en el espectro, a este fenómeno se le llama radiación de frenado. Estos rayos X pueden tener cualquier valor y por lo tanto aparecen en el espectro como un continuo y representan el fondo sobre el que se imponen picos característicos de rayos X.

La propiedad más importante de estos rayos X es la relación entre su energía y el número atómico. De acuerdo a la ley de Moseley:

$$E = c_1(Z - c_2)^2; \quad (12)$$

donde E es la energía del rayo X característico, Z el número atómico y c_1 y c_2 son constantes para un tipo de líneas.

La ley de Moseley nos dice que las energías de rayos X son proporcionales al número atómico. Esta relación es la que hace factible el análisis químico.

II.5.2.3 Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía en el microscopio electrónico

Para caracterizar los elementos presentes en una muestra, el microscopio electrónico mide la energía de los rayos X de los átomos irradiados por un haz de alta energía (el mismo haz de formación de la imagen), a través de la técnica de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés, X-ray Energy Dispersive Spectroscopy); la cual permite determinar la presencia y cantidad de elementos químicos. Debido a que el haz de electrones puede ser enfocado en un área muy pequeña el análisis de los elementos químicos en la muestra se hace en un volumen microscópico, por tal razón, la técnica es de microanálisis. El microanalizador EDS es un sistema estructuralmente simple y es relativamente rápido debido a que el detector recoge las señales de energía de los rayos X de toda la gama de elementos presentes en una muestra al mismo tiempo, en lugar de recoger señales de longitud de onda de los rayos X individualmente como en WDS. Con este sistema se pueden detectar todos los elementos de número atómico mayor que 5 (boro). Esta desventaja no es tan importante comparada con su ventaja de análisis rápido de bajo costo.

II.5.3 Isotermas de adsorción

La adsorción en sólidos reales ha dado lugar a isotermas que presentan diversas formas. Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT), basados en un extenso estudio de la literatura, encontraron que todas las isotermas de adsorción encajan

en uno de los cinco tipos que se muestran en la figura 11; cada tipo refleja condiciones únicas, las cuales se describen a continuación:

La isoterma tipo I o bien isoterma tipo Langmuir, se encuentra cuando la adsorción se limita, en la mayoría, a una capa molecular (cobertura de monocapa). Este tipo de isoterma es típica de quimisorción o fisorción en sólidos microporosos. La adsorción física que se produce indica que la superficie expuesta reside casi exclusivamente dentro de los microporos, que una vez llena de adsorbato, deja poco o nada de la superficie externa para la adsorción adicional.

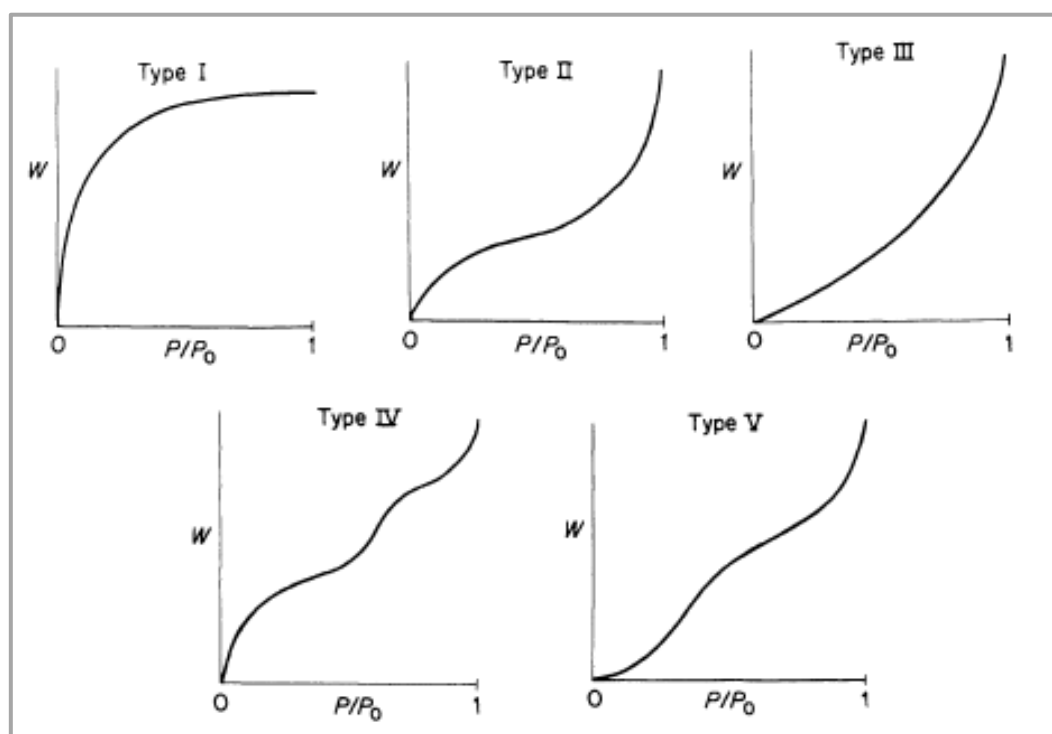


Figura 11. Clasificación de BDDT de los tipos de isothermas de adsorción. Donde W , peso adsorbido; P , presión de equilibrio del adsorbato; P_0 , presión de vapor de equilibrio del adsorbato saturado, P/P_0 , presión relativa. La condensación ocurre a $P/P_0 \geq 1$.

Las isothermas tipo II, tipifican el mecanismo de adsorción BET que es de tipo multicapas. Se encuentra con mayor frecuencia cuando la adsorción se produce en polvos no porosos o en polvos con diámetros de poro más grandes que microporos. El punto de inflexión de la isoterma se produce cerca de la finalización

de la primera monocapa adsorbida y con el aumento de la presión relativa, la capa segunda y las superiores se completan hasta que la saturación del número de capas adsorbidas se hace infinita.

Las isothermas del tipo III se caracterizan principalmente por tener calores de adsorción menores que el calor de licuefacción del adsorbato. Por lo tanto a medida que la adsorción procede, la adsorción adicional se facilita porque la interacción del adsorbato con la capa adsorbida es mayor que con la superficie adsorbente.

Las isothermas tipo IV y V son semejantes a los tipos II y III, con la excepción que tienen un límite finito como $P \rightarrow P_0$ debido al volumen de poros finito de los sólidos porosos.

La isoterma tipo IV se produce en adsorbentes porosos que poseen poros con radios en el rango de aproximadamente 15 a 1000 Å. El aumento de la pendiente a presiones relativas más altas indica un aumento en la captación del adsorbato a medida de como los poros se llenan.

Por último, las isothermas del tipo V resultan de pequeñas interacciones adsorbato-adsorbente similares a las de la isoterma tipo III. Sin embargo, también se asocian con poros en el mismo rango que los del tipo IV [22].

II.5.3.1 Isoterma BET (Brunauer, Emmett y Teller)

En esta isoterma, las moléculas se adsorben primeramente sobre la superficie sólida como un proceso de estratificación y cuando la presión es suficientemente alta (alrededor de 0.1 de la presión relativa) se forman múltiples capas. La teoría de BET fue desarrollada por Brunauer, Emmet y Teller, en 1938, y se basa en una extensión de la teoría cinética de adsorción de capas múltiples propuesta por Langmuir. Mantiene los mismos supuestos de que, la superficie es

energéticamente homogénea (la energía de adsorción no cambia con el progreso de adsorción de la misma capa) y de que no hay interacción entre las moléculas adsorbidas. La eficacia de la teoría BET es que permite una determinación experimental del número de moléculas necesarias para formar una monocapa a pesar del hecho de que exactamente una capa molecular en realidad nunca se formó. Por lo tanto, esta teoría es para superficies planas (sin curvatura) y no hay límite en el número de capas que pueden ser acomodadas sobre la superficie. El rango de validez de esta teoría va de aproximadamente 0.05 a 0.35 veces la presión de vapor. En el modelo BET, S_0 , S_1 , S_2 y S_n , son la superficie limpia, la cubierta por una capa, dos capas y por n capas de moléculas de adsorbato; respectivamente (Fig. 12) [23].

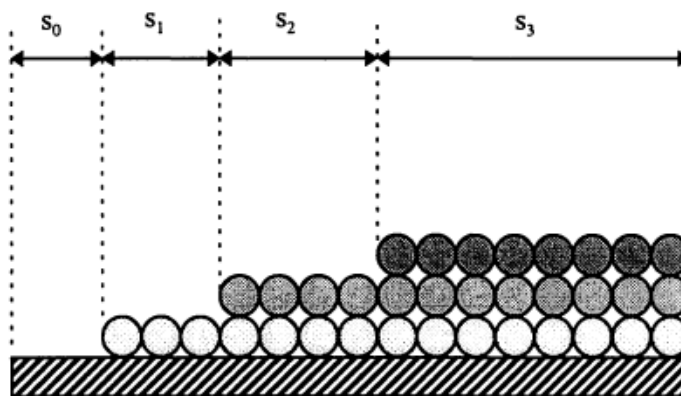


Figura 12. Múltiples capas en la teoría BET.

La expresión matemática que describe el modelo BET está dada, por:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P/P_0)]}; \quad (13)$$

dónde V es el volumen total de gas adsorbido, V_m el volumen de gas adsorbido por el llenado de una monocapa, C es la constante BET, P_0 la presión de vapor y P es la presión.

II.5.3.2 Determinación de área superficial

La ecuación de BET es usada ampliamente para la determinación del área porque una vez conocida la cobertura de la monocapa V_m y el área ocupada por una molécula, se puede calcular el área superficial de un sólido.

Para determinar convenientemente V_m , la ecuación BET se puede convertir en la forma más apta para la representación lineal:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad (14)$$

El rango de validez de la ecuación de BET es $P/P_0 = 0.05 - 0.3$.

Una representación de la ecuación anterior versus P/P_0 , da lugar a una línea recta con una pendiente;

$$pendiente = \frac{(C - 1)}{(C V_m)} \quad (15)$$

Y un intercepto

$$intercepto = \frac{1}{C V_m} \quad (16)$$

Por lo general, el valor de C es muy grande, debido a que la energía de adsorción de la primera capa es mayor que el calor de licuefacción, por lo que la pendiente es entonces el inverso de la cobertura de la monocapa y el intercepto es efectivamente el origen de tal representación. Por lo tanto, es común que un solo punto es suficiente para la primera estimación del área de la superficie.

Una vez que V_m (mol/g) se obtiene a partir de la pendiente, se calcula el área superficial a partir de:

$$A = V_m N_A a_m; \quad (17)$$

donde N_A es el número de Avogadro y a_m es el área molecular proyectada de la molécula de N_2 [23].

II.5.4 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopía ultravioleta es una técnica sumamente utilizada para la caracterización de diversos materiales, se basa en la detección de las transiciones electrónicas, es decir, la promoción de electrones de un nivel de energía a otro. Los rangos de UV-VIS se dividen arbitrariamente cerca de 200-400 nm o 50 000-25 000 cm^{-1} para UV y de 400-800 nm o 25 000-12 500 cm^{-1} para la región VIS [24].

El rango de frecuencias de UV-VIS, permite obtener información acerca de las propiedades del huésped en la zeolita, como por ejemplo:

- La banda prohibida de las transiciones entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.
- Defectos como pares electrón-hueco
- Transiciones electrónicas dentro de los orbitales d, de iones de metales de transición.
- Procesos de transferencia de carga (TC) entre cationes y aniones, es decir, el movimiento de la densidad de electrones entre los iones de metal en diferentes estados de oxidación.

La relación entre la absorbancia y la concentración absorbida, hace de la espectroscopía UV-Vis una técnica atractiva para realizar análisis cuantitativos. Se sabe que la cantidad de luz absorbida es proporcional a la cantidad de medio absorbente presente. La absorción de luz a una longitud de onda dada es

independiente de la intensidad de la fuerza luminosa. La combinación de las leyes de Beer y de Lambert lleva a la siguiente ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl = A; \quad (18)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz monocromática incidente; I es la intensidad de la luz monocromática emergente; ϵ es la absortividad molar (a veces denominada coeficiente de extinción); c es la concentración; l es el recorrido luminoso (en centímetros); y A es la absorbancia o densidad óptica. Así pues, el coeficiente de extinción es algo así como la sección de captura de fotones. A mayor sección (es decir, a mayor coeficiente de extinción), mayor será la intensidad de la absorción.

Puesto que la relación energética fundamental es $E = h\nu$ la posición de la absorción debe estar relacionada directamente con la energía de la misma. Como ν está relacionado con la longitud de onda por medio de la velocidad de la luz, cuanto más próximos entre sí se hallen dos niveles de energía, menor será la energía de la absorción. A medida que la energía disminuye, la longitud de onda crece y viceversa.

Capítulo III

Hipótesis

III.1 Hipótesis

La incorporación del segundo catión a un sistema monometálico soportado sobre zeolita, para obtener sistemas bimetálicos Ag:Fe o Fe:Ag/Zeolita; causará diferencias en las propiedades electrónicas y como resultado, modificará la actividad catalítica, debido a la sinergia entre los metales y del mismo modo, la competencia entre los sitios disponibles en las zeolitas.

III.2 Objetivo general

El objetivo general del trabajo consiste en:

Preparar sistemas bimetálicos de Ag y Fe soportados en zeolitas MOR y FER con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13 y 20, respectivamente; por el método de intercambio iónico variando la relación Ag:Fe de volumen de solución; y estudiar la influencia de la combinación de los metales, sobre la actividad catalítica para la conversión de NO.

III.3 Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Sintetizar las muestras modificando variables como la relación volumen Ag:Fe de solución y diferente orden de introducción de cationes en el proceso de intercambio iónico.
- Estudiar las propiedades de las muestras obtenidas y caracterizarlas a través de las técnicas de EDS, SEM, DRX, UV-Vis y medición de área superficial por el método BET.
- Evaluar la actividad catalítica de las muestras en la SCR de NO_x, en presencia de CO y propeno.
- Analizar la influencia de la estructura de las zeolitas MOR y FER sometidas al proceso de intercambio iónico.
- Analizar la influencia de la relación Ag:Fe en muestras bimetálicas sobre las propiedades de los catalizadores.
- Analizar la influencia del orden de intercambio en la actividad catalítica.

Capítulo IV

Materiales y métodos

IV.1 Soportes, intercambio iónico y generalidades de la preparación de las muestras

Los soportes empleados en la preparación de las muestras fueron Mordenita (MOR) y Ferrierita (FER) con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 13 y 20 respectivamente, y fueron proporcionadas por la compañía Zeolyst International. A continuación se muestran las características de los tipos de productos según el proveedor:

Tabla I. Características de las zeolitas MOR y FER proporcionadas por el proveedor.

zeolita	Relación molar ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	Catión de compensación de carga	Na_2O (% en peso)	Área superficial (m^2/g)
MOR	13	Na^+	6.5	425
FER	20	NH_4^+	0.05	400

El método que se utilizó para la síntesis de los sistemas de Ag y/o Fe soportados en las zeolitas MOR y FER fue el de intercambio iónico, el cual se llevó a cabo a partir de disoluciones acuosas de nitrato de plata (AgNO_3) y sulfato de hierro (FeSO_4) ambas al 0.03 N de concentración; dichas soluciones se pusieron en contacto con los soportes, en agitación constante durante 24 horas y 60°C . Al término de esta etapa se realizó un filtrado con la ayuda de un sistema de vacío

para separar la fase sólida de la mezcla y recuperar el material; enseguida el sólido recuperado se lavó con agua desionizada. Posteriormente, la muestra lavada se secó a 110 °C por 20 horas. Finalmente se obtuvieron polvos de zeolitas con especies de plata y/o hierro, que fueron almacenados en viales para su posterior análisis (Fig. 13).

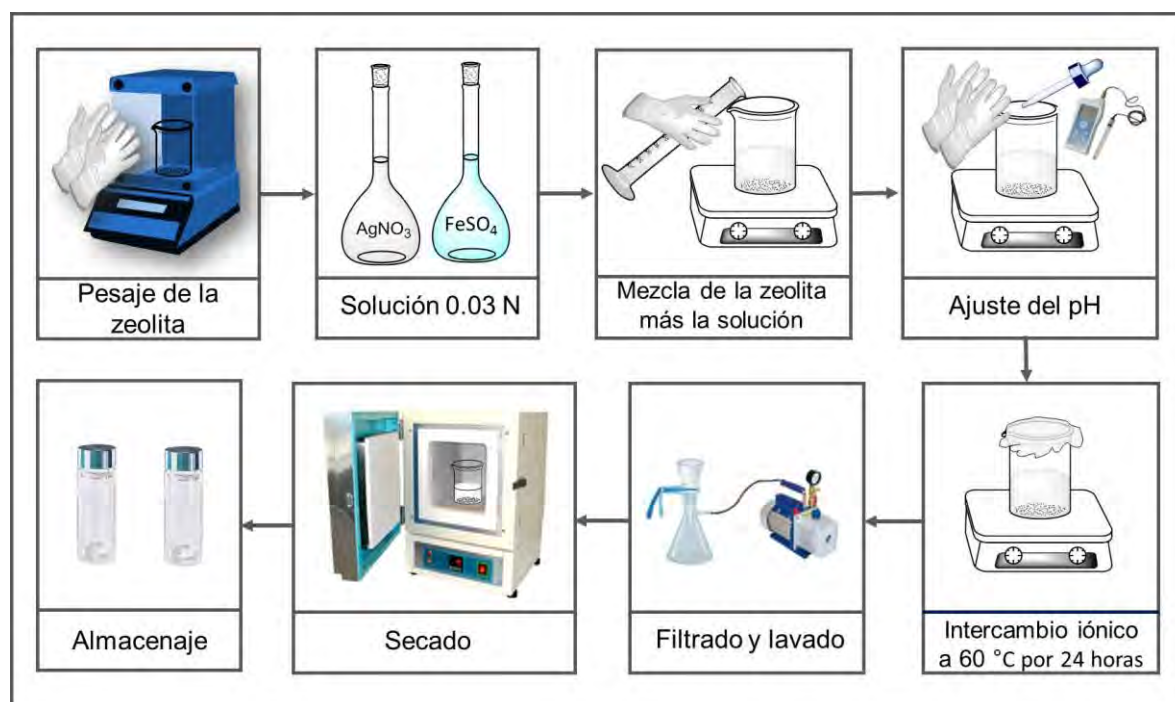


Figura 13. Representación del proceso de intercambio iónico para la obtención de los catalizadores.

A continuación se hace una descripción de las diferentes etapas para la obtención de los catalizadores:

- Intercambio iónico

La transferencia de los cationes Ag y/o Fe al sólido (zeolita), se desarrolló de la siguiente forma: para las muestras monometálicas, se pesaron 2 gramos de zeolita (MOR 13 o FER 20) a los cuales se les incorporó la disolución de AgNO_3 o bien de FeSO_4 (ambas con una concentración del 0.03 N), el volumen empleado de la disolución se resume en la tabla II. Posteriormente, esta mezcla se sometió a

agitación constante con la ayuda de un agitador magnético y una placa de calentamiento, durante 24 horas a 60 °C manteniendo constante esta temperatura a través de baño maría. Mientras que, la preparación de las muestras bimetálicas consistió en un intercambio iónico sucesivo, es decir, a los 2 gramos de zeolita se les incorporó primeramente el volumen de una de las disoluciones (primer catión) y se agitó por 24 horas a 60 °C, al finalizar el tratamiento se filtró, lavó y secó (en seguida se explican estas etapas) obteniéndose un polvo, inmediatamente después el sólido derivado se puso en contacto con el volumen de la otra disolución (incorporación del segundo catión) nuevamente se agito por 24 horas a 60 °C; finalmente se filtró, lavó y secó el sistema. El orden de incorporación de los cationes se realizó respetando la nomenclatura que fue designada a las muestras, siendo el primer metal suscrito el que se sometió a intercambio iónico primero (3Ag:Fe, Ag:Fe, Fe:Ag, y Ag:3Fe). Los volúmenes empleados para el intercambio iónico se muestran en la tabla II.

Tabla II. Volúmenes de solución empleados en la síntesis.

Zeolita	Volumen de solución para el intercambio (ml)							
		3Ag:Fe		Ag:Fe/Fe:Ag		Ag:3Fe		
	Ag	Ag	Fe	Ag	Fe	Ag	Fe	Fe
MOR 13	215	190	64	127	127	64	190	254
FER 20	160	136	45	90.5	90.5	45	136	181

- Filtrado

Una vez completo el ciclo de intercambio iónico la mezcla resultante se filtró con el apoyo de un sistema de vacío; con el fin de recuperar el sólido (catalizador) de la solución. La mezcla se hizo recircular varias veces a través del filtro para recuperar la mayor cantidad posible de la muestra.

- Lavado

El sólido recuperado se dispuso a un lavado con agua desionizada con el fin de descartar residuos de Ag o Fe que no lograron intercambiarse en la zeolita. Se añadieron paulatinamente a la muestra 300 ml de agua desionizada.

- Secado

Removida la especie que no logró transferirse a la zeolita, se obtuvo una pasta húmeda y para retirar el agua en exceso, la muestra se introdujo a una estufa. El secado se realizó a 110 °C por 22 horas, obteniéndose un polvo.

- Almacenaje

Finalmente la zeolita con especies de Ag y/o Fe transferidas a su estructura, mostró una apariencia semejante a los distintos soportes, mostrando variaciones de color en tonalidades de grises. Las muestras sintetizadas se almacenaron en viales y fueron etiquetadas según el sistema, para su posterior análisis.

Destacan algunos aspectos importantes durante el intercambio iónico, el primero es que a las zeolitas que fueron tratadas con la solución de FeSO_4 se les acidificó con una solución de H_2SO_4 al 6 M de concentración de tal forma que el pH se ajustó a un valor de 2, lo cual se llevó a cabo añadiendo pequeñas gotas de la solución del ácido a la mezcla en agitación (zeolita y la solución que contenía el catión); monitoreando su valor con la ayuda de un pH-metro; el segundo detalle se refiere a las muestras bimetalicas, para este tipo de sistemas el intercambio iónico fue sucesivo, es decir, primero se incorporó uno de los cationes y se cumplió con toda la metodología especificada, la muestra generada con un catión ya intercambiado se puso en contacto nuevamente con la solución del otro catión según el orden que indicó el sistema (ya sea Ag:Fe o Fe:Ag, es decir, primero plata y después hierro, o bien primero hierro y después plata) y por último para cada una de las etapas se hizo hincapié en el manejo cuidadoso de la solución de nitrato de plata, manteniéndola excluida de interactuar con la luz, para evitar la reducción del ion.

Como resultado del proceso de intercambio iónico se generaron un total de 12 muestras de las cuales, 4 fueron monometálicas y 8 bimetálicas, tabla III.

Tabla III. Total de muestras sintetizadas por intercambio iónico. Nótese el cuadro en color gris el cual indica un diferente orden de intercambio.

Zeolita	T (°C)	Relación de volumen de solución para el intercambio iónico					
		Ag	3Ag:Fe	Ag:Fe	Fe:Ag	Ag:3Fe	Fe
MOR 13	60	✓	✓	✓	✓	✓	✓
FER 20	60	✓	✓	✓	✓	✓	✓

IV.2 Caracterización

IV.2.1 Difracción de rayos-X

Las cristalinidad y las fases presentes se evaluaron por Difracción de Rayos-X, la técnica se desarrolló en un difractómetro Philips X'Pert y consistió en preparar la muestra en un polvo finamente pulverizado para ser colocado sobre un portamuestras y hacer la introducción en el equipo; las especificaciones del análisis fueron, un intervalo angular de 5° a 55° en 2θ y un tamaño de paso de 0.2° por segundo.

Los patrones de difracción generados por las muestras tratadas con Ag-Fe se compararon con datos de difracción de rayos-X teóricos de las zeolitas; publicados en la base de datos de IZA (por sus siglas en inglés International Zeolite Association).

IV.2.2 Espectroscopía de rayos-X por dispersión de energía

El conocimiento de la composición elemental de las zeolitas es de gran importancia en aspectos de la síntesis, caracterización y aplicaciones. Tal información se usa para estudiar y confirmar las fórmulas de síntesis, la relación

Si/Al, la concentración del catión, el porcentaje de intercambio iónico y la detección de elementos contaminantes.

La técnica que se desarrolló para el estudio de la composición química de las muestras fue la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS, ver sección //5.2.3). El protocolo del análisis consistió en colocar una pequeña cantidad de muestra sobre una cinta de grafito que se pegó en un portamuestras preliminarmente. La muestra se introdujo en el SEM, para posteriormente ser estimulada por un haz de electrones, y a su vez con el apoyo de un detector y analizador de energía recolectar los rayos X característicos emitidos por la muestra. Finalmente se obtuvo un espectro que contiene la composición elemental en cantidades de porcentaje en peso y porcentaje atómico; datos útiles para su posterior análisis cualitativo y cuantitativo.

El equipo utilizado para este estudio fue un Microscopio de Barrido de Electrones marca Jeol, modelo JSM-5300, integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones ThermoFisher, modelo SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. El haz de electrones es sometido a un voltaje de 25 kV, generado entre un filamento de tungsteno y un cátodo malla; la presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr.

IV.2.3 Método BET

El área superficial es un parámetro que determina la cantidad total de espacio disponible en un sólido; en catálisis es importante ya que es una medida a la que se le imputa la dispersión de la fase activa. Para medir el área superficial de las muestras se utilizó la ecuación de BET y N₂ como adsorbato (a -195.85 °C). Para lo anterior, fueron colocados de 0.2 a 0.3 g de muestra en una celda de cuarzo para su introducción en un equipo Micromeritics modelo Tristar II. Las muestras recibieron previamente un tratamiento térmico a 350 °C, al vacío, durante toda la noche.

IV.2.4 Espectroscopía de UV-Vis

Con el fin de estudiar las especies presentes en las muestras se utilizó la técnica ultravioleta Visible (UV-Vis) de reflectancia difusa a través de espectros de absorbancia. Los espectros de adsorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Avantes de fibra óptica, dotado con una sonda de reflexión estándar FCR-7xx200-2, la cual se acopla con un conector estándar SMA905 a una fuente de luz AvaLight-DH-S-BAL juntándose en un haz de 6 fibras, mientras que la luz es reflejada en la séptima fibra que transmite los datos al conector de salida SMA905 que se encuentra acoplado a un espectrómetro AvaSpec-2048 de fibra óptica manejando un rango de detección de 200-1100 nm (Fig. 14). Por último, el espectrómetro se encuentra conectado a un computador con el cual se adquiere información mediante un programa, con los cuales se generan los espectros de absorción de las muestras.

Para la elaboración de los análisis se utilizó MgO como referencia.

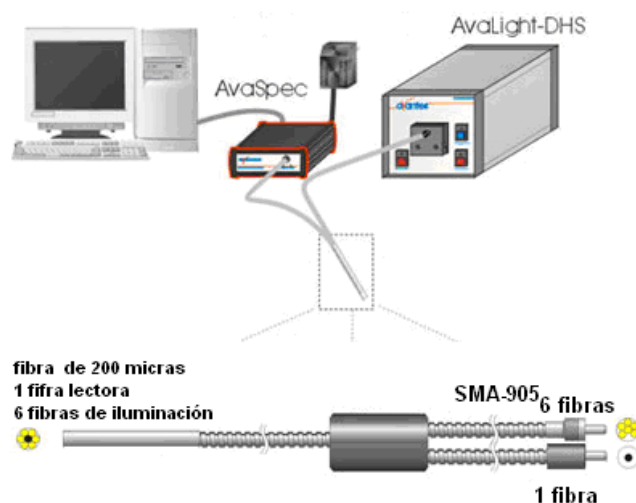


Figura 14. Esquema del equipo utilizado para la recolección de espectros de UV-Vis.

Una vez colectados los espectros, el tratamiento de los datos consistió en comparar los espectros de los soportes puros contra los espectros de las zeolitas sometidas al proceso de intercambio iónico.

IV.2.5 Prueba de actividad catalítica

Los catalizadores fueron evaluados para la SCR (por sus siglas en inglés, Selective Catalytic Reduction) de NO_x , la prueba catalítica consistió en colocar 0.1 g de muestra en un reactor de cuarzo en forma de U al cual le fue acoplado un termopar para medir la temperatura dentro del mismo. Este conjunto fue situado en el interior de un horno. La muestra fue sometida a un pre-tratamiento térmico utilizando un flujo de 48.24 mL/min de O_2/N_2 , llevándola desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez tratada la muestra, se procedió a aplicar la mezcla de gases (reacción piloto) y nuevamente una temperatura programada. Los flujos de los gases fueron de; 9.04 mL/min de $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$, 15.36 mL/min de NO/N_2 y 48.24 mL/min de O_2/N_2 y la reacción se evaluó desde temperatura ambiente hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min. La salida del reactor fue conectada a un cromatógrafo de gases con detector TCD (SRI 8610C con dos columnas empacadas con sílice gel y zeolita) para medir la composición de los gases durante la prueba. Por último, los datos del análisis fueron colectados por un ordenador conectado al cromatógrafo para su posterior tratamiento y estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción.

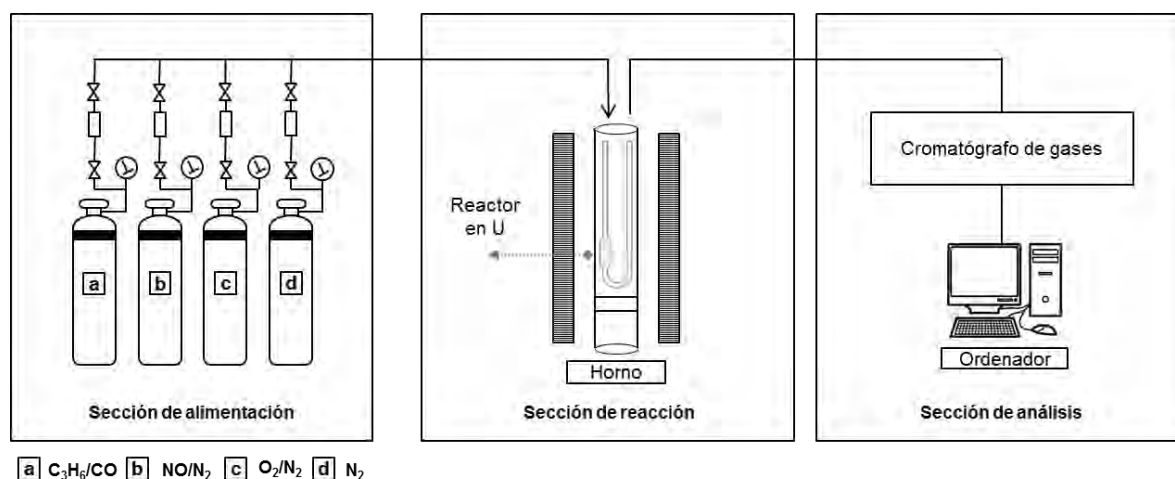


Figura 15. Representación gráfica del reactor para la prueba catalítica.

Capítulo V

Resultados

V.1 Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para estudiar la estabilidad de las estructuras cristalinas de los distintos soportes (MOR y FER) al someterse a intercambio iónico. A continuación se muestran algunos patrones de difracción de las zeolitas MOR13 y FER20, antes y después de haber sido sometidas al proceso de intercambio iónico.

V.1.1 Muestras de MOR13

A manera de ejemplo de los efectos del intercambio iónico de plata y hierro en la mordenita se presentan los difractogramas referentes a las muestras FeMOR13T60 y AgFeMOR13T60 (Fig. 16). En el patrón de difracción de la muestra intercambiada con solo Fe se observó la disminución de la intensidad de uno de los picos centrado alrededor de 6.8 grados 2θ (indicado con la letra griega α), lo que pudo deberse a la destrucción parcial de alguno de los canales de la zeolita ocasionado por la posible incorporación del Fe en su estructura. Mientras que para AgFeMOR13T60 se observó la desaparición de dos picos (indicados con las letras griegas β y γ), más la aparición de un pico adicional (denotado con λ), ambos de intensidad baja, todo esto en comparación con el patrón de difracción de la MOR sin intercambiar. Lo que continuó evidenciando que la estructura de la zeolita se siguió viendo afectada por el intercambio catiónico. Asociado a ello se

presume la formación de algún tipo de óxidos en la superficie, los cuales fueron evidenciados por la aparición del pico adicional alrededor de los 38 grados 2θ , el cual puede ser relacionado con la presencia de la fase de Ag_2O según el PDF-411104 de la base de datos ICDD. Sin embargo, se conservó la posición de los picos característicos correspondientes a la estructura de la mordenita, lo cual nos indica que la estructura cristalina de la zeolita se mantuvo estable.

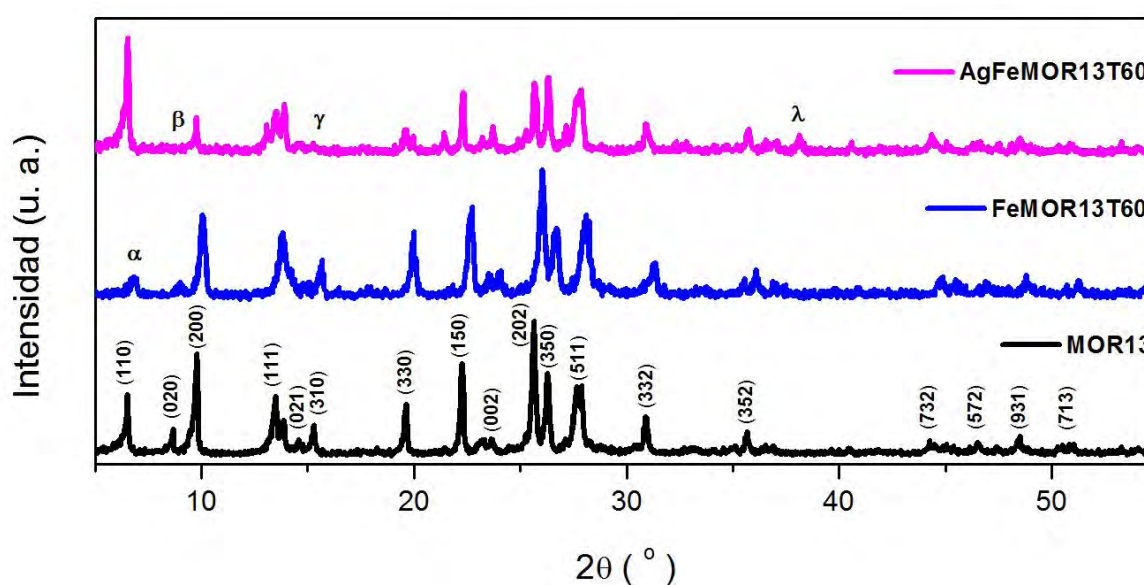


Figura 16. Patrones de difracción de MOR13 sin intercambiar y de las muestras FeMOR13T60 y AgFeMOR13T60.

V.1.2 Muestras de FER20

La superposición de los patrones de difracción de las muestras monometálicas (Ag o Fe) y bimetálicas (Ag:Fe) de FER20 con respecto al difractograma de FER20 (sin intercambio), revela que no se presentaron cambios en la estructura cristalina de la zeolita. Es decir, se conservaron sus planos característicos. De lo anterior puede decirse que el intercambio iónico se realizó correctamente; (Fig. 17).

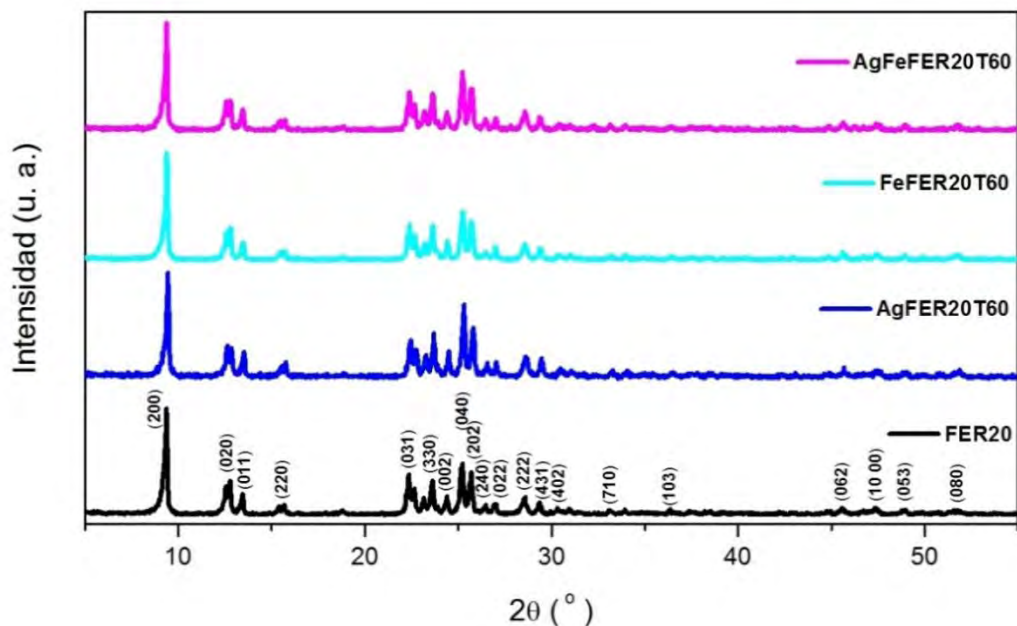


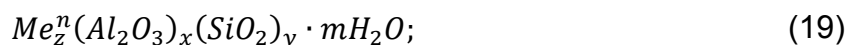
Figura 17. Difractogramas de FER20 sin intercambiar, y de los sistemas monometálicos y bimetálicos (Ag:Fe) sintetizados a 60°C.

V.2 Intercambio iónico teórico y datos experimentales de EDS

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) permitió cuantificar la cantidad de metal (Ag y/o Fe) que logró transferirse al soporte (MOR 13 o FER 20) durante el proceso de intercambio iónico.

A continuación se describen los cálculos de las fórmulas teóricas de intercambio iónico y se muestran los resultados experimentales (EDS) generados por el proceso para cada una de las zeolitas.

La fórmula general de la composición de una zeolita es:



donde m representa la cantidad de moléculas de agua que contiene la zeolita. Sin embargo, la realización de todos los estudios estuvo exenta del agua, debido a que fue evaporada y los análisis se realizaron al vacío; por lo tanto, excluimos a esta variable asignándole un valor nulo ($m=0$), para este tipo de tratamientos y cada uno de los soportes:

$$z = \frac{2x}{n \text{ (carga del catión)}} \quad (20)$$

Desglosando la ecuación 19, obtenemos



Por otro lado, se sabe que:

Relación molar (RM)	Relación atómica (RA)
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{Si}{Al}$
Relación molar (RM) = 2 Relación atómica (RA)	

Las fórmulas químicas de las zeolitas en estudio son:

Tabla IV. Composición química de las zeolitas MOR y FER.

Zeolita	MOR	FER
RM	13	20
Composición química	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$	$Na_{1.5}Mg_2Si_{30.5}O_{72} \cdot 18H_2O$
Forma general	$Me_z^n Al_w Si_{48-w} O_{96} \cdot mH_2O$	$Me_{z_1}^n Me_{z_2}^m Al_w Si_{36-w} O_{72} \cdot mH_2O$

Comparando la fórmula general de la zeolita (Ec. 21) con la de las zeolitas en estudio obtenemos:

Elemento	MOR 13	FER 20	Ecuación
Al	$2x = w$	$2x = w$	A
Si	$y = 48 - w$	$y = 36 - w$	B
O	$3x + 2y = 96$	$3x + 2y = 72$	C

Ajustando las ecuaciones A, B y C, en la definición de relación molar y su equivalente en relación atómica de la fórmula general de la zeolita; tenemos:

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2 \left(\frac{Si}{Al} \right); \frac{y}{x} = 2 \left(\frac{y}{2x} \right) \quad (22)$$

Despejando y recalculando las ecuaciones A, B y C; se obtiene el valor de w:

Zeolita	MOR	FER
RM	13	20
De 1 y 2	$2x = w$ $y = 48 - w$ Sustituyendo en RM $\frac{y}{x} = \frac{48 - w}{\frac{w}{2}} = 13$	$2x = w$ $y = 36 - w$ Sustituyendo en RM $\frac{y}{x} = \frac{36 - w}{\frac{w}{2}} = 20$
Obtener w	$\frac{48 - w}{\frac{w}{2}} = 13$ $48 = 13(w/2) + w$ $w = \frac{48}{7.5}$	$\frac{36 - w}{\frac{w}{2}} = 20$ $36 = 20(w/2) + w$ $w = \frac{36}{11}$
w	$\therefore w = 6.4$	$\therefore w = 3.27$

Sustituyendo el valor de w en la forma general de las zeolitas en estudio (tabla IV), se tiene:

MOR 13	FER 20
$Me_z^n Al_w Si_{48-w} O_{96} \cdot mH_2O$	$Me_{z_1}^n Me_{z_2}^m Al_w Si_{36-w} O_{72} \cdot mH_2O$
$Me_z^n Al_{6.4} Si_{41.6} O_{96} \cdot mH_2O$	$Me_{z_1}^n Me_{z_2}^m Al_{3.27} Si_{32.73} O_{72} \cdot mH_2O$

En forma molar	
$Me_z^n (Al_2O_3)_{3.2} (SiO_2)_{41.6} \cdot mH_2O$	$Me_{z_1}^n Me_{z_2}^m (Al_2O_3)_{1.635} (SiO_2)_{32.73} \cdot mH_2O$
$(Me_vO)_z (Al_2O_3)_{3.2} (SiO_2)_{41.6}$	$(Me_vO)_{z_1} (Me_vO)_{z_2} (Al_2O_3)_{1.635} (SiO_2)_{32.73}$
$(Na_2O)_{3.2} (Al_2O_3)_{3.2} (SiO_2)_{41.6}$	$(Na_2O)_{z_1} (MgO)_{z_2} (Al_2O_3)_{1.635} (SiO_2)_{32.73}$
Balance de oxígeno	
De la forma general $O = 96$	De la forma general $O = 72$
De la ecuación molar $3.2 + (3 \times 3.2) + (2 \times 41.6) = 96$	De la ecuación molar $0.45 + 1.19 + (3 \times 1.635) + (2 \times 32.73) \approx 72$

Introduciendo el valor de w en la ecuación 20, se determinó el número teórico posible de átomos de metal para el intercambio (z).

Metal	MOR 13	FER 20
W	6.4	3.27
Ag^{1+}	$z = \frac{w}{n} = \frac{6.4}{1} = 6.4$	$z = \frac{w}{n} = \frac{3.27}{1} = 3.27$
Fe^{2+}	$z = \frac{w}{n} = \frac{6.4}{2} = 3.2$	$z = \frac{w}{n} = \frac{3.27}{2} = 1.635$

Por último, sustituyendo todos los valores calculados, se tuvo la fórmula teórica de las zeolitas y su posible capacidad de intercambio:

Tabla V. Fórmulas teóricas de las zeolitas MOR y FER intercambiadas con iones de Ag y Fe.

Zeolita	Ag^{1+}	Fe^{2+}
MOR 13	$Ag_{6.4} Al_{6.4} Si_{41.6} O_{96} \cdot mH_2O$	$Fe_{3.2} Al_{6.4} Si_{41.6} O_{96} \cdot mH_2O$
FER 20	$Ag_{3.27} Al_{3.27} Si_{32.73} O_{72} \cdot mH_2O$	$Fe_{1.635} Al_{3.27} Si_{32.73} O_{72} \cdot mH_2O$

En la fase experimental el análisis por EDS, reveló los siguientes resultados:

Tabla VI. Porcentaje atómico de Si y Al en las zeolitas MOR y FER.

ZEOLITA	% ATÓMICO		Relación atómica
	Si	Al	
MOR 13	29.65	3.48	8.52
FER 20	31.11	2.67	11.65

Tabla VII. Porcentaje atómico de los elementos en las muestras de MOR13 y FER20, después del intercambio iónico.

MOR 13				
Relación de volumen de solución para el intercambio	% ATÓMICO			
	Si	Al	Ag	Fe
Ag	28.99	3.68	2.55	-
3Ag:Fe	29.05	3.54	1.74	0.55
Ag:Fe	27.81	4.81	1.49	0.92
Fe:Ag	29.09	3.46	2.10	0.38
Ag:3Fe	28.86	3.98	1.05	0.75
Fe	29.54	3.53	-	0.66
FER 20				
Ag	30.91	2.49	0.7	-
3Ag:Fe	31.0	2.61	0.31	Nd*
Ag:Fe	31.20	2.41	0.26	Nd*
Fe:Ag	31.10	2.32	0.60	Nd*
Ag:3Fe	31.30	2.33	0.19	Nd*
Fe	31.39	2.33	-	Nd*

Nd* indica que no se detectaron con el equipo, debido a que la concentración del elemento está por abajo del límite de detección.

A continuación se hace un resumen de las fórmulas teóricas (100 % de intercambio) y experimentales a su correspondiente relación de volumen de solución para el intercambio; así como la relación molar experimental para cada una de las muestras sintetizadas:

Tabla VIII. Fórmulas teóricas y experimentales de las muestras de MOR13.

MOR 13			
Relación de volumen de solución de intercambio	Fórmula teórica general	Fórmula experimental (EDS)	R. M. Exp.
Ag	$(Me_vO)_Z(Al_2O_3)_{3.2}(SiO_2)_{41.6}$	$(Ag_2O)_{1.28}(Al_2O_3)_{1.84}(SiO_2)_{28.99}$	15.76
3Ag:Fe		$(Ag_2O)_{0.87}(FeO)_{0.55}(Al_2O_3)_{1.77}(SiO_2)_{29.05}$	16.41
Ag:Fe		$(Ag_2O)_{0.75}(FeO)_{0.92}(Al_2O_3)_{2.41}(SiO_2)_{27.81}$	11.54
Fe:Ag		$(Ag_2O)_{1.05}(FeO)_{0.38}(Al_2O_3)_{1.73}(SiO_2)_{29.09}$	16.82
Ag:3Fe		$(Ag_2O)_{0.53}(FeO)_{0.75}(Al_2O_3)_{1.99}(SiO_2)_{28.86}$	14.50
Fe		$(FeO)_{0.66}(Al_2O_3)_{1.77}(SiO_2)_{29.54}$	16.69

Tabla IX. Fórmulas teóricas y experimentales de las muestras de FER20.

FER 20			
Relación de volumen de solución de intercambio	Fórmula teórica general	Fórmula experimental (EDS)	R. M. Exp.
Ag	$(Me_vO)_Z(Al_2O_3)_{1.64}(SiO_2)_{32.73}$	$(Ag_2O)_{0.35}(Al_2O_3)_{1.25}(SiO_2)_{30.91}$	24.73
3Ag:Fe		$(Ag_2O)_{0.16}(FeO)_{Nd^*}(Al_2O_3)_{1.31}(SiO_2)_{31.0}$	23.66
Ag:Fe		$(Ag_2O)_{0.13}(FeO)_{Nd^*}(Al_2O_3)_{1.21}(SiO_2)_{31.2}$	25.79
Fe:Ag		$(Ag_2O)_{0.3}(FeO)_{Nd^*}(Al_2O_3)_{1.16}(SiO_2)_{31.1}$	26.81
Ag:3Fe		$(Ag_2O)_{0.1}(FeO)_{Nd^*}(Al_2O_3)_{1.17}(SiO_2)_{31.3}$	26.75
Fe		$(FeO)_{Nd^*}(Al_2O_3)_{1.17}(SiO_2)_{31.39}$	26.83

El porcentaje de intercambio en los catalizadores se determinó a partir de los resultados en las fórmulas teóricas y experimentales, deducidas.

De cada uno de los sistemas se tomó el valor teórico posible para el metal (Ag y/o Fe) y la cantidad de metal encontrada a través del análisis de EDS; es decir:

$$\text{Porcentaje de metal intercambio} = \frac{\text{Metal intercambiado (EDS)}}{\text{Metal (Ag o Fe)teórico}} \times 100 \quad (23)$$

Los porcentajes de intercambio en las muestras, se presentan a continuación:

Tabla X. Porcentaje de metal intercambiado en la MOR13.

MOR 13						
% Metal	Relación de volumen de la solución para el intercambio					
	Ag	3Ag:Fe	Ag:Fe	Fe:Ag	Ag:3Fe	Fe
% Ag	40	27.2	23.4	32.8	16.6	-
% Fe	-	17.2	28.8	11.9	23.4	20.6
% total (Ag + Fe)	40	44.4	52.2	44.7	40	20.6

Los resultados del microanálisis EDS mostraron que el intercambio iónico de la plata y el hierro en todos los materiales sintetizados, no fue completo. Sin embargo, destacan algunos aspectos;

La MOR13 intercambiada solo con uno de los metales (Ag o Fe), mostró verse afectada al introducir otro metal en el sistema, esto puede sugerir que existe una competencia de ambos metales por los sitios de intercambio en la zeolita.

Por otro lado, se observó una relación directa entre el porcentaje de metal incorporado y la relación del volumen de solución para el intercambio, mostrándose un aumento en la cantidad de Ag intercambiada al aumentar el contenido de ésta en la solución utilizada para el intercambio. De manera que el comportamiento de la cantidad de Ag intercambiada que se observó fue; Ag>3Ag:Fe>Ag:Fe>Ag:3Fe (Fig. 18).

A diferencia de lo anterior la cantidad de Fe transferido a las muestras mostró un comportamiento más complicado, observándose que, a menor contenido de Fe en la relación volumen Ag:Fe de la solución de intercambio, menor cantidad de metal intercambiado con respecto a la Ag.

También se pudo ver una influencia del orden de intercambio en la cantidad de metal intercambiado; observamos que al variar el orden de intercambio ya sea Ag:Fe o bien Fe:Ag (presentado en la figura 18 con un símbolo de estrella), se muestra un incremento en la cantidad intercambiada del segundo metal introducido en el soporte.

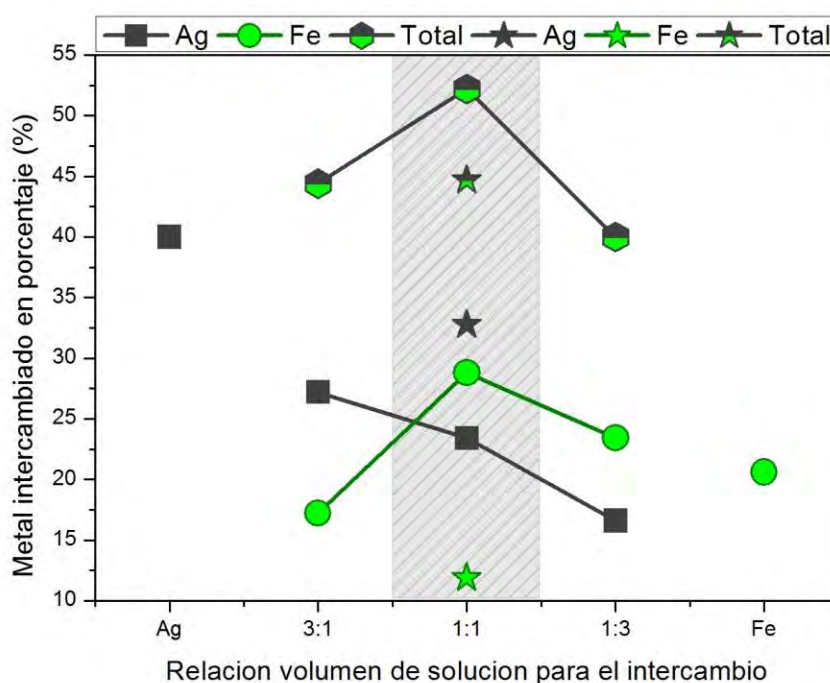


Figura 18. Comportamiento entre el porcentaje de metal intercambiado y la relación del volumen de solución para el intercambio en las muestras de MOR13. Con estrella se muestran los datos para el sistema bimetalítico con orden de intercambio opuesto, primero Fe y después Ag.

En la tabla XI, se resume el porcentaje de metal intercambiado para las muestras de FER20; podemos ver que el % de Fe intercambiado no pudo ser calculado, ya que este metal no fue detectado por el equipo debido a sus limitantes.

Representando gráficamente los resultados para la plata (Fig. 19) observamos que se presentó el mismo comportamiento que en las muestras con Ag de MOR13 (Fig. 18), por lo que podemos afirmar que las especies de plata presentes en los sistemas no se ven modificadas por la presencia del hierro en determinadas cantidades.

Tabla XI. Porcentaje de metal intercambiado en FER20.

FER 20						
% Metal	Relación de volumen de la solución para el intercambio					
	Ag	3Ag:Fe	Ag:Fe	Fe:Ag	Ag:3Fe	Fe
% Ag	21.3	9.8	7.9	18.3	6	-
% Fe	-	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*	Nd*
% total (Ag + Fe)	21.3	9.8	7.9	18.3	6	Nd*

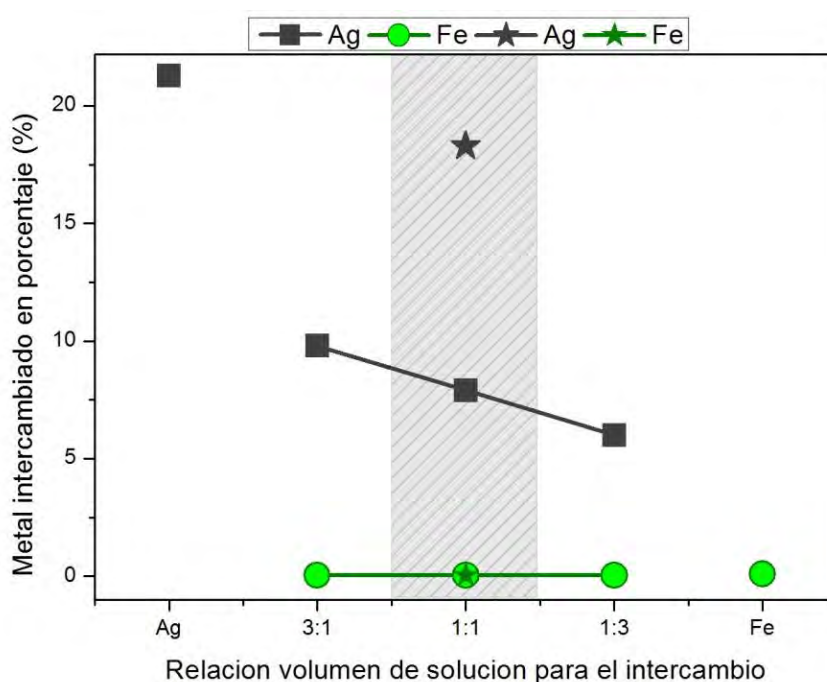


Figura 19. Comportamiento entre el porcentaje de metal intercambiado y la relación del volumen de solución para el intercambio en las muestras de FER20. Con estrella se muestran los datos para el sistema bimetalico con orden de intercambio opuesto, primero Fe y después Ag.

V.3 Área superficial (BET)

Las diferentes características superficiales de las muestras se resumen en la tabla XII: área superficial BET, volumen de poro total, volumen de microporo y tamaño de poro. Estos resultados revelan que las muestras intercambiadas con Ag y/o Fe poseen un ligero cambio en sus características superficiales con respecto a los soportes MOR y FER.

Tabla XII. Características superficiales de las muestras monometálicas y bimetálicas (con relación 1:1) de la MOR13 y FER20.

Muestra	Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro total (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
MOR13	338.6	0.19	0.16	22.8
AgMOR13T60	322.5	0.19	0.14	23.2
AgFeMOR13T60	343.5	0.20	0.15	23.7
FeAgMOR13T60	336.2	0.20	0.14	24.0
FeMOR13T60	398.5	0.23	0.17	23.3
FER20	292.0	0.17	0.13	23.5
AgFER20T60	246.3	0.15	0.11	24.8
AgFeFER20T60	280.9	0.17	0.12	23.5
FeAgFER20T60	274.0	0.16	0.12	24.0
FeFER20T60	298.3	0.17	0.13	23.9

En la figura 20, se muestra la correlación entre el área superficial BET y el volumen de poro, los cuales resultan del análisis de la mordenita sin intercambio y de los sistemas monometálicos y bimetálicos generados por la incorporación de Ag y/o Fe a la zeolita. De aquí se dedujo que en el caso de los sistemas bimetálicos las características superficiales mostraron muy poca variación con

respecto al soporte, lo cual puede indicarnos que el tipo de especies presentes ocupan poco espacio en los canales de las zeolitas. Sin embargo, para las muestras monometálicas se observaron cambios significativos.

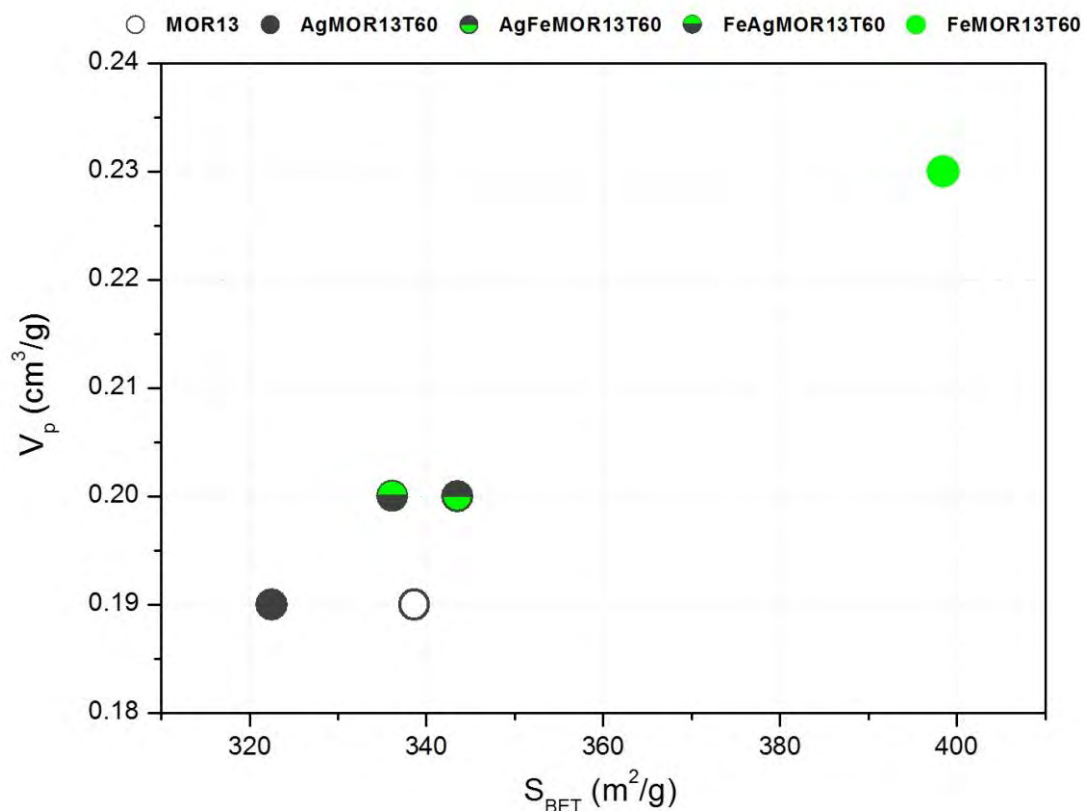


Figura 20. Comportamiento en la correlación entre el área superficial BET y el volumen de poro en las muestras de MOR13.

En el caso de FeMOR13T60 con respecto a MOR13 se tuvo un aumento del área superficial del orden de $\sim 50 m^2/g$ y de $0.04 cm^3/g$ del volumen de poro; mientras que en AgMOR13T60 se observó una disminución del área de alrededor de $20 m^2/g$. Para el primero de los casos, los cambios pudieron deberse a la destrucción parcial de los canales de la zeolita generando así poros más grandes, lo que se tradujo como un aumento del área superficial y el volumen de poro. Esto puede ser corroborado por el difractograma de FeMOR13T60 (ver figura 16). En el caso

de AgMOR13T60 la baja en el área superficial, puede deberse a la presencia de algunos cúmulos de Ag.

Los resultados arrojados del análisis BET de las muestras de ferrierita intercambiadas a 60 °C mostraron un comportamiento complicado (Fig. 21). La muestra intercambiada con Ag presentó una disminución en el área superficial y el volumen de poro con un aumento en el tamaño del mismo, lo que pudiera sugerir la presencia de especies de plata en forma de cúmulos; las cuales dieron lugar a dicha disminución, aunque no en forma dramática. Por un probable bloqueo parcial del poro, ocasionando a su vez una disminución más marcada en el área superficial de este material. Por otro lado el ligero aumento en el tamaño de poro pudo deberse al posible estrés que pudiesen estar introduciendo estas especies en la estructura de la zeolita, provocando un ligero ensanchamiento en el diámetro de poro. El comportamiento anteriormente descrito también fue observado en la muestra FeAgFER20T60, lo que puede ser explicado de la misma manera que para el caso de AgFER20T60. A diferencia de las muestras anteriores AgFeFER20T60 y FeFER20T60 no mostraron una variación significativa en alguna de las propiedades texturales analizadas, por lo que se puede concluir que en estas muestras se realizó un intercambio más homogéneo, y las especies presentes no generan un bloqueo diferente al que pudiesen generar las especies presentes en los canales de la zeolita sin intercambiar (FER20).

A diferencia de las muestras del soporte de tipo MOR13, las muestras intercambiadas en el soporte FER20 no mostraron una modificación dramática en las propiedades estructurales. Esto a diferencia de aquellas muestras sintetizadas con el soporte MOR13, en las cuales se observó una variación más marcada de los parámetros estudiados. Este comportamiento puede relacionarse con la cantidad de metal intercambiado en los diferentes soportes, ya que en las muestras elaboradas con MOR13 la cantidad de metal intercambiado fue mucho mayor que en aquellas sintetizadas en FER20, por lo que esto puede ser una variable determinante en la modificación de las propiedades texturales. De esto

podemos decir que si se intercambia mayor cantidad de metal, será mayor la probabilidad de que se generen especies de gran tamaño como cúmulos de Ag, o por otro lado que algunas especies modifiquen el ambiente químico- estructural de la zeolita dándose lugar a una sustitución isomorfa. Esto último al estar tratando con componentes que son muy sensibles al pH y lábiles a sustituir átomos estructurales en la zeolita, tales como lo son las especies de Fe^{3+} .

Una mayor cantidad de Fe podría provocar una sustitución de los átomos de aluminio Al^{3+} , si se generan iones Fe^{3+} ; mientras que para el caso de la plata, habría mayor susceptibilidad a generar cúmulos conforme mayor sea la cantidad de plata que se encuentre en la estructura.

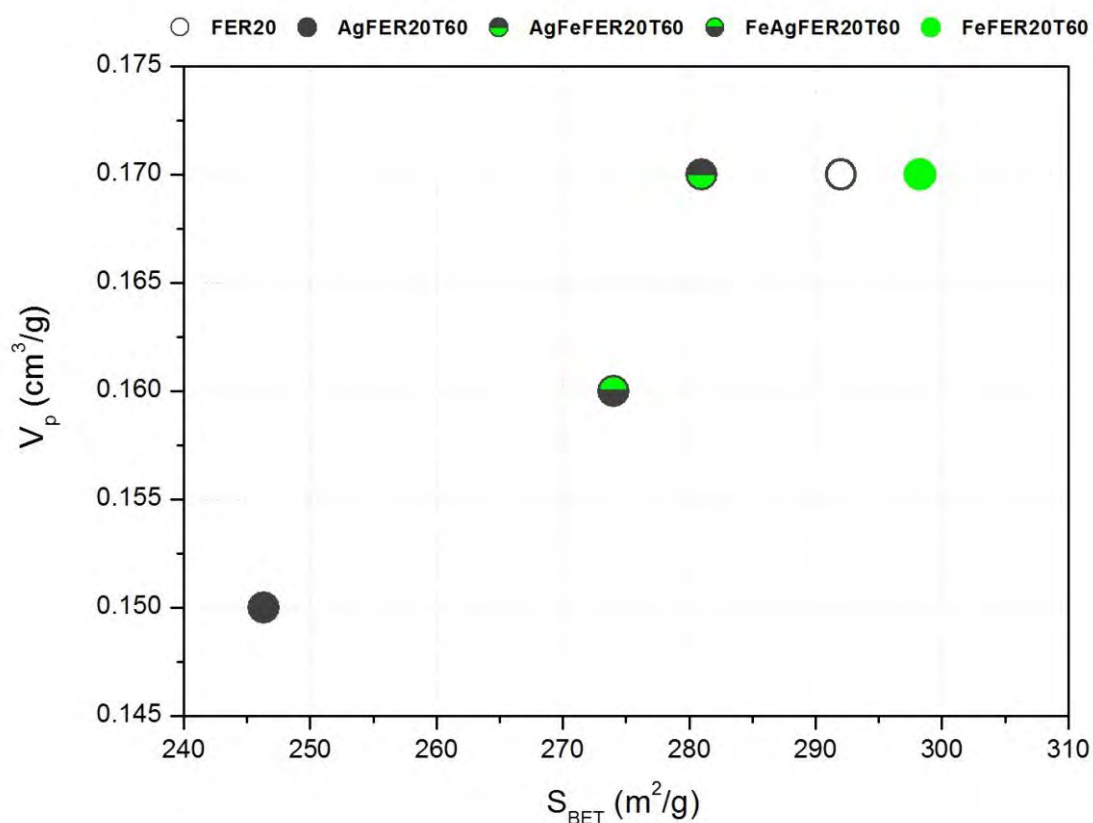


Figura 21. Comportamiento en la correlación entre el área superficial BET y el volumen de poro en las muestras de FER20.

V.4 Espectroscopía de UV-Vis

La espectroscopia de UV-Vis fue aplicada para identificar las especies de los metales (Ag o Fe) presentes en las muestras. Se realizaron mediciones de los dos tipos de zeolitas; antes (muestras blanco) y después de haber sido sometidas al intercambio iónico con Ag y/o Fe. Los espectros fueron recolectados en modo de absorción en un rango de longitud de onda desde 200 hasta 750 nm. A todos los espectros derivados de los sistemas monometálicos y bimetálicos preparados, se les restó la contribución a la absorbancia de su respectivo soporte, dejando así, en el espectro solo la contribución de las especies metálicas presentes en cada material (ver figura 22). Por otro lado, el máximo de todas las bandas presentes fue estimado de la descomposición de los espectros de absorción.

Como ejemplo ilustrativo del tratamiento de los datos que resultaron del análisis por espectroscopía UV-Vis, en la figura 22 se presenta el comportamiento del espectro de la muestra AgMOR13T60 generado de diferentes mediciones en comparación con el espectro de MOR13 sin metal intercambiado (a la izquierda) y el resultado de restar el soporte a la muestra (a la derecha).

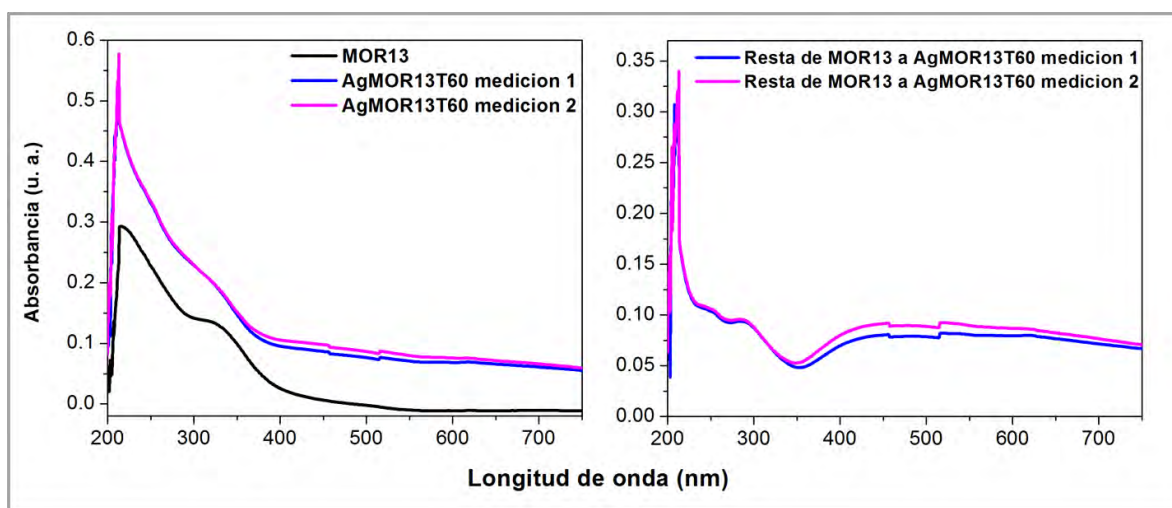


Figura 22. Ejemplo del tratamiento de los datos, generados del análisis por espectroscopía UV-Vis. A la izquierda se muestran los espectros de MOR13 antes del intercambio y de AgMOR13 en diferentes mediciones y a la derecha el resultado de restar el espectro de absorción de la zeolita a la muestra con metal intercambiado.

V.4.1 Muestras monometálicas de MOR13 y FER20

En la figura 23 se muestran los espectros de las muestras monometálicas AgMOR13T60, AgFER20T60, FeMOR13T60 y FeFER20T60. En la primera muestra se observa la superposición de las bandas centradas a 209 y 222 nm asignadas a iones de plata aislados, localizados en posiciones de intercambio iónico dentro de la red de la zeolita [25]; la banda a 290 nm atribuible a cúmulos de plata ($\text{Ag}_8^{\text{n+}}$) [26] y la absorción centrada a 420 nm debida a plasmas de resonancia de absorción de nanopartículas metálicas de plata [27]. En la muestra AgFER20T60 se observan bandas centradas a 212, 220 y 224 nm igualmente atribuibles a la transición electrónica del ion Ag^+ intercambiado dentro de la zeolita $[\text{Kr}]4d^{10} \rightarrow [\text{Kr}]4d^9 5s^1$ [2]; además esta muestra exhibe absorción a 250 y 290 nm correspondientes a cúmulos de plata catiónica [2, 26].

La manifestación de cúmulos y nanopartículas de plata en los espectros podría deberse entre otras cosas a la acidez de la zeolita ya que se ha observado que el pH es un factor importante en la estabilización de las especies dentro de la MOR [26]; sin embargo las especies de plata dominantes son Ag^+ ; esto último se puede verificar por la alta absorbancia de la banda asignada a iones de Ag^+ con respecto a la absorbancia asignada a las demás especies.

En las muestras intercambiadas con Ag se presentó una banda débil la cual mostró capacidad de absorción de luz en ambas regiones UV y visible (200-650 nm) dentro de un rango de alrededor de 370 a 480 nm. Esta banda ha sido asignada a nanopartículas de Ag_2O [2]. El fenómeno anterior se manifestó en ambas muestras intercambiadas con plata.

Por otro lado, el espectro de FeMOR13T60 presenta bandas con máximos en ~219, ~254 y ~308 nm, las cuales pueden atribuirse a bandas de transferencia de carga de Fe^{3+} , de iones aislados de Fe en coordinación tetraedra y octaedral [28, 29, 30].

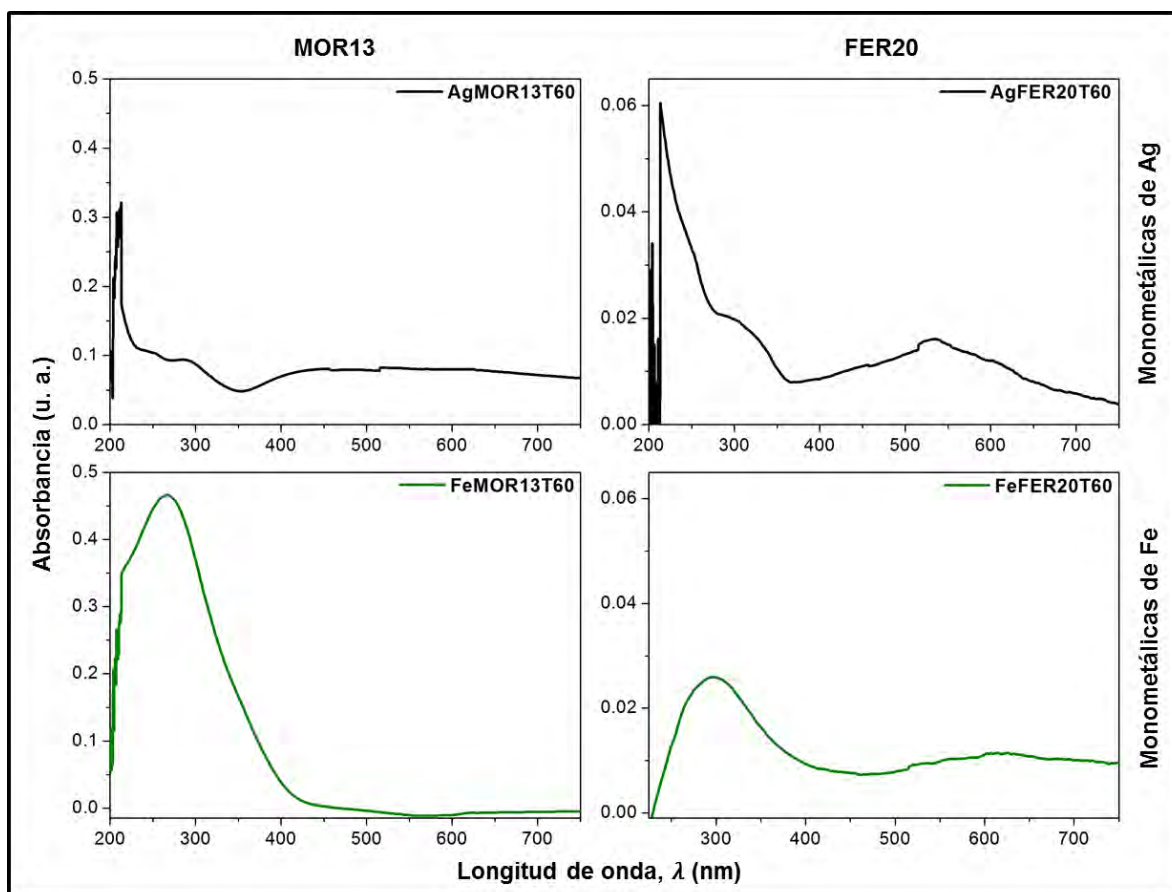


Figura 23. UV-Vis de las muestras monometálicas de MOR13 y FER20. Nótese que la escala es diferente para cada soporte.

Finalmente la muestra FeFER20T60 exhibe una banda centrada a 278 nm, la cual puede corresponder a la transferencia de óxidos de Fe^{3+} o bien a Fe^{2+} . Esta banda es inespecífica y puede corresponder a iones de Fe aislados solvatados, a especies oligoméricas de iones de Fe o a iones de Fe en óxidos. Sin embargo nos da evidencia de la presencia de Fe en la zeolita [30, 31, 32].

V.4.2 Muestras bimetalicas de MOR13 y FER20

Todos los espectros de los sistemas bimetalicos mostraron absorbancia por debajo de 230 nm, correspondiente a la transición electrónica del ion aislado Ag^+ ,

intercambiado en la estructura de la zeolita [2]. Por otro lado, también se observó en todos los espectros una banda alrededor de 260 nm, atribuible a transiciones de transferencia de carga de iones de Fe^{3+} en un entorno octaédrico con átomos de oxígeno en la zeolita [29].

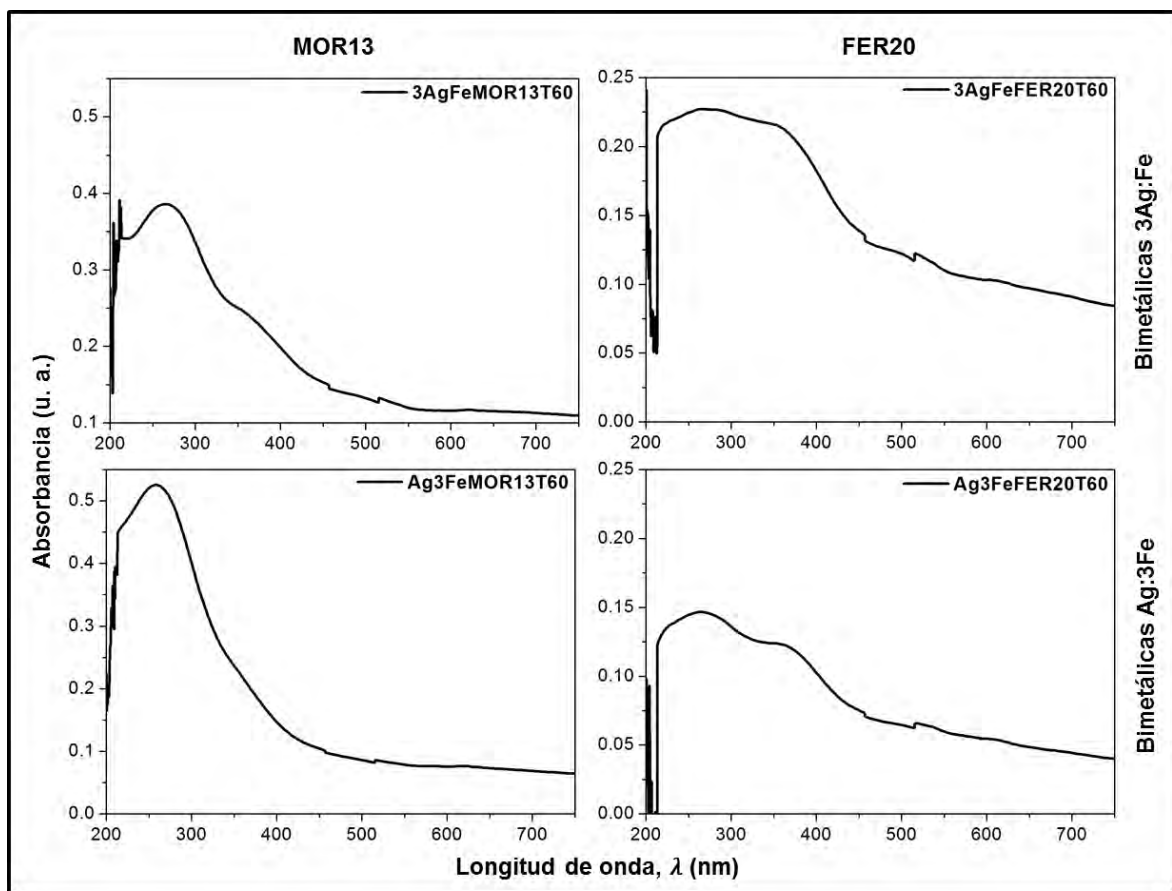


Figura 24. UV-Vis de las muestras bimetalicas de MOR13 y FER20, con relación Ag:Fe de 1:3 y 3:1. Nótese que la escala es diferente para cada zeolita.

La intensidad de absorción de las bandas descritas aumenta cuando la cantidad de metal es elevada, como resultado de un mayor intercambio iónico en las zeolitas el cual se vio influenciado por la relación Ag:Fe y el orden en el cual fueron incorporados los metales (ver tabla VIII).

En la figura 24 se presentan las muestras bimetálicas con relación Ag:Fe de 3:1 y 1:3 de MOR13, las cuales mostraron que la banda asignada a Ag_2O disminuyó dramáticamente en comparación con la muestra intercambiada solo con plata; probablemente la incorporación de Fe en el sistema, provocó la estabilización de la Ag en las especies anteriormente descritas. Por ejemplo, se mostró para ambos casos la banda centrada a 212 nm características del ion Ag^+ ; siendo más distinguible en 3AgFeMOR13T60 . Además que se vió un corrimiento de una banda de 311 a 354 nm al aumentar la cantidad de plata en el sistema, esto para las muestras $\text{Ag}_3\text{FeMOR13T60}$ y 3AgFeMOR13T60 , respectivamente.

Mientras que, en los sistemas bimetálicos de FER20 con relación 3:1 y 1:3 (Ag:Fe), se observó absorbancia en regiones asignadas a óxidos de plata de tipo Ag_2O , dicha banda muestra un corrimiento hacia valores menores de longitudes de onda, desde 480 a 428 nm, para las muestras intercambiadas con 1:3 y 3:1 de relación Ag:Fe de la solución de intercambio. También se observó la contribución de una banda en la región de 280 nm, asignada anteriormente a óxidos de Fe con valencia 2+ y 3+, así como para cúmulos de óxidos de plata. En este caso la banda se observó en una muestra en la que el contenido de plata es mayor referente a $\text{Ag}_3\text{FeMOR13T60}$ y en la que no se mostró la presencia de esta contribución, por lo que podemos sugerir, que es evidencia de la presencia de cúmulos de Ag oxidados contenidos en 3Ag:FeMOR13T60 . En ambas muestras, también se observan bandas que se refieren a la presencia de óxidos de Fe.

En los sistemas bimetálicos de MOR13 con relación 1:1 y con orden de intercambio Ag:Fe o Fe:Ag, nuevamente se mostró la ausencia de absorción en longitudes de onda mayores a 600 nm. Mientras que en los sistemas 1:1 de FER20 se observó que la banda asignada a los Ag_2O se mostró invariable sin importar el orden de intercambio en la zeolita (Fig. 25).

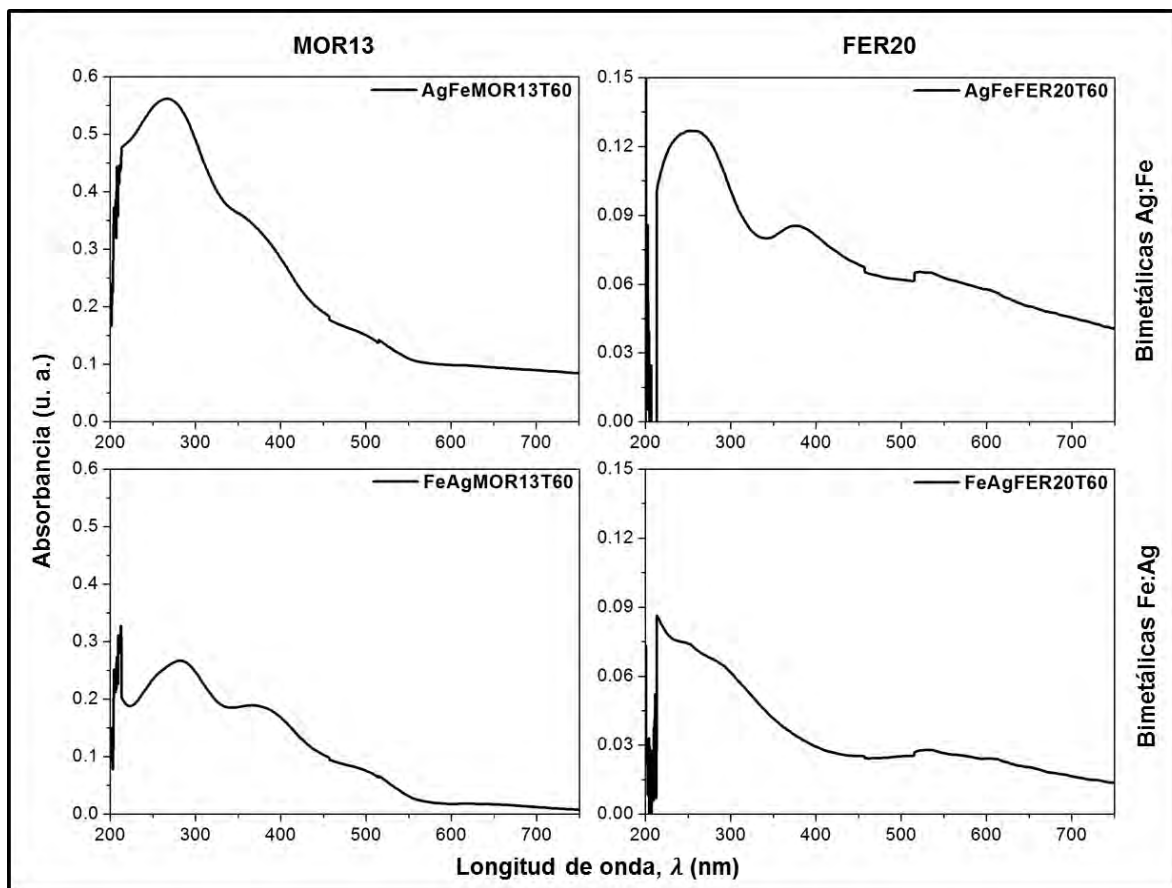
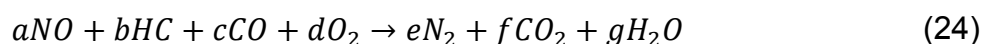


Figura 25. UV-Vis de las muestras bimetalicas de MOR13 y FER20, con relación Ag:Fe de 1:1 y diferente orden de intercambio del metal. Nótese que la escala es diferente para cada soporte.

De igual forma, para MOR13 y FER20 se observó: un incremento en la contribución de las especies Ag^+ al aumentar la cantidad de este metal en la muestra, así como el corrimiento de las bandas características de los óxidos de Fe y de los cúmulos de Ag.

V.5 Reducción catalítica selectiva de NO_x

La reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno en presencia de propeno y CO como agentes reductores y en una atmósfera oxidante; se formuló como una técnica prometedora en el proceso de control de NO_x:



La actividad catalítica fue estudiada para sistemas bimetálicos Ag:Fe/MOR y Ag:Fe/FER principalmente.

El porcentaje de conversión de NO se calculó a partir de la diferencia entre la concentración de entrada y de salida ($C_i - C_f$):

$$\text{Porcentaje de conversión de NO} = \% X_{NO} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (25)$$

V.5.1 Catalizadores de MOR13

En La figura 26 se muestran los perfiles de conversión de NO (en %) de los sistemas bimetálicos con relación 1:1 (Ag:Fe y Fe:Ag) de la MOR13 comparados con los catalizadores monometálicos AgMOR13T60 y FeMOR13T60; además se evaluó la MOR13 sin intercambiar.

La muestra intercambiada con Fe/MOR13 mostró la conversión más alta de NO, además que presentó una disminución más lenta de la actividad que las demás muestras evaluadas; Iwamoto y colaboradores examinaron la influencia de la estructura de la zeolita sobre la actividad de Fe/zeolitas y encontraron que Fe/Na-MOR fue el catalizador más activo para la conversión de NO a N₂ [2].

Claramente se observó que los sistemas bimetálicos de MOR13 alcanzaron altos niveles de conversión de NO, del orden del catalizador monometálico de Fe.

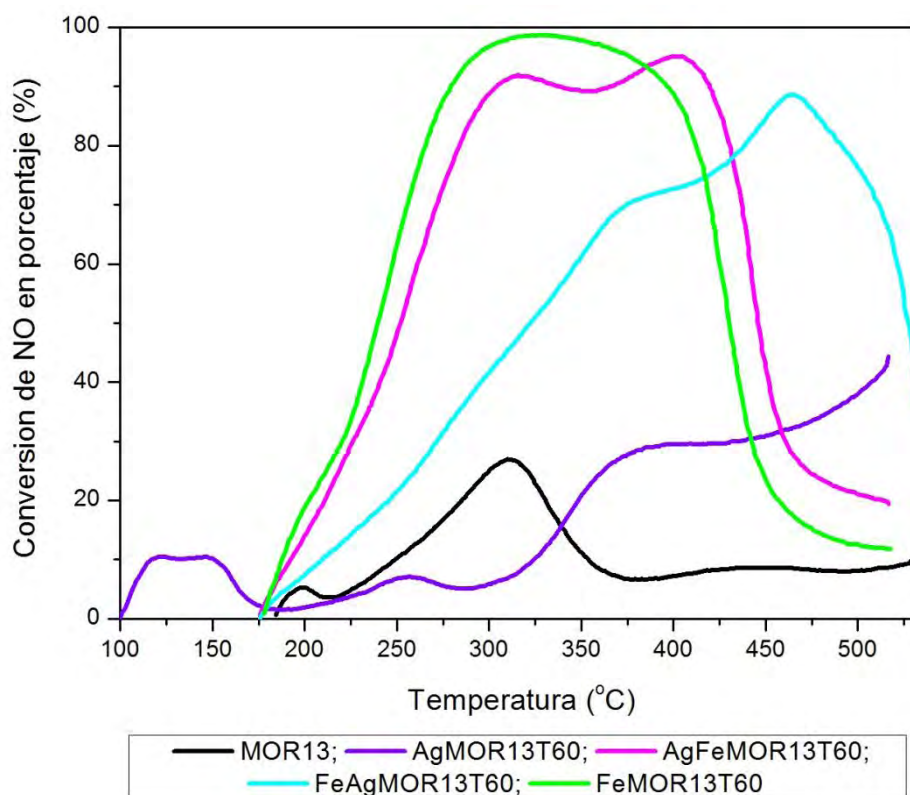


Figura 26. Perfiles de conversión de NO, para la MOR13 sin intercambiar, los catalizadores monometálicos y los sistemas con relación 1:1 con diferente orden de intercambio del metal.

Por otro lado, estos materiales intercambiados con Ag y Fe de manera sucesiva mostraron un comportamiento de la conversión con respecto a la temperatura que está influenciado por el orden en el cual se introdujeron los metales al sistema. Se observó que hubo un comportamiento semejante en la conversión de NO de la muestra FeMOR13T60 y AgFeMOR13T60, iniciando la conversión a temperaturas muy similares e incrementándose de la misma manera. Por otro lado, se mostró una etapa en AgFeMOR13T60 donde se distinguieron dos máximos que se generaron mientras se alcanzaba la máxima conversión de NO; misma que se presentó a una temperatura mayor que en la muestra monometálica de Fe.

Conforme a lo anterior, estos dos máximos sugieren la presencia de diferentes sitios activos para la reacción de NO, lo que puede justificarse por la presencia de

nuevas especies promovidas por la adición de Ag. La similitud a la muestra FeMOR13T60 puede ser explicada por los resultados obtenidos en EDS, los cuales mostraron una cantidad superior de Fe que la de Ag (ver tabla XI) en la muestra AgFeMOR13T60.

Mientras tanto, FeAgMOR13T60 mostró un comportamiento muy diferente al observado en FeMOR13T60, pero similar al comportamiento de AgMOR13T60, observándose una gradual elevación en la conversión de NO con una pendiente más pequeña que las muestras con mayor contenido de Fe, pero mayor que en aquella intercambiada con Ag. También se observó cómo se mantienen ciertas lomas, unas apenas perceptibles (alrededor de 300 y 375 °C), las cuales fueron observadas en la zeolita sin intercambiar (~300°C) y en AgMOR13 (375°C), adicionalmente se vio un máximo de conversión de NO alrededor de los 464°C (tabla XIII). De esto último podemos concluir que en FeAgMOR13T60, pudieron haberse mantenido algunos sitios que fueron activos a la descomposición de NO propiamente característicos del soporte (Fig. 26), al mismo tiempo se observó cómo en esta muestra se generaron especies que tienen actividad en el mismo rango de temperatura como en AgMOR13T60, lo que nos sugiere la presencia de especies análogas en ambas muestras (ver resultado de UV-Vis).

Tabla XIII. Conversión máxima alcanzada por algunos catalizadores de MOR13 y la zeolita sin intercambiar.

Muestra	Máxima conversión de NO (%)	Temperatura (°C)
MOR13	27	310
AgMOR13T60	44	516
AgFeMOR13T60	95	400
FeAgMOR13T60	89	464
FeMOR13T60	98	325

Con base en lo anterior, podemos asegurar que se mostró una influencia en el comportamiento de la descomposición de NO en la reacción generada por la cantidad de metal en la muestra y el orden en el cual fueron incorporados los metales a los catalizadores. Con respecto a esto, se vio que las muestras intercambiadas con plata son promovidas por la presencia de Fe en los materiales provocando así una mayor conversión de NO.

Tabla XIV. Conversión máxima alcanzada por algunos catalizadores de FER20 y la zeolita sin intercambiar.

Muestra	Máxima conversión de NO (%)	Temperatura (°C)
FER20	47.5	525.5
AgFER20T60	32	531
AgFeFER20T60	30	500
FeAgFER20T60	33	500
FeFER20T60	32	510

Por último, algo importante de recalcar es que la muestra AgMOR13T60 a diferencia de todas las demás soportadas sobre MOR13, mostró conversiones de alrededor del 10% a bajas temperaturas (de 100 a 175°C), mientras que todos los demás materiales iniciaron la descomposición de NO a partir de los 175°C, por lo que esto da indicios de la presencia de especies capaces de reaccionar y descomponer el NO a bajas temperaturas. Aunque la máxima conversión de AgMOR13T60 fue de 44% a altas temperaturas; las zeolitas que contienen solo plata son usualmente reportadas muy poco activas para la HC-SCR, por ejemplo el máximo de conversión de NO está en su mayoría por debajo de 30% [2].

V.5.2 Catalizadores de FER20

En general, los catalizadores monometálicos y bimetálicos de FER20 evaluados en la SCR de NO_x mostraron baja actividad catalítica al igual que el soporte sin intercambiar. Sin embargo se observaron pequeñas diferencias en los niveles máximos de conversión de NO y la temperatura a la cual se lograron, en todas las muestras.

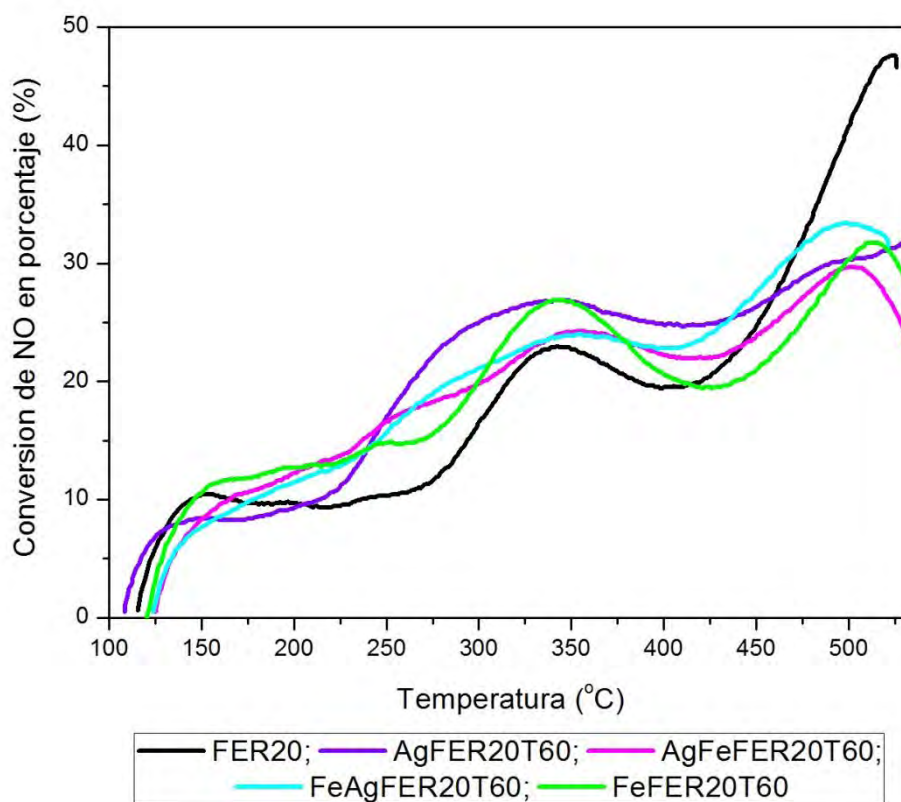


Figura 27. Perfiles de conversión de NO para FER20 sin intercambiar, los catalizadores monometálicos y los sistemas con relación 1:1 con diferente orden de intercambio del metal.

En la figura 27 podemos ver que la descomposición de NO dió inicio a temperaturas comprendidas entre 100 y 125 °C, a diferencia de los catalizadores de MOR13 intercambiados con Ag y Fe. Otra peculiaridad, es que a temperaturas intermedias (de 200-400°C) tanto las muestras monometálicas como bimetálicas

alcanzaron niveles de conversión superiores a la MOR13 sin metal incorporado; mientras que a temperaturas superiores este efecto fue opuesto; siendo el soporte más activo que todos los catalizadores.

La baja actividad de los sistemas pudo deberse a la poca cantidad de metal intercambiado en la zeolita.

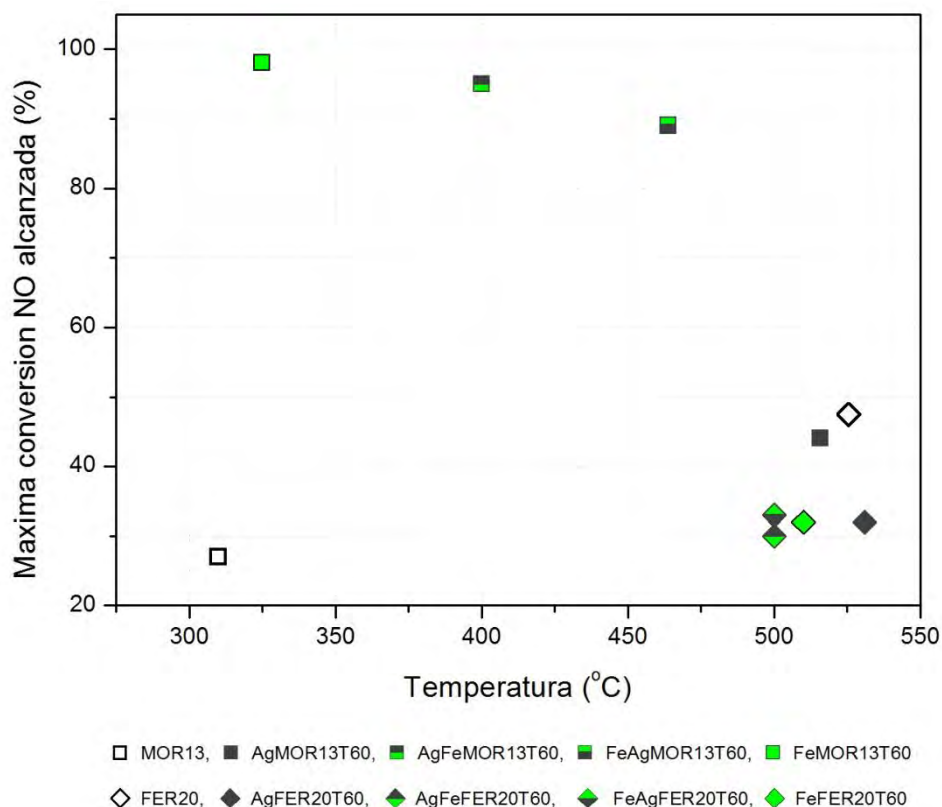


Figura 28. Relación entre la máxima conversión de NO y la temperatura a la cual se alcanzó, para todas las muestras evaluadas en la reacción de SCR de NO_x.

Es bien conocido que la relación Si/Al de la zeolita determina el número de sitios ácidos de Brönsted y la capacidad de intercambio iónico [33]. De manera que la estructura de la zeolita tiene un fuerte efecto en la actividad catalítica, en este caso para la SCR de NO_x. En este trabajo se observaron dichos efectos, ya que bajo las mismas condiciones de reacción para MOR13 y FER20, los resultados de

descomposición de NO de los sistemas soportados en dichas zeolitas fue diferente (Fig. 28). Por otro lado queda claro que el contenido de metal en el catalizador juega un papel crucial en la reacción de SCR de NO_x.

Capítulo VI

Conclusiones

- Se lograron sintetizar sistemas bimetálicos de Ag y Fe soportados en zeolitas MOR13 y FER20 por el método de intercambio iónico (sucesivo).
- El intercambio iónico no fue completo, en relación a la capacidad teórica de intercambio.
- Se conservó la estructura cristalina de los soportes (MOR13 y FER20) después de haber sido sometidos al proceso de intercambio iónico. Sin embargo, los patrones de difracción de las muestras de MOR13 mostraron cambios significativos al introducir la plata y el hierro, como la disminución de la intensidad de algunos picos y la presencia de otro atribuido a óxidos de plata (esto último para la muestra de AgFeMOR13T60).
- Los sistemas monometálicos y bimetálicos preparados sobre MOR13 presentaron un mayor intercambio de metal que los de FER20.
- Se mostró una influencia entre el orden de introducción del catión a la zeolita y la cantidad del ión que logró intercambiarse, para los sistemas con relación volumen Ag:Fe de 1:1, observándose que:
 - El segundo catión intercambiado (sea primero plata y después hierro o viceversa) es el que se encuentra en mayor cantidad sobre la zeolita.
- Las características superficiales (área superficial BET, volumen total de poro, volumen de microporo y tamaño de poro) de sistemas bimetálicos con relación 1:1, mostraron muy poca variación con respecto a los soportes sin intercambiar, lo que sugirió que el tipo de especies presentes en los

sistemas ocupan poco espacio en los canales de las zeolitas; en contraste con los catalizadores monometálicos cuyos cambios fueron significativos.

- Todos los sistemas bimetálicos presentaron absorbancia por debajo de 230 nm, contribución correspondiente a la transición electrónica de Ag^+ .
- A mayor contenido de plata se mostró una elevación en la absorbancia en longitudes de onda asignada a Ag^+ , de lo cual se puede decir que a mayor contenido de plata en las muestras se promueve la presencia de este tipo de especies.
- Las estructuras de las zeolitas y la cantidad de metal intercambiado, influyeron en las contribuciones a la absorbancia para los espectros de UV-VIS; observándose que en todas las muestras de FER20 se presentó absorbancia en longitudes de onda mayores a los 600 nm, mientras que en las de MOR13 solo se mostró este fenómeno en las muestras intercambiadas con Ag.
- La actividad catalítica de la muestra AgMOR13 se vio beneficiada al introducir hierro en el sistema, mostrándose un incremento en la conversión de NO desde menos de 50% hasta alrededor de 90%.
- Bajo las mismas condiciones de reacción los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados sobre MOR13 fueron más activos para la descomposición de NO que aquellos soportados sobre FER20.

Capítulo VII

Bibliografía

- [1] M. L. Moura de Oliveira, C. Monteiro Silva, R. Moreno-Tost, T. Lopes Farías, A. Jiménez-López, E. Rodríguez-Castellón. *Applied Catalysis A: General* 366 (2009) 13–21.
- [2] S. G. Aspromonte, R. M. Serra, E. E. Miró, A. V. Boix. *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 134–144.
- [3] Y. Traa, B. Burger, J. Weitkamp. *Microporous and Mesoporous Materials* 30 (1999) 3–41.
- [4] C. Torre-Abreu, M.F. Ribeiro, C. Henriques, F.R. Ribeiro. *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (1997) 383-401.
- [5] H. Ohtsuka, T. Tabata. *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 275–284.
- [6] V. M. Rakic, R. V. Hercigonja, V. T. Dondur. *Microporus and Mesoporous Materials* 27 (1999) 27-39.
- [7] S. Sato, H. Hirabayashi, H. Yahiro, N. Mizuno and M. Iwamoto. *Catalysis Letters* 12 (1992) 193-200.
- [8] F. Dorado, A. de Lucas, P. B. García, A. Romero, J. L. Valverde and I. Asencio. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8988-8996.
- [9] S. G. Aspromonte, E. E. Miró, A. V. Boix. *Catalysis Communications* 28 (2012) 105–110.

- [10] H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs and J.C. Jansen, *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier 137 (2001) 1-57.
- [11] Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC), 2008, database of zeolite structures, framework type, FER. <http://www.iza-online.org/>
- [12] F. Tomás Alonso y J. Ruiz Gimeno, *Catálisis Heterogénea*. Universidad de Murcia servicio de publicaciones (1996) 11-35.
- [13] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*. John Wiley & Sons (1992) 1-20.
- [14] L. M. Carballo Suarez, *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia (2002) 1-7.
- [15] V.I. Pârvulescu and P. Grange, B. Delmon. *Catalysis Today* 46 (1998) 233-316.
- [16] S. Roy, M.S. Hegde and G. Madras. *Applied Energy* 86 (2009) 2283–2297.
- [17] P. Gilot, M. Guyon and B. R. Stanmore. *Elsevier Science, Fuel* 76 No. 6 (1997) 507-515.
- [18] F. G. Helfferich, *Ion Exchange*. McGraw-Hill series in advanced chemistry (1995) 5-25.
- [19] C. E. Harland, *Ion Exchange: Theory and Practice*. Royal Society of Chemistry (1994) 1-20.
- [20] J.W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. Wiley-VCH, 2nd Ed. (1984) 147-190.
- [21] G. Vazquez Nin, *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. UNAM (2000) 92-93.

- [22] S. Lowell and J. E. Shields, Powder Surface Area and Porosity. Chapman and Hall, 2nd Ed. (1984) 11-25.
- [23] D. D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, Vol. 2 (1998) 84-94.
- [24] H. Förster, UV/VIS Spectroscopy. Mol. Sieves 4 (2004): 337–426.
- [25] F. Schuricht and W. Reschetilowski. Microporous and Mesoporous Materials 164 (2012) 135–144.
- [26] N. Bogdanchikova, V. Petranovskii, Y. Sugi b and S. Fuentes. React.Kinet Catal. Lett. 67 (1999) 371-374.
- [27] N.E. Bogdanchikova, M.N. Dulin, A.V. Toktarev, G.B. Shevnina, V.N. Kolomiichuk and V.I. Zaikovskii. React. Kinet. Catal. Lett., 49 (1993) 87-94.
- [28] M. Schwidder, M. Santhosh Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner and W. Grünert. Journal of Catalysis 231 (2005) 314–330.
- [29] L. Čapek, V. Kreibich, J. Dědeček, T. Grygar, B. Wichterlová, Z. Sobalík, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarová. Microporous and Mesoporous Materials 80 (2005) 279–289.
- [30] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner. Journal of Catalysis 227 (2004) 384–397.
- [31] S. Sklenak, P. C. Andrikopoulos, B. Boekfa, B. Jansang, J. Nováková, L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, J. Dědeček and Z. Sobalík. Journal of Catalysis 272 (2010) 262–274.
- [32] F. Chávez-Rivas, G. Rodríguez-Fuentes, G. Berlier, I. Rodríguez-Iznaga, V. Petranovskii, R. Zamorano-Ulloa and S. Coluccia. Microporous and Mesoporous Materials 167 (2013) 76–81.
- [33] R. Q. Long and R. T. Yang. Journal of Catalysis 207 (2002) 274–285.