



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN Fe-Ag EN LA ESTRUCTURA MORDENITA Y SU INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE REDUCCIÓN DE NO”

## **T E S I S**

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

### **PRESENTA:**

M. C. PERLA JAZMÍN SÁNCHEZ LÓPEZ

### **TUTOR PRINCIPAL:**

DR. VITALII PETRANOVSKII  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

### **CO-TUTOR:**

DR. FERNANDO CHÁVEZ RIVAS  
ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS DEL INSTITUTO  
POLITÉCNICO NACIONAL

### **COMITÉ TUTOR:**

DR. SERGIO FUENTES MOYADO  
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DR. SERGUEI MIRIDONOV ELAKOV  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE  
ENSENADA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO.

JUNIO DE 2019.



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 DOCTORA en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

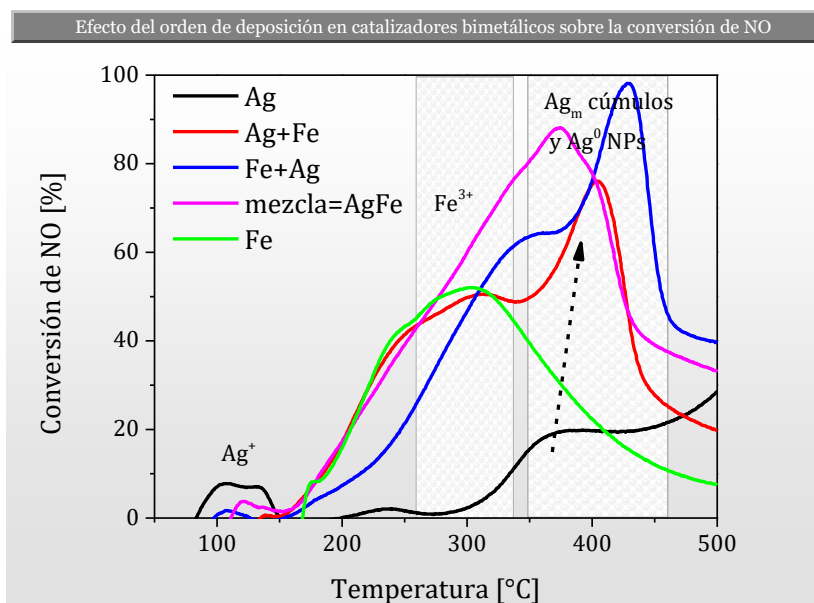
**“ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN Fe-Ag EN LA ESTRUCTURA MORDENITA Y SU INFLUENCIA EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE REDUCCIÓN DE NO”**

Resumen aprobado por:

Dr. Vitalii Petranovskii  
Director de Tesis

Sistemas monometálicos y bimetálicos de Ag y Fe soportados en zeolita tipo mordenita sódica fueron evaluados en la reacción de reducción de NO. Los cationes de metales de transición  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  fueron incorporados por el método de intercambio iónico a dos temperaturas: ambiente y  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; modificando el orden de deposición de los componentes en los sistemas bimetálicos. Estos materiales fueron caracterizados por: ICP-OES, DRX, adsorción de  $\text{N}_2$ , UV-Vis, XPS, TEM de alta resolución y espectroscopía Mössbauer. Los resultados de UV-Vis y XPS en sistemas bimetálicos revelaron que, bajo ciertas condiciones de preparación la plata iónica  $\text{Ag}^+$  se reduce con la participación de la transición de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  y está presente como cúmulos  $\text{Ag}_m$  y nanopartículas de Ag con tamaño menor a 3 nm; en diferente grado de agregación influenciado por el orden de deposición de los cationes. La actividad catalítica fue evaluada en la reducción de NO usando  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$  y bajo una atmosfera oxidante. Los resultados mostraron que el orden de intercambio catiónico de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en la mordenita tiene un fuerte efecto sobre los sitios activos catalíticos para la reducción de NO.

**Resumen gráfico**



**Palabras Clave:** bimetálico, mordenita, reducción de NO.

**ABSTRACT** of the thesis presented by **Perla Jazmín Sánchez López** as a partial requirement to obtain the DOCTOR degree in Materials Science and Engineering.

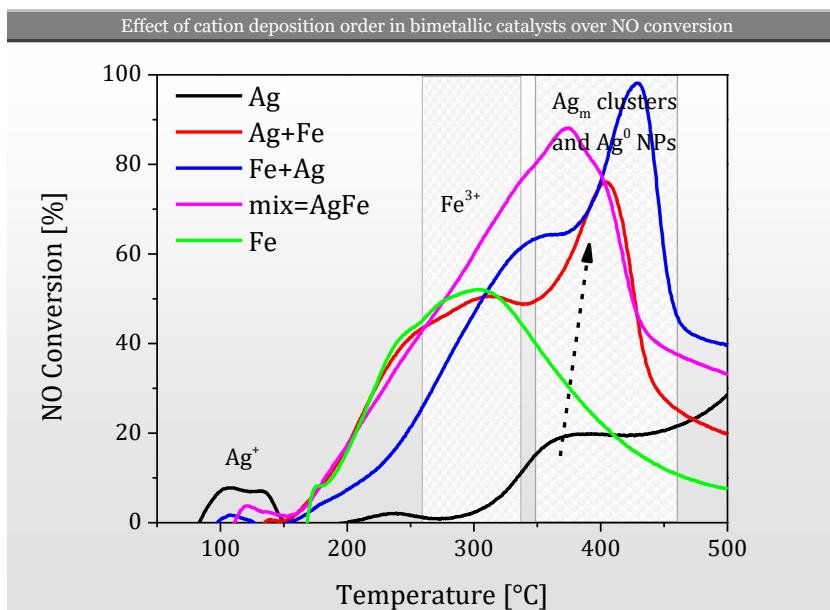
**"STUDY OF THE Fe-Ag INTERACTION ON MORDENITE FRAMEWORK AND THEIR INFLUENCE OVER CATALYTIC ACTIVITY OF NO REDUCTION"**

Abstract approved by:

Dr. Vitalii Petranovskii  
Thesis Advisor

Mono- and bimetallic systems of Ag, Fe, and Ag–Fe exchanged in sodium mordenite zeolite were studied in the reaction of NO reduction. The transition metal cations  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Fe}^{2+}$  were introduced by the ion exchange method both at room temperature and at 60 °C; at the same time, the order of the deposition of components in bimetallic systems was varied. These materials were characterized by ICP-OES, XRD,  $\text{N}_2$  adsorption, UV–Vis, XPS, HR-TEM, and Mössbauer spectroscopy. The XPS and UV–Vis spectra of bimetallic samples revealed that under certain preparation conditions,  $\text{Ag}^+$  is reduced with the participation of the  $\text{Fe}^{2+}$  to  $\text{Fe}^{3+}$  ions transition, and is present in the form of a reduced Ag state consisting of  $\text{Ag}_m$  clusters and  $\text{Ag}^0$  NPs in different proportions, which are influenced by the cation deposition order. The catalytic results in the NO reduction reaction using  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$  under an oxidizing atmosphere show also that the order of exchange of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Fe}^{2+}$  cations in mordenite has a strong effect on catalytic active sites for the reduction of NO.

**Graphical abstract**



**Keywords:** bimetallic, mordenite, NO reduction.

# *Dedicatoria*

A mi hija Pamelita

## *Agradecimientos*

...y entonces él dijo “*trabajas mucho sin pensar y piensas mucho sin trabajar*” y al escuchar esas palabras solo sintió un débil palpitar seguido de un sonrojo en su rostro que sentía pálido y sin vida. Pero como podría saber en ese momento que aquella percepción filosófica que la hizo sentir de tal manera quedaría impregnada en sus recuerdos, dando alegría a sus siguientes días...Gracias Dr. Vitalii por compartir conmigo su experiencia científica y humana a lo largo de estos años, aprecio mucho su paciencia incansable.

Muchas gracias Sergio, sin tu apoyo este trabajo y muchas otras cosas no hubieran sido posible.

Gracias Dr. Fernando Chávez Rivas y Dr. Serguei Miridonov por sus aportes científicos para la realización de esta tesis.

Agradezco a mis padres Jorge Alberto y Lorena Alicia por su cariño y apoyo incondicional en cada una de mis decisiones.

Un agradecimiento especial a la Dra. Yulia Kotolevich por su apoyo académico y personal para la realización de este trabajo; fue un placer trabajar con una científica tan entusiasta.

Gracias Dr. Joel Antúnez por sus aportaciones en el contenido de esta tesis y la enseñanza del trabajo constante y perseverante.

Agradezco el soporte técnico y aporte científico de: Dra. Elena Smolentseva, M. C. Eloísa Aparicio, Dr. Rosario Yocupicio, M. C. David Domínguez, Francisco Ruiz, Dr. Eric Flores, Dr. Miguel Estrada, Dr. Gabriel Alonso, Dra. Marina Shelyapina y Aldo Arteaga.

Gracias a esas personas que transitaban conmigo en esta etapa de mi vida, pero que tuvieron que seguir su camino en busca de su destino.

Gracias al CONACYT por su financiación a través de la convocatoria de becas nacionales, programa de apoyo para estudios de doctorado con número (CVU/Becario): 419689/261827.

Gracias por el soporte económico de los proyectos: SENER-CONACYT 117373 y DGAPA-UNAM IN107817 para la realización de este trabajo.

*¡Por mi raza hablará el espíritu!*

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Resumen en español.....</b>	<b>ii</b>
<b>Resumen en inglés.....</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>xvi</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1.1 Catálisis para la eliminación de óxidos de nitrógeno .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	
<b>2.1 Óxidos de nitrógeno (fuentes de emisión).....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Contaminación por NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>7</b>
2.2.1 Mecanismos de reacción con óxidos de nitrógeno .....	8
<b>2.3 Catálisis para la eliminación de NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>11</b>
2.3.1 Reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos.....	12
<b>2.4 Legislación para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Zeolitas.....</b>	<b>15</b>
2.5.1 Mordenita.....	17
2.5.2 Sitios de intercambio en la mordenita.....	18
<b>CAPÍTULO 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b>	
<b>3.1 Hipótesis.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Objetivo general.....</b>	<b>21</b>
3.2.1 Objetivos específicos.....	21

## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO 4. EXPERIMENTAL</b>	
<b>4.1 Intercambio iónico.....</b>	<b>23</b>
<b>4.2 Caracterización de las muestras.....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Espectroscopía de emisión óptica de plasma (ICP-OES).....	26
4.2.2 Difracción de rayos-X.....	26
4.2.2.1 <i>Simulación de patrones de difracción por la teoría de funcionales de la densidad (DFT).....</i>	<i>27</i>
4.2.3 Adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	27
4.2.4 Espectroscopía UV-Vis.....	28
4.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X .....	28
4.2.6 Espectroscopía Mössbauer de <sup>57</sup> Fe.....	28
4.2.7 Microscopía electrónica de transmisión.....	29
<b>4.3 Actividad catalítica.....</b>	<b>29</b>
 <b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS</b>	
<b>5.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores.....</b>	<b>31</b>
5.1.1 Análisis elemental por ICP-OES.....	31
5.1.2 Análisis estructural por difracción de Rayos-X.....	36
5.1.3 Análisis de los patrones de difracción teóricos y experimentales para distintas configuraciones de mordenita.....	41
5.1.3.1 <i>Simulación de la celda unitaria de la mordenita.....</i>	<i>41</i>
5.1.3.2 <i>Comparación de los patrones de difracción experimentales con los patrones teóricos obtenidos por simulación computacional utilizando DFT.....</i>	<i>45</i>



## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<i>5.1.3.3 Efecto de los cationes de intercambio Ag<sup>+</sup> y [FeO]<sup>+</sup> en las configuraciones MOR6Na y MOR7Na.....</i>	<b>48</b>
<i>5.1.3.4 Efecto de la substitución de Si<sup>4+</sup> por átomos de Al<sup>3+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en las estructuras MOR7Na y MOR6Na.....</i>	<b>50</b>
<i>5.1.3.5 Discusión estructural de las configuraciones teóricas y los resultados experimentales.....</i>	<b>51</b>
<b>5.1.4</b> Propiedades texturales (Adsorción de N <sub>2</sub> ).....	<b>56</b>
<b>5.1.5</b> Estado electrónico de Ag y Fe por espectroscopía UV-Vis.....	<b>62</b>
<b>5.1.6</b> Estado de oxidación de Ag y Fe por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X.....	<b>66</b>
<b>5.1.7</b> Espectroscopía Mössbauer de <sup>57</sup> Fe.....	<b>73</b>
<b>5.1.8</b> Microscopía electrónica de transmisión.....	<b>80</b>
<b>5.2 Actividad catalítica de los catalizadores mono- y bimetalicos de Ag y Fe en la reducción de NO con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO.....</b>	<b>87</b>
<b>5.2.1</b> Efecto del orden de deposición de los cationes sobre la conversión de NO	<b>93</b>
 <b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....</b>	 <b>97</b>
 <b>CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	 <b>99</b>
 <b>Anexo 1.</b> Lista de acrónimos, siglas y símbolos.....	 <b>109</b>
<b>Anexo 2.</b> Cálculo de la cantidad en gramos de los reactivos para la preparación de las disoluciones 0.1 N.....	<b>111</b>
<b>Anexo 3.</b> Cálculo de la cantidad de volumen de la solución para el intercambio iónico.....	<b>113</b>

## CONTENIDO (continuación)

	<b>Página</b>
<b>Anexo 4.</b> Diagramas de Pourbaix.....	<b>118</b>
<b>Anexo 5.</b> Publicaciones y participación en congresos .....	<b>119</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>1</b>	Distribución geoespacial de las densidades de emisión de NO <sub>x</sub> (2014). .....	<b>5</b>
<b>2</b>	(a) Tetraedros TO <sub>4</sub> (donde T puede ser Si o Al), unidades de construcción estructural básicas de las zeolitas; (b) TO <sub>4</sub> tetraedros unidos por el oxígeno vértice común.....	<b>15</b>
<b>3</b>	Estructura de la MOR vista a lo largo de la dirección [001].....	<b>17</b>
<b>4</b>	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.....	<b>18</b>
<b>5</b>	Configuración de los sitios tetraédricos en mordenita.....	<b>19</b>
<b>6</b>	Mordenita vista por la dirección [001] donde se distingue el canal principal (CP), el canal secundario (CS) y los bolsillos laterales (SP). Los átomos en azul, amarillo y verde son átomos de silicio, mientras que los átomos de oxígeno se representan en rojo; (a) los átomos en amarillo representan sitios T <sub>3</sub> , los verdes sitios T <sub>4</sub> y los rojos sitios T <sub>1</sub> y T <sub>2</sub> , (b) las esferas en negro representan las posibles posiciones de los cationes intercambiables en mordenita (A-E).....	<b>19</b>
<b>7</b>	Mordenita vista a lo largo de la dirección [001]. El canal principal [anillo de 12 miembros de dimensiones <b>0,65×0,7 nm</b> ]. Los cationes de Na <sup>+</sup> son representados en amarillo y los sitios T en azul y verde.....	<b>22</b>
<b>8</b>	Diagrama del proceso de intercambio iónico.....	<b>23</b>
<b>9</b>	Intercambio iónico sucesivo y simultáneo de los sistemas bimetalicos.....	<b>25</b>
<b>10</b>	Total de muestras a sintetizar y su correspondiente nomenclatura..	<b>26</b>

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>11</b>	Patrones de difracción teórico y experimental de mordenita.....	<b>36</b>
<b>12</b>	Patrones de difracción de: (a) NaMOR intercambiada con Ag y Fe a temperatura ambiente.....	<b>37</b>
<b>13</b>	Patrones de difracción de; (b) Sistemas mono- y bimetálicos soportados a 60 °C soportados en NaMOR.....	<b>38</b>
<b>14</b>	Dos orientaciones para la estructura de mordenita a base de silicio (no se incluyen átomos de aluminio). Los átomos en azul, amarillo y verde son átomos de silicio, mientras que los átomos de oxígeno se representan en rojo. Los átomos de silicio en amarillo representan sitios T <sub>3</sub> , los verdes sitios T <sub>4</sub> y los azules sitios T <sub>1</sub> y T <sub>2</sub>	<b>42</b>
<b>15</b>	Celdas unitarias neutras representativas de: (a) MOR7; (b) MOR6. Las esferas de color rojo, azul y azul ligero representan las posiciones de los átomos de O, Si y Al (o Fe), respectivamente. Las esferas de color Amarillo representan sitios para los cationes de Na <sup>+</sup> .....	<b>45</b>
<b>16</b>	Patrones experimentales de difracción de rayos-X para: (a) MOR-Exp, (b) FeMOR y (c)AgMOR. Todas las intensidades fueron normalizadas a 100 con respecto al pico principal. Los índices de Miller asociados a los planos se muestran en el difractograma de MOR-Exp (a).....	<b>46</b>
<b>17</b>	Patrones de difracción de rayos-X para: (a) MOR-Exp y las mordenitas simuladas por DFT para configuraciones optimizadas, (b) MOR, (c) MOR7Na y (d) MOR6Na. Véase la Tabla 6 para la notación y la composición.....	<b>47</b>

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>18</b>	Patrones de difracción de rayos-X teóricos para las distintas configuraciones. (a) MOR, MOR6Na y MOR7Na. (b) MOR6Na con $\text{Ag}^+$ (MOR6-5Na2Ag) y $[\text{FeO}]^+$ (MOR6Na-FeO). (c) MOR7Na con $\text{Ag}^+$ (MOR7-5NaAg) y $[\text{FeO}]^+$ (MOR7Na-FeO. Ver la Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a las configuraciones.....	<b>49</b>
<b>19</b>	Patrones de DRX teóricos obtenidos para las configuraciones de: (a) MOR6Na y (b) MOR7Na con sustitución isomórfica de $\text{Fe}^{3+}$ . Ver la Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a las diferentes configuraciones.....	<b>51</b>
<b>20</b>	Representaciones de la celda unitaria para las distintas configuraciones vistas por la dirección [110]: (a) MOR pura silícica, (b) Planos, (200) en amarillo y (202) en verde para la celda unitaria MOR, (c) MOR7Na, (d) MOR6Na, (e) MOR7Na-FeO, (f) para MOR6Na-FeO. Ver Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a cada una de las configuraciones de mordenita.....	<b>53</b>
<b>21</b>	Ejemplos de dos posibles arreglos para formar una estructura de zeolita: (a) con una celda única A o B con dimensiones (1x1x1) y (b) mezclando ambas A y B con dimensiones (2 × 2 × 1). En este caso, A=MOR7Na and B=MOR6Na.....	<b>56</b>
<b>22</b>	Isotermas de adsorción de; (a) Muestras monometálicas preparadas a temperatura ambiente y (b) Sistemas bimetálicos preparados a $T_a$ en NaMOR.....	<b>58</b>

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>23</b>	Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de; (a) Muestras monometálicas preparadas a 60 °C y (b) Sistemas bimetalicos preparados a 60 °C en NaMOR.....	<b>59</b>
<b>24</b>	Espectros UV-Vis de NaMOR antes y después del intercambio iónico; preparados a temperatura ambiente.....	<b>63</b>
<b>25</b>	Espectros UV-Vis de NaMOR antes y después del intercambio iónico; preparados a 60 °C.....	<b>63</b>
<b>26</b>	Espectros UV-Vis de las muestras mono- y bimetalicas restando el espectro de absorbancia de NaMOR; preparadas a temperatura ambiente.....	<b>64</b>
<b>27</b>	Espectros UV-Vis de las muestras mono- y bimetalicas restando el espectro de absorbancia de NaMOR; preparadas a 60 °C.....	<b>65</b>
<b>28</b>	Espectros de Ag 3d de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a temperatura ambiente.....	<b>69</b>
<b>29</b>	Espectros de Ag 3d de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a 60 °C.....	<b>70</b>
<b>30</b>	Espectros de Fe 2p de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a temperatura ambiente.....	<b>71</b>
<b>31</b>	Espectros de Fe 2p de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a 60 °C.....	<b>72</b>
<b>32</b>	Espectro Mössbauer de <sup>57</sup> Fe de la muestra mAgFeMORT <sub>a</sub> . El componente en gris claro está relacionado con sitios de Fe <sup>3+</sup> tetraédricos y el área en gris oscuro está asociada con sitios de Fe <sup>3+</sup> octaedral.....	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>33</b>	Espectro Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ de la muestra FeMORT <sub>60</sub> . Los componentes en gris claro y gris medio están relacionados con sitios $\text{Fe}^{3+}$ tetraédricos y el componente en gris oscuro es derivado de sitios $\text{Fe}^{3+}$ en coordinación octaédrica.....	<b>75</b>
<b>34</b>	Correlación entre el contenido de hierro, el porcentaje de área de las especies $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{alto spin}}$ , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{bajo spin}}$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ derivadas del análisis espectral de Mössbauer de las muestras preparadas a temperatura ambiente.....	<b>78</b>
<b>35</b>	Correlación entre el contenido de hierro, el porcentaje de área de las especies $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{alto spin}}$ , $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{bajo spin}}$ y $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$ derivadas del análisis espectral de Mössbauer de las muestras preparadas a 60 °C .....	<b>79</b>
<b>36</b>	Micrografías de alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las muestras: (a) AgMORT <sub>a</sub> , (b) FeMORT <sub>a</sub> , (c) AgFeMORT <sub>a</sub> y (d) mAgFeMORT <sub>a</sub> .....	<b>81</b>
<b>37</b>	Micrografías de alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las muestras: (a) AgMORT <sub>60</sub> , (b) FeMORT <sub>60</sub> , (c) AgFeMORT <sub>60</sub> , y (d) mAgFeMORT <sub>60</sub> .....	<b>82</b>
<b>38</b>	Anillo de 12-miembros visto por (001), (100) y (01-1) (arriba) y la interconexión entre los canales de anillos de 8- y 12-miembros junto con el canal sinusoidal (abajo).....	<b>84</b>
<b>39</b>	Análisis por transformada de Fourier de las micrografías de las muestras: (a) AgFeMORT <sub>a</sub> (arriba) y (b) mAgFeMORT <sub>a</sub> (abajo)...	<b>86</b>

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<i>Figura</i>		<b>Página</b>
<b>40</b>	Actividad catalítica de NaMOR y catalizadores monometálicos (AgMOR o FeMOR) preparados a temperatura ambiente en la reducción de NO con C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /CO bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm], C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [350 ppm], O <sub>2</sub> [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y N <sub>2</sub> como gas de balance, velocidad de flujo 78 mL·min <sup>-1</sup> y una velocidad espacial (GHSV) de 15 000 h <sup>-1</sup> .....	<b>89</b>
<b>41</b>	Actividad catalítica de NaMOR, catalizadores bimetálicos AgFe, FeAg y mAgFe preparados a temperatura ambiente en la reducción de NO con C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /CO bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm], C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [350 ppm], O <sub>2</sub> [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y N <sub>2</sub> como gas de balance, velocidad de flujo 78 mL·min <sup>-1</sup> y una velocidad espacial (GHSV) de 15 000 h <sup>-1</sup> .....	<b>91</b>
<b>42</b>	Actividad catalítica de NaMOR, catalizadores bimetálicos AgFe, FeAg y mAgFe preparados a 60 °C en la reducción de NO con C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /CO bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm], C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [350 ppm], O <sub>2</sub> [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y N <sub>2</sub> como gas de balance, velocidad de flujo 78 mL·min <sup>-1</sup> y una velocidad espacial (GHSV) de 15 000 h <sup>-1</sup> .....	<b>92</b>
<b>43</b>	Efecto del orden de deposición de los componentes.....	<b>94</b>
<b>44</b>	Diagrama de Pourbaix para el Hierro.....	<b>118</b>



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
1.	Coordinación ideal de T-átomos del grupo espacial Cmc <sub>m</sub> .....	18
2.	Características del producto CBV 10A (MOR) de acuerdo al proveedor.....	24
3.	Descripción de la síntesis y contenido teórico de Ag y Fe en las muestras, usando 3 gramos de mordenita para la preparación.....	25
4.	Composición elemental por ICP-OES de NaMOR antes y después del intercambio con plata y hierro; y su correspondiente balance de carga.....	32
5.	Parámetros de red y volumen de celda total NaMOR antes y después del tratamiento de intercambio iónico a temperatura ambiente y 60 °C.....	40
6.	Notación y formula química asociada para las diferentes estructuras de MOR simuladas computacionalmente.....	44
7.	Propiedades texturales de las muestras preparadas a T <sub>a</sub> .....	61
8.	Propiedades texturales de las muestras preparadas a T <sub>60</sub> .....	62
9.	Posición de los picos de fotoemisión para varios estados de oxidación de Ag en espectros de XPS (referencias).....	67
10.	Posición media de las bandas deconvolucionadas del espectro de Ag 3d <sub>5/2</sub> y de Fe2p <sub>3/2</sub> .....	68
11.	Parámetros por espectroscopía Mössbauer de las muestras preparadas a temperatura ambiente.....	76
12.	Parámetros por espectroscopía Mössbauer de las muestras preparadas a 60 °C.....	77
13.	Diámetro promedio de partículas de plata de las muestras estudiadas soportadas en mordenita.....	80
14.	Porcentaje de conversión de NO de los catalizadores mono- y bimetalicos AgFe a diferente temperatura de reacción.....	88

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Catálisis para la eliminación de óxidos de nitrógeno

En las últimas dos décadas, ha habido un interés considerable por parte de organismos reguladores y la comunidad científica en resolver los problemas ambientales asociados con las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ <sup>1</sup>). Es sabido que los  $\text{NO}_x$  atmosféricos son precursores primarios de contaminantes secundarios como el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) y nitratos de peroxiacilo (PANs), los cuales son responsables de efectos de contaminación ambiental que afectan la salud, como; el smog fotoquímico, el ozono troposférico y la lluvia ácida [1]. Como resultado de los esfuerzos internacionales, se han desarrollado y estudiado diversas tecnologías y procesos con el fin de eliminar o bien reducir las emisiones de  $\text{NO}_x$  de los gases de escape provenientes de fuentes móviles y estacionarias [2-5]. Entre estos métodos, la reducción catalítica selectiva (SCR) de  $\text{NO}_x$  usando amoníaco o hidrocarburos ligeros como agente reductor son algunas de las vías más prometedoras para reducir los óxidos de nitrógeno, especialmente los emitidos por fuentes móviles [6-9]. Como propuesta de catalizadores para la reducción de  $\text{NO}_x$ , se han utilizado materiales a base de cationes de metales de transición y mezclas multimetálicas ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ , etc.) soportados en diversos soportes, incluidas las zeolitas [10-15]. Es sabido, que las propiedades fisicoquímicas únicas de las zeolitas, tales como su acidez controlada, su capacidad de sorción, la propiedad de intercambio iónico y la estabilidad térmica, así como características estructurales que incluyen canales y cavidades ordenadas cristalográficamente con tamaño y posición definidos, son propiedades intrínsecas que determinan su efectividad en procesos catalíticos [16,17]. Asimismo, las zeolitas son un sustrato muy adecuado para formar agrupaciones (cúmulos) y pequeñas nanopartículas ya sea fuera o dentro de las cavidades; lo cual representa una buena opción como soporte de metales activos para SCR

---

<sup>1</sup>  $\text{NO}_x$  termino genérico para los óxidos de nitrógeno, que incluye al óxido nítrico (NO) y al dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ).

de NO<sub>x</sub> [18-20]. El catalizador más frecuentemente estudiado ha sido Cu intercambiado en MFI<sup>2</sup> (propuesto por Iwamoto *et al.* en 1986 [21]). Asimismo, Iwamoto *et al.* [22] analizaron la influencia de un gran número de cationes de metales (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Ag) en zeolitas MFI y MOR en presencia de propeno, reportando que los catalizadores más activos fueron MFI y MOR intercambiada con Fe. Como resultado del estudio de zeolitas intercambiadas con metales de transición surgen los catalizadores bimetalicos o multimetalicos, los cuales han recibido atención por parte de los sectores industriales y académicos, debido a que exhiben un efecto sinérgico entre los componentes, presentando en algunos casos una mayor actividad catalítica, selectividad y estabilidad durante la reacción de reducción de NO<sub>x</sub>, haciéndolos superiores respecto a sus contrapartes monometalicas [23,24].

La interacción de Ag y Fe soportados en diferentes zeolitas ha sido de interés en estudios modernos de materiales: catalíticos [25], ferromagnéticos [26], electrónicos [27], luminiscentes [28]; entre otros. Los materiales bimetalicos a base de Ag con metales de transición incorporados han evidenciado una mejora en sus propiedades catalíticas para la reducción de NO<sub>x</sub> [29,30], además de ser materiales relativamente baratos en su diseño y optimización [31]. Estudios recientes de catalizadores bimetalicos [32] muestran que el orden de incorporación de los cationes de metales de transición en el soporte, puede ser un factor determinante en la modificación de sus propiedades fisicoquímicas. Por lo tanto, el orden de deposición de los componentes en materiales binarios ha sido propuesto como un parámetro que modifica su actividad catalítica [33-36]. Además, se ha puesto particular atención al estudio de ciertos parámetros durante la preparación de catalizadores para la reducción catalítica de NO<sub>x</sub>, como lo son; el grado de intercambio de metal o bien la carga metálica [37], el tipo de estructura [38], la relación Si/Al [39-41], la composición química catiónica [42,43] y las condiciones de reacción durante la SCR de NO<sub>x</sub>. Dichos parámetros son implementados para modificar las propiedades de los catalizadores y mejorar su actividad catalítica. De tal manera que la comprensión de las propiedades fisicoquímicas,

---

<sup>2</sup> De aquí en adelante las diferentes estructuras de zeolitas se nombrarán por 3 letras, clasificación y nomenclatura establecida por la base de datos de IZA (por sus siglas en inglés *International Zeolite Association*) en <http://www.iza-structure.org/databases/>. Para los acrónimos individuales ver Anexo 1.

particularmente el grado de agregación de las especies activas permitirá un mejor diseño de estos catalizadores.

En el presente trabajo se estudió la interacción entre plata y hierro intercambiados en mordenita, la influencia del orden de deposición de los componentes en los sistemas binarios y la identificación de las especies asociadas con su desempeño catalítico en la reducción de  $\text{NO}_x$  en presencia hidrocarburos en una atmósfera oxidante.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1 Óxidos de nitrógeno (fuentes de emisión)

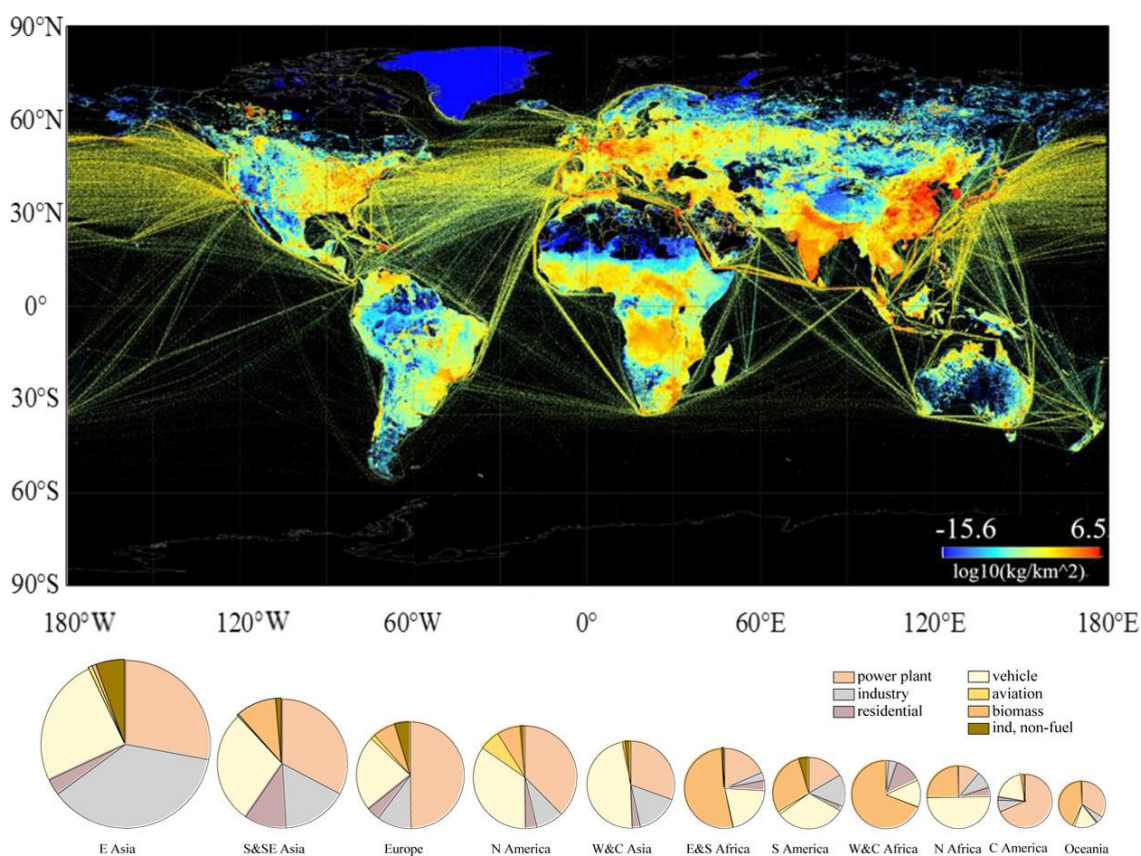
Óxidos de nitrógeno es una terminología genérica para compuestos químicos formados por oxígeno y nitrógeno, como: el monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), monóxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O), dióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), trióxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tetróxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y pentóxido de dinitrógeno (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Los más comunes, NO y NO<sub>2</sub> debido a su abundancia, inestabilidad, reactividad y toxicidad; cuya suma se denota como “NO<sub>x</sub>”.

Los NO<sub>x</sub> son contaminantes atmosféricos derivados de diversas fuentes, tanto naturales como antropogénicas. Por ejemplo; durante procesos de combustión de combustibles fósiles en fuentes fijas y móviles o al producirse comercialmente como producto primario a partir de la combustión de amoníaco para obtener ácido nítrico (método de Ostwald), así como también en plantas de energía eléctrica e incineradoras, motores y turbinas de gas industriales (Figura 1). Entre todas las fuentes de emisión citadas, son de nuestro interés los NO<sub>x</sub> producidos durante la combustión a altas temperaturas en los motores de los vehículos, o bien fuentes móviles con motor de combustión interna, diésel y gasolina; ya que representan alrededor del 30% del total de NO<sub>x</sub> emitidos a la atmósfera (en las regiones de América del norte y central) [44]. Se estima que los NO<sub>x</sub> de los escapes de motores típicamente consisten en una mezcla de 95% de NO y 5% de NO<sub>2</sub>.

Una vez que los NO<sub>x</sub> se encuentran en la atmósfera son degradados rápidamente (en un tiempo promedio de 120-300 s) debido a su interacción con otras moléculas, radicales, otros contaminantes primarios o bien la radiación solar, a través de diferentes mecanismos de reacción; generando así contaminantes secundarios (los cuales se explicarán más adelante, sección 2.3). Por ejemplo, en presencia del oxígeno atmosférico el NO se oxida muy

fácilmente a  $\text{NO}_2$ , seguido de una disociación fotoquímica para generar ozono; siendo quizás el principal daño colateral de la presencia de estos contaminantes en el medioambiente.

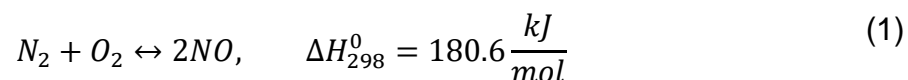
Por lo tanto, los  $\text{NO}_x$  desempeñan un papel crucial en los procesos fisicoquímicos de la atmósfera; debido a que son precursores de compuestos que generan fenómenos de contaminación medioambiental, como lo son; el smog fotoquímico y la lluvia ácida. Su participación en el calentamiento global de la tierra también es de suma importancia; por ejemplo, el contaminante secundario  $\text{O}_3$  es una absorbente del infrarrojo (IR) 2000 veces más eficiente que el  $\text{CO}_2$ , otro ejemplo es el  $\text{N}_2\text{O}$  el cual tiene una eficiencia de absorción del IR 200 veces más grande que la del  $\text{CO}_2$ .



**Figura 1.** Distribución geoespacial de las densidades de emisión de  $\text{NO}_x$  (2014) [44]. Las fuentes de emisión en varias regiones se muestran al pie de la figura.

Se han categorizados tres tipos de NO<sub>x</sub> formados durante el proceso de combustión; i) los NO<sub>x</sub> térmicos (*Thermal-NO<sub>x</sub>*), ii) los NO<sub>x</sub> de combustible (*Fuel-NO<sub>x</sub>*) y iii) los NO<sub>x</sub> rápidos (*Prompt-NO<sub>x</sub>*) [45].

La primera categoría, NO<sub>x</sub> térmicos son formados por la oxidación de N<sub>2</sub> a altas temperaturas.



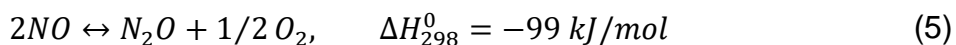
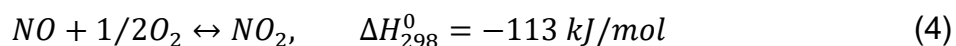
Esta reacción toma lugar arriba de los 1026 °C y sigue el mecanismo de Zeldovich de reacciones en cadena participando átomos de N\* y O\* activados.



La velocidad de formación de NO es esencialmente controlada por el incremento exponencial de la temperatura. La emisión de NO<sub>x</sub> de los motores puede controlarse bajando la temperatura de combustión, por la operación de los motores bajo condiciones de exceso de aire (combustible pobre), sin embargo, la mayoría de los enfoques no son muy eficaces.

La segunda categoría, NO<sub>x</sub> de combustible es generada por la oxidación de nitrógeno presente en combustibles como el carbón y petróleo pesado. En contraste con los NO<sub>x</sub> térmicos, la formación de NO<sub>x</sub> es relativamente independiente de la temperatura.

La tercera categoría denominada NO<sub>x</sub> rápidos corresponde a la formación de NO<sub>x</sub> derivados de la reacción con hidrocarburos fragmentados y nitrógeno atmosférico para producción de HCN y H<sub>2</sub>CN. El NO además puede reaccionar con oxígeno a NO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O.



Los  $\text{NO}_x$  pueden formarse en cantidad significativa a baja temperatura, en condiciones ricas en combustible y donde el tiempo de residencia es corto.

Otro mecanismo de formación de  $\text{NO}_x$  es la vía óxido nitroso, en la cual, los átomos de oxígeno atacan el nitrógeno molecular en presencia de una tercera molécula y que resulta en la formación de  $\text{N}_2\text{O}$ . Este posteriormente reacciona con átomos de oxígeno para formar  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{NO}$  con una energía de activación de 97 kJ/mol. En general esta ruta de reacción se pasa por alto porque el total de  $\text{NO}$  formado por esta reacción, no es significativo.

La importancia de los óxidos de nitrógeno radica en que desempeñan un papel importante en la fotoquímica de la tropósfera y estratósfera. Por ejemplo; el  $\text{NO}$  cataliza la descomposición de la capa de ozono, la degradación ocurre mediante las siguientes reacciones:



Estas reacciones describen de manera simplificada los procesos de disminución de ozono en altas latitudes, en diferentes estaciones del año (de primavera al otoño) que están en función de la densidad y abundancia de  $\text{NO}_x$  en el ambiente. Otro efecto adverso derivado de las reacciones con  $\text{NO}_x$  es el desarrollo de lluvia ácida, la cual perturba ecosistemas debido a la acidificación de lagos y ríos causando muerte y contaminación de los mismos.

## 2.2 Contaminación por $\text{NO}_x$

La importancia dirigida hacia los óxidos de nitrógeno es debida a que son precursores de contaminantes secundarios como: el ozono troposférico ( $\text{O}_3$ ), el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), y los nitratos de peroxiacilo (PANs); los dos últimos comúnmente encasillados como  $\text{NO}_y$ <sup>3</sup>; partícipes de la lluvia acida y en la formación del esmog fotoquímico, ambos procesos con un efecto altamente negativo sobre el medioambiente y los seres vivos [1]. Los mecanismos

---

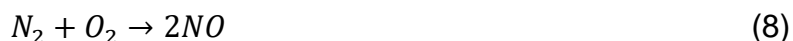
<sup>3</sup> Se conocen como  $\text{NO}_y$  a la suma de  $\text{NO}_x$  con otros óxidos y ácidos de nitrógeno, que incluyen al  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , PAN; excluyendo al  $\text{N}_2\text{O}$ .



de reacción con óxidos de nitrógeno que describen a estos productos y subproductos (contaminantes) se describen a continuación de manera simplificada.

### 2.2.1 Mecanismos de reacción con óxidos de nitrógeno

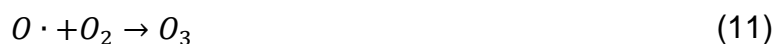
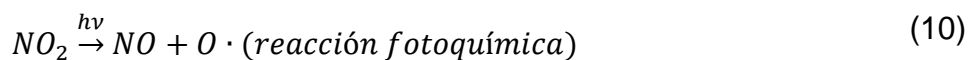
El oxígeno y el nitrógeno molecular no son reactivos a temperatura ambiente; sin embargo, al encontrarse en un ambiente de combustión como el que ocurre en los motores de los automóviles; la alta temperatura de la combustión interna permite que el  $O_2$  y  $N_2$  reaccionen generando óxidos de nitrógeno, principalmente monóxido de nitrógeno (Ec. 8).



Una vez que el NO es emitido al medioambiente a través del escape, es altamente inestable y al interactuar con el oxígeno molecular atmosférico, se convierte rápidamente en dióxido de nitrógeno en una escala de tiempo de alrededor de 5 minutos (Ec. 9).



Durante el día, la radiación solar activa la disociación del dióxido de nitrógeno en NO y el radical  $O\cdot$  (Ec. 10). El radical oxígeno en el ambiente se oxida fácilmente con el  $O_2$  atmosférico generando ozono, el cual a su vez reacciona con NO para generar  $NO_2$  y  $O_2$  (Ecs. 11 y 12, respectivamente). Cada una de estas reacciones ocurre rápidamente en una escala de tiempo menor a 200 s.

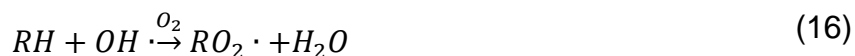


Al final del día el dióxido de nitrógeno reacciona con el radical hidroxilo ( $OH\cdot$ ) generando ácido nítrico (Ec. 13), el cual al disolverse con agua en la atmósfera acompaña a las

precipitaciones acuosas, dando lugar al fenómeno de *lluvia ácida*. La producción de ozono es totalmente dependiente de la participación de los radicales OH·, los cuales a su vez son producidos por fotólisis. Durante la noche, los radicales OH· reaccionan con el NO formando ácido nitroso (Ec. 14), que se disocia en presencia de luz (Ec. 15), pero es estable en ausencia de la misma. Asimismo, las emisiones de óxidos de nitrógeno siguen la reacción dada por la ecuación 5.

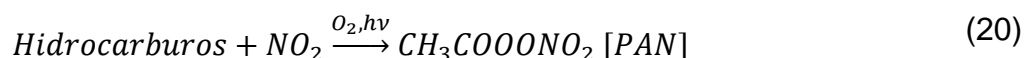
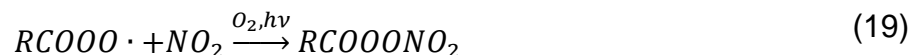


Otros mecanismos de formación de óxidos de nitrógeno son a través de la participación de radicales OH· en interacción con hidrocarburos o CO para formar radicales RO<sub>2</sub>· y HO<sub>2</sub>· (por ejemplo, el metano (CH<sub>4</sub>) reacciona con OH· para formar el radical RO<sub>2</sub>· (CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>), el propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) reacciona para formar C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>). Las reacciones de hidrocarburos (RH) y CO<sub>2</sub> con los radicales OH· (Ecs. 16 y 17) y posteriormente con el NO, dan como resultado la conversión de NO a NO<sub>2</sub> (Ec. 18). Además, la fotólisis de NO<sub>2</sub> da como resultado el radical O·, para formar ozono (Ec. 10 y 11) estos procesos fisicoquímicos atmosféricos actúan de manera cíclica en función de la rotación de la tierra y la abundancia de NO<sub>x</sub>.



Lo anterior implica que el monóxido de nitrógeno no esté disponible para reaccionar con el ozono y por lo tanto se acumula en la atmósfera. Reacciones análogas ocurren para la

formación de otros contaminantes del aire en fase gaseosa; con participación de hidrocarburos o componentes orgánicos volátiles (VOCs). Por ejemplo; en presencia de VOCs se forman radicales  $RO\cdot$  los cuales terminan formando aldehídos, cuando la concentración de NO es baja, reaccionan con  $NO_2$  dando lugar a compuestos del tipo  $ROOOONO_2$  (si R es un metilo se denomina nitrato de peroxiacilo o PAN).



De esa manera la presencia excesiva de óxidos de nitrógeno en el medioambiente promueve la producción de contaminantes secundarios por reacciones fotoquímicas; dando lugar a contaminantes como el ozono y los PANs, constituyentes principales del fenómeno de contaminación del aire conocido como *esmog fotoquímico*.

En conclusión, los  $NO_x$  juegan un rol crucial en la fisicoquímica atmosférica debido a su desempeño como precursores de contaminantes. El interés de su estudio radica básicamente en los efectos tóxicos que ocasionan sobre los seres vivos y en su inestabilidad en el medioambiente; en especial, se ha estudiado significativamente en los últimos 50 años el efecto de la exposición al aire contaminado con bajos y altos niveles de  $NO_x$  y su impacto en la salud humana. Se sabe que causa daño a diferentes órganos y sistemas (respiratorio, cardiovascular, nervioso, digestivo, urinario) [46]. También se ha evidenciado, que la exposición a óxidos de nitrógeno incrementa la susceptibilidad a infecciones respiratorias; o bien, generan problemas de salud crónicos como el cáncer de pulmón u otros tipos [47,48]. Asimismo, diversos estudios sugieren que la exposición al aire contaminado (gases contaminantes principales: CO,  $NO_x$ ,  $O_3$ ,  $SO_2$ , incluyendo materia particulada) en cortos o largos periodos está correlacionada con un incremento en la mortalidad, debido a enfermedades respiratorias y cardiovasculares, o bien mortalidad prematura y aunado a ella una reducción de la esperanza de vida [49,50]. La exposición a bajas concentraciones de  $NO_x$ ,  $O_3$  y PANs causan en el hombre irritación leve y moderada en las vías respiratorias e

infecciones leves en las vías respiratorias de los niños y en general irritación en los ojos (por su efecto análogo al de los gases lacrimógenos) [51].

Por otro lado, y no menos importante, los  $\text{NO}_x$  son copartícipes en otros efectos negativos sobre el medioambiente como la acidificación de mantos acuíferos debido a la presencia de  $\text{HNO}_3$  en el agua de lluvia y que se deposita sobre la superficie de los ecosistemas durante las precipitaciones afectando la flora, en la cual mengua el proceso de fotosíntesis de las plantas, su reproducción y crecimiento [52,53].

### **2.3 Catálisis para la eliminación de $\text{NO}_x$**

La catálisis medioambiental puede definirse como una tecnología que a través del uso de catalizadores permite reducir la emisión de moléculas contaminantes sobre el medioambiente. Es sabido, que los gases de escape de fuentes móviles y estacionarias, contienen principalmente  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  e hidrocarburos. Por ejemplo, la conversión de estos contaminantes a  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  usando catalizadores ha contribuido a mejorar la calidad del aire en las grandes ciudades, pero aspectos como el smog fotoquímico derivado de los  $\text{NO}_x$  sigue representando un desafío hoy en día a pesar de que, en las dos décadas pasadas, ocurrió un desarrollo significativo en el entendimiento de la catálisis para la disminución de  $\text{NO}_x$  [4,54]. El uso de un gran número de catalizadores para eliminar  $\text{NO}$  está asociado lógicamente con diferentes reacciones. Es posible dividir estas formas en cuatro categorías o métodos: i) La reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}$  con amoníaco ( $\text{SCR-NH}_3$ ), típica de las plantas industriales químicas y centrales eléctricas estacionarias, ii) La reducción catalítica de  $\text{NO}$  en presencia de  $\text{CO}$  y/o hidrógeno, típico de la contaminación del automóvil, iii) La reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}$  en la presencia de hidrocarburos ( $\text{SCR-HC}$ ); por ejemplo, el uso de metano, un método que aún no ha alcanzado uso industrial, pero podría representar una alternativa para el control de la contaminación en motores diésel y iv) La descomposición directa de  $\text{NO}$ .

El objetivo de este trabajo es analizar la interacción de  $\text{NO}$  con diferentes catalizadores de  $\text{Ag}$  y  $\text{Fe}$  en mordenita en la presencia de agentes reductores ( $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ ) bajo una atmósfera

oxidante. Además, se pretende asociar las diferentes especies activas de Ag y Fe con los rendimientos catalíticos de los catalizadores.

### **2.3.1 Reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos**

La reducción catalítica selectiva de NO en presencia de hidrocarburos (agente reductor), se estima puede ser la vía más prometedora para eliminar el óxido de nitrógeno. La principal ventaja de este proceso catalítico es el uso de una mezcla de gases similar a la que se encuentra en los tubos de escape de los vehículos.

Como es sabido, metales intercambiados en zeolitas son la clase de catalizadores más investigados para la reacción de NO con hidrocarburos.

La SCR de NO<sub>x</sub> con hidrocarburos fue experimentada inicialmente por Iwamoto *et. al.* [21], usando cationes de metales de transición soportados en diferentes estructuras de zeolitas. Algunos de sus resultados evidenciaron que la actividad catalítica de los catalizadores (CuMFI) mejoró con la presencia de hidrocarburos en exceso de oxígeno. Además, Iwamoto *et. al.* analizaron la influencia de diversos metales (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Ag) intercambiados en zeolitas MFI y MOR para la reducción de óxidos de nitrógeno en presencia de propeno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), del cual se sabe que es un buen reductor. Ellos mostraron que los catalizadores más activos fueron MFI y MOR intercambiadas con Fe [22,55,56]. Independientemente, Li y Hall [57] realizaron investigaciones en la misma dirección y encontraron que la estructura de MFI seguía siendo la más favorable pero que la estructura de la zeolita tipo FER podría también ser considerada. Desafortunadamente la actividad decrecía fuertemente en la presencia de agua. En otras estructuras como la zeolita BEA se obtuvo comportamientos semejantes a los de CuMFI para la SCR de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, con temperaturas óptimas de reacción en el rango de 350-450 °C, bajo condiciones oxidantes usando hidrocarburos como C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> y i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> como agentes reductores [14]. En estudios previos [58] de sistemas monometálicos (Ag o Fe) y bimetálicos (AgFe o FeAg) soportados sobre zeolita tipo Mordenita (MOR) con relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13 y Ferrierita (FER) con relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20, se demostró la influencia mutua entre estos metales. De los estudios catalíticos correspondientes a la reducción de NO<sub>x</sub> en presencia

de propeno y CO, se mostró que la actividad catalítica en sistemas bimetálicos dependía del tipo de estructura (zeolitas tipo mordenita y ferrierita), observándose un efecto sinérgico entre los componentes en relación con el orden de deposición de los componentes AgFe o FeAg/zeolita durante la preparación de los catalizadores. Se observó que bajo las mismas condiciones de reacción los catalizadores soportados sobre mordenita fueron más activos para la reducción de NO<sub>x</sub> que aquellos soportados sobre ferrierita (con porcentajes de conversión del 90% para catalizadores bimetálicos en un rango amplio de temperatura (300-450 °C). Mientras que el catalizador FeMOR, presentó una conversión de NO de alrededor de 95% en un rango de temperatura de 290 a 380 °C.

En base a los resultados anteriores del estudio de sistemas bimetálicos AgFe o FeAg soportados en zeolitas mordenita y ferrierita; surgió nuestro interés por estudiar y elucidar las propiedades fisicoquímicas que permitieron que estos sistemas tuvieran potencial para la reducción catalítica de NO<sub>x</sub>, por lo que decidimos continuar y profundizar en el estudio de estos materiales. Sin embargo, durante la preparación de estos catalizadores tuvimos una limitante en relación a los precursores de Ag y Fe, inicialmente fueron preparados a partir de disoluciones acuosas de las sales de AgNO<sub>3</sub> y FeSO<sub>4</sub> a 60 °C; pero, la mezcla de estas disoluciones para el intercambio genera un precipitado de AgSO<sub>4</sub>, el cual es conocido como un compuesto con baja solubilidad, convirtiéndose en un compuesto indeseable para la modificación iónica con Ag y Fe en las zeolitas. Con el fin de evitar la formación de AgSO<sub>4</sub> se modificaron las condiciones de preparación de los catalizadores como; i) la concentración de las disoluciones de las sales, llevándose desde una concentración de 0.03 N hasta 0.1 N que de acuerdo a la teoría de producto de solubilidad es la concentración que permite tener una solución no saturada y satisface en número de equivalentes para el intercambio, ii) el intercambio iónico tuvo que ser sucesivo; obteniéndose catalizadores bimetálicos AgFe y FeAg como los ya previamente discutidos.

Debido a estas observaciones y conclusiones preliminares decidimos usar como soporte solo mordenita en forma sódica con relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13, cambiar las sales precursoras de Ag y Fe y sintetizar sistemas bimetálicos con relación 1:1 denominados AgFe, FeAg y la mezcla mAgFeMOR (metodología que se describirá en el capítulo 4).

## 2.4 Legislación para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub>

De acuerdo, a las normas oficiales mexicanas NOM-023-SSA1-1993 [59] y NOM-020-SSA1-2014 [60], en el campo de contaminación atmosférica, salud ambiental y criterios para la evaluación; los niveles máximos permisibles de emisión de NO<sub>2</sub> son de 0.21 ppm y para el O<sub>3</sub> es 0.090 ppm como valor máximo y 0.050 promedio móvil de 8 horas como valor anual. Sin embargo, la NOM-023-SSA1-1993 y NOM-020-SSA1-2014 no tienen concordancia con normas internacionales [61] y solo son de observancia para autoridades locales y federales que tienen a cargo la evaluación de la calidad del aire en México; además su revisión se ha realizado con periodicidad trianual desde su publicación en el diario oficial de la federación a la fecha sin modificaciones. De manera general el tiempo de vida de estos contaminantes en la atmósfera dependerá de la abundancia de sus precursores (por ejemplo: el tiempo de vida en la atmósfera del N<sub>2</sub>O es 121 años). Para 2008 de acuerdo al inventario nacional de emisiones en México, la emisión total de precursores de ozono fue de 4,792,620 toneladas de NO<sub>x</sub> y 17,007,528 toneladas de VOCs, de las cuales el 24.08% eran emitidas por fuentes móviles, 3.73% fijas, 16.36% de fuentes de área y 55.82% de fuentes naturales. La organización mundial de la salud (OMS) estima que la contaminación atmosférica hasta 2012, promovió la muerte de alrededor de 3.7 millones de personas; por lo que es intuitivo que el mal control y la falta de regulación de las emisiones de gases contaminantes por las autoridades contribuya a mantener estas cifras o superarlas en la actualidad.

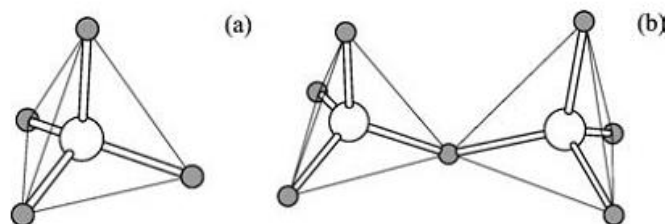
En el ámbito internacional, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés, *Environmental Protection Agency*) ha publicado el inventario de emisiones de gases de efecto invernadero y sumideros de EUA de 1990 a 2014; que pueden ser consultados de manera libre (sección EPA 430- R-16-002 publicada en 2016) [61].

En base a la normatividad de México y EUA, respecto de las emisiones de contaminantes atmosféricos, se llega a la conclusión de que es de gran importancia controlar los límites de emisión de gases contaminantes, debido al efecto negativo que generan en el medioambiente y en los seres vivos. En este sentido, como posibles soluciones para la reducción de las emisiones de gases contaminantes derivados de fuentes móviles se encuentran: i) el uso de

convertidores catalíticos (por ejemplo, para reducción de  $\text{NO}_x$ ), ii) la incorporación paulatina de vehículos híbridos, iii) los sistemas de transporte eléctrico colectivo (con un análisis de la emisión de gases de efecto invernadero debido al uso de electricidad), iv) la promoción del uso de vehículos no motorizados para distancias cortas. Es decir, se deben promover escenarios de sistemas de transporte sustentable en las mega ciudades y una mejor regulación y medición de las emisiones de contaminantes atmosféricos.

## 2.5 Zeolitas

Tradicionalmente el término zeolita se refiere a un aluminosilicato cristalino, que se basa en tetraedros  $\text{TO}_4$  (donde T puede ser Si o Al); las unidades tetraédricas se encuentran unidas a través de compartir los átomos de oxígeno (vértice del tetraedro), formando puentes de oxígeno, generando así una estructura tridimensional extendida infinitamente con tamaños de poro uniformes, de dimensiones moleculares (Figura 2). Estos tetraedros son las unidades de construcción estructural básicas. Las zeolitas derivadas de aluminosilicatos están construidas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ . En la estructura, un átomo de  $\text{Si}^{4+}$  (tetravalente) que ha sido reemplazado por átomo de  $\text{Al}^{3+}$  (trivalente), genera un exceso de carga negativa, la cual es compensada por un catión extra-estructural; estos iones se alojan en las cavidades de la estructura preservando así la electroneutralidad de la zeolita. Estos cationes extra estructurales (principalmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ) son movibles y normalmente se someten a intercambio iónico. Por otro lado, los canales o espacios del marco estructural son ocupados por moléculas de agua, las cuales pueden ser removidas reversiblemente aplicando calor [62].



**Figura 2.** (a) Tetraedros  $\text{TO}_4$  (donde T puede ser Si o Al), unidades de construcción estructural básicas de las zeolitas; (b)  $\text{TO}_4$  tetraedros unidos por el oxígeno vértice común.

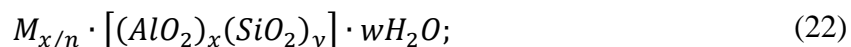


Químicamente las zeolitas son representadas por la fórmula empírica:



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 como óxidos, puede ser expresada por:



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

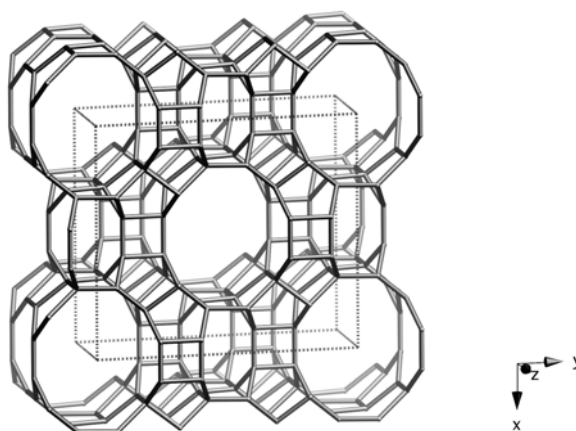
Las propiedades fisicoquímicas y explotables de las zeolitas son esencialmente determinadas por sus características únicas estructurales y generalmente incluyen:

1. El intercambio iónico; el cual depende del número y naturaleza de los sitios del catión y su accesibilidad.
2. La capacidad de sorción; que depende del tamaño y volumen de poro.
3. La selectividad; de forma y canales moleculares.
4. La actividad catalítica; la cual depende de la dimensión del sistema de canales, la apertura de poro, los sitios del catión y el espacio disponible para las reacciones intermedias.
5. La estabilidad térmica.
6. El rol como material huésped de nano-compuestos; que radica en el tamaño y espaciamiento de las cavidades.

Estas propiedades han motivado que las zeolitas se utilicen ampliamente, por ejemplo; en el refinamiento de petróleo y procesos químicos industriales como adsorbentes selectivos, catalizadores e intercambiadores iónicos.

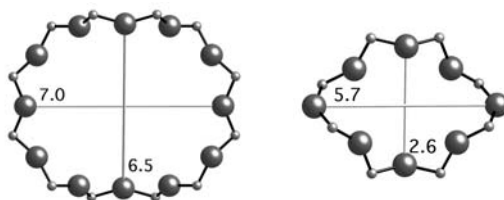
### 2.5.1 Mordenita

La Mordenita (MOR) es una zeolita conocida tanto en su forma natural, como sintética; es una de las seis zeolitas que se producen industrialmente en mayor cantidad. Fue descrita por primera vez en 1864 por Henry How, quién denominó así al mineral por alusión al lugar donde se encontró por primera vez, la comunidad Morden, en Nueva Escocia, Canadá. Como se reporta en la base de datos IZA [63] la mordenita tiene una composición química representada por la fórmula:  $[Na_8^+(H_2O)_{24}][Al_8Si_{40}O_{96}]$ , su simetría es ortorrómbica del grupo espacial Cmc. La celda unidad (mordenita sódica) tiene las dimensiones:  $a = 18.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.5 \text{ \AA}$  y  $c = 7.5 \text{ \AA}$ . La densidad de esta estructura es  $17.2 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$ . La mordenita tiene una capacidad de sorción de agua de  $0.27$  a  $0.33 \text{ cm}^3$  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] (Figura 3). Estos canales están interconectados a lo largo de la dirección [010] por anillos de 8 miembros. 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 4.



*Figura 3. Estructura de la MOR vista a lo largo de la dirección [001].*

Aunque la mordenita existe en la naturaleza como un mineral, la zeolita sintética debido a su pureza es más adecuada para procesos de adsorción y catálisis, porque cumple con los requisitos estrictos impuestos sobre tamices moleculares.



*Figura 4. 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.*

### 2.5.2 Sitios de intercambio en la Mordenita

Como es bien sabido en la estructura de una zeolita el reemplazo de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  genera sitios ácidos de Lewis. La ubicación de estos sitios nos permite inferir la posible distribución de los iones de compensación de carga en la estructura de la zeolita y su posición preferencial. En la celda unidad de mordenita se encuentran 4 sitios tetraédricos simétricamente independientes, denominados  $\text{T}_1$ ,  $\text{T}_2$ ,  $\text{T}_3$  y  $\text{T}_4$  (Tabla 1).

*Tabla 1. Coordinación ideal de T-átomos del grupo espacial Cmc*

T-átomo	Multiplicidad del sitio	x	Coordenadas y	z	Restricciones de simetría	Simetría del sitio
<b>T<sub>1</sub></b>	16	0.3057	0.0736	0.0435	X,Y,Z	1
<b>T<sub>2</sub></b>	16	0.3028	0.3105	0.0437	X,Y,Z	1
<b>T<sub>3</sub></b>	8	0.0848	0.3791	0.25	X,Y,1/4	m
<b>T<sub>4</sub></b>	8	0.0848	0.2227	0.25	X,Y,1/4	m

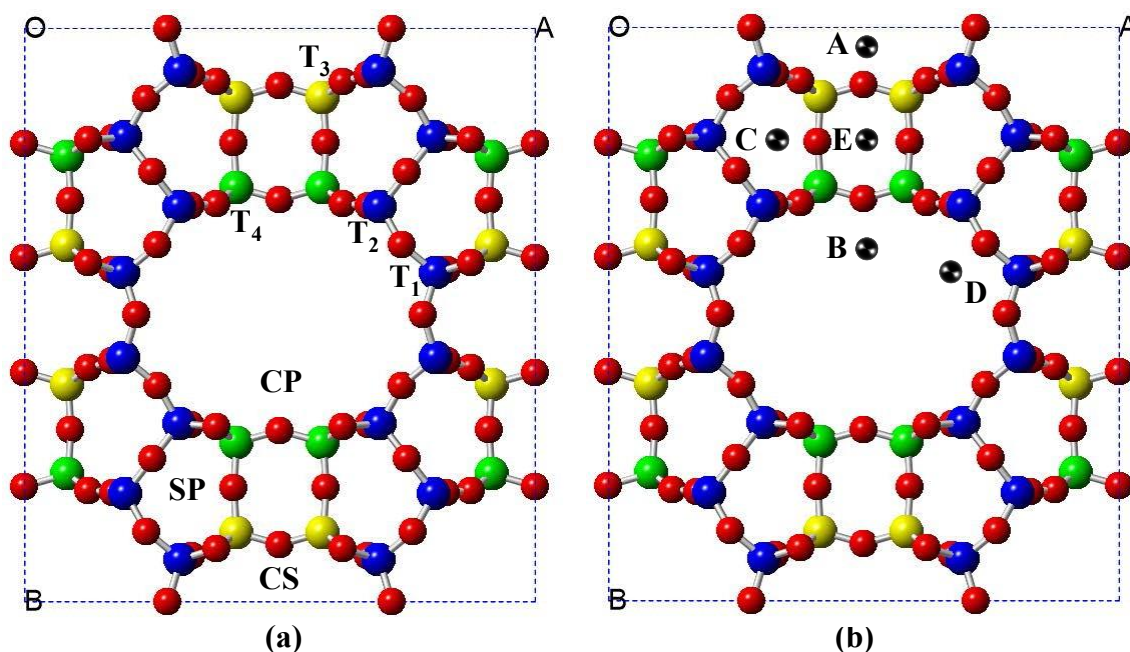
En la figura 5 se muestra la configuración de estos T-átomos; los sitios tetraédricos  $\text{T}_1$ ,  $\text{T}_2$  y  $\text{T}_4$  están situados en el canal principal (anillo de 12 miembros de oxígeno) y  $\text{T}_3$  en el canal secundario (anillo de 8 miembros de oxígeno). Los sitios  $\text{T}_3$  y  $\text{T}_4$  constituyen el anillo de 4

membros de oxígeno dispuesto geoméricamente entre el canal principal y secundario. La preferencia del aluminio por estos sitios está dada en el orden;  $T_3 > T_4 > T_1 > T_2$  [64].



*Figura 5. Configuración de los sitios tetraédricos en mordenita.*

Por lo tanto, los iones a intercambiarse con el fin de neutralizar la carga negativa de la mordenita, pueden ubicarse en cercanía de los tetraedros  $AlO_4^-$ , en: i) el canal secundario (CS compensando los sitios  $T_3$ ), ii) en el canal principal interconectado con el anillo de cuatro miembros de oxígeno (CP sitios  $T_4$ ), iii) en los “side pockets” o bolsillos laterales (SP influenciado por los sitios  $T_3$  y  $T_4$ ) y iv) nuevamente en el canal principal (sitios  $T_1$  y  $T_2$ ) (Figura 6 (a)).



*Figura 6. Mordenita vista por la dirección [001] donde se distingue el canal principal (CP), el canal secundario (CS) y los bolsillos laterales (SP). Los átomos en azul, amarillo y verde son átomos de silicio, mientras que los átomos de oxígeno se representan en rojo; (a) Los átomos en amarillo representan sitios  $T_3$ , los verdes sitios  $T_4$  y los rojos sitios  $T_1$  y  $T_2$  y (b) Las esferas en negro representan las posibles posiciones de los cationes intercambiables en mordenita (A-E).*

Las localizaciones para los iones compensadores de carga se ilustran en la figura 6 (b) y se distinguen por las letras A, B, C, D y E. El sitio A está ubicado en el canal secundario formado por el anillo de 8 miembros de oxígeno distorsionado, aquí los cationes pueden coordinarse con los 6 átomos de oxígeno más céntricos. Los sitios B se ubican en las paredes del canal principal, formadas por un anillo de 8 miembros de oxígeno, que visto por la dirección [001] se localiza en la parte inferior del anillo de 4 miembros, posición donde se sitúan los tetraedros  $T_3$  y  $T_4$ , unidad que separa al canal principal del canal secundario. Asimismo, los sitios E se ubican en el anillo de 8 miembros, pero en la pared del canal secundario; ambos sitios pueden coordinarse con los 6 átomos de oxígeno más concéntricos del anillo de 8.

El sitio catiónico D se ubica en el canal principal (anillo de 12 miembros de oxígeno, para los sitios tetraédricos  $T_1$  y  $T_2$ ) y corresponde a un anillo plano de 6 miembros, este sitio usualmente se coordina con los 4 oxígenos más cercanos del anillo de 6. Por último, el sitio C ubicado en los “side pockets”; en el anillo no plano de seis miembros (como el sitio D), que visto por la dirección  $c$  se encuentra en el anillo de 5 miembros; la posible coordinación no es clara para este sitio.

Investigaciones computacionales realizadas utilizando la teoría de funcionales de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*) para encontrar la ubicación de iones ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  entre otros) en mordenita muestran que hay la preferencia por los sitios  $T_3$  y  $T_4$  [64-66]. En nuestro caso particular, se consideraron estos dos sitios tetraédricos preferenciales  $T_3$  y  $T_4$  para estudiar la ubicación de los iones de plata y hierro en mordenita, definidos a través de los cálculos DFT. Para ello se consideraron diferentes configuraciones de mordenita y se fue neutralizando la carga de la estructura con los iones de interés, estos resultados se discutirán más adelante (sección 5.1.3).

# Capítulo 3

## Hipótesis y objetivos

### 3.1 Hipótesis

La interacción entre los cationes de Fe y Ag intercambiados como sistemas bimetálicos en mordenita, promoverá la formación de especies activas que mejorarán la actividad catalítica en la reducción de NO<sub>x</sub>.

### 3.2 Objetivo general

El objetivo general del trabajo consiste en:

Estudiar la interacción de especies catiónicas de Fe y Ag soportadas como sistemas bimetálicos en mordenita y su efecto sinérgico en la actividad catalítica para la reducción de NO<sub>x</sub>.

#### 3.2.1 Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

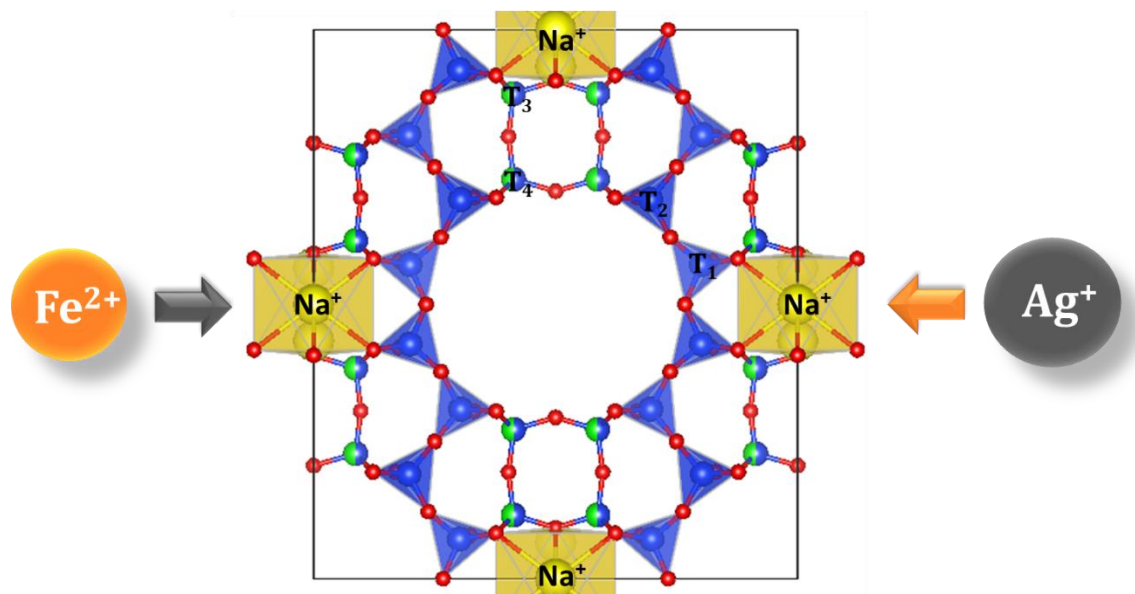
- Sintetizar catalizadores bimetálicos Fe-Ag soportados en mordenita por intercambio iónico a diferentes temperaturas ( $T_a$  y  $T_{60}$ ) y con diferente orden de incorporación de los cationes.
- Evaluar el efecto del orden de intercambio en la actividad de los catalizadores en la SCR de NO<sub>x</sub> con propeno/CO como reductores en presencia de oxígeno.
- Realizar la caracterización de los catalizadores a través de las técnicas: ICP, DRX, UV-Vis, Adsorción de N<sub>2</sub>, TEM, XPS y espectroscopía Mössbauer para; definir las especies de Fe y Ag presentes y relacionarlas con su efecto sinérgico en la actividad catalítica para la reducción de NO<sub>x</sub>.

## Capítulo 4

### Experimental

En el presente capítulo se describe la síntesis y generalidades de la preparación, caracterización y evaluación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Se prepararon diez sistemas mono- y bimetálicos de Ag y Fe soportados en MOR fueron sintetizados por el método convencional de intercambio iónico con disoluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ . Se caracterizaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales por: ICP-OES, DRX, adsorción de  $\text{N}_2$ , UV-Vis, XPS, HRTEM y espectroscopía Mössbauer. Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de reducción catalítica de NO en presencia de  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$  como agentes reductores, bajo condiciones oxidantes (oxígeno).



*Figura 7. Mordenita vista a lo largo de la dirección [001]. El canal principal [anillo de 12 miembros de dimensiones 0,65×0,7 nm]. Los cationes de  $\text{Na}^+$  son representados en amarillo y los sitios T en azul y verde.*

#### 4.1 Intercambio iónico (I. I.)

El intercambio iónico [67, 68] es una propiedad intrínseca de las zeolitas derivada de sus características únicas estructurales, donde un átomo de  $\text{Al}^{3+}$  que ha remplazado a uno de  $\text{Si}^{4+}$  en la red tridimensional, genera un exceso de carga negativa la cual es neutralizada por cationes extra-estructurales. Los cationes alojados en las cavidades de la zeolita son de carácter movable y comúnmente son reemplazados por intercambio iónico, convencionalmente a partir de disoluciones acuosas que contengan iones con cargas equivalentes a los cationes que se desean reemplazar; sin embargo, el proceso es más complejo que una simple sustitución de catión por catión, por lo que deben de considerarse diversos factores que determinan la capacidad de intercambio iónico en la zeolita, donde la selectividad de un catión hacia otro dependerá en gran parte de: la naturaleza de los cationes, la concentración de los cationes en disolución, el pH, la temperatura, la relación atómica Si/Al de la zeolita y la topología de la red; entre otros parámetros. En la Figura 8 se muestran las principales etapas durante la síntesis de los sistemas mono- y bimetálicos de plata y hierro por el método de intercambio iónico.

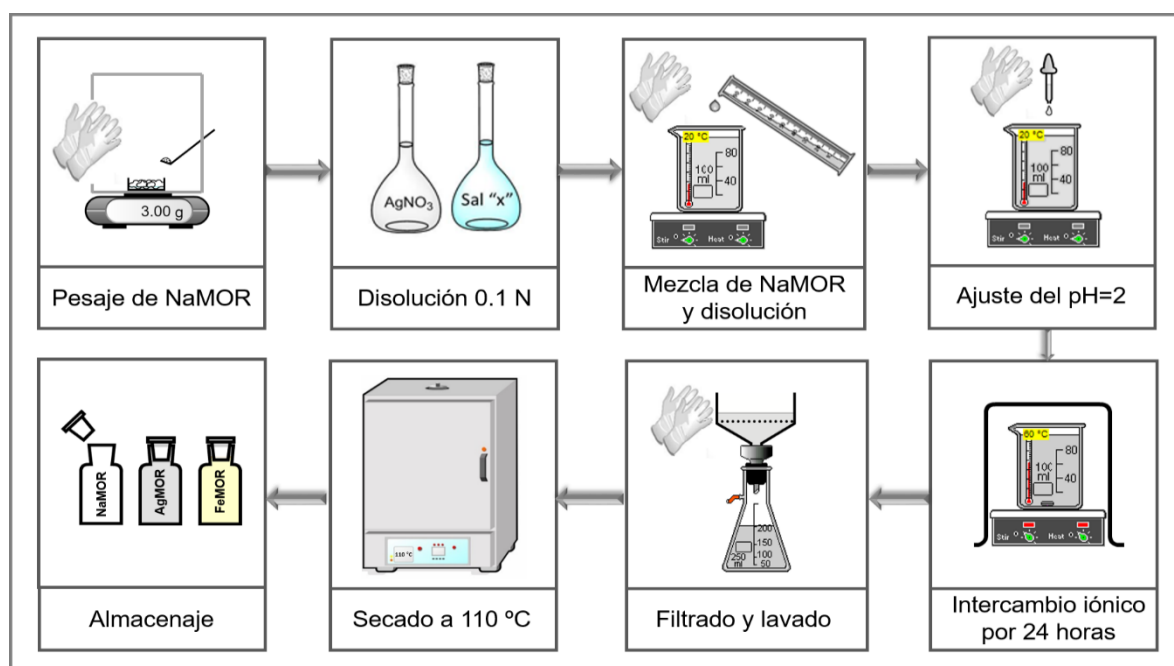


Figura 8. Diagrama del proceso de intercambio iónico.



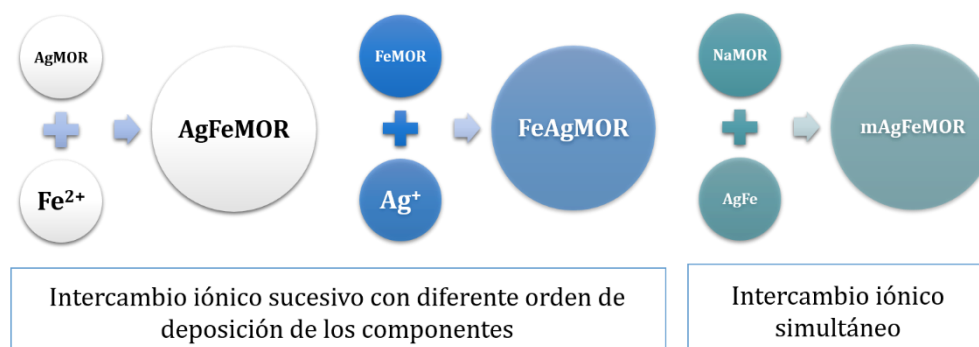
Se utilizó una zeolita tipo mordenita<sup>4</sup> en forma sódica (Figura 7) proporcionada por Zeolyst International (producto CBV 10A, Conshohocken, PA, USA), con relación atómica  $Si/Al = 6.5$  (Tabla 2). Los precursores de plata y hierro fueron sales de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ,  $\geq 99.0\%$ , FagaLab, México) y perclorato de hierro (II) ( $Fe(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $\geq 98.0\%$ , Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA) en disolución acuosa al 0.1N de concentración. El intercambio catiónico de  $Na^+$  por  $Ag^+$  y  $Fe^{2+}$  en mordenita fue a temperatura ambiente y a 60 °C durante 24 horas en agitación constante, en un pH de alrededor de 4 (anexo 4). Después del intercambio iónico las muestras fueron filtradas, lavadas con agua desionizada (400 mL) y secadas a 110 °C por 20 horas. Las muestras fueron almacenadas para su posterior caracterización y evaluación. Todos los pasos se llevaron a cabo en condiciones que evitaran la exposición directa a iluminación, con el fin de evitar la posible reducción espontánea de los iones de plata por efecto de la luz.

**Tabla 2. Características del producto CBV 10A (MOR) de acuerdo al proveedor.**

<b>Zeolyst International Productos</b>	<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Relación Molar</b>	<b>Catión de compensación de carga</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (% en peso)</b>	<b>Área superficial m<sup>2</sup>/g</b>
<b>CBV 10A</b>	13	Na <sup>+</sup>	6.5	425

Los sistemas monometálicos se prepararon por intercambio iónico entre NaMOR con la solución precursora correspondiente; mientras que la preparación de sistemas bimetálicos AgFe y FeAg incluye dos pasos (de manera práctica denominamos a este procedimiento como *intercambio iónico sucesivo*). El sistema mAgFe en el cual los dos cationes metálicos se mezclaron antes del intercambio lo consideramos como *intercambio iónico simultáneo* (Figura 9).

<sup>4</sup> Zeolita mordenita original con catión de compensación de carga Na<sup>+</sup> denominada indistintamente en el texto como MOR o NaMOR.



*Figura 9. Intercambio iónico sucesivo y simultáneo de los sistemas bimetálicos.*

En este trabajo se estudió el efecto del tipo de intercambio aplicado (sucesivo y simultáneo) y el orden de incorporación de los cationes en NaMOR. En la Tabla 3 se muestran detalles de la síntesis y capacidad teórica de intercambio de la zeolita.

**Tabla 3. Descripción de la síntesis y contenido teórico de Ag y Fe en las muestras, usando 3 gramos de mordenita para la preparación.**

Muestra	Intercambio iónico, etapa 1			Intercambio iónico, etapa 2		
	Solución, 0.1 N	Volumen [mL]	Capacidad de I.I. teórica [% atómico]	Solución 0.1 N	Volumen [mL]	Capacidad de I.I. teórica [% atómico]
<b>FeMOR</b>	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	104	3.2	-	-	-
<b>AgMOR</b>	AgNO <sub>3</sub>	104	6.4	-	-	-
<b>AgFeMOR</b>	AgNO <sub>3</sub>	52	6.4	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	52	3.2
<b>FeAgMOR</b>	Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	52	3.2	AgNO <sub>3</sub>	52	6.4
<b>mAgFeMOR</b>	AgNO <sub>3</sub> + Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	52 + 52	6.4, 3.2	-	-	-

Las muestras fueron denominadas considerando el soporte, los cationes incorporados, el tipo de intercambio iónico (sucesivo y simultáneo) y la temperatura aplicada durante el intercambio (Figura 10).

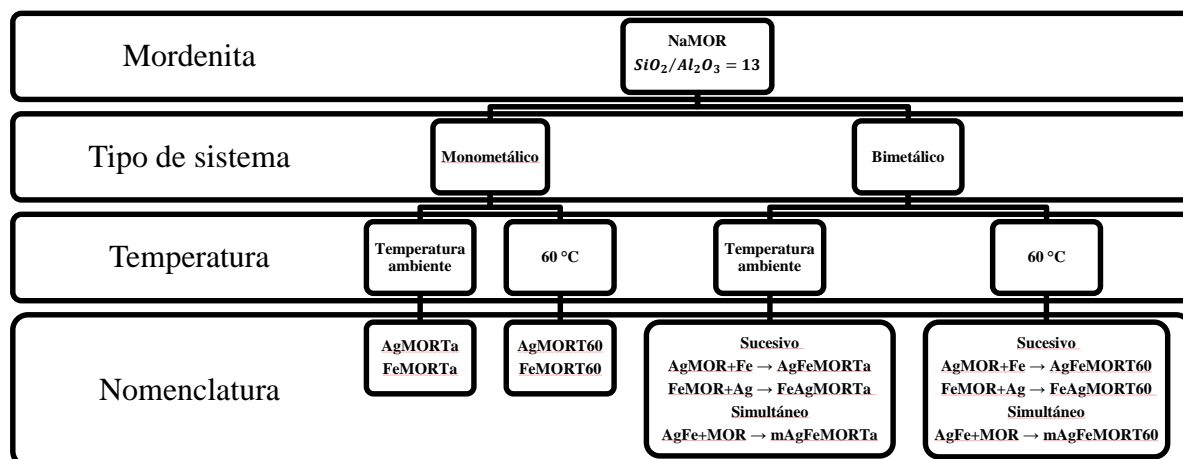


Figura 10. Total, de muestras a sintetizar y su correspondiente nomenclatura.

## 4.2 Caracterización de las muestras

### 4.2.1 Espectroscopía de emisión óptica de plasma (ICP-OES)

El análisis elemental de las muestras fue realizado en un equipo de espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), marca Varian, modelo Vista-MPX (Varian Inc., Palo Alto, CA, USA) usando Argón para generar el plasma y nitrógeno para limpiar el sistema óptico. Se prepararon soluciones estándares de calibración a; 0.5ppm, 5ppm, 15ppm y 25ppm de los multielementos Si, Al, Na, Ag y Fe. Previamente se preparó una disolución disolviendo 0.05 g de muestra seca (degasificada en vacío a 300 °C durante toda la noche) en 2 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de HF concentrados, a 40 °C por 24 horas; posteriormente se agregaron 40 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 2% p/v a 40 °C por 5 horas. Finalmente se tomaron 5 mL de esta disolución y se aforaron a 100 mL con agua desionizada (es decir, se usó un factor de disolución de 20), de esta solución fueron realizadas las mediciones.

### 4.2.2 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de la mordenita antes y después del intercambio iónico fueron recolectados en un difractómetro Philips X'pert MDP, usando radiación Cu K $\alpha$

( $\lambda=0.154$  nm). Las muestras fueron medidas en un intervalo angular de 5 a 55° en  $2\theta$  y un tamaño de paso de 0.02° por 0.5 segundos; operando a 45 kV y 40 mA.

Los difractogramas de las muestras se indizaron respecto al patrón de difracción de rayos-X de mordenita sódica, que se encuentra en la base de datos de IZA [63]. Los datos de difracción fueron tratados a través del método Rietveld para determinar el tamaño de cristal y el porcentaje de cantidad de plata metálica. Se calcularon los parámetros de red y volumen de la celda unitaria para todas las muestras.

#### *4.2.2.1 Simulación de patrones de difracción por la teoría de funcionales de la densidad (DFT)*

Se optimizaron diferentes configuraciones de mordenita de acuerdo a la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [69,70], bajo el esquema de pseudopotenciales de ondas planas [71] con el código PWscf del paquete computacional Quantum Espresso [72]. Los estados electrónicos se expandieron como ondas planas con una energía cinética de corte de 345 Ry y una energía de densidad de carga de corte de 360 Ry.

Las energías no clásicas de intercambio y correlación fueron tratadas con la aproximación de gradiente generalizado propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof (CGA-PBE) [73]. Para el cálculo de la interacción electrón-coraza se utilizaron pseudo-potenciales ultra suaves [74]. La simulación de los patrones de difracción de rayos-X se efectuó con el programa Powder-cell [75]. Para este caso se consideró una fuente de rayos-X de Cu-K $\alpha$  con una longitud de onda de 1.5406 Å, una geometría Bragg-Brantano y una apertura variable [76,77].

#### **4.2.3 Adsorción-desorción de N<sub>2</sub>**

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas a través de las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> líquido a -196 °C en un equipo Micromeritics modelo TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, Versión 1.03). Previamente las muestras se degasificaron al vacío a 300 °C por 5 horas. El volumen del nitrógeno adsorbido fue normalizado a temperatura y presión estándar; utilizando 0.2-0.3 g de muestra. Las áreas

superficiales específicas ( $S_{\text{BET}}$ ) de las muestras se calcularon aplicando el método BET a los datos de adsorción de nitrógeno dentro del intervalo  $P/P_0$  de 0.005-0.250. Asimismo, se calculó el diámetro de poro medio aplicando el método de BJH (por sus siglas en inglés Barret-Joyner-Halenda) a partir del ciclo de histéresis de las isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ . Se obtuvo un volumen de poro acumulativo a partir de las isothermas para  $P/P_0=0.99$ .

#### **4.2.4 Espectroscopía UV-Vis**

Los materiales sintetizados fueron analizados en un espectrofotómetro Cary 300 (Agilent Technologies México, Ciudad de México, México) por espectroscopía UV-Visible de reflectancia difusa en un rango de longitud de onda de 200-800 nm con una resolución de 1.0 nm (FWHM). Los espectros presentados en este trabajo se obtuvieron por la sustracción del espectro de NaMOR, usado como referencia, de los espectros de las muestras intercambiadas con plata y hierro.

#### **4.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X**

Los estados de oxidación de plata y hierro fueron determinados por espectroscopía de fotoelectrón de rayos-X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) en un espectrómetro SPECS con detector Phoibos (DLD, HSA3500, SPECS, Berlin, Germany). Se usó una fuente de rayos X monocromática de Al  $K\alpha$  de 1486.6 eV. La energía de amarre (BE, por sus siglas en inglés Binding Energy) se calibró con el pico del Si 2p a 102.7 eV  $\pm 0.1$  eV. Los estados químicos se determinaron en función de las áreas y las energías de enlace de los picos fotoelectrónicos; Al 2p, O 1s, Ag 3d y Fe 2p. La descomposición de los picos se realizó con el software CASA XPS (Versión 2.3.19, Casa Software Ltd., Teignmouth, Devon, UK).

#### **4.2.6 Espectroscopía Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$**

Las propiedades locales de las muestras que contienen hierro fueron investigadas mediante espectroscopía Mössbauer, empleando la transición de resonancia gamma de  $^{57}\text{Fe}$  de

14.4 KeV. Se utilizó un sistema Mössbauer que consiste de un criostato de Helio líquido de carga superior JANIS (Janis Research Company, Wilmington, MA 01887 USA) con un espectrómetro convencional de aceleración constante (Science Engineering & Education Co. USA) del tipo Kankeleit usado en geometría de transmisión. Las mediciones fueron a temperatura ambiente. Los espectros de Mössbauer se analizaron numéricamente ajustando una distribución de parámetros hiperfinos (HPD) usando el método Voigt-Base de Rancourt y Ping [78].

#### **4.2.7 Microscopía electrónica de transmisión.**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electronic Microscopy) de las muestras se realizó en un microscopio JEOL JEM 2010 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) con filamento de LaB<sub>6</sub> operando con un voltaje de aceleración de 200 kV. Previamente, la muestra se dispersó en alcohol isopropílico y se depositó en una rejilla de carbono tipo lacey. Las imágenes digitales fueron tratadas con un programa diseñado especialmente usando transformada de Fourier.

### **4.3 Actividad catalítica**

La actividad catalítica de los catalizadores mono- y bimetálicos de Ag y Fe fue evaluada en la reducción de NO en presencia de propeno, monóxido de carbono y una atmosfera oxidante; en un micro-reactor de flujo continuo de lecho fijo. Los experimentos catalíticos se realizaron usando 100 mg de catalizador empacados en un reactor tubular de cuarzo en forma de U colocado dentro de un horno vertical eléctrico. Antes de la reacción catalítica los catalizadores recibieron un pretratamiento térmico en un flujo de 50 mL/min de una mezcla oxidante de 4.4 vol% de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup>.

La reacción catalítica fue llevada a cabo usando un flujo continuo de 78 mL·min<sup>-1</sup> de una mezcla gaseosa compuesta por: NO [850 ppm], C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [300 ppm], O<sub>2</sub> [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y N<sub>2</sub> como gas de balance. Se realizaron medidas en un rango de temperatura de 25 a 500 °C con rampa de calentamiento de 5 °C·min<sup>-1</sup> y una velocidad espacial GHSV

(hourly gas space velocity) de  $15\ 600\ \text{h}^{-1}$ . Las concentraciones de entrada y salida fueron monitoreadas en un analizador de gases (ZAI gas analyzer, California Analytical Instruments Inc., Orange, CA, USA). La actividad fue analizada por medio de curvas de conversión de NO contra la temperatura de reacción. Las conversiones fueron calculadas con la diferencia de las concentraciones de NO de entrada y salida en el reactor divididas por la concentración de NO a la salida (ecuación 23).

$$\text{Conversión de NO, \%} = \frac{[NO_{\text{entrada}} - NO_{\text{salida}}]}{NO_{\text{entrada}}} \times 100 \quad (23)$$

# Capítulo 5

## Resultados

Los sistemas mono- y bimetálicos de Fe, Ag, Ag-Fe soportados en NaMOR (sección 4.1) fueron caracterizados y estudiados por: ICP-OES, DRX, Adsorción de N<sub>2</sub>, UV-Vis, XPS, TEM y espectroscopía Mössbauer. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de reducción catalítica de NO en presencia de propeno y CO, bajo condiciones oxidantes.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores a temperatura ambiente y 60 °C. Se estudió el efecto del tipo de intercambio, es decir el orden de incorporación de los componentes al soporte, la temperatura aplicada durante el proceso de intercambio iónico, la interacción Fe-Ag y su efecto sobre la actividad catalítica para la reducción de NO; así como las especies activas asociadas al proceso de reducción.

### 5.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

#### 5.1.1 Análisis elemental por ICP-OES

La composición elemental de las muestras y su correspondiente balance de carga se muestran en la Tabla 4. La relación atómica silicio-aluminio (Si/Al) se recalculó a partir de los datos experimentales derivados del análisis por ICP-OES, encontrándose una relación constante de  $6.5 \pm 0.2$  para las muestras mono- y bimetálicas preparadas a temperatura ambiente y 60 °C. Estos resultados están en concordancia con la relación atómica Si/Al de la mordenita antes de la modificación iónica; sugiriéndonos que no están ocurriendo procesos de desaluminización en la estructura de la zeolita por efecto de la incorporación de las especies catiónicas.

En la zeolita comercial tipo mordenita usada como soporte para el intercambio iónico, el catión nominal de compensación de carga negativa en la estructura es Na<sup>+</sup>, del cual es sabido que esta correlacionado con el contenido de Al en la estructura de la zeolita. De acuerdo, a la fórmula estructural de una zeolita expresada como óxidos; la relación Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o simplemente Na/Al, conocido en la industria como módulo caústico) para el estado de equilibrio de la estructura de una zeolita debe ser igual a la unidad [79,80]. En nuestro caso,



el contenido de  $\text{Na}^+$  en la zeolita sintética comercial (NaMOR) es mayor, obteniéndose una relación Na/Al igual a 1.29 (ver tabla 4). El 0.29 de exceso puede atribuirse al hecho de que, durante la síntesis de zeolitas con soluciones alcalinas, el exceso del licor madre puede formar cristales y oclusión con los mismos, provocando valores elevados de módulo caústico o bien exceso de alcalinidad [81-84]. Los resultados de la composición elemental de NaMOR sugieren que una parte de sodio se encuentra como inclusiones alcalinas extra-estructurales.

**Tabla 4. Composición elemental por ICP-OES de NaMOR antes y después del intercambio con plata y hierro; y su correspondiente balance de carga.**

Muestra <sup>a</sup>	Temperatura de I. I.	% Atómico <sup>b</sup>							Balance de carga <sup>c</sup>	
		Si	Al	Na	Ag	Fe	Si/Al	Na/Al	MIE- Fe <sup>2+</sup>	MIE- Fe <sup>3+</sup>
NaMOR	-	48.9	7.5	9.7	-	-	6.5	1.29	1.29	-
AgMOR	ambiente	42.8	6.8	2.4	4.9	-	6.3	0.35	1.07	-
AgFeMOR		41.7	6.3	1.0	3.8	0.9	6.6	0.16	1.05	1.19
FeAgMOR		39.9	6.1	1.1	4.4	0.6	6.5	0.18	1.10	1.20
mAgFeMOR		41.1	6.3	1.7	3.9	0.6	6.5	0.27	1.08	1.17
FeMOR		44.2	6.9	4.0	-	1.1	6.4	0.58	0.90	1.06
AgMOR		40.8	6.4	1.3	5.4	-	6.4	0.20	1.05	-
AgFeMOR	60 °C	40.1	6.3	1.0	3.5	0.9	6.4	0.16	1.00	1.14
FeAgMOR		41.9	6.4	1.5	4.4	0.7	6.5	0.23	1.14	1.25
mAgFeMOR		41.7	6.4	1.6	4.0	0.7	6.5	0.25	1.09	1.20
FeMOR		46.7	7.3	4.1	-	1.3	6.4	0.56	0.92	1.09

<sup>a</sup>El intercambio iónico fue llevado a cabo en oscuridad por 24 horas para evitar la reducción de  $\text{Ag}^+$ .

<sup>b</sup>Contenido de Si, Al, Na, Ag y Fe en porcentaje atómico derivado del análisis por ICP-OES.

<sup>c</sup>El balance de carga fue calculado como el cociente:  $(\text{Na}+\text{Ag}+2\text{Fe})/\text{Al}$  y  $(\text{Na}+\text{Ag}+3\text{Fe})/\text{Al}$  de los datos de ICP-OES.

Después del intercambio catiónico de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en NaMOR, la relación Na/Al disminuye significativamente desde 1.29 hasta valores con límite inferior de 0.16, debido al remplazo de  $\text{Na}^+$  por especies de plata y hierro; confirmando la efectividad del proceso de intercambio

iónico. Además, en la Tabla 4 se muestra la relación entre el catión de compensación carga ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ) y el contenido de aluminio estructural, al cual denominamos balance de carga y que representa el total de la concentración de cationes en la muestra. Esta relación fue calculada bajo la suposición de que los cationes compensadores de carga tienen diferentes estados de oxidación; en el caso de la plata estado de oxidación 1+, pero en el caso de hierro se consideraron dos estados de oxidación posibles (2+ y 3+). En este sentido el balance de carga comprende el número total de cargas positivas y negativas en la estructura de la zeolita ( $(1\text{Na}+1\text{Ag}+2\text{Fe})/\text{Al}$  o  $(1\text{Na}+1\text{Ag}+3\text{Fe})/\text{Al}$ ). La suma del contenido de cationes que compensan la carga negativa en la red de la zeolita denominado como módulo de intercambio iónico en el equilibrio (con las siglas MIIE) deberá ser igual a la unidad para el caso de una zeolita ideal. Después de la modificación iónica con plata y hierro observamos que el MIIE decrece para ambos casos MIIE- $\text{Fe}^{2+}$  y MIIE- $\text{Fe}^{3+}$  (ver balances de carga en Tabla 4). En el primer caso (MIIE- $\text{Fe}^{2+}$ ), para muestras mono- y bimetalicas que contienen hierro su valor se encuentra en un intervalo de 0.90 a 1.14; mientras que en MIIE- $\text{Fe}^{3+}$  su valor es desde 1.06 hasta 1.25, en contraste con su valor en el equilibrio que debería ser el correspondiente a NaMOR antes de la modificación iónica (cuyo MIIE es igual a 1.29); por lo tanto, estos resultados están cercanos al valor del MIIE del soporte. Por consiguiente, asumimos que en las muestras que contienen Fe, ambos estados de oxidación ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) pueden coexistir, y que la relación de cada uno de ellos en las muestras está influenciada por el orden en el cual fueron incorporados a la mordenita.

Por otro lado, el ligero decremento en el módulo caústico de NaMOR (MIIE<1.29) después de la modificación iónica con plata y hierro podría deberse a los lavados adicionales de las muestras durante el intercambio iónico, sin descartar el intercambio de protones ( $\text{H}^+$ ) durante el mismo proceso cuyo ambiente fue ácido (pH=4.5) y que es característico de la interacción de la zeolita con las soluciones acuosas de los precursores. Se ha observado que el aumento en la acidez de Brönsted de la mordenita típicamente ocurre durante la reacción de intercambio [85]. Por lo tanto, los procesos de protonación y desprotonación pueden ocurrir durante la preparación de las muestras en este caso durante el intercambio de  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  causando un desbalance de carga en la mordenita. Otros posibles efectos que podrían estar causando diferentes estados de oxidación y a su vez un desbalance de carga en la zeolita, es

la posible reducción de los cationes  $\text{Ag}^+$  debido a la interacción metal-soporte; y en el caso del hierro, en el que partimos de  $\text{Fe}^{2+}$  en solución, pero que durante el intercambio iónico es posible que una cierta cantidad de hierro pueda cambiar de estado de oxidación por las condiciones del proceso (pH ácido, interacción metal-soporte y temperatura) y presentarse en el estado de  $\text{Fe}^{3+}$ .

El contenido de plata y hierro fue diferente para cada sistema mono- y bimetálico (ver contenido de los elementos en la Tabla 4). Las muestras monometálicas de plata a ambas temperaturas, presentaron la concentración más alta de metal intercambiado; es decir, 4.9% atómico para el sistema  $T_a$  y de 5.4% atómico a  $T_{60}$ . Estos contenidos, se encuentran cercanos a la capacidad teórica de intercambio en la mordenita que es de 6.4% atómico para cationes monovalentes como es el caso del  $\text{Na}^+$  (con fórmula química teórica  $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{41.6}\text{O}_{96}$ ). Así, de acuerdo a la capacidad teórica de intercambio en la mordenita podemos tener hasta 6.4% atómico de  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Na}_{6.4}\text{Al}_{6.4}\text{Si}_{41.6}\text{O}_{96}$ ), el alto contenido de este metal en las muestras monometálicas nos sugiere la selectividad que tiene la mordenita por este catión. En el caso de las muestras  $\text{FeMORT}_a$  y  $\text{FeMORT}_{60}$  solo se logró incorporar 1.1 y 1.3 % atómico, respectivamente. Sin embargo, la capacidad teórica de intercambio para  $\text{Fe}^{2+}$  es de 3.2% atómico (Tabla 3). Como es sabido el intercambio iónico es un proceso en el que literalmente se intercambian cationes, pero lo sutil de este proceso es que debe ser de equivalente a equivalente; es decir cada catión de  $\text{Na}^+$  en la zeolita será reemplazado por un catión de carga equivalente, en este caso de  $\text{Ag}^+$ . Para cationes con diferente estado de oxidación como lo es el hierro, cada catión de  $\text{Fe}^{2+}$  reemplazará en la zeolita a dos cationes de  $\text{Na}^+$ . Por lo tanto, para la determinación de la capacidad de intercambio iónico es necesario considerar el estado de oxidación del catión a intercambiar.

Para todos los sistemas bimetálicos ( $T_a$  y  $T_{60}$ ) la carga de plata en las muestras fue menor que la capacidad teórica (6.4% atómico) y las muestras monometálicas (4.9% atómico a temperatura ambiente y de 5.4% atómico a 60 °C), en parte debido a la competición con el hierro por los sitios de intercambio en la mordenita. Además, en los sistemas binarios con diferente orden de intercambio de los componentes en la mordenita, observamos que el segundo metal incorporado en el sistema incrementa su fracción de intercambio; p. ej. de 3.8 a 4.4% atómico de plata en  $\text{AgFeMORT}_a$  y  $\text{FeAgMORT}_a$ , respectivamente. Esto puede

deberse a que los sitios ya intercambiados de sodio por el primer metal, pueden estar siendo remplazados por el segundo metal intercambiado. Este efecto también es observado cuando el hierro es incorporado en segundo lugar en los sistemas binarios. Por consiguiente, esto nos sugiere que el orden de deposición de los componentes durante el intercambio iónico en la zeolita está influyendo en la carga de metal intercambiado.

En otro orden de ideas, respecto al incremento de temperatura durante el proceso de intercambio catiónico de temperatura ambiente a 60 °C, observamos que este parámetro no influyó fuertemente en la cantidad de metal intercambiado. De acuerdo con resultados previos [86], el aumento de temperatura para el intercambio iónico fue propuesto como un parámetro que aumentaría la carga de los metales de transición debido a la aceleración de la difusión intracristalina en la zeolita. El efecto de la variación de este parámetro solo fue observado en sistemas monometálicos, en donde se provocó un pequeño aumento en la carga de metal; p. ej. de 1.1 a 1.3 para FeMORT<sub>a</sub> y FeMORT<sub>60</sub>, respectivamente. Sin embargo, en los sistemas bimetálico un aumento de carga metálica por efecto del incremento de temperatura no se vio favorecido, probablemente debido a la influencia de otros factores como la competición por los sitios de intercambio por las diferentes especies de compensación de carga, el estado de oxidación y el radio iónico de los diferentes cationes, la dimensionalidad de la zeolita, etc. Estos factores igualmente desempeñan un rol importante sobre la capacidad de intercambio, o bien la carga de metal en la zeolita.

Finalmente, de acuerdo a los resultados por ICP-OES de las muestras podemos concluir que, para nuestro caso, la selectividad de la mordenita por los diferentes cationes compensadores de carga de su estructura sigue el orden:  $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{H}^+$ . Mientras que en los sistemas bimetálicos la carga de plata disminuye con la presencia de hierro, a pesar de que la plata es lábil para incorporarse en mordenita; mientras que el hierro muestra baja capacidad de intercambio. En consecuencia, el intercambio iónico está cambiando la estequiometría de las muestras lo cual puede cambiar potencialmente la estructura o textura de los materiales y que discutiremos más adelante.

### 5.1.2 Análisis estructural por difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica usualmente empleada para el análisis de materiales cristalinos, en el campo de las zeolitas es una herramienta útil para conocer la cristalinidad, estudiar las fases presentes, además de que nos permite identificar cambios que puedan estar ocurriendo en la celda unitaria de la zeolita al someterse a un tratamiento químico o a un proceso de intercambio iónico. La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para analizar la cristalinidad de la estructura NaMOR antes y después de someterse al intercambio catiónico con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . En la Figura 11 se muestra el patrón de difracción teórico de MOR con las posiciones atómicas reportadas para mordenita sódica en la base de datos IZA [63]; se presenta también el difractograma experimental de la zeolita comercial NaMOR analizado en el equipo philips X'pert (sección 4.2.2). De acuerdo al patrón de rayos-X teórico de MOR, los picos principales y de mayor intensidad se localizan a  $6.50^\circ$ ,  $9.76^\circ$ ,  $22.18^\circ$  y  $25.60^\circ$  en  $2\theta$  y corresponden a los planos (110), (200), (150) y (202); estas posiciones son consistentes con el patrón de difracción experimental de NaMOR revelando que tienen ambas la misma estructura.

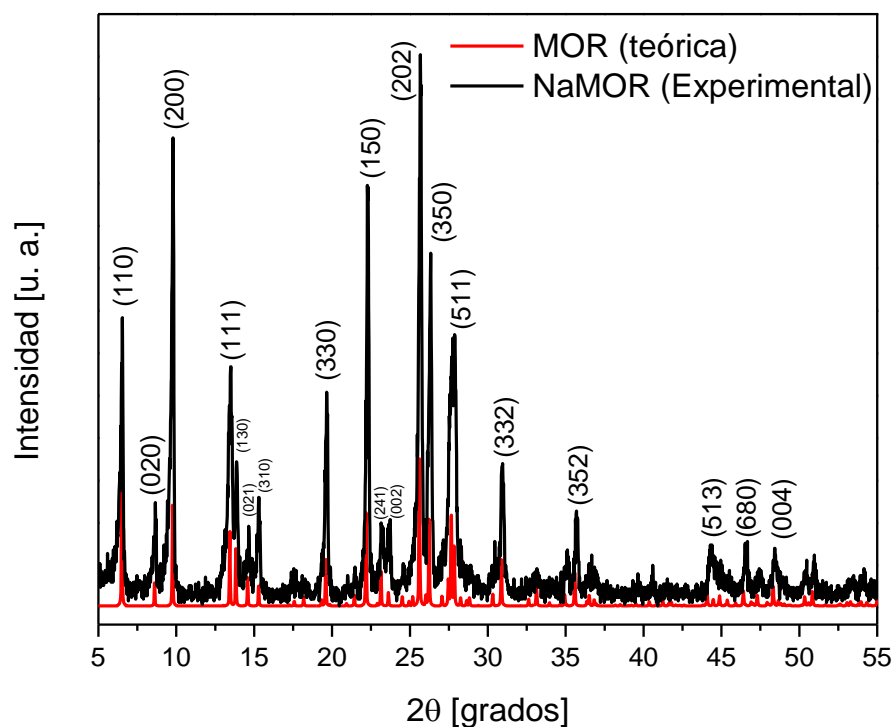
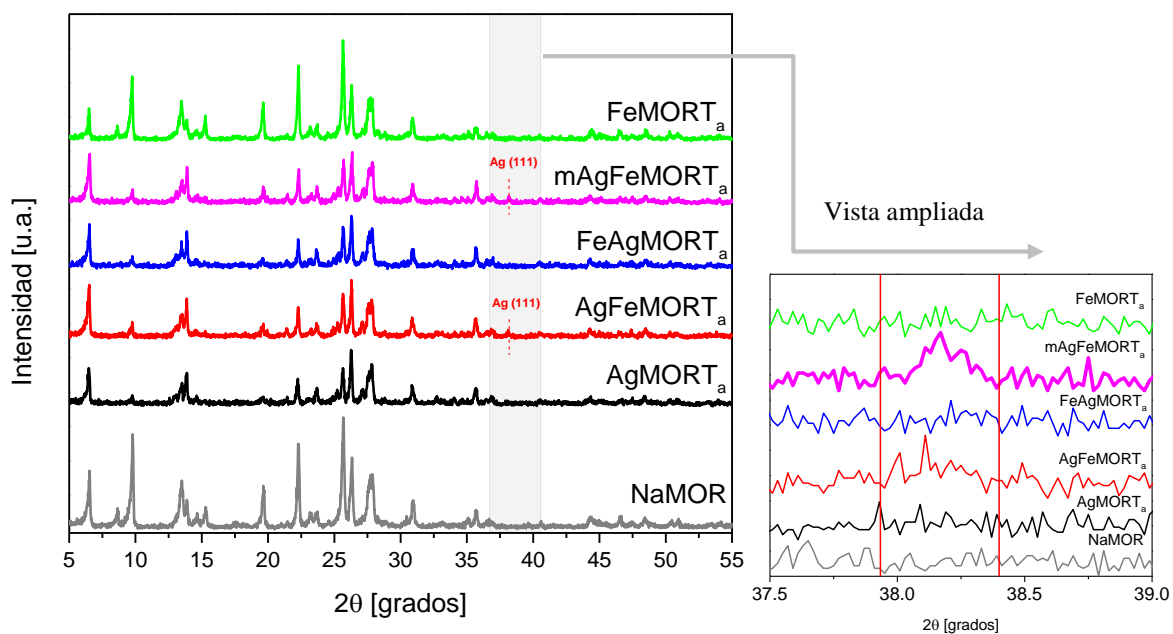


Figura 11. Patrones de difracción teórico y experimental de mordenita.

Después del intercambio iónico con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , estos picos característicos de difracción de NaMOR permanecen en las mismas posiciones a lo largo del intervalo angular para todas las muestras, sugiriéndonos que mantiene la estructura cristalina de la mordenita. Sin embargo, se observa que la intensidad relativa de los picos principales (110), (200), (150) y (202), presentan una variación significativa con respecto a la mordenita sódica original.

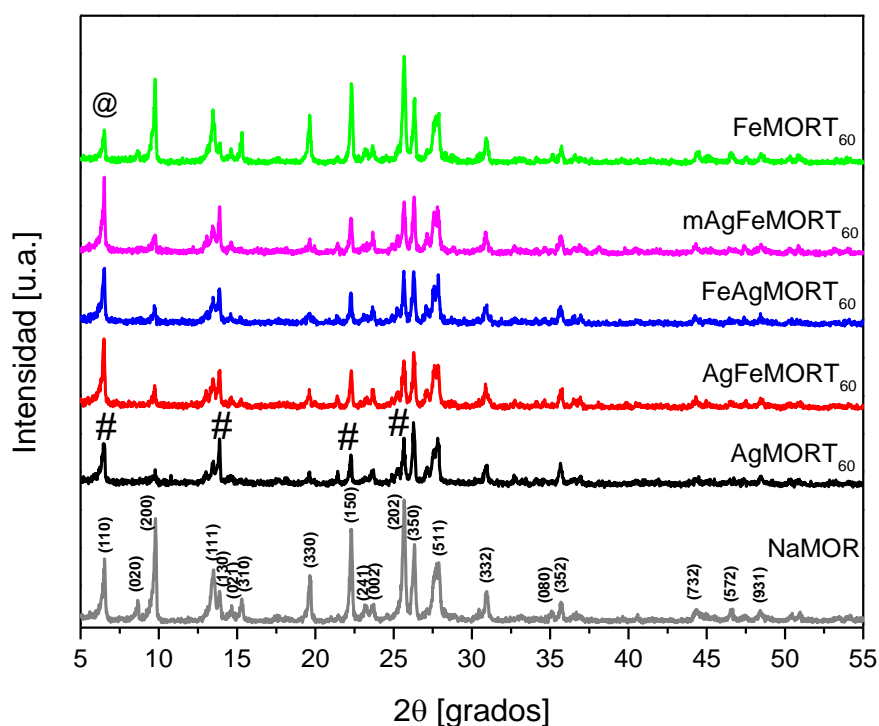
En las figuras 12 y 13, se muestran los patrones de difracción de las muestras monometálicas y bimetalicas a  $T_{60}$ , observándose que las intensidades de algunos planos característicos de NaMOR disminuyen drásticamente con la modificación iónica (ver los planos señalados “#” y “@” en la figura 13). Por ejemplo; para las muestras que contienen plata los planos (020), (200), (150) y (202) fueron drásticamente atenuados; mientras que en, la muestra monometálica de hierro el plano más afectado fue el (110).



**Figura 12. Patrones de difracción de NaMOR intercambiada con Ag y Fe a temperatura ambiente.**

Debido a que diferentes planos son afectados por los diferentes cationes incorporados a NaMOR, esto nos sugiere que la distribución y posición de iones de plata y hierro es diferente en la estructura NaMOR. Asimismo, los cambios en la intensidad relativa nos indican que la modificación iónica en la zeolita contribuyó a que durante el análisis de difracción de rayos-X, ocurriera el fenómeno de interferencia destructiva para ciertos planos característicos

de la estructura NaMOR. Por lo tanto, se concluye que la difracción de rayos-X en zeolitas modificadas con cationes de metales de transición es sensible a la estequiometría particular que presenten las muestras, en parte debido a la diferente distribución de cargas en los sitios de intercambio.



*Figura 13. Patrones de difracción de sistemas mono- y bimetalicos intercambiadas a 60 °C en NaMOR.*

Continuando con el análisis de los difractogramas de sistemas mono- y bimetalicos a lo largo del intervalo angular, identificamos la presencia de un pico adicional de intensidad débil alrededor de  $2\theta=38.1-38.2^\circ$  en mAgFeMOR y AgFeMOR a  $T_a$  y  $T_{60}$  (líneas discontinuas en rojo, figura 12); el cual está asignado al plano (111), característico de plata metálica de estructura cúbica centrada en las caras (fcc por sus siglas en inglés, face centered cubic) de acuerdo a la JCPDS No. 04-0783 [87]. Este pico de difracción no fue detectado en las muestras monometálicas de AgMOR a ambas temperaturas, sugiriéndonos que la presencia de hierro es necesaria para generar la fase metálica de plata. Asimismo, la ausencia de picos

adicionales en las muestras que contienen Fe nos sugiere que no hubo formación de otras fases (como óxidos de Fe) en la estructura de NaMOR.

Por otro lado, los parámetros de red y volumen de la celda unidad fueron calculados para NaMOR y los sistemas monometálicos y bimetálicos y se resumen en la Tabla 5 (método de Rietveld). El volumen de la celda unidad de las muestras presenta una pequeña variación del orden de 5-10 Å<sup>3</sup> respecto a NaMOR experimental; estos cambios ligeros en la celda unidad obviamente sugieren que son debidos al intercambio iónico con plata y hierro. Encontramos que el parámetro **a** mostró más variación, mientras que los parámetros **b** y **c** fueron más estables. Sin embargo, los cambios en los parámetros de red, del orden de algunas centésimas de angstroms, son atribuidos a la presencia de los cationes de metales de transición, aunque de manera general la estructura global no se ha modificado. Estos resultados están en concordancia con estudios previos [88], para mordenita intercambiada con Cu, que muestra que la estructura general de la mordenita se conserva, aunque pueden ocurrir algunos cambios, como la contracción de los parámetros de la celda en función de la carga de metal. Los autores del citado trabajo consideran esta variación como un cambio en la estructura local en el canal principal de mordenita debido al intercambio catiónico. Cabe señalar que ellos también observaron un aumento en la relación Si/Al debido a una desaluminización débil causada por el proceso de intercambio catiónico de Cu.

Como casos de estudio adicional están; (1) la posible sustitución isomorfa de Fe<sup>3+</sup> → Al<sup>3+</sup> en la estructura de la zeolita, (2) la formación de clústers y nanopartículas de plata en las cavidades de la zeolita. Es decir, al generar diferentes enlaces; Fe–O (1.84 Å), Si–O (1.62 Å) y Al–O (1.73 Å) ±0.02; se espera que el tamaño de la celda unidad incremente cuando decrece la relación Si/Al, debido a que los enlaces Al–O y Fe–O son más grandes que el de Si–O. Por ejemplo, para zeolitas con simetría cubica con planos equivalentes (100), (010) y (001), los parámetros de red son directamente proporcionales a la relación Si/Al. Para un sistema no-cúbico esta correlación no es directa y este método es más complejo; sin embargo, podemos considerar esta referencia. Por lo tanto, se puede proponer que cualquier variación en la relación Si/Al se reflejará en el volumen total de la celda unitaria. De acuerdo, a la composición elemental por ICP-OES de nuestros materiales la relación Si/Al se mantuvo relativamente estable después de la modificación con plata y hierro, sin embargo; la ligera



variación en la misma de  $\pm 0.2$  podría estar influyendo en el volumen total de la celda unidad en la cual se presenta una variación de  $5-10 \text{ \AA}^3$  con respecto a NaMOR. Por lo que podemos concluir, que la presencia de las nuevas especies de Ag y Fe, están causando un reordenamiento en la estructura local, debido a la formación de nuevos enlaces y ambientes químicos de coordinación entre los componentes que crean el marco estructural.

**Tabla 5. Parámetros de red y volumen de NaMOR antes y después del tratamiento de intercambio iónico a temperatura ambiente y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

Muestra	Parámetros de red <sup>b</sup> ( $\text{\AA}$ )			Volumen celda unidad <sup>b</sup> ( $\text{\AA}^3$ )
	a	b	c	
NaMOR (IZA) <sup>a</sup>	18.10	20.50	7.50	2782.87
NaMOR <sup>b</sup>	17.95	20.45	7.50	2753.08
AgMORT <sub>a</sub>	18.01	20.47	7.51	2768.67
AgFeMORT <sub>a</sub>	18.02	20.46	7.51	2768.85
FeAgMORT <sub>a</sub>	17.96	20.45	7.50	2754.61
mAgFeMORT <sub>a</sub>	17.99	20.43	7.50	2756.52
FeMORT <sub>a</sub>	17.95	20.41	7.50	2747.69
AgMORT <sub>60</sub>	18.01	20.47	7.50	2764.98
AgFeMORT <sub>60</sub>	17.96	20.38	7.49	2741.52
FeAgMORT <sub>60</sub>	17.93	20.42	7.49	2742.31
mAgFeMORT <sub>60</sub>	17.98	20.42	7.50	2758.02
FeMORT <sub>60</sub>	17.91	20.39	7.49	2737.51

<sup>a</sup>Base de datos, International Zeolite Association [63].

<sup>b</sup>Datos obtenidos por el método de Rietveld.

De manera general podemos concluir que el patrón de difracción de rayos-X de NaMOR después de la modificación con plata y hierro, es sensible (en el eje de intensidad relativa) a la estequiometría particular de las muestras.

Con el fin de elucidar a mayor detalle los cambios en las intensidades relativas de los planos de difracción de rayos-X de NaMOR después de la modificación iónica, nos dispusimos a estudiar los sistemas AgMOR y FeMOR a través del apoyo de cálculos teóricos por la Teoría del Funcional de la Densidad. Los resultados se presentan y discuten a continuación.

### **5.1.3 Análisis de los patrones de difracción teóricos y experimentales para distintas configuraciones de mordenita**

Los patrones de difracción de rayos-X teóricos y experimentales de mordenita fueron correlacionados para determinar los cambios en las intensidades de difracción de ciertos planos. Se estudió la dependencia del patrón de difracción en función de tres parámetros: (a) El tipo de ion compensador de carga presente en los sitios ácidos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $[\text{FeO}]^+$ ), (b) La relación Si/Al (proporciones  $\approx 6$  y  $7$ ) y (c) La sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

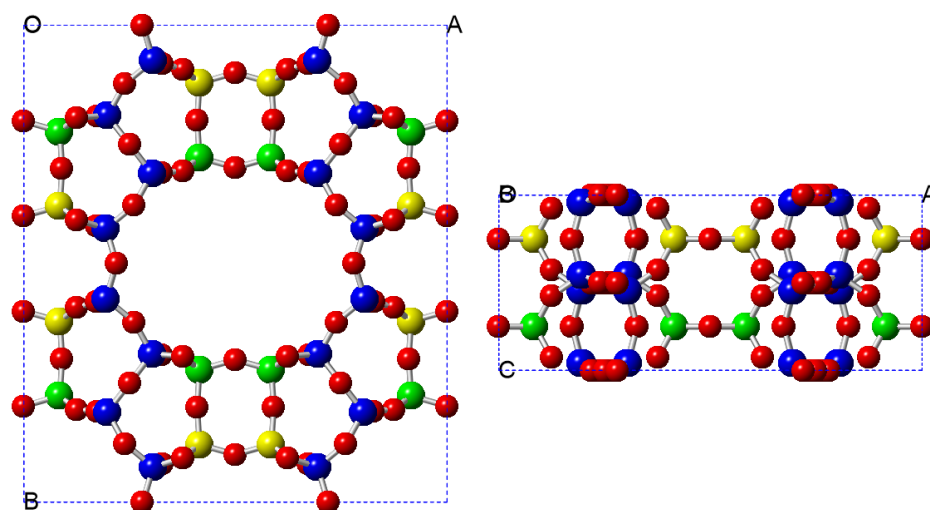
El objetivo del presente estudio fue investigar el efecto inducido en la estructura de la mordenita por el intercambio iónico entre  $\text{Na}^+$  por cationes  $\text{Ag}^+$  y  $[\text{FeO}]^+$ . Además, considerar el caso de sustitución isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura cristalina y evaluar su efecto sobre la intensidad relativa de los planos de difracción.

#### ***5.1.3.1 Simulación de la celda unitaria de la mordenita***

La Figura 14 muestra la celda unitaria de mordenita a base de solo átomos de silicio, en la cual hay 48 tetraedros de átomos de Si coordinados (T-átomos) categorizados entre sí dentro de 4 grupos que corresponden a diferentes sitios en la estructura denominados  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  y  $T_4$  (como se describió en la sección 2.5.2).

Como es sabido, los átomos de  $\text{Si}^{4+}$  en la estructura mordenita pueden ser substituidos isomórficamente por átomos de otros elementos químicamente equivalentes, como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , entre otros. Esta sustitución isomórfica tomará lugar preferencialmente en  $T_3$  y

T<sub>4</sub> [64-66] siguiendo la regla de Löwenstein que prohíbe la sustitución simultánea de un átomo de silicio por un átomo de aluminio en dos tetraedros adyacentes [89]. En la misma Figura 14, se muestran 8 posiciones para ambos sitios T<sub>3</sub> y T<sub>4</sub> en donde puede ocurrir la sustitución isomórfica (esferas en amarillo y verde, respectivamente).



**Figura 14.** *Dos orientaciones para la estructura de mordenita a base de silicio (no se incluyen átomos de aluminio). Los átomos en azul, amarillo y verde son átomos de silicio, mientras que los átomos de oxígeno se representan en rojo. Los átomos de silicio en amarillo representan sitios T<sub>3</sub>, los verdes sitios T<sub>4</sub> y los azules sitios T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>.*

La sustitución isomórfica mantiene la coordinación tetraedral de los silicios tetravalentes, sin embargo, como los átomos de aluminio o hierro son trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), se genera un exceso de carga negativa en la red de la zeolita, que debe ser compensada con cationes positivos extra-estructurales como el sodio ( $\text{Na}^+$ ). Estos cationes no forman parte de la estructura de la zeolita, sino que se localizan en las cavidades y los canales en los sitios cargados negativamente. Usualmente el catión  $\text{Na}^+$  es el que viene integrado en las zeolitas comerciales como catión nominal compensador de carga y que a su vez puede ser intercambiado por otros cationes como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , etc. De esta manera, las propiedades de sorción y efectividad como soporte de catalizadores se ve influenciada por el número y localización de los sitios de intercambio modificados al intercambiar estos cationes, ya que modifican la fuerza ácida y la accesibilidad a los canales y cavidades.

Como se presentó en el capítulo 4 se seleccionó una mordenita comercial con una relación Si/Al de 6.5 y  $\text{Na}^+$  como catión nominal de compensación de carga; que identificaremos en esta sección como MOR-Exp. Para simular la celda unitaria de esta zeolita se asumió que todos los átomos de  $\text{Al}^{3+}$  se distribuyen de manera uniforme en las posiciones  $\text{T}_3$  y  $\text{T}_4$  de la celda unitaria. La relación experimental Si/Al de 6.5 significa que de las 48 posiciones de Si tetraedral de la celda se pueden substituir 6.4 átomos de  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , obteniéndose la fórmula  $[\text{M}_{6.4}\text{Si}_{41.6}\text{O}_{96}]^{6.4-}$  (donde M corresponde a los átomos de aluminio o hierro). Sin embargo, esta fórmula no se puede obtener experimentalmente en una celda unitaria, pero se puede tomar como base para la simulación teórica. Obviamente, en un material real la celda elemental tiene diferente número de átomos alternados que dan promedios de fracciones, pero en la simulación computacional esto complica el modelo y conllevaría a una consideración adicional de una súper-celda con un gran número de átomos, que a su vez requeriría de una gran cantidad de procesamiento computacional para encontrar la configuración de mínima energía.

Para hacer el problema de la simulación más accesible se tomaron dos configuraciones de la celda unitaria con valores enteros en lugar de fraccionarios  $[\text{M}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}$  y  $[\text{M}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}$ , a los cuales se les denominó como MOR6 and MOR7, respectivamente. En estas configuraciones de celda unitaria se obtienen relaciones Si/M (M = Al o Fe) iguales a 5.86 y 7 para MOR6 y MOR7, respectivamente. De esta manera las propiedades de MOR-Exp estará comprendida entre los dos casos límite (Si/Al~6.5) de las MOR6 y MOR7 simuladas computacionalmente. En la Tabla 6 se muestran a detalle la lista de los diferentes casos que se consideraron para la simulación de los patrones de difracción de rayos-X.

Se debe enfatizar que aun considerando las dos celdas MOR6 y MOR7, el número de combinaciones posibles es elevado, 3136 y 3920, respectivamente. Por lo tanto, se procedió a imponer restricciones de geometría y simetría para reducir los cálculos en dos órdenes de magnitud. Sin embargo, se encontró que estas restricciones no fueron suficientes para reducir las posibles combinaciones. En estudios previos con estructuras completamente de sílice y con solo un átomo de aluminio en ellas, fue imposible discutir los resultados en términos de configuraciones de mínima energía [66,90,91]. Por lo tanto, consideramos el mayor número

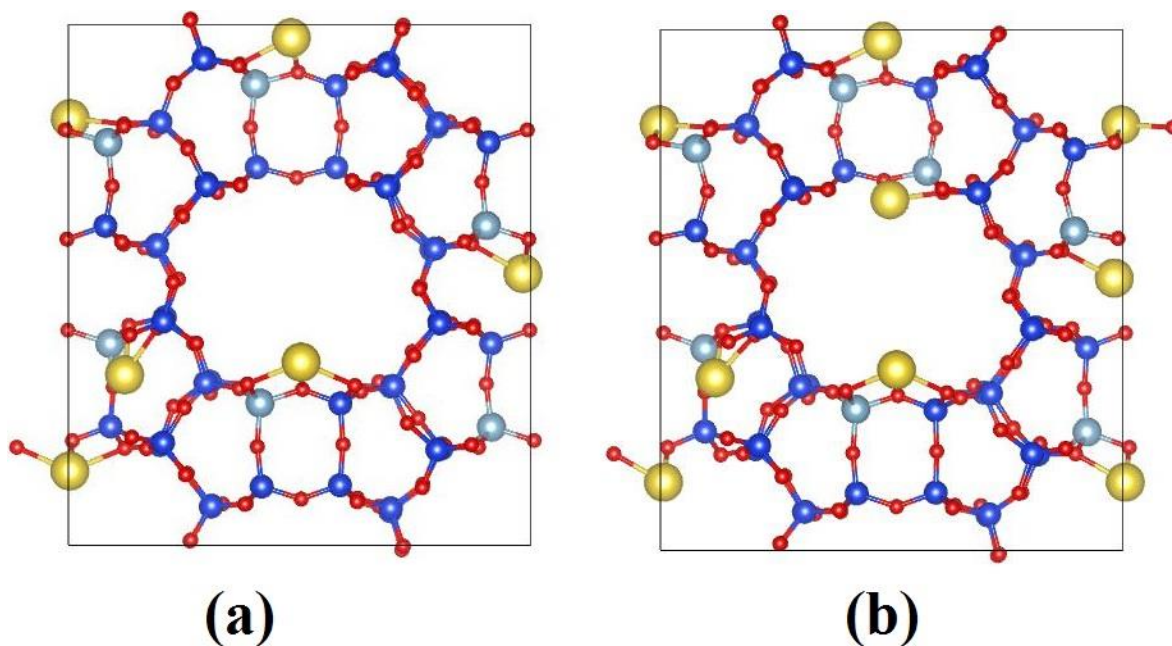
posible de configuraciones para cada estructura debido a que es prácticamente imposible encontrar una configuración global representativa de mínima energía.

**Tabla 6. Notación y formula química asociada para las diferentes estructuras de MOR simuladas computacionalmente.**

<b>Notación</b>	<b>Formula química</b>
<b>MOR</b>	$\text{Si}_{48}\text{O}_{96}$
<b>MOR7Na</b>	$[\text{Al}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}6\text{Na}^+$
<b>MOR6Na</b>	$[\text{Al}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}7\text{Na}^+$
<b>MOR7FeNa</b>	$[\text{Fe}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}6\text{Na}^+$
<b>MOR7-2Fe4AlNa</b>	$[\text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}6\text{Na}^+$
<b>MOR6FeNa</b>	$[\text{Fe}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}7\text{Na}^+$
<b>MOR6-2Fe4AlNa</b>	$[\text{Fe}_2\text{Al}_5\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}7\text{Na}^+$
<b>MOR7-5NaAg</b>	$[\text{Al}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}5\text{Na}^+\text{Ag}^+$
<b>MOR6-5Na2Ag</b>	$[\text{Al}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}5\text{Na}^+2\text{Ag}^+$
<b>MOR7Na-FeO</b>	$[\text{Al}_6\text{Si}_{42}\text{O}_{96}]^{6-}5\text{Na}^+[\text{FeO}]^+$
<b>MOR6Na-FeO</b>	$[\text{Al}_7\text{Si}_{41}\text{O}_{96}]^{7-}6\text{Na}^+[\text{FeO}]^+$

De esta manera, la consideración final fue de solo calcular las configuraciones neutras en las cuales los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ag}^+$ , se situaron como vecinos de los tetraedros  $T_3$  y  $T_4$  substituidos por Al o Fe, para neutralizar sus cargas (ver Figura 15).

Esto, nos permitió evaluar la respuesta de las estructuras de MOR6 y MOR7 a la incorporación de los cationes  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ag}^+$ . Como un caso adicional al de los cationes de interés, se consideró el intercambiar al ion  $[\text{FeO}]^+$ . Finalmente, también se llevó a cabo la simulación de la substitución isomórfica de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en las estructuras MOR6 y MOR7.



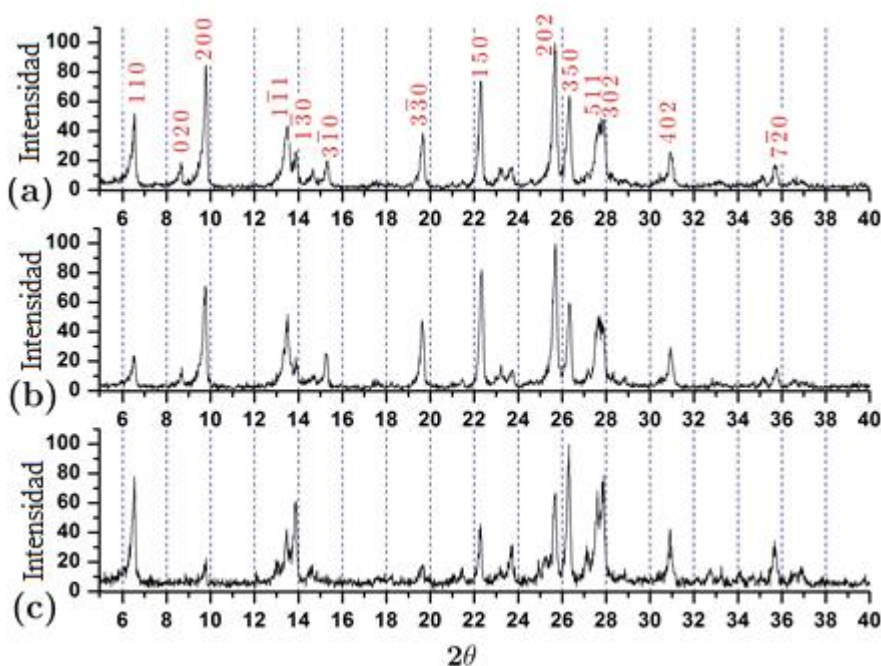
*Figura 15. Celdas unitarias neutras representativas de: (a) MOR7; (b) MOR6. Las esferas de color rojo, azul y azul ligero representan las posiciones de los átomos de O, Si y Al (o Fe), respectivamente. Las esferas de color Amarillo representan sitios para los cationes de Na<sup>+</sup>.*

### *5.1.3.2 Comparación de los patrones de difracción experimentales con los patrones teóricos obtenidos por simulación computacional utilizando DFT*

Los patrones de difracción experimentales de MOR-Exp intercambiada iónicamente con Ag y Fe (AgMOR y FeMOR, respectivamente) se muestran en la Figura 16. Los difractogramas de AgMOR y FeMOR muestran que independientemente del metal intercambiado los picos de difracción están localizados en las mismas posiciones angulares de difracción en 2 theta, respecto a MOR-Exp, con un corrimiento despreciable de los planos de difracción despreciable entre las diferentes muestras, indicándonos que todas las muestras preservan parámetros de red similares. Estos parámetros de red fueron calculados por el método Rietveld y reportados en la Tabla 5. Los cambios en *a*, *b* y *c*; de AgMOR y FeMOR respecto a MOR-Exp (o NaMOR) están en el orden de centésimas de angstroms lo cual nos indica que la estructura cristalina global no fue afectada por la modificación iónica. En nuestro caso, los resultados de composición de las muestras nos sugieren que la relación Si/Al presenta una

ligera variación de  $6.5 \pm 0.2$ ; en efecto podemos decir que es debido a las condiciones de las muestras (como un pH ácido, temperatura, carga del metal, tamaño y carga del catión de intercambio).

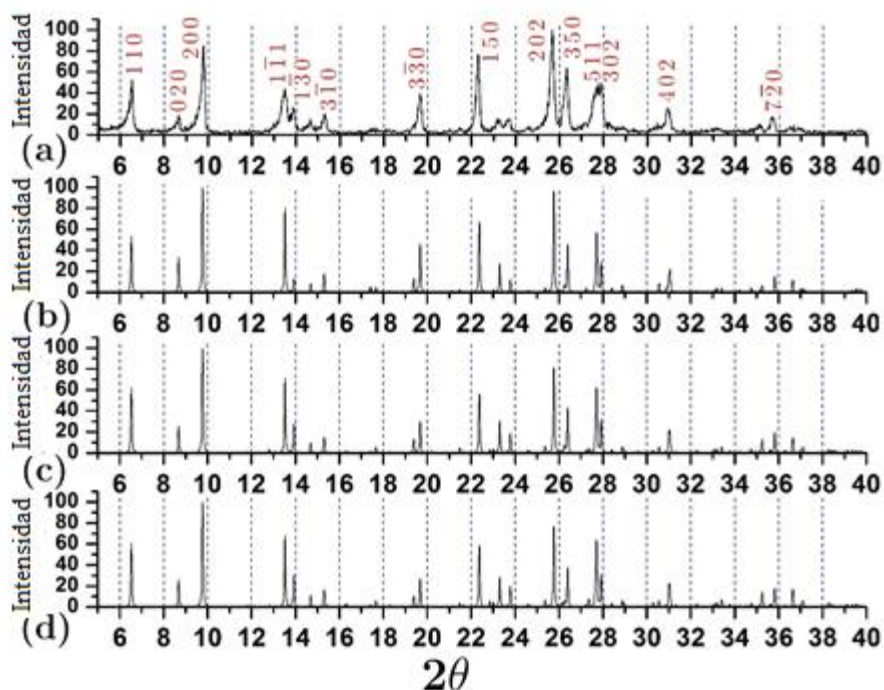
Lo más relevante en los patrones de difracción de las muestras experimentales es que se modifica substancialmente la intensidad relativa de algunos picos de difracción. Por ejemplo, los planos (200) y (150) en AgMOR (Figura 16(c) comparada con MOR-Exp (Figura 16(a)) están drásticamente atenuados; mientras que en FeMOR el plano (110) es el más afectado.



**Figura 16. Patrones experimentales de difracción de rayos-X para: (a) MOR-Exp, (b) FeMOR y (c) AgMOR. Todas las intensidades fueron normalizadas a 100 con respecto al pico principal. Los índices de Miller asociados a los planos se muestran en el difractograma de MOR-Exp (a).**

Asimismo, observamos que los picos de los planos (202) y (350) de la muestra AgMOR se intercambian en intensidad, es decir, en presencia de Ag la intensidad del plano (202) decrece mientras que la intensidad del plano (350) incrementa; ambos con respecto a MOR-Exp (Figura 16(a) y (c)). Estos resultados experimentales revelan que los patrones de difracción son sensibles al proceso y tipo de catión intercambiado.

En la Figura 17 se contrastan los patrones de difracción experimentales de la mordenita (MOR-Exp), con los patrones simulados por DFT para las configuraciones optimizadas MOR7Na, MOR6Na and MOR [Si<sub>48</sub>O<sub>96</sub>]. Los difractogramas muestran una buena concordancia entre las posiciones angulares de sus picos, sin embargo, una observación detallada indica que hay algunas diferencias en la intensidad de los picos.



*Figura 17. Patrones de difracción de rayos-X para: (a) MOR-Exp y las mordenitas simuladas por DFT para configuraciones optimizadas, (b) MOR, (c) MOR7Na y (d) MOR6Na. Véase la Tabla 6 para la notación y la composición.*

El patrón experimental de MOR-Exp presenta intensidades mayores en el rango angular de  $19 < 2\theta < 28$  con respecto al obtenido por simulación (MOR). Contrariamente, los patrones teóricos de la MOR7Na y la MOR6Na (Figuras 17 (c) y (d)), presentan mayor intensidad en el rango angular  $6 < 2\theta < 16$  en comparación con MOR-Exp. Esto puede deberse a que la estructura de la MOR-Exp experimental se relaciona más a una súper celda, mientras que el modelo teórico es una celda unitaria reducida. Sin embargo, los cambios se presentan en ambos casos, validando el modelo teórico. Los cambios en la intensidad de algunos planos



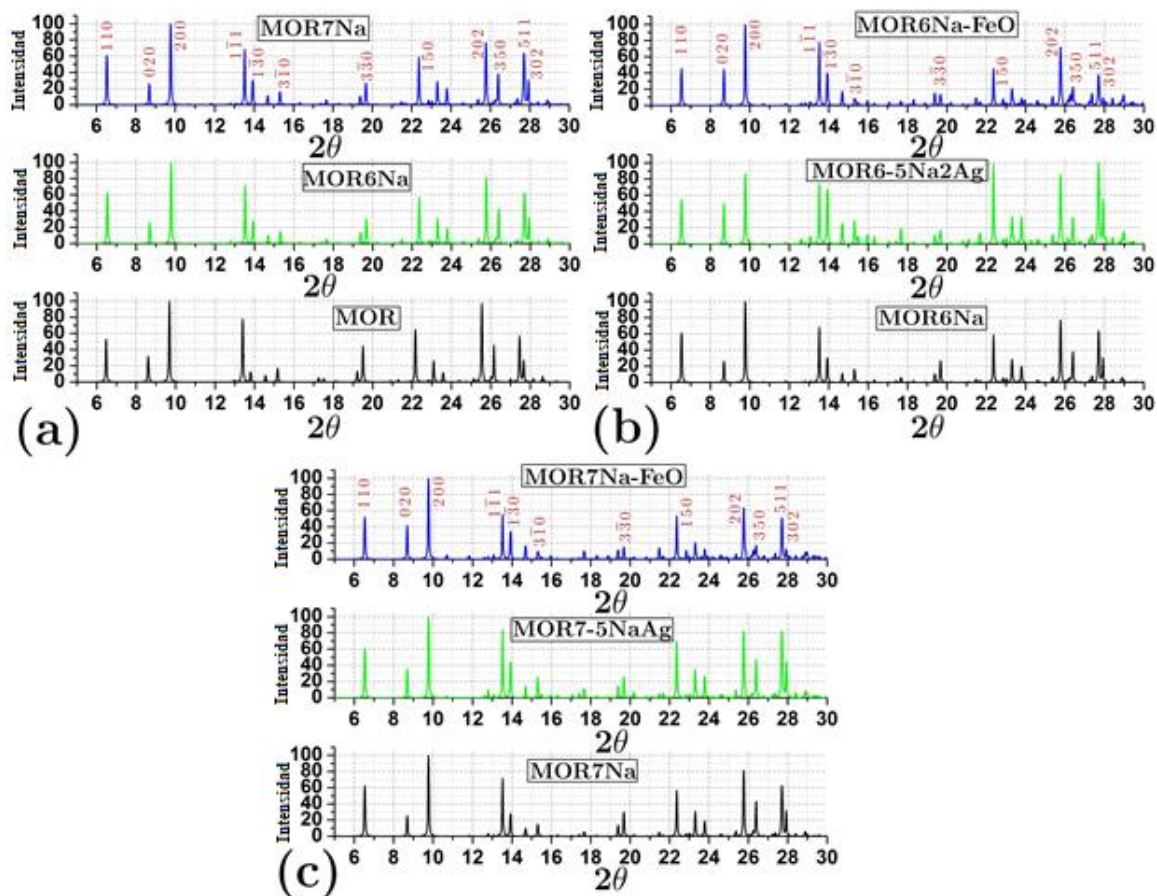
pueden estar relacionados con la presencia de cationes en diferentes posiciones en la estructura de la zeolita [92]. Además, observamos que los difractogramas de MOR7Na y MOR6Na son muy similares, sin embargo, los planos (202) y (350) en MOR7Na muestran mayor intensidad ( $\approx 10\%$ ) que MOR6Na indicándonos que la ligera diferencia en la relación Si/Al también tiene una influencia en la intensidad relativa de los picos calculados. La comparación del patrón de difracción de la mordenita ideal (MOR) de puros átomos de silicio con el experimental de MOR-Exp (Figuras 17 (b) y (c)) muestra que presentan las mismas posiciones angulares para los distintos planos característicos de la mordenita. De hecho, los planos (200) y (202) que son de los de mayor intensidad son prácticamente iguales en el patrón experimental y el teórico. Estos resultados confirman la buena concordancia entre los modelos teóricos de las distintas configuraciones y el resultado experimental y que finalmente validan las simulaciones por DFT. Se observa que el contenido de aluminio en la estructura de la mordenita, al menos para las relaciones Si/Al mostradas, no cambia el tamaño de la celda. Sin embargo, es claro que el contenido de aluminio afecta la intensidad de algunos picos de difracción, debido a un reordenamiento local que ocurre por la introducción de cargas negativas en la estructura.

### ***5.1.3.3 Efecto de los cationes de intercambio $Ag^+$ y $[FeO]^+$ en las configuraciones MOR6Na y MOR7Na***

Con el fin de tener una mejor discusión del efecto de los cationes en los patrones de difracción de las estructuras MOR6 and MOR7, se presentan en la Figura 18 las variaciones de intensidad de las familias de planos en función del tipo de catión.

La Figura 18 (a) muestra la magnitud de los picos como función del número de cationes sodio ( $Na^+$ ) intercambiados en la vecindad de los sitios  $T_3$  y  $T_4$ , en las simulaciones MOR6 y MOR7. Contrastando la magnitud de los picos de las configuraciones MOR6Na y MOR7Na, es decir, con sodio compensando los sitios de intercambio (Figura 17 (a)) podemos apreciar que la mayoría de los picos presentan intensidades relativas similares, excepto los planos ( $3\bar{3}0$ ) y (202). Por lo que, el intercambio de  $Na^+$  inhibió la difracción de los planos ( $3\bar{3}0$ ) y

(202) lo que indica que estos planos interceptan los canales que están ocupados por estos cationes.



**Figura 18.** Patrones de difracción de rayos-X teóricos para las distintas configuraciones. (a) MOR, MOR6Na y MOR7Na. (b) MOR6Na con  $\text{Ag}^+$  (MOR6-5Na2Ag) y  $[\text{FeO}]^+$  (MOR6Na-FeO). (c) MOR7Na con  $\text{Ag}^+$  (MOR7-5NaAg) y  $[\text{FeO}]^+$  (MOR7Na-FeO). Ver la Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a las configuraciones.

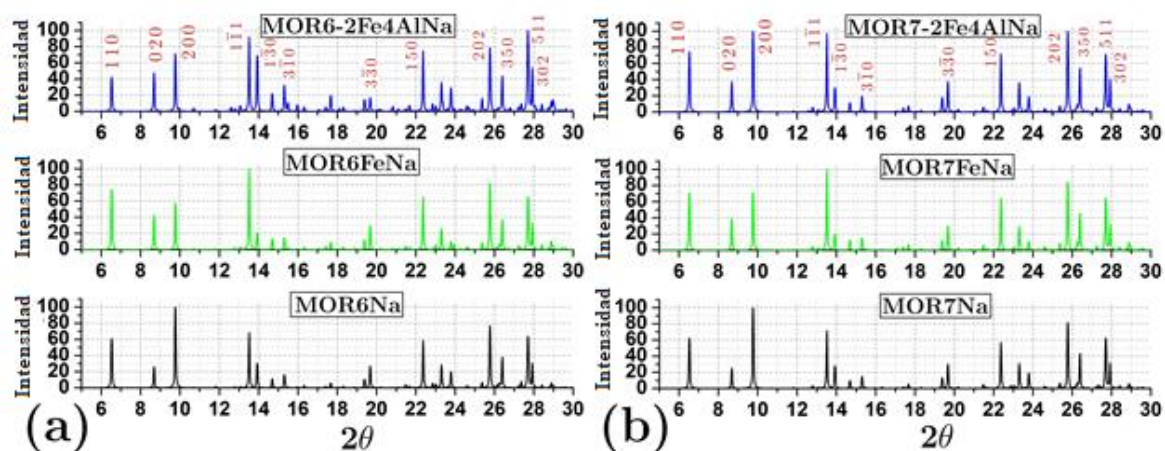
La Figura 18 (b) y (c) muestra los casos del efecto de intercambio de uno y dos cationes de  $\text{Ag}^+$  reemplazando al  $\text{Na}^+$  en las configuraciones de MOR7Na y MOR6Na (MOR7-5NaAg y MOR6-5Na2Ag, respectivamente). La intensidad de los planos en MOR6-5Na2Ag presenta una mayor magnitud para los planos (202) y (150); mientras que el plano (200) decrece en magnitud, comparado con su homólogo MOR6Na. Estos resultados son comparables a los resultados experimentales (Figura 16 (c)); sugiriéndonos que la configuración MOR6Na es

más representativa de nuestro caso experimental que MOR7Na con  $\text{Ag}^+$  intercambiada. Sin embargo, MOR7-5NaAg muestra una tendencia similar a MOR6-5Na2Ag de las intensidades a lo largo del intervalo angular, pero con un efecto menos apreciable. Por lo tanto, concluimos que la simulación de  $\text{Ag}^+$  intercambiada sobre los sitios ácidos de las dos configuraciones teóricas MOR7Na y MOR6Na son representativas de los resultados experimentales de la muestra de  $\text{Ag}^+$  intercambiada en MOR-Exp.

Finalmente, la Figura 18 (b) y (c), muestra el efecto del catión  $[\text{FeO}]^+$  en las estructuras sódicas MOR7Na and MOR6Na, cuando se intercambia por un catión de sodio. En este caso se observa una fuerte atenuación de la magnitud de los picos en el rango angular  $18 < 2\theta < 30$ , para ambas configuraciones indicando una fuerte interacción del catión  $[\text{FeO}]^+$  con la estructura mordenita. Este resultado teórico es diferente a los resultados experimentales de Fe intercambiado en MOR-Exp. De acuerdo al patrón de difracción experimental de la muestra FeMOR dentro del intervalo angular  $18 < 2\theta < 30$ , el plano más afectado fue solo el (110). Por lo tanto, descartamos estos resultados teóricos para explicar el intercambio de cationes de Fe en MOR-Exp.

#### ***5.1.3.4 Efecto de la substitución de $\text{Si}^{4+}$ por átomos de $\text{Al}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}$ en las estructuras MOR7Na y MOR6Na***

Las estructuras MOR7Na and MOR6Na fueron modificadas substituyendo isomórficamente átomos de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  y por uno o dos átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sitios  $\text{T}_3$  y  $\text{T}_4$  con el fin de simular los cambios experimentales. En la Figura 19, se muestran las intensidades relativas de los picos de difracción para las distintas configuraciones (ver notación en la Tabla 6). Para ambos casos MOR6Na y MOR7Na la substitución de átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  lleva a una disminución en la magnitud del plano (200), mientras que la intensidad del plano (202) aumenta; los cuales corresponden a unos de los planos más afectados en los resultados experimentales para mordenita intercambiada con hierro.



**Figura 19.** Patrones de DRX teóricos obtenidos para las configuraciones de: (a) MOR6Na y (b) MOR7Na con sustitución isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$ . Ver la Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a las diferentes configuraciones.

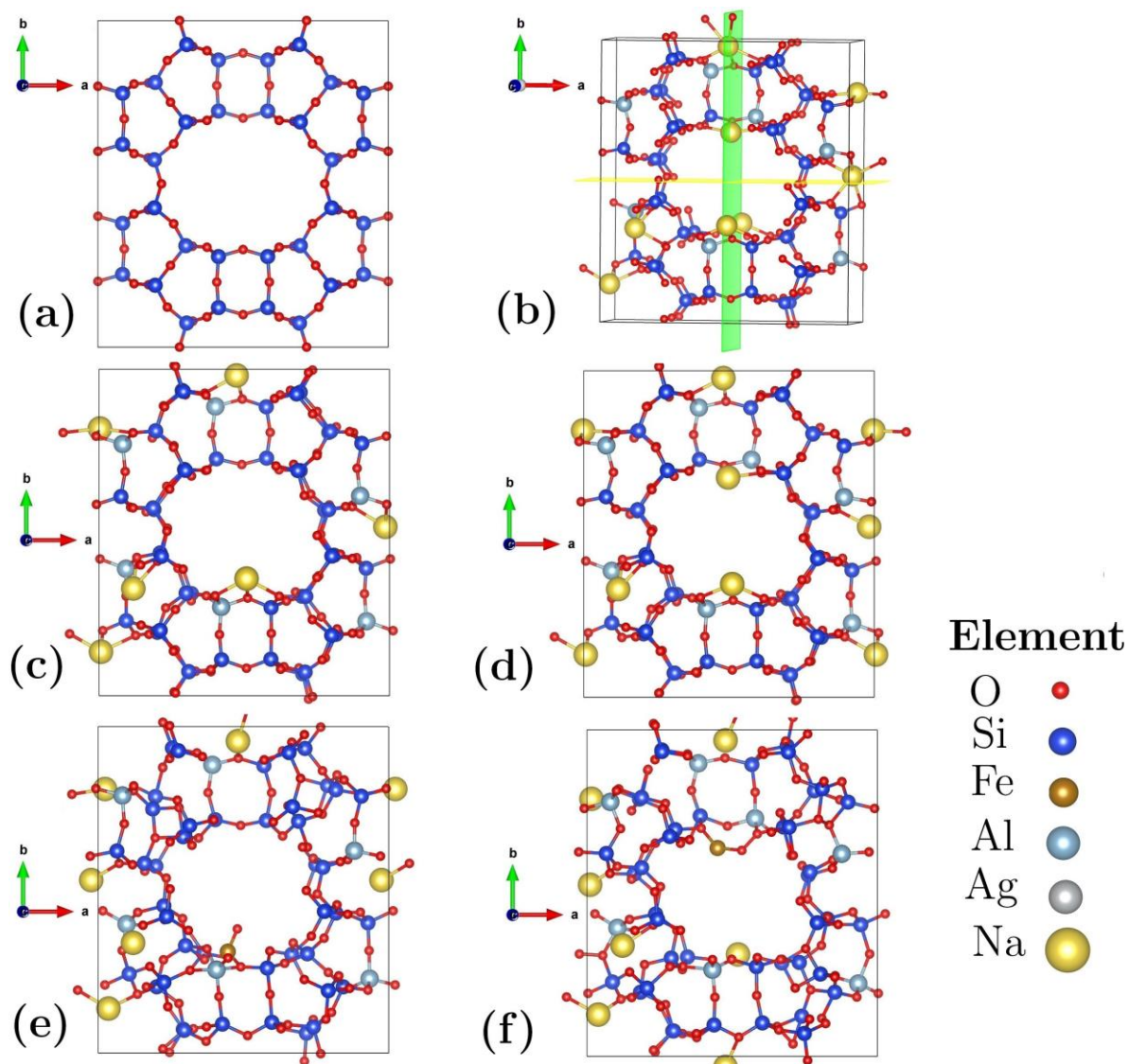
Aunque las intensidades de los planos (020) y (111) son subestimadas, los patrones de DRX teóricos para mordenita con menor cantidad de Fe muestran una mejor correspondencia (configuración MOR6-2Fe4AlNa) con los resultados experimentales. Estos resultados teóricos nos sugieren que a configuración MOR6Na sigue siendo más representativo para su comparación con los resultados experimentales. En el caso del patrón de difracción simulado para MOR6FeNa la intensidad del plano (110) decrece significativamente respecto a MOR6Na; este resultado muestra una buena relación con los casos experimentales del intercambio de Fe en mordenita.

### 5.1.3.5 Discusión estructural de las configuraciones teóricas y los resultados experimentales

De las observaciones relevantes al comparar los patrones de difracción experimentales (AgMOR, FeMOR y MOR-Exp) con los teóricos obtenidos por DFT (notación en Tabla 6) se resalta que las posiciones angulares de los picos de difracción corresponden muy bien con los reportados en la base de datos de IZA [63], confirmando que la estructura de la mordenita es estable y se preserva, para todos los casos de estudio. Todos los patrones de difracción

obtenidos por simulación teórica (Figuras 17-19), se obtuvieron con los parámetros de red:  $a = 18.095$ ,  $b = 20.353$  y  $c = 7.475$ , lo que muestra que los parámetros de las configuraciones optimizadas predicen las posiciones angulares correctamente. Por lo tanto, la estructura cristalográfica de la zeolita de mordenita ideal (MOR) se conserva, a pesar de que el alojamiento de cationes metálicos en la mordenita intercambiada modifica el perfil de las intensidades de los patrones de DRX, tal como se observa en los difractogramas. Esto se confirmó mediante los patrones de DRX teóricos obtenidos de las configuraciones optimizadas por DFT (Tabla 6). Los resultados teóricos muestran que los cambios de intensidad en los difractogramas de las configuraciones estudiadas, son consecuencia del reordenamiento estructural causado por el intercambio catiónico. Por lo tanto, la simulación de patrones de difracción de rayos-X resuelve a detalle efectos estructurales generados en la estructura cristalina de una zeolita (sustitución isomórfica e intercambio iónico). Sin embargo, debe notarse que la resolución de ciertos planos no pudo explicarse completamente dentro del conjunto de configuraciones que se plantearon. Por ejemplo; el plano (020) característico de la estructura mordenita, pero de baja intensidad en el patrón de difracción, que de acuerdo a los resultados experimentales en AgMOR; tanto el plano (020) como el (200) están parcialmente extintos.

En la Figura 20, se muestran algunas de las celdas unitarias optimizadas para las distintas configuraciones que se modelaron en este trabajo. Se puede observar en particular, que la estructura para la celda unitaria de la MOR básica presenta el mejor ordenamiento de los átomos y gradualmente se va modificando por el efecto del intercambio de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $[\text{FeO}]^+$  y  $\text{Ag}^{+1}$ , o por la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . El análisis adicional de MOR6Na en la (Figura 20 (b)) muestra que el plano (200) intersecta un gran número de átomos, particularmente a los cationes de  $\text{Na}^+$ , lo que puede explicar en gran medida el efecto de variación de la intensidad debida a la presencia de cationes en los sitios de intercambio. En este caso se observa que hay una disminución severa de la intensidad de los planos (020) y (200). Como esta atenuación ocurre entre dos planos que son ortogonales en el eje de la celda, este fenómeno sugiere que los cambios en la distribución atómica de la zeolita han introducido cambios estructurales muy serios.



**Figura 20.** Representaciones de la celda unitaria para las distintas configuraciones vistas por la dirección  $[110]$ : (a) MOR pura silícica, (b) Planos, (200) en amarillo y (202) en verde para la celda unitaria MOR, (c) MOR7Na, (d) MOR6Na, (e) MOR7Na-FeO, (f) para MOR6Na-FeO. Ver Tabla 6 para una descripción de la fórmula química y la notación asociada a cada una de las configuraciones de mordenita.

Sin embargo, como las posiciones angulares siguen siendo las mismas como en las otras muestras, la estructura cristalina retiene el mismo grupo espacial con los mismos parámetros de celda como las muestras experimentales. Las Figuras 20 (e) y (f) presentan dos de las celdas unitarias con alta desorganización estructural que se encontró teóricamente. Para esas estructuras, las intensidades de los planos (020) y (200) aumentan en lugar de decrecer, contrariamente a lo observado en la Figura 16 (c).

De esta manera, aunque la presencia de los cationes de plata en el interior de la zeolita podría tener un efecto en los procesos de difracción, su radio de interferencia no puede ser tan grande que apantalle la difracción de los átomos en esos planos. Se pueden considerar también los efectos de una posible hidratación, sin embargo, de acuerdo a lo que se ha reportado [93], los picos esperados en el patrón de difracción que deberían revelar la presencia de agua, no aparecen. Por lo tanto, la explicación más adecuada para la extinción de la intensidad de los picos debe ser atribuida a fenómenos de interferencia destructiva de los rayos X difractados por presencia de los cationes como  $\text{Ag}^+$ .

Además, cabe reafirmar que las simulaciones teóricas se realizaron con la premisa de que los sitios  $T_3$  y  $T_4$ , eran las posiciones preferenciales para la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Los resultados presentados nos sugieren que para una mejor predicción de patrón de DRX, es recomendable un estudio adicional que incluya todos los T-sitios. Chen *et al* [91] reportaron la sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por átomos químicamente equivalente  $\text{M}^{3+}$  como Ga, Al y Fe en mordenita con  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  como iones neutralizadores de carga. Ellos encontraron que la configuración más estable y preferencial para la sustitución isomórfica de  $\text{M}^{3+}$  en los T-sitios; depende del tipo de cationes que compensan la carga en la estructura. La mejor localización para átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en una mordenita con  $\text{Na}^+$ , sigue el orden:  $T_3 > T_1 > T_2 > T_4$ . Sin embargo, este orden podría cambiar como función del catión compensador de carga; como ha sido reportado por otros autores [94].

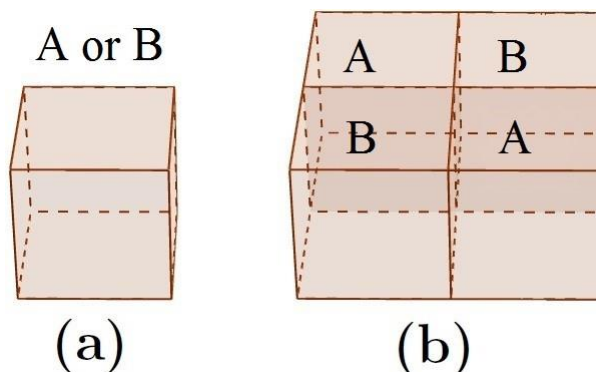
En resumen, la estructura cristalina de dos modelos estructurales de mordenita (MOR6 y MOR7) se optimizaron mediante cálculos de modelado por DFT para obtener patrones de DRX teóricos, que se correlacionaron con difractogramas experimentales. El análisis experimental de DRX mostró que el intercambio de cationes  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en mordenita modificó la intensidad de sus patrones de difracción. Los resultados teóricos fueron capaces de predecir correctamente las posiciones angulares de los picos de difracción y las variaciones en intensidad, de los resultados observados en los patrones de DRX experimentales. Los difractogramas de las muestras experimentales fueron distintos; sin embargo, conservaron sus parámetros de red y estructura cristalina respecto a MOR-Exp o MOR ideal. Los resultados teóricos también revelaron que el intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Ag}^+$  causó una disminución en la intensidad de los picos característicos (200), (202) y (150);



como fue observado experimentalmente. En el caso de AgMOR el contraste entre los difractogramas teórico y experimental, mostró que los cationes de  $\text{Ag}^+$  prefieren ubicarse en el canal principal (anillo de 12-miembros de oxígeno). Mientras que en FeMOR, los resultados teóricos sugieren que especies de hierro preferencialmente se alojan neutralizando al sitio  $T_1$  cuyo plano que intercepta es el (110). En cualquier caso, las simulaciones teóricas por DFT de DRX, pueden ayudar a resolver la estructura atómica precisa de una zeolita. Además, de permitirnos analizar la ocupación de los T-sitios ( $T_1$  a  $T_4$ ) como función de los cationes a intercambiarse para neutralizar sus cargas [65,91].

Finalmente, observamos que la interferencia destructiva de los rayos-X difractados para ciertos planos puede ser debida a tres posibilidades: (i) Los sitios elegidos para substituir los átomos de silicio por aluminio o hierro, no son los correctos; (ii) la distribución de cationes en la zeolita no sigue una distribución periódica; (iii) el patrón experimental no es representativo de la celda unitaria, sino más bien, de una súper celda de dimensiones  $n \cdot m \cdot p$  (ver Figura 21). La primera suposición implica que la premisa de seleccionar los sitios preferenciales de intercambio  $T_3$  y  $T_4$ , debería ajustarse y es necesario considerar a los demás sitios. El segundo caso es muy posible, ya que hay varios sitios en la estructura de la zeolita que se pueden ocupar para compensar la carga (ubicados en los canales principales, secundarios o los side-pockets), además, de la posibilidad de migración de los cationes en las cavidades de la zeolita, debido a la presencia de agua o el propio ambiente químico. La tercera posibilidad tiene sentido debido a que la consideración de una súper-celda permitiría obtener la relación Si/Al experimental de 6.5. También una súper-celda del tipo que se presenta en la Figura 21, puede representar una estructura cristalina con menor esfuerzo estructural como consecuencia del proceso de relajamiento de esfuerzos que ocurre durante la síntesis de la zeolita. Por lo tanto, se sugiere que la interferencia destructiva de los rayos-X difractados está relacionada con la distribución o redistribución de cationes dentro de los poros y cavidades de la mordenita, así como también, con la presencia de superceldas de mordenita, bajo las condiciones de difracción experimentales.





*Figura 21. Ejemplos de dos posibles arreglos para formar una estructura de zeolita: (a) con una celda única A o B con dimensiones  $(1 \times 1 \times 1)$  y (b) mezclando ambas A y B con dimensiones  $(2 \times 2 \times 1)$ . En este caso, A=MOR7Na and B=MOR6Na.*

#### 5.1.4 Propiedades texturales (Adsorción de $N_2$ )

Las propiedades texturales de los materiales monometálicos y bimetálicos Ag-Fe se investigaron mediante la adsorción de moléculas de  $N_2$ ; con el objetivo de determinar el volumen total de poros, tamaño y distribución de los mismos; a través de la medición de sus isothermas de adsorción.

De acuerdo a la clasificación dada por la IUPAC en relación al tamaño de poro promedio, los sólidos porosos se dividen en: (i) microporosos ( $< 2$  nm), (ii) mesoporosos (2-50 nm) y (iii) macroporosos ( $> 50$  nm) [95]. Las zeolitas puras en general, pertenecen al primer grupo de los materiales microporosos.

Es habitual medir y reportar el área superficial específica de las zeolitas por el método de BET; sin embargo, este método solo puede aplicarse a materiales que tengan meso- y macroporosidad, ya que se basa en el concepto de adsorción en multicapas que requiere de la presencia de mesoporos. En sólidos microporosos la isoterma BET no es aplicable ya que las moléculas adsorbidas y el tamaño de los poros medidos se encuentran en el mismo rango. Sin embargo, cuando se llevan a cabo tratamientos químicos en las zeolitas, como la variación de la relación Si/Al o el intercambio de iones, se puede crear mesoporosidad y en esos casos, el valor de superficie por BET puede usarse como un valor de referencia para comparar la calidad y la porosidad de materiales. Considerando lo anterior, en este trabajo

abordaremos el concepto de área superficial en relación a los resultados obtenidos por el método de la monocapa de Langmuir ( $S_{Lang}$ ), además de los obtenidos por el método BET.

Las figuras 22 y 23, muestran las isotermas de adsorción de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a temperatura ambiente y 60 °C.

La Figura 22 (a) muestra las isotermas de adsorción de la zeolita NaMOR original y las muestras monometálicas intercambias a temperatura ambiente, AgMOR y FeMOR. Se observa que las tres muestras presentan isotermas similares con diferente grado de adsorción en la parte de adsorción de los microporos ( $P/P_0 < 0.3$ ). El volumen de adsorción de los microporos en NaMOR disminuye con el intercambio de Ag y aumenta con el intercambio de Fe. Las curvas de histerésis en las muestras monometálicas se modifican también mostrando que el volumen de histerésis se incrementa cuando se intercambia hierro. Estos resultados indican que durante el proceso de intercambio de Ag y Fe a temperatura ambiente, se modificaron la microporosidad y la mesoporosidad.

La figura 22 (b) muestra las isotermas de adsorción de las muestras bimetalicas preparadas a temperatura ambiente. Se observa que la adsorción en los microporos ( $P/P_0 < 0.3$ ), varía en el orden: mAgFeMOR > AgFeMOR > FeAgMOR, indicando que el orden de intercambio modifica la microporosidad. Las curvas de histerésis de las muestras bimetalicas se modifican muy ligeramente en las muestras bimetalicas.

Por otro lado, en la Figura 23 (a) y (b) se muestran las isotermas de adsorción de las muestras monometálicas y bimetalicas intercambiadas a 60 °C. El comportamiento de las muestras monometálicas es similar a las muestras preparadas a temperatura ambiente, el volumen de adsorción de los microporos disminuye con el intercambio de Ag y aumenta con el de Fe. En el caso de las muestras bimetalicas intercambiadas a 60 °C, se observa un aumento en la adsorción en los microporos en el orden: FeAgMOR > mAgFeMOR > AgFeMOR, indicando que la temperatura tiene un efecto significativo en la textura de la zeolita debido al orden de intercambio en los bimetalicos.

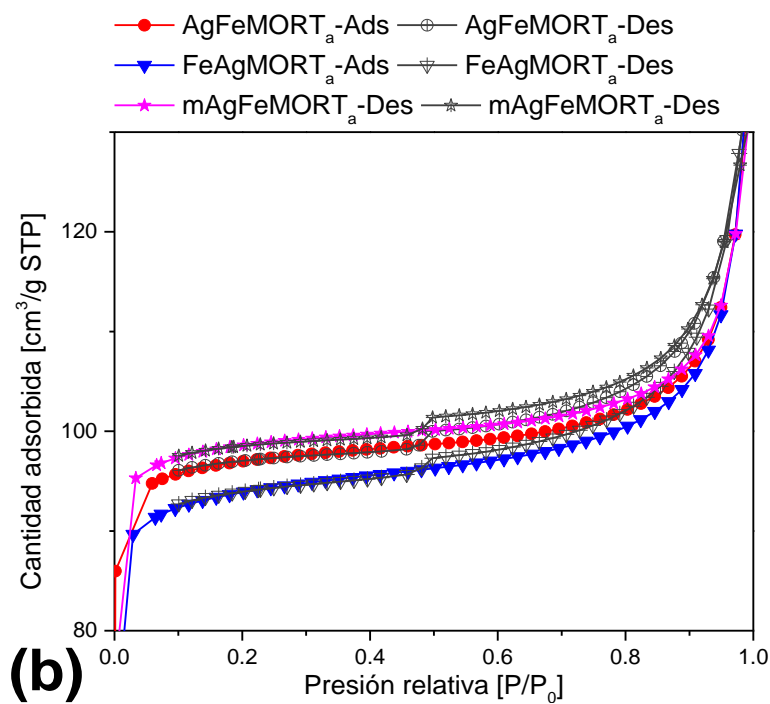
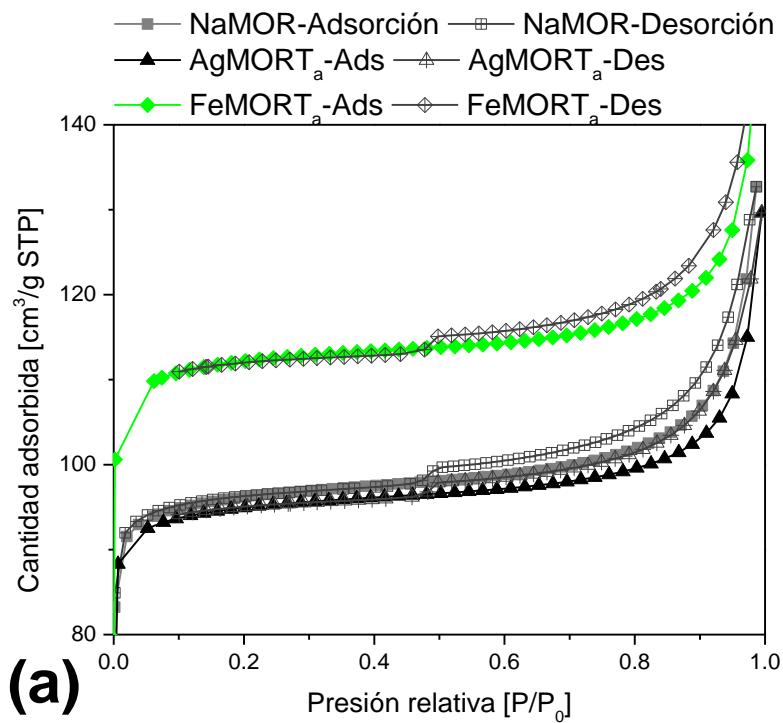


Figura 22. Isothermas de adsorción de; (a) Muestras monometálicas preparadas a temperatura ambiente y (b) Sistemas bimetalicos preparados a  $T_a$  en NaMOR.

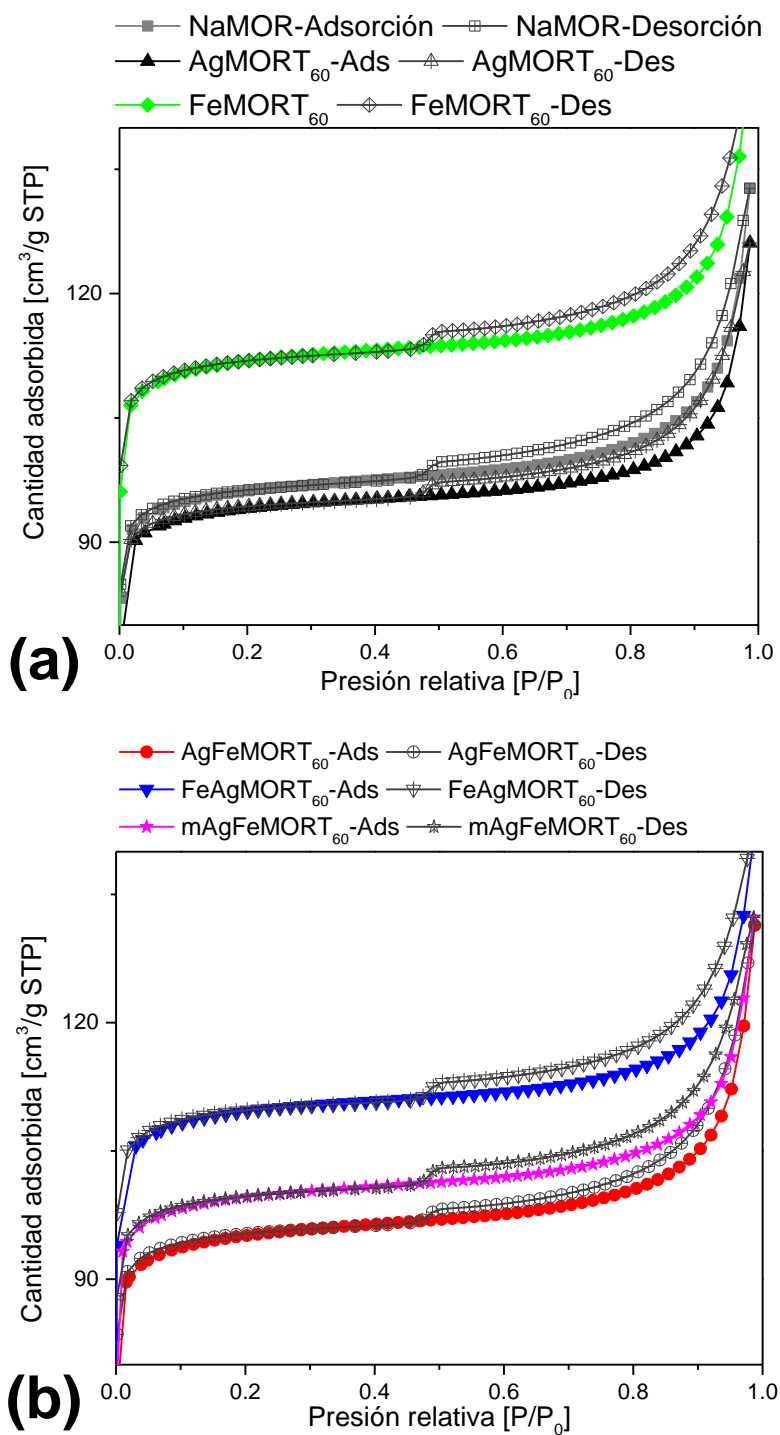


Figura 23. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de; (a) Muestras monometálicas preparadas a 60 °C y (b) Sistemas bimetalicos preparados a 60 °C en NaMOR.

Las curvas de cantidad de gas adsorbido contra presión relativa en equilibrio de las Figuras 22 y 23, presentan un perfil asociado a isothermas tipo I y II [96]. La primera, isoterma tipo I es típica de sólidos microporosos y que se observa en la parte de presión relativa  $P/P_0 < 0.3$ , es característica de muestras que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo; carbones activados, zeolitas y ciertos óxidos porosos); su límite está gobernado por la accesibilidad al volumen de microporo en lugar del área de la superficie interna. La segunda, isoterma tipo II es la forma normal asociada a un adsorbente mesoporoso o macroporoso, como ocurre en nuestro caso para la región de alta presión relativa  $P/P_0 > 0.3$ . Representa una monocapa no restringida con adsorción en multicapas; se considera con frecuencia para indicar la etapa en que la cobertura de la monocapa está completa y continúa la adsorción de múltiples capas.

Aunque, cada isoterma tiene sus singularidades para distinguirse una de otra, en un sistema real se presentan ambos casos debido a que son materiales con defectos.

Los comportamientos de adsorción pueden mostrar otras implicaciones como la aparición de ciclos de histéresis. La histéresis suele asociarse con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas, con la formación de multicapas; tales histéresis pueden exhibir una amplia variedad de formas. Por ejemplo, la isoterma de adsorción-desorción de la muestra FeMORT<sub>a</sub> (Figura 22 (a)) al disminuir la presión abre más su perfil de desorción, comparada con las otras muestras, indicando que hay un aumento de volumen de mesoporo. Sin embargo, se debe hacer notar que las isothermas de todas las muestras mostraron un perfil simétrico en la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> indicando que los mesoporos tienen una forma regular como canales abiertos o rendijas.

Las propiedades texturales de las muestras mono- y bimetálicas se resumen en las Tablas 7 y 8. La NaMOR original presentó un  $S_{Lang}$  de 429.5 m<sup>2</sup>/g; este resultado concuerda muy bien con el área superficial proporcionada por el proveedor de 425 m<sup>2</sup>/g. Después del intercambio iónico con Ag y Fe las propiedades texturales con mayor desviación fueron el área superficial específica y el volumen de poro total; particularmente el en sistema FeMOR a ambas temperaturas (ver Tabla 7 columna 2 y 4). Observamos que la incorporación de plata a la mordenita comercial disminuye ligeramente su área superficial ( $S_{Lang}$ ) de 429.5 m<sup>2</sup>/g a ▼421.6▼ m<sup>2</sup>/g para AgMORT<sub>a</sub> y ▼418.8▼ m<sup>2</sup>/g para AgMORT<sub>60</sub>, mientras que la

presencia de hierro en NaMOR incrementa su área superficial de 429.5 m<sup>2</sup>/g a ▲496.8▲ m<sup>2</sup>/g para FeMORT<sub>a</sub> y ▲497.6▲ m<sup>2</sup>/g para FeMOR a 60°C; estos resultados nos demuestran que el tratamiento iónico modificó las propiedades texturales de la zeolita.

En el primer caso, la disminución del área superficial puede deberse al bloqueo de los poros por las especies de plata presentes, es decir, la presencia de cúmulos y nanopartículas de plata en las cavidades de la mordenita. En el segundo caso, la incorporación de hierro aumentó considerablemente el área superficial (alrededor de 60 m<sup>2</sup>/g) respecto a NaMOR, los que nos sugiere que el Fe se encuentra altamente disperso sobre la superficie de la zeolita y a su vez, está provocando un ensanchamiento de sus poros, como se ha observado en catalizadores Fe/mordenita [97].

**Tabla 7. Propiedades texturales de las muestras preparadas a T<sub>a</sub>.**

<b>Muestra</b>	<b>Area Superficial por BET [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Área Superficial por Langmuir (S<sub>Lang</sub>) [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Volumen de microporo [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Tamaño de poro [Å] Desorción</b>
<b>NaMOR</b>	<b>243.3</b>	<b>429.5</b>	<b>0.20</b>	<b>0.14</b>	<b>32.7</b>
<b>AgMORT<sub>a</sub></b>	269.5	▼421.6▼	▼0.18▼	0.14	26.3
<b>mAgFeMORT<sub>a</sub></b>	279.2	437.1	0.18	0.14	26.4
<b>AgFeMORT<sub>a</sub></b>	275.4	430.6	0.18	0.14	26.7
<b>FeAgMORT<sub>a</sub></b>	267.5	419.8	0.18	0.13	27.6
<b>FeMORT<sub>a</sub></b>	317.6	▲496.8▲	▲0.21▲	0.16	26.4

Los resultados de volumen de poro en materiales monometálicos siguieron la misma tendencia que el área superficial. Los valores de volumen de microporo fueron estables (de 0.14 cm<sup>3</sup>/g) para todas las muestras y solo varió ligeramente para la muestra FeAgMORT<sub>a</sub> (0.13 cm<sup>3</sup>/g) y FeMORT<sub>a</sub> (0.16 cm<sup>3</sup>/g). En relación con la temperatura aplicada durante el intercambio iónico este parámetro no influyó gravemente sobre el volumen de poros de los materiales.

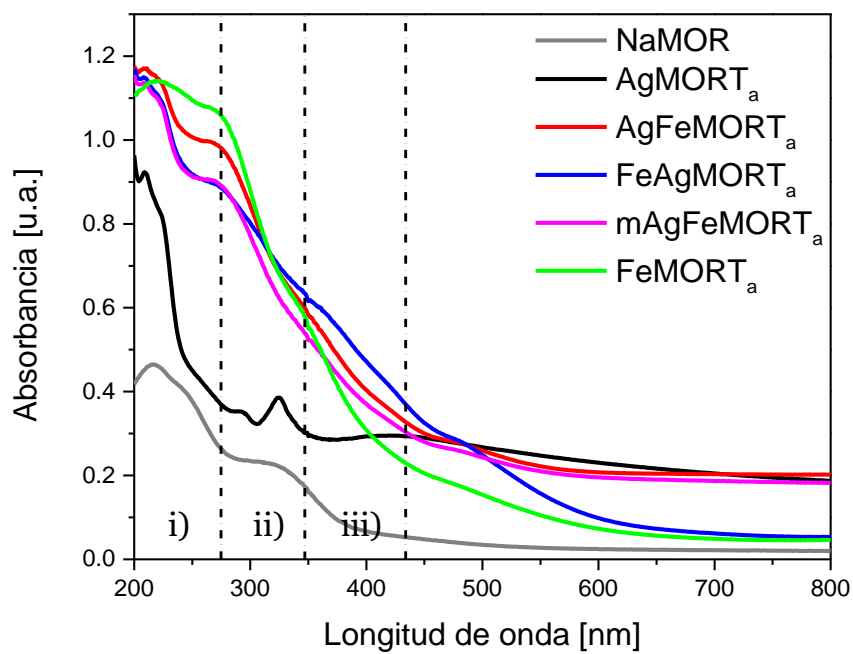
Los sistemas bimetálicos AgFeMOR y FeAgMOR (a  $T_a$  y  $T_{60}$ ) no mostraron una correlación directa del área superficial en contraste con sus contrapartes monometálicas o la temperatura de la modificación iónica. En el caso del intercambio simultáneo mAgFeMOR a ambas temperaturas, el área superficial obtuvo valores intermedios de  $437.1 \text{ m}^2/\text{g}$  a temperatura ambiente y  $443.7 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , con límites establecidos por los monometálicos de Ag y Fe. En general los resultados de adsorción de  $\text{N}_2$  de los materiales bimetálicos nos indican una química compleja entre los precursores de Ag y Fe y el soporte NaMOR.

**Tabla 8. Propiedades texturales de las muestras preparadas a  $T_{60}$ .**

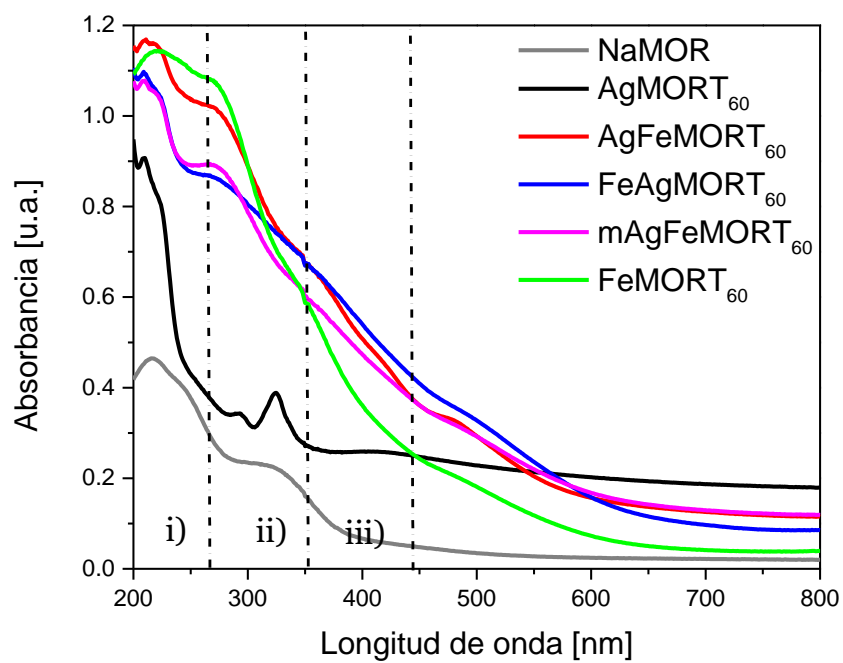
<b>Muestra</b>	<b>Area superficial por BET [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Area superficial por Langmuir (S<sub>Lang</sub>) [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Volumen de poro [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Volumen de microporo [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>Tamaño de poro [Å] Desorción</b>
<b>NaMOR</b>	243.3	429.5	0.20	0.14	32.7
<b>AgMORT<sub>60</sub></b>	237.2	▼418.8▼	▼0.19▼	0.14	31.9
<b>mAgFeMORT<sub>60</sub></b>	251.5	443.7	0.20	0.14	31.8
<b>AgFeMORT<sub>60</sub></b>	240.6	424.7	0.19	0.14	32.6
<b>FeAgMORT<sub>60</sub></b>	276.2	487.3	0.21	0.15	31.2
<b>FeMORT<sub>60</sub></b>	282.2	▲497.6▲	▲0.22▲	0.16	31.3

### 5.1.5 Estado electrónico de Ag y Fe por espectroscopía UV-Vis

La espectroscopía electrónica en la región de UV-Vis es una técnica empleada para el estudio del estado electrónico de los iones aislados de metales de transición. En este trabajo fue aplicada con el fin de identificar las especies de plata y hierro presentes en los sistemas mono- y bimetálicos soportados en NaMOR, en un rango de longitud de onda comprendido de 200-800 nanómetros. En las figuras 24 y 25, se muestran los espectros en modo absorbancia de NaMOR antes y después del intercambio catiónico con plata y hierro a  $T_a$  y  $T_{60}$ .



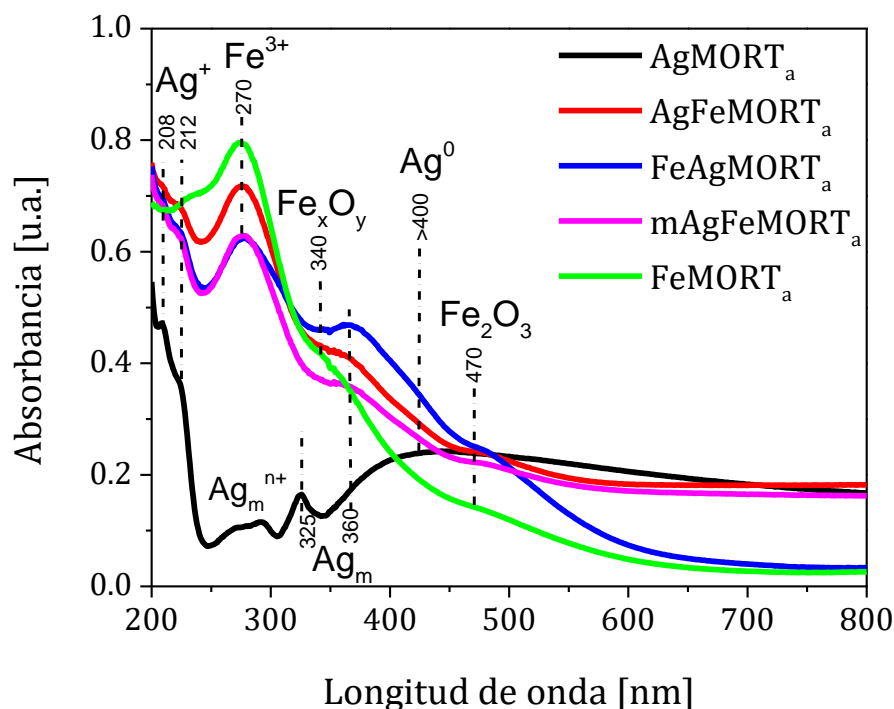
**Figura 24. Espectros UV-Vis de NaMOR antes y después del intercambio iónico; preparados a temperatura ambiente.**



**Figura 25. Espectros UV-Vis de NaMOR antes y después del intercambio iónico; preparados a 60 °C.**

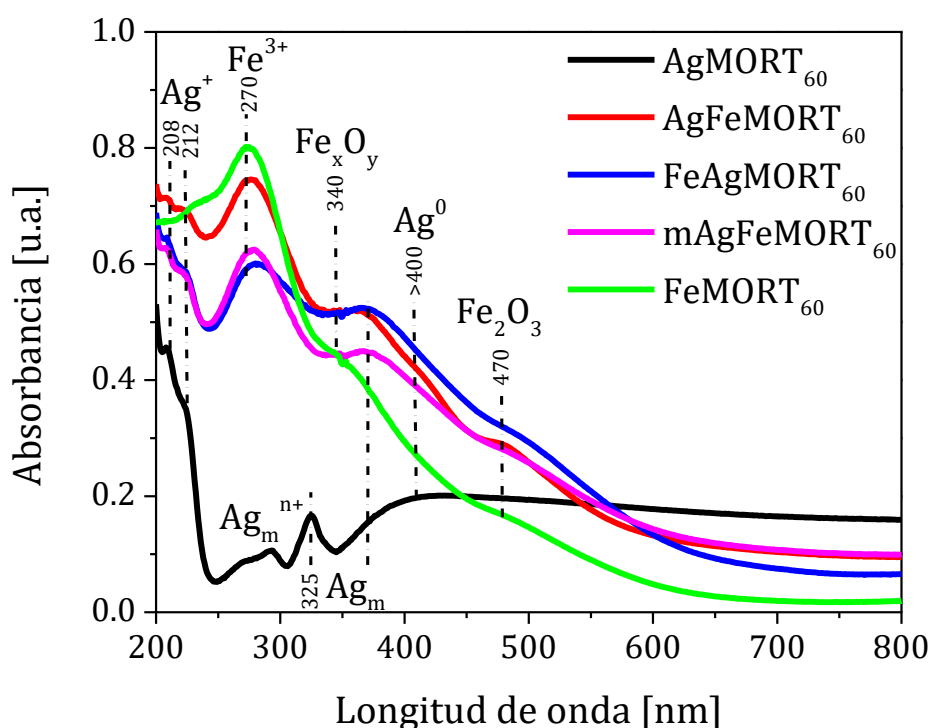


Los espectros de absorción de AgMORT<sub>a</sub> y AgMORT<sub>60</sub> presentaron principalmente tres regiones de contribución relacionadas con: i) iones de Ag<sup>+</sup>, ii) cúmulos de plata y iii) nanopartículas de plata (Figs. 24 y 25). Asimismo, en las Figuras 26 y 27, se muestran los espectros de las muestras mono- y bimetalicas una vez restada la contribución de NaMOR con el fin de obtener las bandas asociadas de las especies de hierro y plata. Las contribuciones de las bandas de AgMORT<sub>a</sub> y AgMORT<sub>60</sub> con máximos a 208 nm y un hombro centrado alrededor de 222 nm, corresponden a la transición electrónica [Kr] 4d<sup>10</sup> → [Kr] 4d<sup>9</sup>5s<sup>1</sup> de iones de Ag<sup>+</sup> aislados, localizados en sitios de intercambio de la estructura mordenita [98-100]. Otras bandas con menor contribución a la absorbancia, dos centradas a 280 y 325 nm y otra que inicia alrededor de 370 nm y se extiende hasta 700 nm, son atribuidas a pequeños cúmulos de plata catiónica con un número acotado de átomos Ag<sub>m</sub><sup>n+</sup> (3 < m < 5), cúmulos de plata metálica Ag<sub>m</sub> (m ≤ 8) y nanopartículas de plata metálica con tamaños en el rango de nanómetros (< 2 nm), respectivamente [101-103].



**Figura 26.** Espectros UV-Vis de las muestras mono- y bimetalicas restando el espectro de absorbancia de NaMOR; preparadas a temperatura ambiente.

En los monometálicos de FeMOR a ambas temperaturas ( $T_a$  and  $T_{60}$ ), se exhibe una fuerte absorción en el intervalo de 250 a 400 nm (Figs. 26 y 27). Tres bandas son claramente distinguidas, principalmente una centrado a 270 nm, esta banda está atribuida a la transferencia de carga del oxígeno-al-hierro de iones de  $Fe^{3+}$  en coordinación tetraedral o de una coordinación mayor en las cavidades de la zeolita ( $Fe^{3+}O_4$  y  $Fe^{3+}O_{4+x}$  ( $x = 1, 2$ )) [104-108]. Adicionalmente, dos contribuciones más débiles que tomaron lugar alrededor de 340 nm, la cual está relacionada con cúmulos oligoméricos de iones de hierro octaedrales del tipo  $Fe_xO_y$  y la otra a 470 nm correspondiente a partículas de  $Fe_2O_3$  localizadas sobre la superficie externa de la mordenita [104].



*Figura 27. Espectros UV-Vis de las muestras mono- y bimetalicas restando el espectro de absorcion de NaMOR; preparadas a 60 °C.*

La influencia de estas especies de Ag y Fe es notable en los sistemas bimetalicos (a  $T_a$  y  $T_{60}$ ); en particular, se destaca la contribucion de transferencia de carga  $Fe^{3+} \leftarrow O$  a 270 nm, como ya hemos descrito por efecto de transferencia de carga del hierro. Asimismo, los bimetalicos

AgFeMOR, FeAgMOR y mAgFeMOR (a ambas temperaturas) mostraron una banda amplia que inicia alrededor de 370 nm y se extiende hasta 700 nm, en la región asignada a la formación de nanopartículas de plata. En los espectros de las muestras monometálicas de Fe no se observa contribución a la absorbancia por encima de los 500 nm; con lo cual podemos inferir que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  en los sistemas bimetálicos promueve la formación de especies de plata en estado reducido. Además, la intensidad de la banda a 208 nm asignada a la transición electrónica de  $\text{Ag}^+$  disminuye cuando el hierro es intercambiado; mientras que la absorción aparece en la región asignada a especies reducidas (cúmulos de plata y nanopartículas) con longitud de onda de 300-450 nm, indicando que la presencia del hierro promueve la formación de estas especies. De tal manera podemos resumir que los espectros UV-Vis de las muestras monometálicas AgMOR y FeMOR contienen principalmente plata en forma iónica  $\text{Ag}^+$  y iones de  $\text{Fe}^{3+}$  con diferente coordinación, sin embargo, es notable la presencia de otras especies como; cúmulos y nanopartículas de plata. En sistemas bimetálicos la contribución asignada a nanopartículas de Ag (con tamaño menor a 3 nm), puede deberse a un proceso redox entre  $\text{Ag}^+$  y la transición en el estado de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ; lo cual es revelado por la alta intensidad de la banda a 270 nm en estos sistemas. Es decir, cuando  $\text{Ag}^+$  es incorporada a MOR en primer lugar esta especie pudiera estar siendo reducida por el segundo catión de intercambio, en nuestro caso el  $\text{Fe}^{2+}$ , formando nanopartículas de plata en el orden de nanómetros (<3nm) comparado con el proceso de reducción de  $\text{Ag}^+$  en la muestra monometálica AgMOR.

#### **5.1.6 Estado de oxidación de Ag y Fe por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X**

Las mediciones por espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X fueron realizadas para estudiar los estados de oxidación de plata y hierro sobre la superficie de las muestras.

En la Tabla 9 se muestra una revisión bibliográfica de los estados de oxidación de Ag y Fe en diferentes soportes y métodos de preparación de las muestras. Este compendio tiene el objeto de establecer un promedio en las energías de amarre de los picos de fotoemisión observados para materiales que contiene plata y hierro. En particular, las energías de amarre de las transiciones electrónicas de  $\text{Ag}3d_{5/2}$  de las diferentes especies de plata.

**Tabla 9. Posición de los picos de fotoemisión para varios estados de oxidación de Ag en espectros de XPS (referencias).**

<b>Energía de amarre [eV]</b>	<b>Ag 3d<sub>5/2</sub> Estado de oxidación</b>	<b>Comentarios</b>	<b>Referencias</b>
<b>368.1-368.3</b>	Ag <sup>0</sup>	Al K $\alpha$ Monocromática	[109]
<b>367.4-368.0</b>	Ag oxidos		
<b>367.7</b>	Ag <sub>2</sub> O	Óxidos de plata	[110]
<b>367.9-368.4</b>	Ag <sup>0</sup>	Mordenita/AgNO <sub>3</sub>	[111]
<b>367.6-368.5</b>	Ag <sub>2</sub> O		
<b>367.3-368.1</b>	AgO		
<b>368.2</b>	Ag <sup>0</sup>	Mordenita/AgNO <sub>3</sub>	[99]
<b>368.0</b>	AgO		
<b>368.4</b>	Ag <sub>2</sub> O		
<b>367.6±0.2</b>	Ag <sup>0</sup>	Quitosano/AgNO <sub>3</sub>	[112]
<b>368.2</b>	Ag <sup>0</sup>	Faujasita/AgNO <sub>3</sub>	[113]
<b>367.5</b>	Ag <sup>+</sup>		
<b>368.2</b>	Ag <sup>0</sup>	Faujasita, mordenita/AgNO <sub>3</sub>	[114]
<b>367.5</b>	Ag óxidos		
<b>366.7</b>	Ag <sup>0</sup>	NPs de Ag por evaporación térmica	[115]
<b>367.9</b>	NPs de Ag metálica		
<b>366.8</b>	Ag <sup>+</sup> /AgCl	Ag-AgCl sobre	[116]
<b>369.2</b>	Ag <sup>0</sup>	TiO <sub>2</sub> /palygorskite	
<b>≥369.0</b>	Ag NPs tamaño < 2nm	Ag NPs /superficies HOPG	[117]
<b>367.8</b>	Ag <sub>2</sub> O	Superficie de plata policristalina	[118]
<b>368.2</b>	Ag <sup>0</sup>		
<b>367.6</b>	Ag <sup>+</sup> (Ag <sub>2</sub> O)	AgNi	[119]
<b>368.1</b>	Ag <sup>0</sup>		
<b>710.6</b>	Hierro no estructural en forma de óxidos	FeSiBEA	[106]
<b>710.8-711.0</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al K $\alpha$ Monocromática	[109]
<b>711.0</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeHBEA, FeHZSM5 y FeHMOR	[85]

Como se observa en la Tabla 9, son valores se encuentran en los rangos de 367.8 a 368.4 eV para Ag<sup>0</sup>, de 367.6 a 368.5 eV para Ag<sub>2</sub>O y de 367.3 a 368.1 eV para AgO. Los diferentes

estados de oxidación de las especies de plata y el hecho de que las energías de amarre entre cada una de ellas este muy cercano (menos de 1 eV) dificulta el análisis cualitativo y semicuantitativo con solo los desplazamientos en las energías de amarre. Sin embargo, el alto contenido de plata en la mayoría de las muestras, nos permite identificar dos componentes principales en el pico de fotoemisión de Ag 3d y un significativo desplazamiento en las energías de amarre de cada uno de ellos. Los espectros de XPS de Ag 3d y Fe 2p de las muestras mono- y bimetalicas fueron sometidos a un proceso de deconvolución para simplificar el análisis. En general, los picos de fotoemisión de la plata 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> ( $\Delta_{\text{metal}} = 6.0$  eV) presentaron buena resolución. En el caso del hierro, debido al bajo contenido de este metal en las muestras (ver Tabla 4, % atómico de Fe en las muestras) el número de conteos por segundo evidenció una señal débil de los picos 2p<sub>3/2</sub> y 2p<sub>1/2</sub>.

**Tabla 10. Posición media de las bandas deconvolucionadas del espectro de Ag 3d<sub>5/2</sub> y de Fe2p<sub>3/2</sub>.**

Muestra	Energía de amarre [eV]					
	Ag 3d <sub>5/2</sub>				Fe 2p <sub>3/2</sub>	
	<sup>a</sup> Ag <sup>0</sup> (%)	<sup>b</sup> Ag<2nm (%)	<sup>c</sup> Ag <sup>+</sup> (%)	<sup>d</sup> Ag-support	<sup>f</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Satellite
AgMORT <sub>a</sub>		369.0 (80)		367.0 (20)	0	0
AgFeMORT <sub>a</sub>		369.7 (78)		367.7 (22)	711.9	718.6
FeAgMORT <sub>a</sub>		368.8 (80)		366.8 (20)	711.6	718.3
mAgFeMORT <sub>a</sub>		369.0 (80)		367.0 (20)	711.6	718.2
FeMORT <sub>a</sub>		-		-	711.4	716.9
AgMORT <sub>60</sub>		369.3 (82)		367.5 (18)	0	0
AgFeMORT <sub>60</sub>		368.8 (84)		367.0 (16)	711.8	719.0
FeAgMORT <sub>60</sub>		369.0 (82)		367.8 (18)	711.7	718.7
mAgFeMORT <sub>60</sub>		369.3 (74)		367.3 (26)	711.3	718.0
FeMORT <sub>60</sub>		-		-	711.1	716.6

<sup>a</sup>Ag<sup>0</sup> energía de amarre en el rango de 368.0-368.3 eV.

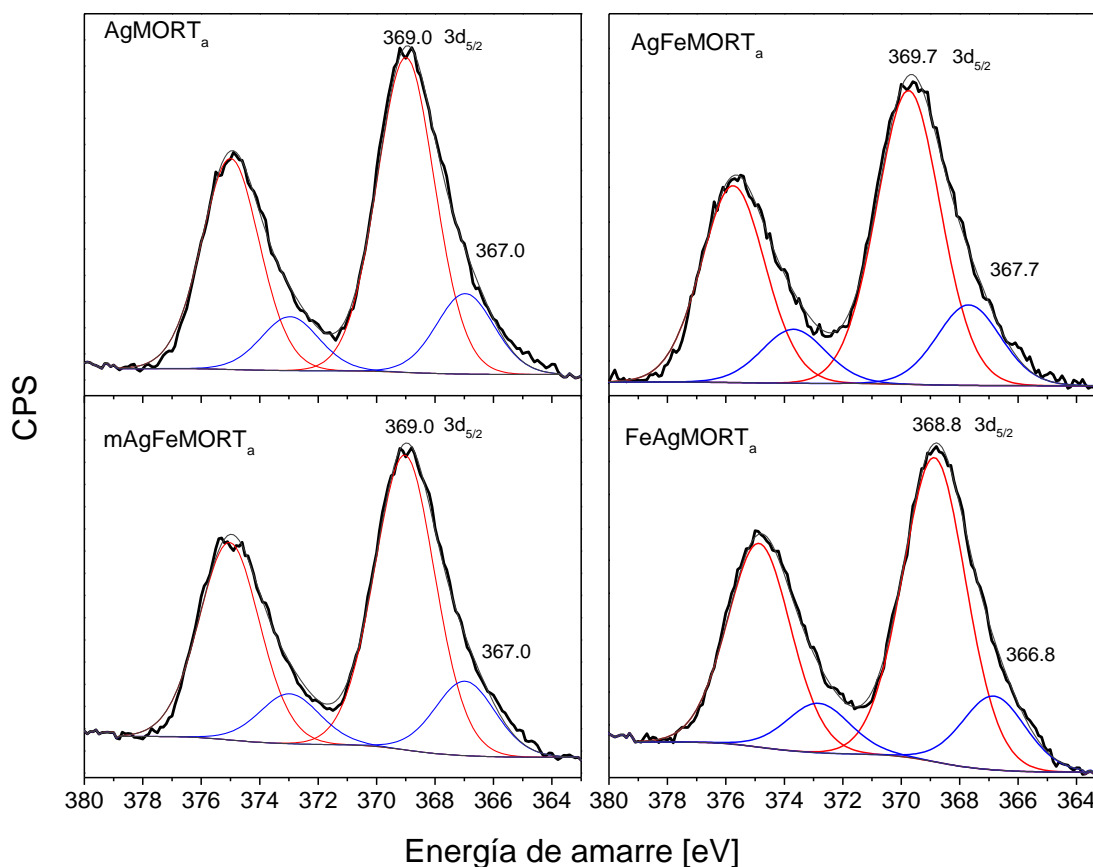
<sup>b</sup>Nanopartículas de plata con tamaño <2nm, energía de amarre  $\geq 369.0$  eV.

<sup>c</sup>Ag<sup>+</sup> a 366.2 eV.

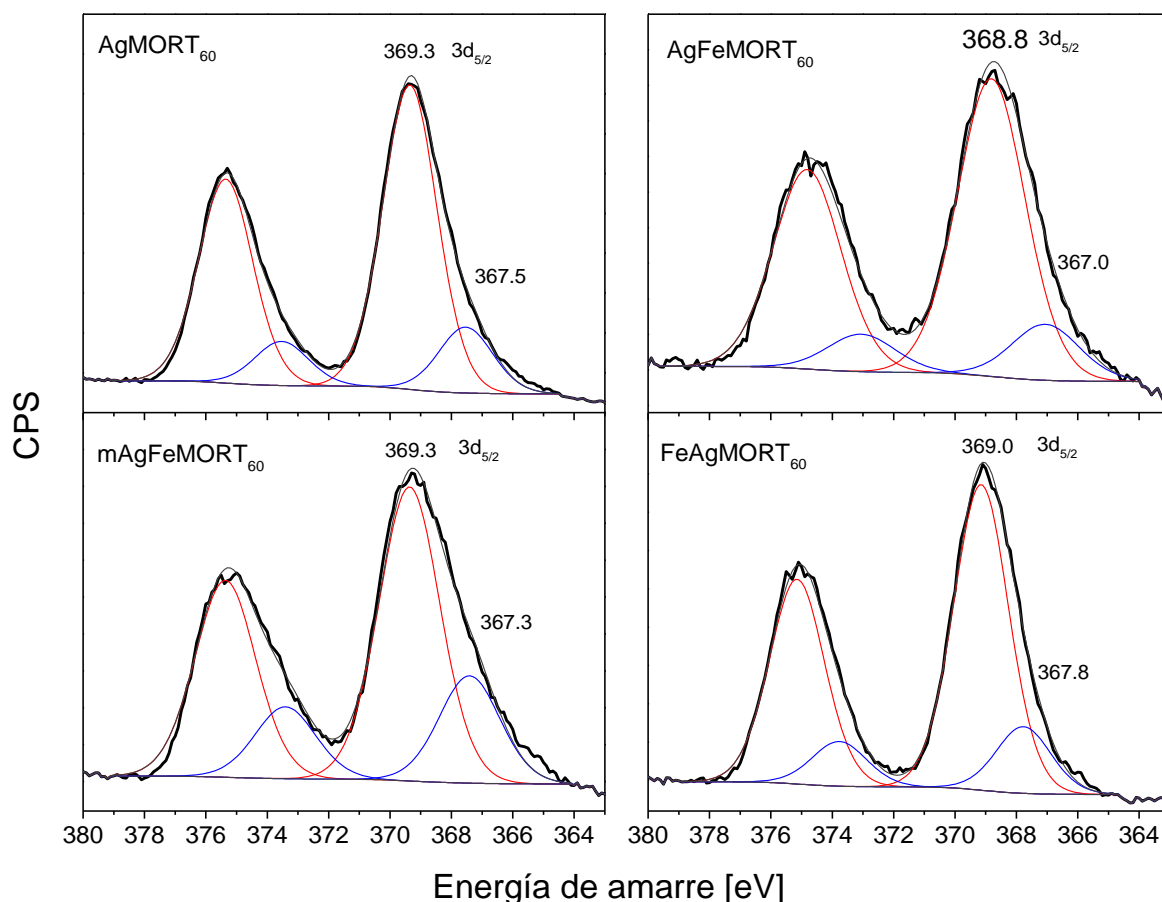
<sup>d</sup>Interacción Ag-soporte en el intervalo de energía de amarre de 367.4-368.0 eV.

<sup>f</sup>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 711.0 $\pm$ 0.2 eV.

La energía de amarre (BE) obtenida de la posición media de las bandas derivadas de la deconvolución del pico Ag 3d<sub>5/2</sub>, nos sugieren la presencia de plata en diferentes estados de oxidación sobre la superficie (Tabla 10). El pico de fotoemisión de Ag 3d<sub>5/2</sub> se descompuso en dos componentes (Figuras 28 y 29); la energía de amarre del componente principal (con un área alrededor de 80%) de las muestras monometálicas de Ag fue  $\geq 369.0$  eV; esta BE está relacionada con el estado de plata metálica (Ag<sup>0</sup>) (ver Tabla 9). En los sistemas bimetalicos que contienen plata, el componente principal presentó un desplazamiento del pico 3d<sub>5/2</sub> a más altas energías de amarre (del orden de 0.3-0.9 eV); en ambos casos (mono- y bimetalicos que contienen plata a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>) los valores de energía de amarre del componente en mayor proporción (% de área), están relacionados con pequeñas nanopartículas de plata con un tamaño menor a 2nm [117]; indicándonos que la plata en la superficie de las muestras está parcialmente oxidada o bien como una mezcla de Ag<sup>0</sup>/Ag<sup>+</sup>.



**Figura 28.** Espectros de Ag 3d de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a temperatura ambiente.

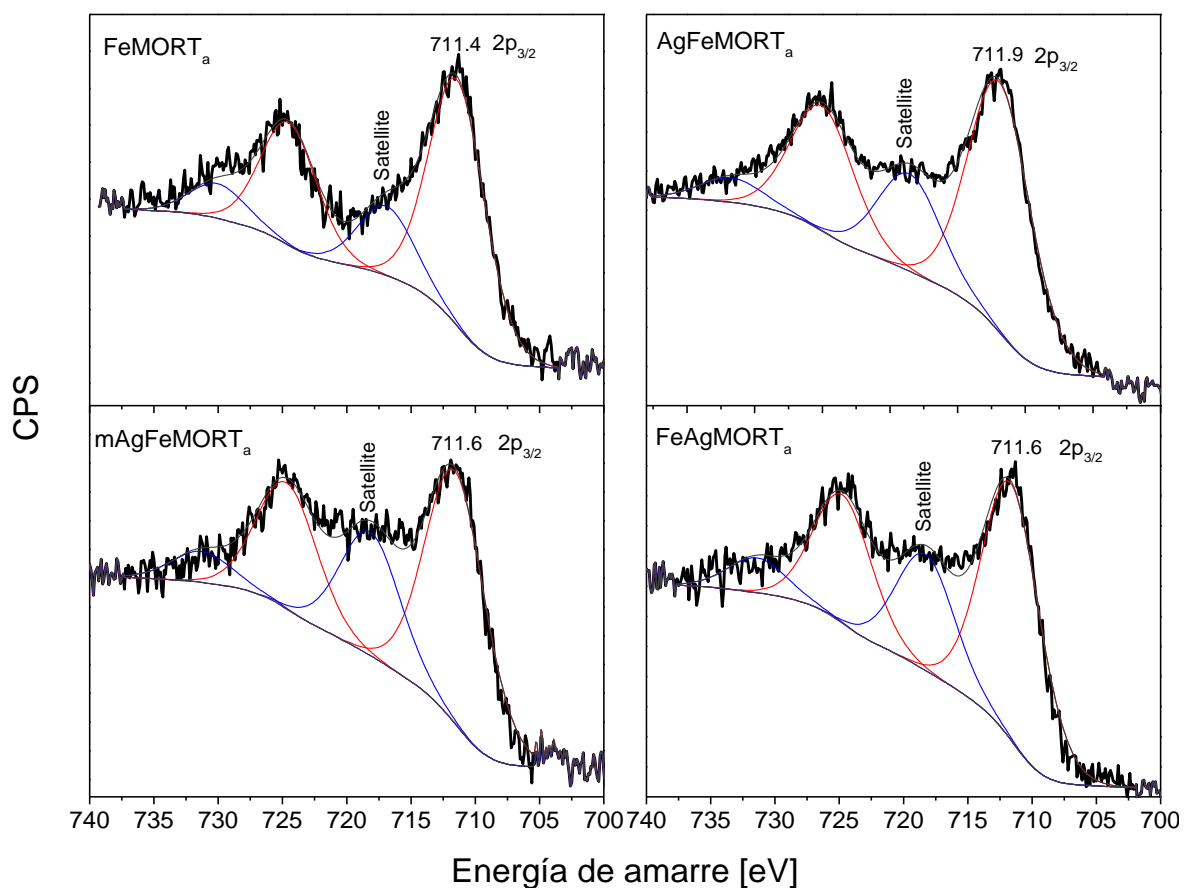


*Figura 29. Espectros de Ag 3d de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a 60 °C.*

La posición del pico Fe  $2p_{3/2}$  para las muestras monometálicas de hierro fue de alrededor de 711.0 eV, esta energía de amarre (BE) está relacionada a óxidos de  $Fe^{3+}$  (Figuras 30 y 31) [85,109]. En el caso de los sistemas bimetalicos esta banda se desplazó a energías de amarre más altas en el rango de 0.5-0.7 eV, lo que nos sugiere que el hierro se encuentra en un estado intervalente como  $Fe_3O_4$  (una mezcla de especies de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , ver Tabla 9).

Los resultados de energías de amarre en espectros de XPS para sistemas bimetalicos revelaron que, la plata iónica  $Ag^+$ , que inicialmente fue sometida a intercambio catiónico en NaMOR se encuentra en estado reducido y se presenta sobre la superficie como nanopartículas de plata con tamaño menor a 2 nm, mientras que el hierro está principalmente en un estado de oxidación intermedio; en ambos casos, queda claro que la superficie de la

mordenita es determinante para que ocurran estos procesos de oxidación-reducción. Como se ha citado hasta el momento, los estados de oxidación en sistemas bimetalicos de Ag y Fe muestran una fuerte dependencia con la carga de metal y el orden de deposición de los componentes en NaMOR

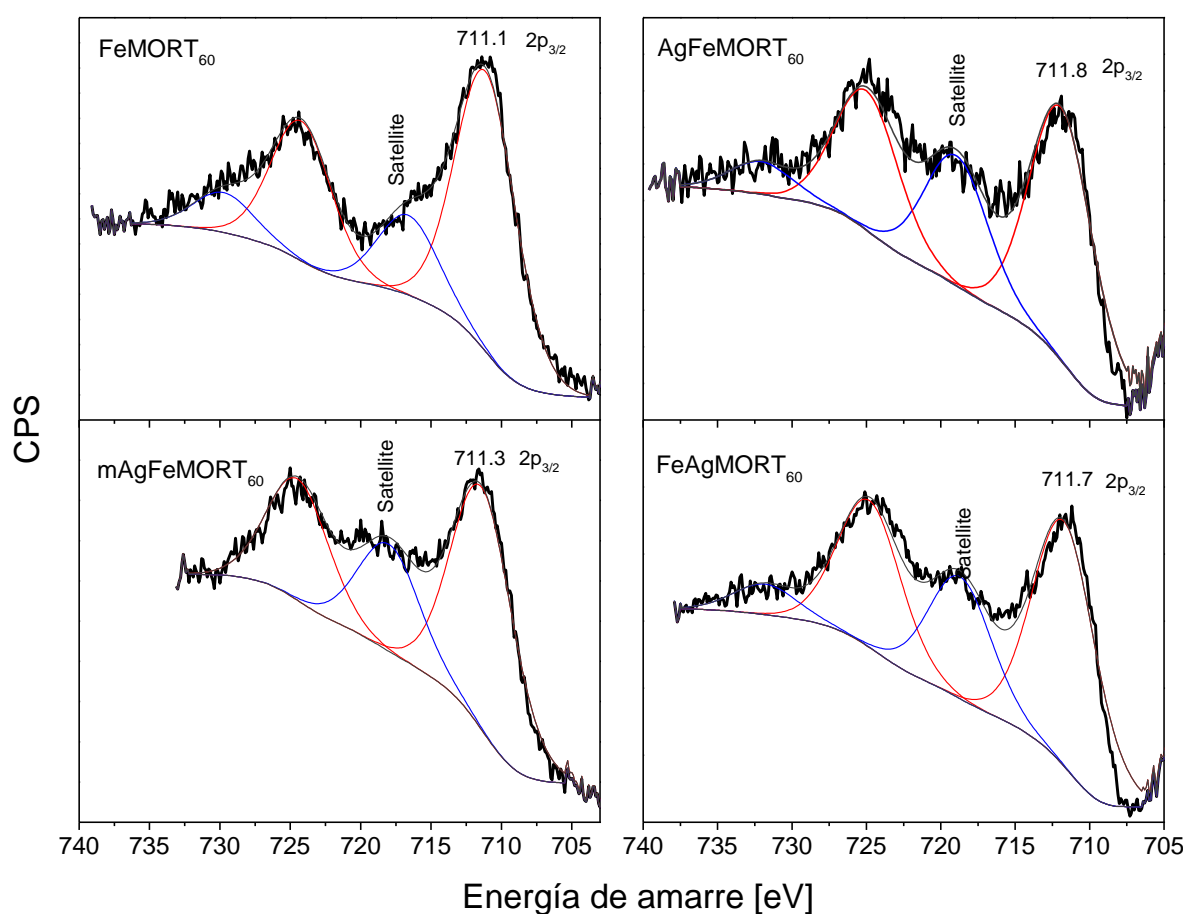


**Figura 30.** Espectros de Fe 2p de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a temperatura ambiente.

De acuerdo a los resultados por XPS y UV-Vis, el hierro se encuentra como  $\text{Fe}^{3+}$  coordinado a oxígenos de la zeolita, y una cierta cantidad de plata está en estado reducido (cúmulos de  $\text{Ag}_m$  y pequeñas nanopartículas de plata). Es posible que la acidez de la zeolita cambie el potencial redox de  $\text{Fe}^{2+}$  originando el estado oxidado de  $\text{Fe}^{3+}$ , al mismo tiempo que reduce y promueve la aglomeración de plata con tamaños definidos y finalmente promueve la



transferencia de electrones entre las especies involucradas. Esto nos permite sugerir que en los sistemas bimetalicos puede estar ocurriendo una reacción redox; este mecanismo es inesperado ya que los potenciales electroquímicos de los iones en solución no fueron establecidos para que pasara este efecto. Durante la preparación de las muestras tampoco se aplicaron tratamientos de reducción y se evitó la exposición directa de luz; con el fin de evitar la reducción de la plata. Así podemos concluir que la estructura de la zeolita es determinante para que se lleve a cabo la reducción de  $\text{Ag}^+$  por la transición de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .



*Figura 31. Espectros de Fe 2p de las muestras mono- y bimetalicas preparadas a 60 °C.*

Por otro lado, las zeolitas que contienen Fe son materiales ampliamente usados para la reducción de  $\text{NO}_x$ , obteniéndose resultados prometedores [120]. Es obvio, que la

concentración de especies de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y la cantidad de sitios activos están fuertemente correlacionadas con la actividad catalítica. En nuestro caso, podemos sugerir que la localización del Fe estaría a lo largo del canal principal de la mordenita, donde una reacción tipo redox pueda ocurrir más fácilmente. La distinción de los diferentes sitios se analizará por experimentos de espectroscopia Mössbauer, a continuación (sección 5.1.7).

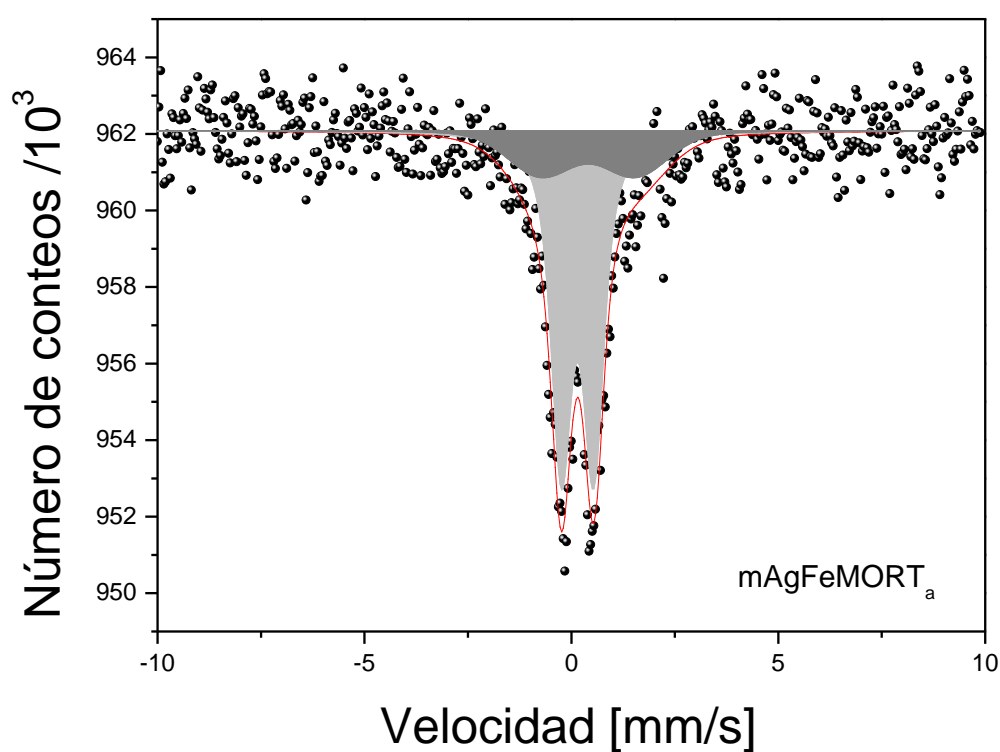
En el caso de mordenita modificada con plata, se ha observado y estudiado que cúmulos de plata con diferente número de átomos pueden formarse en las cavidades de las zeolitas y cuya dependencia está relacionada con la interacción que tienen dentro de la estructura de la zeolita, para la formación de clústers muy estables [20]. También se ha observado la formación de nanopartículas de plata, para muestras que fueron reducidas en una atmósfera de  $\text{H}_2$  en un rango de temperaturas de 200-400 °C. En nuestros materiales, las muestras no fueron sometidas a tratamiento térmico de reducción y durante el proceso de intercambio iónico los materiales fueron preparados en la oscuridad para evitar la reducción de los iones de plata.

### 5.1.7 Espectroscopía Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Las propiedades locales de las muestras de zeolita NaMOR que contienen Fe fueron investigadas por espectroscopía Mössbauer, empleando la transición de resonancia gamma del  $^{57}\text{Fe}$  a 14.4 KeV. Los espectros de Mössbauer fueron analizados numéricamente ajustando una distribución de parámetros hiperfinos (hyperfine-parameter distribution, HPD), usando el método de Voight propuesto por Rancourt and Ping [78].

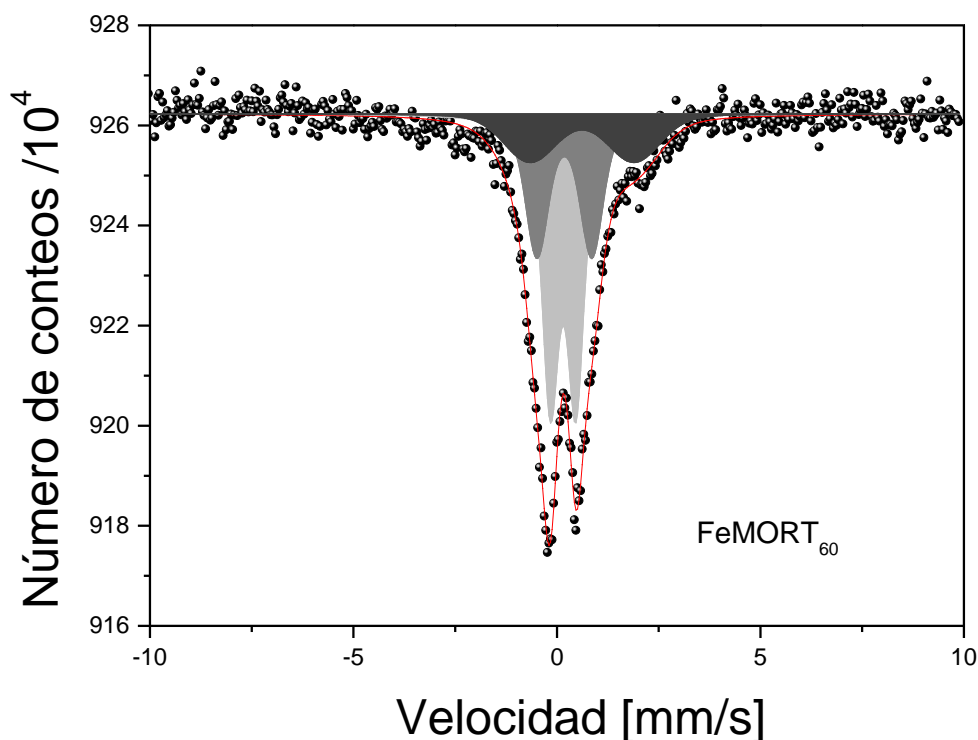
Los espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de  $^{57}\text{Fe}$ , de las muestras de hierro intercambiado en NaMOR (sistemas monometálicos y bimetálicos) y sus parámetros hiperfinos son reportados en las Figuras 32 y 33 y Tablas 11 y 12. La forma general de los espectros es similar, presentando un doblete característico. Sin embargo, un análisis detallado revela diferencias con respecto al número, ancho y asimetría de los dobletes. En general, los espectros muestran la superposición de al menos dos señales de Mössbauer, las cuales pueden ajustarse a través de dobletes cuádrupolares simétricos utilizando el método numérico descrito anteriormente (Voight-based). En este método, la distribución de parámetros

hiperfinos (HDP) en el cristal para un sitio dado corresponde a las propiedades estructurales, químicas y magnéticas y se construye mediante una suma de los componentes Gaussianos para las distribuciones de desdoblamiento cuadrupolar ( $\langle QS \rangle$ , quadrupole splitting) y si es necesario, para las distribuciones de campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ). El corrimiento de isómero (IS, isomer shift) puede estar acoplado linealmente a los parámetros hiperfinos primarios ( $\langle QS \rangle$  y  $B_{hf}$ ). Todas las muestras contienen hierro en cantidad natural aceptable y cuantificable; mostrando que la especie principal es hierro en estado 3+.



*Figura 32. Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de la muestra  $m\text{AgFeMORT}_a$ . El componente en gris claro está relacionado con sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos y el área en gris oscuro está asociada a sitios de  $\text{Fe}^{3+}$  octaédrica.*

Los dobletes cuadrupolares con bajo valor de corrimiento de isómero ( $IS \leq 0.3 \text{ mm s}^{-1}$ ), están asociados con especies de  $\text{Fe}^{3+}$  típicamente. Lo que nos permite inferir que de acuerdo a los valores de los parámetros hiperfinos, el hierro se encuentra en un entorno tetraédrico en la estructura de la zeolita [121-124].



*Figura 33. Espectro Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de la muestra FeMORT<sub>60</sub>. Los componentes en gris claro y gris medio están relacionados con sitios  $\text{Fe}^{3+}$  tetraédricos y el componente en gris oscuro es derivado de sitios  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación octaédrica.*

Del análisis espectral, el componente principal (con  $\sim 70\%$  de área) tienen un  $\langle \text{QS} \rangle$  en el rango de  $0.59\text{-}0.78 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  con valores bastante razonables de ancho Gaussiano de la distribución QS ( $\sigma$ ) por debajo de  $0.24 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las especies, con bajos valores de IS y  $\langle \text{QS} \rangle$ , pueden ser atribuidas a sitios bien definidos en la estructura, mientras que las especies con bajo IS y mayor  $\langle \text{QS} \rangle$  (el segundo componente de  $\text{Fe}^{3+}(\text{T}_d)$ ) nos permiten indicar que el hierro adyacente se encuentra cercano a sitios defectuosos. Valores mayores del parámetro  $\sigma$  confirman esta observación.

Los parámetros hiperfinos derivados de los espectros de  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer muestran que el  $\text{Fe}^{3+}$  es el componente principal en las muestras. Los valores de IS de  $0.26$  y  $0.38 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  y QS de  $0.70$  y  $1.76 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , están relacionados a especies de  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinación tetraedral y octaedral, respectivamente. Bajos valores de IS  $\leq 0.3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  son típicos de especies de  $\text{Fe}^{3+}$

en sitios tetraédricos. Asimismo, valores bajos de IS y  $\langle QS \rangle$  son atribuidos a sitios estructurales bien definidos con una alta simetría.

**Tabla 11. Parámetros por espectroscopía Mössbauer de las muestras preparadas a temperatura ambiente.**

Muestra	IS <sup>a</sup>	$\langle QS \rangle$ <sup>b</sup>	$\sigma$ <sup>c</sup>	Area (%)	Sitio/Especies
<b>AgFeMORT<sub>a</sub></b>	0.25	0.66	0.20	57	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.28	1.39	0.36	26	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.54	2.97	1.38	17	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )
<b>FeAgMORT<sub>a</sub></b>	0.26	0.71	0.28	84	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.41	2.05	1.08	16	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )
<b>mAgFeMORT<sub>a</sub></b>	0.26	0.78	0.22	74	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.51	2.28	1.38	26	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )
<b>FeMORT<sub>a</sub></b>	0.27	0.65	0.19	46	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.28	1.40	0.37	33	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.76	2.59	0.53	11	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )
				10	Óxidos magnéticos

<sup>a</sup>IS = Corrimiento de Isómero relative a  $\alpha$ -Fe foil [mm·s<sup>-1</sup>].

<sup>b</sup> $\langle QS \rangle$  = Desdoblamiento cuadropolar [mm·s<sup>-1</sup>].

<sup>c</sup> $\sigma$  = Ancho Gaussiano de la distribución QS [mm·s<sup>-1</sup>].

En la Figura 34, se muestra una correlación entre el contenido de Fe en las muestras (ver resultados de ICP-OES) y las especies asociadas con los valores de los parámetros hiperfinos derivados del análisis espectral de Mössbauer; observamos que el bajo contenido de Fe en los sistemas bimetálicos (a temperatura ambiente) promueve al Fe<sup>3+</sup> en coordinación tetraedral de alto espín y los sitios de Fe<sup>3+</sup>(O<sub>h</sub>). Al mismo tiempo que los sitios de Fe<sup>3+</sup>(T<sub>d</sub>) de bajo espín disminuye. En el caso de las muestras preparadas a 60 °C, las especies predominantes de Fe son de Fe<sup>3+</sup>(T<sub>d</sub>) de alto espín (Figura 35).

**Tabla 12. Parámetros por espectroscopía Mössbauer de las muestras preparadas a 60 °C.**

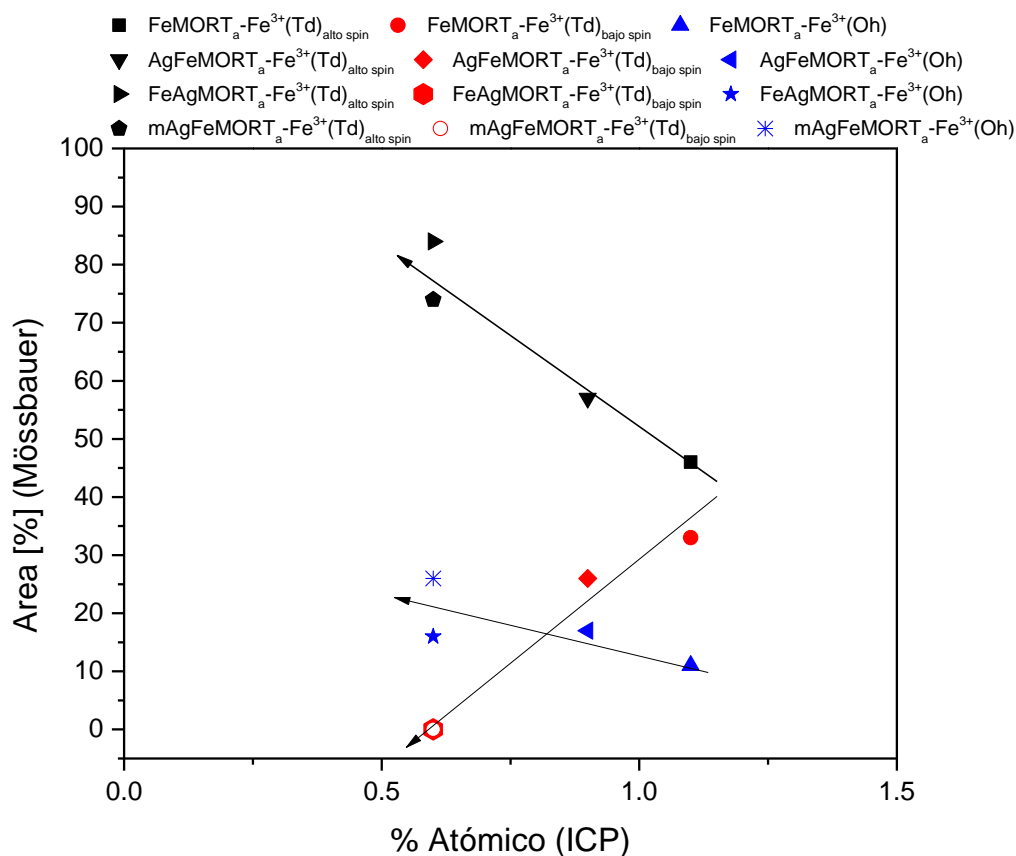
Muestra	IS <sup>a</sup>	<QS> <sup>b</sup>	$\sigma$ <sup>c</sup>	Area (%)	Sitio/Especies
<b>AgFeMORT<sub>60</sub></b>	0.26	0.70	0.20	76	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.38	1.76	0.87	24	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )
<b>FeAgMORT<sub>60</sub></b>	0.24	0.59	0.03	74	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.23	1.04	0.04	26	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
<b>mAgFeMORT<sub>60</sub></b>	0.25	0.74	0.24	77	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.17	0.45	2.26	23	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
<b>FeMORT<sub>60</sub></b>	0.26	0.63	0.18	49	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.29	1.35	0.37	31	Fe <sup>3+</sup> (T <sub>d</sub> )
	0.73	2.56	1.10	20	Fe <sup>3+</sup> (O <sub>h</sub> )

<sup>a</sup>IS = Corrimiento de Isómero relative a  $\alpha$ -Fe foil [mm·s<sup>-1</sup>].

<sup>b</sup><QS> = Desdoblamiento cuadropolar [mm·s<sup>-1</sup>].

<sup>c</sup> $\sigma$  = Ancho Gaussiano de la distribución QS [mm·s<sup>-1</sup>].

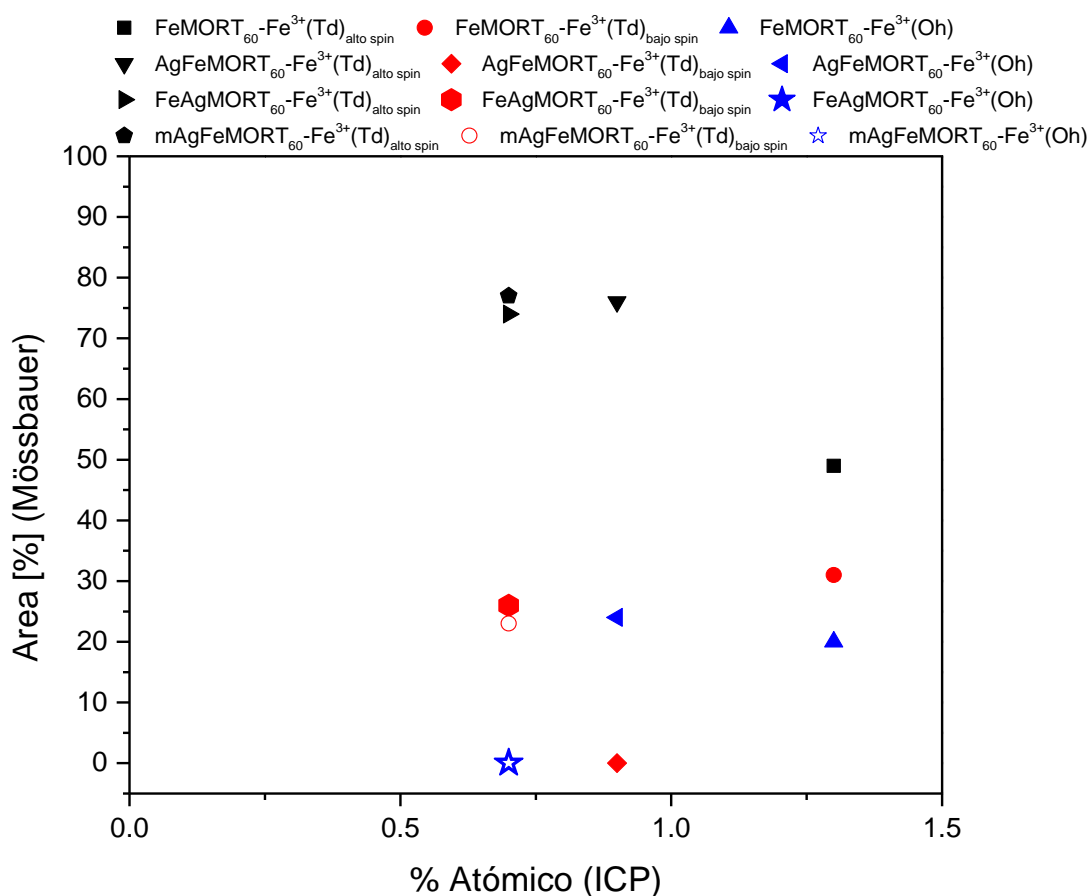
Los parámetros hiperfinos derivados de los espectros de <sup>57</sup>Fe Mössbauer muestran que el Fe<sup>3+</sup> es el componente principal en las muestras. Los valores de IS de 0.26 y 0.38 mm·s<sup>-1</sup> y QS de 0.70 y 1.76 mm·s<sup>-1</sup>, están relacionados a especies de Fe<sup>3+</sup> en coordinación tetraedral y octraedral, respectivamente. Los valores bajos de IS  $\leq 0.3$  mm·s<sup>-1</sup> son típicos de especies de Fe<sup>3+</sup> en sitios tetraédricos. Asimismo, valores bajos de IS y <QS> son atribuidos a sitios estructurales bien definidos con una alta simetría. En la Figura 34, se muestra una correlación entre el contenido de Fe en las muestras (ver resultados de ICP-OES) y las especies asociadas con los valores de los parámetros hiperfinos derivados del análisis espectral de Mössbauer; observamos que el bajo contenido de Fe en los sistemas bimetálicos (preparados a temperatura ambiente) promueve al Fe<sup>3+</sup> en coordinación tetraedral de alto espín y los sitios de Fe<sup>3+</sup>(Oh). Al mismo tiempo que los sitios de Fe<sup>3+</sup>(Td) de bajo espín disminuye. En el caso de las muestras preparadas a 60 °C, las especies predominantes de Fe son de Fe<sup>3+</sup>(Td) de alto espín (Figura 35).



**Figura 34.** Correlación entre el contenido de hierro, el porcentaje de área de las especies  $Fe^{3+}(Td)_{alto\ spin}$ ,  $Fe^{3+}(Td)_{bajo\ spin}$  y  $Fe^{3+}(Oh)$  derivadas del análisis espectral de Mössbauer de las muestras preparadas a temperatura ambiente.

Los resultados por espectroscopia Mössbauer de  $^{57}Fe$ , revelaron que las muestras contienen al menos 70% (área) de iones de  $Fe^{3+}$  en coordinación tetraedral, mientras que los átomos de hierro restantes, están presentes en sitios octraedrales y en menor cantidad como partículas de  $Fe_2O_3$  de diferentes tamaños. De acuerdo a los resultados del análisis espectral de Mössbauer de las muestras bimetalicas; el diferente orden de deposición de los componentes juega un factor importante en la formación de las especies con potencial en procesos catalíticos para la reducción de óxidos de nitrógeno, debido a la diferente composición en las muestras por efecto de las condiciones de preparación. En nuestro caso, los sistemas bimetalicos de AgFe soportados en mordenita promueven la estabilización de sitios de  $Fe^{3+}(Td)$ , por ejemplo; la formación de sitios  $Fe^{3+}-OH$  en los sistemas bimetalicos, los cuales

son lábiles para oxidar  $\text{Fe}^{2+}$ -NO [85,125]. En el espectro Mössbauer de la muestra monometálica  $\text{FeMORT}_a$ , se encontraron adicionalmente componentes de carácter magnético y supermagnético. La falta de sextetos magnéticos bien definidos no permite discernir con precisión. Sin embargo, se encontró que el campo magnético hiperfino es mucho más bajo que el existente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de volumen. Este efecto está relacionado con los fenómenos de relajación, ya que las partículas ultrafinas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u otras fases de óxidos, generan supermagnetismo [126,127].



**Figura 35.** Correlación entre el contenido de hierro, el porcentaje de área de las especies  $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{alto spin}}$ ,  $\text{Fe}^{3+}(\text{Td})_{\text{bajo spin}}$  y  $\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$  derivadas del análisis espectral de Mössbauer de las muestras preparadas a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



### 5.1.8 Microscopía electrónica de transmisión

Las figuras 36 y 37, muestran micrografías representativas de los catalizadores preparados a temperatura ambiente y a 60 °C y su distribución de tamaño de partícula. La presencia de nanopartículas plata sobre la superficie de NaMOR es observada claramente en todas las micrografías de las muestras que contienen plata (AgMOR, AgFeMOR, FeAgMOR y mAgFeMOR) a ambas temperaturas, revelando que la formación de partículas de plata es un fenómeno natural. Este resultado está en concordancia con los resultados por difracción de rayos-X que evidenciaron un pico adicional en los difractogramas de las muestras bimetálicas mAgFeMOR<sub>a</sub> y AgFeMOR<sub>a</sub> alrededor de 38.1-38.2° en 2θ (Figura 12), asignado al plano (111) de la fase de plata metálica [87].

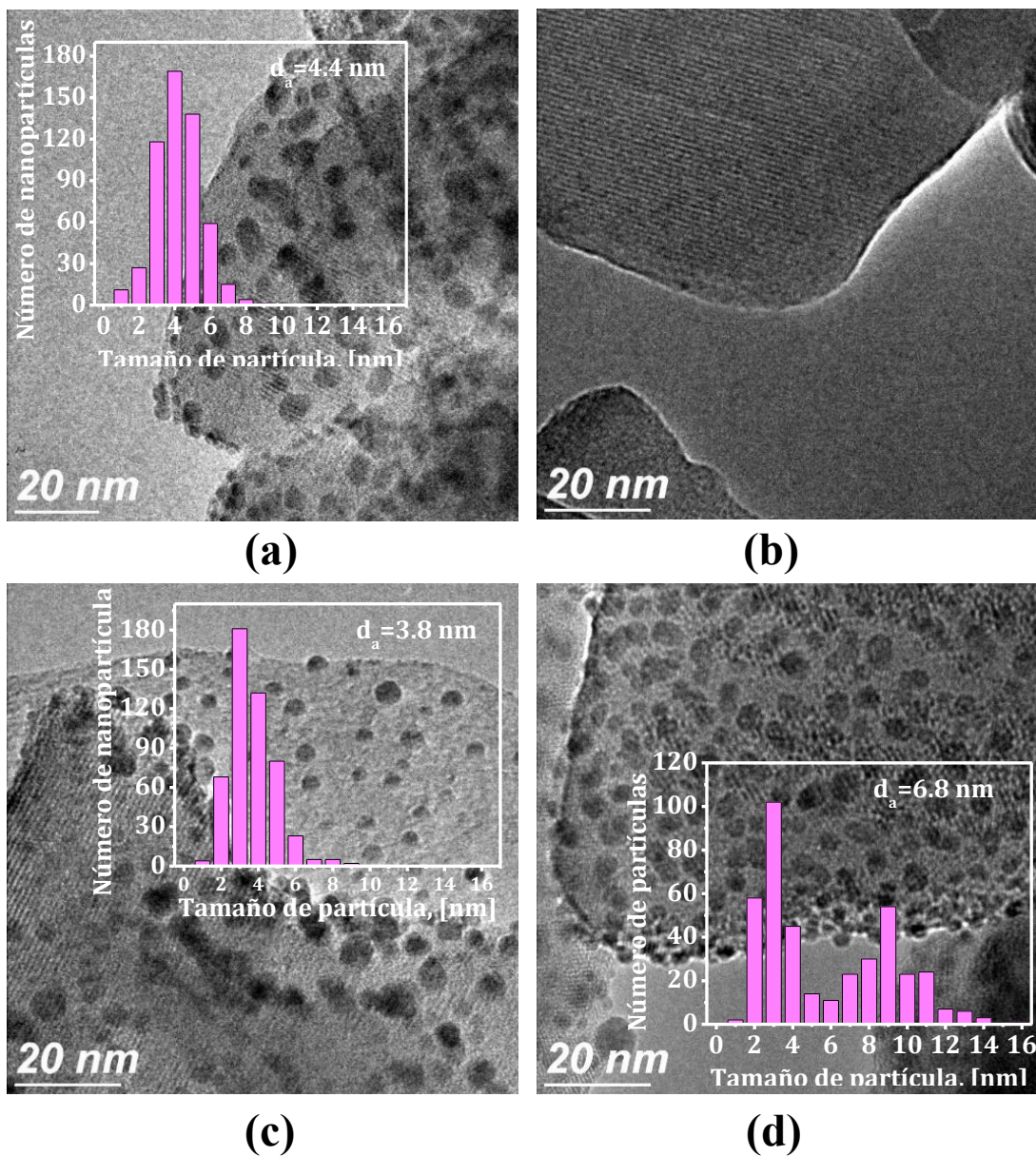
Los diámetros promedios de partícula de los catalizadores calculados a partir de las curvas de distribución de tamaño de partícula se resumen en la Tabla 13.

**Tabla 13. Diámetro promedio de partículas de plata de las muestras estudiadas soportadas en mordenita.**

<b>Catalizador</b>	<b>Temperatura del intercambio iónico</b>	<b>Diámetro de partícula promedio [nm]</b>
<b>AgMOR</b>	ambiente	4.4
	60 °C	6.2
<b>AgFeMOR</b>	ambiente	3.8
	60 °C	4.1
<b>FeAgMOR</b>	ambiente	2.8
	60 °C	3.4
<b>mAgFeMOR</b>	ambiente	6.8
	60 °C	3.1

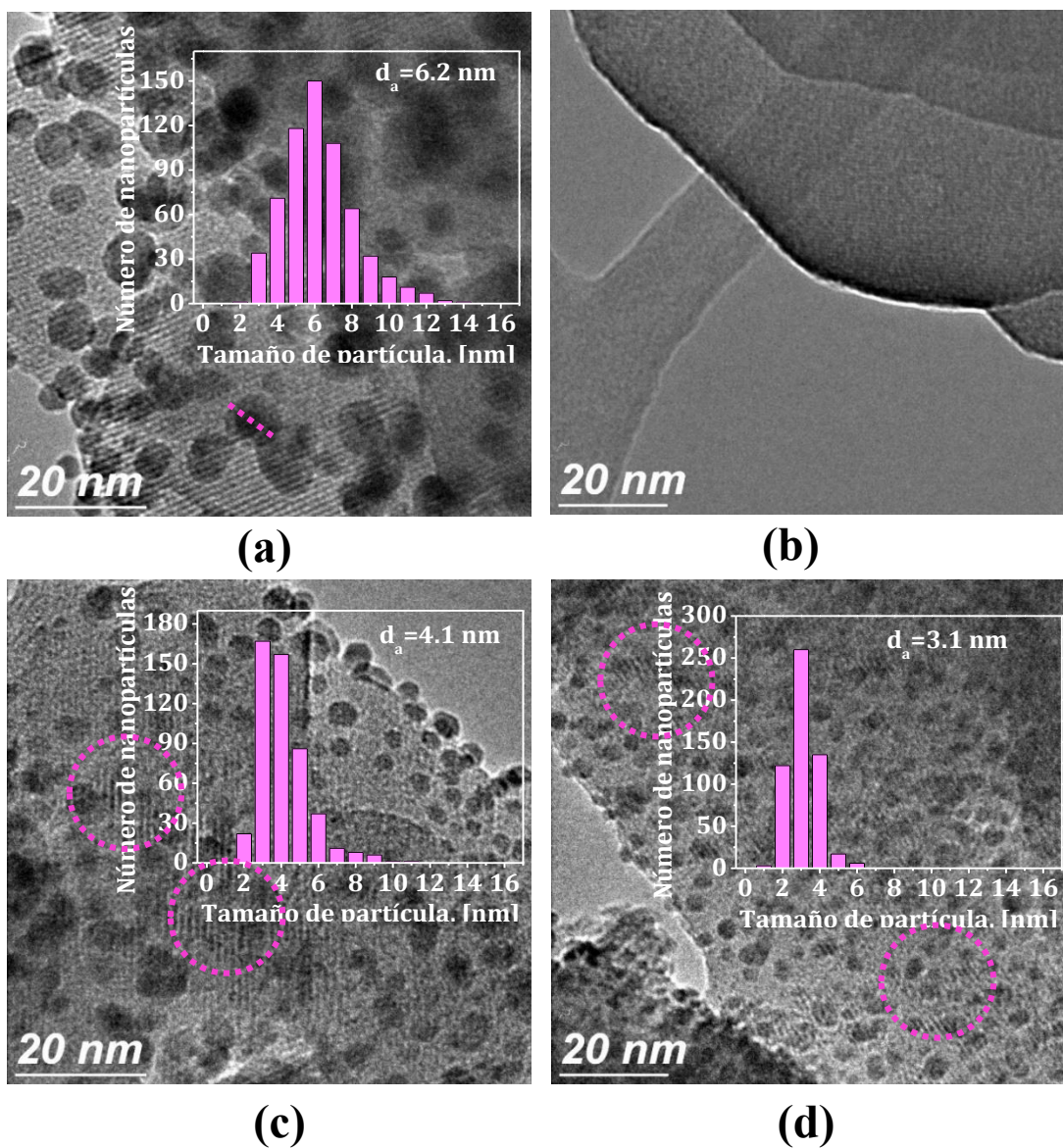
Como se puede observar, el tamaño promedio de partícula de la Ag se encuentra en un amplio rango desde 2.8 hasta 6.8 nm, dependiendo de las condiciones y el orden de intercambio de

los iones. De acuerdo a la distribución del tamaño de partícula y el tamaño promedio en los histogramas de los sistemas bimetálicos, se presenta una disminución en el tamaño de partícula con respecto a las muestras monometálicas; por ejemplo: de 4.4 nm en  $\text{AgMORT}_a$  a 2.8 nm en  $\text{FeAgMORT}_a$  y de 6.2 nm  $\text{AgMORT}_{60}$  a 3.4 nm en  $\text{FeAgMORT}_{60}$ .



**Figura 36. Micrografías de alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las muestras: (a)  $\text{AgMORT}_a$ , (b)  $\text{FeMORT}_a$ , (c)  $\text{AgFeMORT}_a$ , and (d)  $m\text{AgFeMORT}_a$ .**

En el caso de las muestras que contienen solo hierro no se observaron partículas (micrografías de FeMORT<sub>a</sub> y FeMORT<sub>60</sub>), confirmando que las especies de Fe están altamente dispersas sobre mordenita sin aglomeración (Figura 36 (b) y 37 (b)). Esta observación está en acuerdo con los resultados de difracción de rayos X en los cuales no fueron detectadas fases agregadas en las muestras que contienen hierro (Figs. 12 y 13).



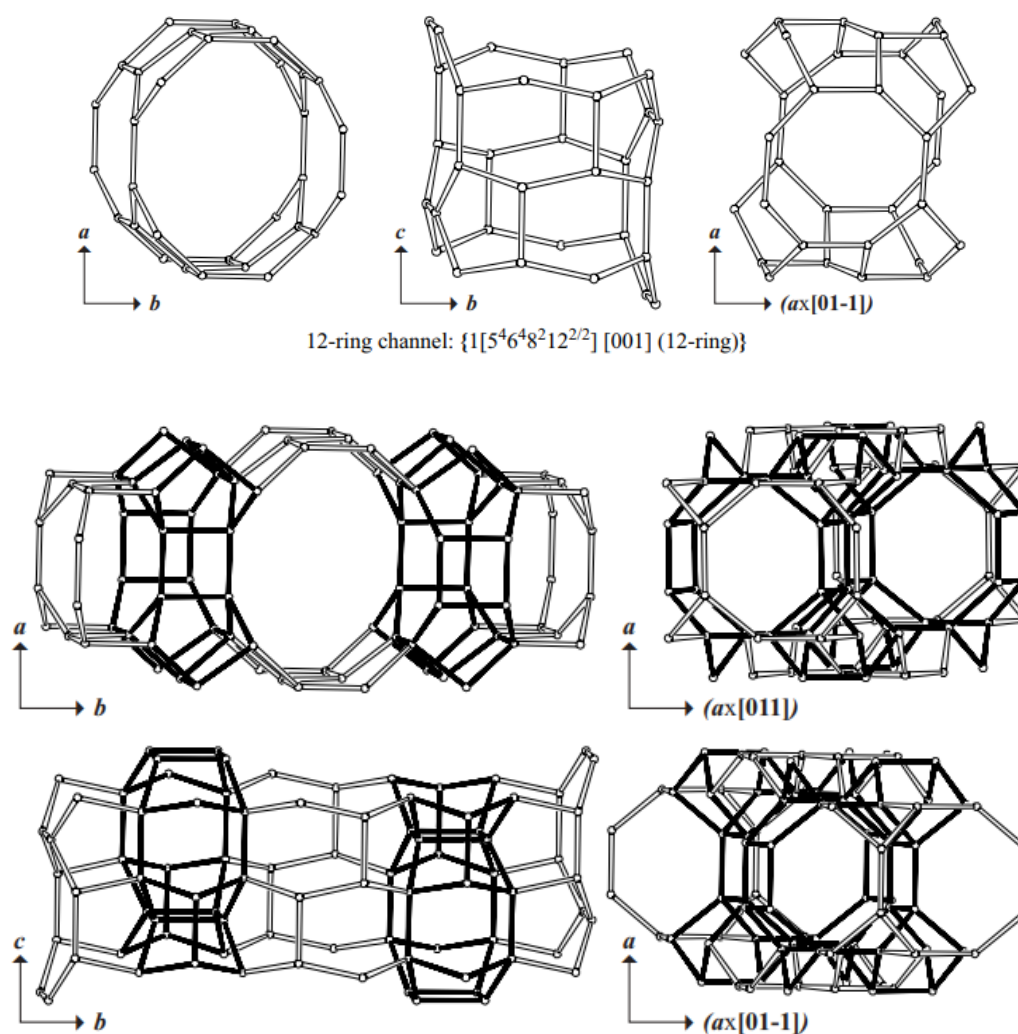
**Figura 37. Micrografías de alta resolución y distribución de tamaño de partícula de las muestras: (a) AgMORT<sub>60</sub>, (b) FeMORT<sub>60</sub>, (c) AgFeMORT<sub>60</sub>, and (d) mAgFeMORT<sub>60</sub>.**

Con base en lo anterior, podemos concluir que la aglomeración de plata es significativamente diferente en la presencia de hierro para muestras bimetalicas. Cabe mencionar, que durante la preparación de las muestras no hubo tratamientos de reducción con gases y se evitó la exposición directa a la luz. Como fue discutido previamente para los sistemas bimetalicos, la  $\text{Ag}^+$  está siendo reducida por la transición del estado de oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  sobre NaMOR, provocando la aglomeración y la formación de partículas bien definidas y de menor tamaño de las de su homologo monometalico que en promedio general es de  $\leq 3$  nm. Para los bimetalicos AgFe y FeAg, la reducción de tamaño de partícula fue dependiente del orden de deposición de los componentes; por ejemplo; partiendo de un sistema FeMOR al que posteriormente incorporamos plata para generar un sistema FeAg, la interacción de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{Ag}^+$  causó un diámetro promedio de partícula menor que el sistema AgFe. De tal manera que la formación y tamaño de las nanopartículas de plata está siendo influenciada por la presencia del hierro en las muestras bimetalicas y el orden en que es incorporado al sistema. Mientras que en el sistema mAgFeMORT<sub>a</sub> el tamaño de partícula tuvo un intervalo más amplio, con una distribución desde 2 nm hasta 10 nm y un promedio de 6.8 nm; en contraste con mAgFeMOR preparada a 60 °C con una distribución en el tamaño de partículas más semejante a los sistemas preparados por intercambio sucesivo. La competición de los iones en un sistema bimetalico a temperatura ambiente conlleva a una distribución y dispersión más compleja que disminuye el tamaño de partícula; por otro lado, el incremento de temperatura debe promover un mejor intercambio a través de mejorar la difusión intracristalina en la zeolita favoreciendo una distribución más homogénea en relación al tamaño de partícula.

Por otro lado, como se ha estudiado las zeolitas son un sustrato adecuado para el crecimiento controlado de cúmulos y pequeñas nanopartículas, dentro y fuera de sus cavidades. La estabilización de cúmulos depende en gran medida de su interacción con la estructura, por ejemplo: los canales del marco estructural pueden restringir el tamaño de las agrupaciones de átomos; otro caso, es la influencia de la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  la cual puede proveer un ambiente adecuado para el crecimiento de nanopartículas [20,40]. Los resultados de TEM revelaron que la aglomeración de nanopartículas de plata era diferente en la presencia del Fe. Por estas razones, en nuestros sistemas es posible poder evidenciar la aglomeración de



átomos de plata ordenada siguiendo la estructura de NaMOR. Presumiblemente en estos materiales existen dominios correspondientes a cúmulos de plata que se han estabilizado en las cavidades de NaMOR con estructura y geometría regular impuesta por la red cristalina de la zeolita y restringidas en tamaño por la dimensión de sus canales. Por lo tanto, las micrografías de alta resolución de las muestras fueron estudiadas en detalle por análisis de transformada de Fourier.



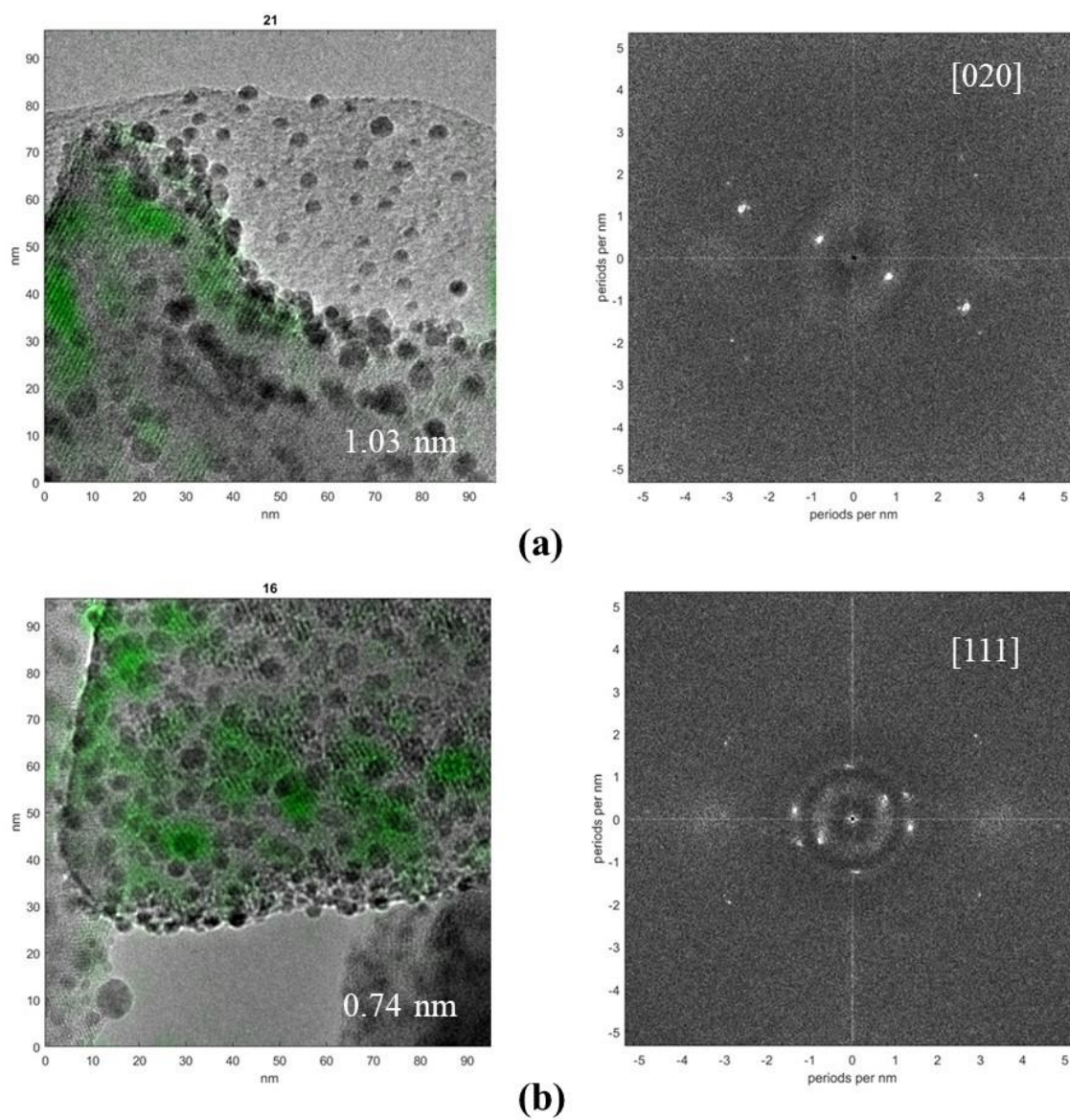
**Figura 38.** Anillo de 12-miembros visto por (001), (100) y (01-1) (arriba) y la interconexión entre los canales de anillos de 8- y 12-miembros junto con el canal sinusoidal (abajo) [63].

El programa de procesamiento de imágenes que se utilizó fue especialmente diseñado para observar arreglos de átomos en sólidos cristalinos, por medio de la transformada de Fourier y para detectar texturas periódicas en las imágenes.

El resultado es una imagen que enfatiza en color la frecuencia espacial específica, los parámetros periódicos y la orientación de la red de la zeolita. Sin embargo, la posición, distribución y ubicación específica de los dominios en las cavidades no ha sido determinada en su totalidad y no es del todo obvia.

El canal principal de la mordenita se describe como un cilindro con una ligera forma sinusoidal, con interconexiones estructurales de canales laterales, paralelos y perpendiculares al mismo; entre los que destacan, los llamados “canales secundarios” los cuales son de menor diámetro al canal principal (Figura 38). Esta característica estructural de la mordenita nos permite explicar los diferentes tamaños y distancias entre los aglomerados ordenados de las distintas imágenes y diferentes orientaciones de las muestras. Sin embargo, se hace difícil definir la dirección correcta de ubicación y el tamaño de estas agrupaciones en relación con la dimensionalidad de los canales.

La Figura 39, muestra el análisis por transformada de Fourier de las micrografías de las muestras AgFeMORT<sub>a</sub> y mAgFeMORT<sub>a</sub>; en color verde son enfatizados los dominios de plata, con distancia entre ellos de 1.03 nm medidos por la dirección (020) y 0.74 nm medidos en la dirección (111), respectivamente. De acuerdo con las características estructurales de la mordenita (sección 2.4.1) el canal principal que consta de anillos de 12 miembros de oxígeno tiene una apertura de  $0.65 \times 0.7 \text{ nm}$ , que están en concordancia con los resultados del análisis por Fourier. Aunque estos resultados no se discutirán a detalle en esta tesis, se presentan como un posible trabajo a futuro en el que es de interés analizar estos dominios, identificar los planos y buscar su correlación con los canales de la mordenita, con el objetivo de elucidar la ubicación de los cúmulos de plata, su tamaño y poder poner en evidencia la estabilización de los mismos en la matriz de la zeolita cuyas propiedades son de interés debido a su potencial en catálisis.



**Figura 39.** Análisis por transformada de Fourier de las micrografías de las muestras: (a) AgFeMORT<sub>a</sub> (arriba) y (b) mAgFeMORT<sub>a</sub> (abajo).

## 5.2 Actividad catalítica de los catalizadores mono- y bimetalicos de Ag y Fe en la reducción de NO con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO

Las condiciones de reacción establecidas para la reducción catalítica de NO en presencia de hidrocarburos son las siguientes: concentraciones de gases de 500 a 2000 ppm de NO, una atmósfera oxidante (con concentraciones típicas de 1 al 3% de O<sub>2</sub>) y de 400 a 2500 ppm de agente reductor (principalmente hidrocarburos-C<sub>3</sub>: como el C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>); catalizadores a base de metales de transición soportados en diferentes tipos de zeolitas, que alcanzan conversiones de NO del orden del 60 al 90% y una alta selectividad al N<sub>2</sub> de alrededor del 70%, con máximos obtenidos en un rango de temperatura de 350 a 450 °C [2-4, 11, 56].

La conversión de NO de los catalizadores mono- y bimetalicos de hierro y plata (sintetizados a temperatura ambiente y 60 °C) fue obtenida a partir de la reducción de NO con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO bajo condiciones oxidantes (2.1% vol de O<sub>2</sub>). La actividad catalítica de los catalizadores bimetalicos AgFeMOR, FeAgMOR y mAgFeMOR a ambas temperaturas fueron comparadas con sus homólogos monometalicos de Ag y Fe (Figuras 40, 41 y 42). Los porcentajes de conversión de NO alcanzados a diferentes temperaturas de reacción se resumen en la Tabla 14.

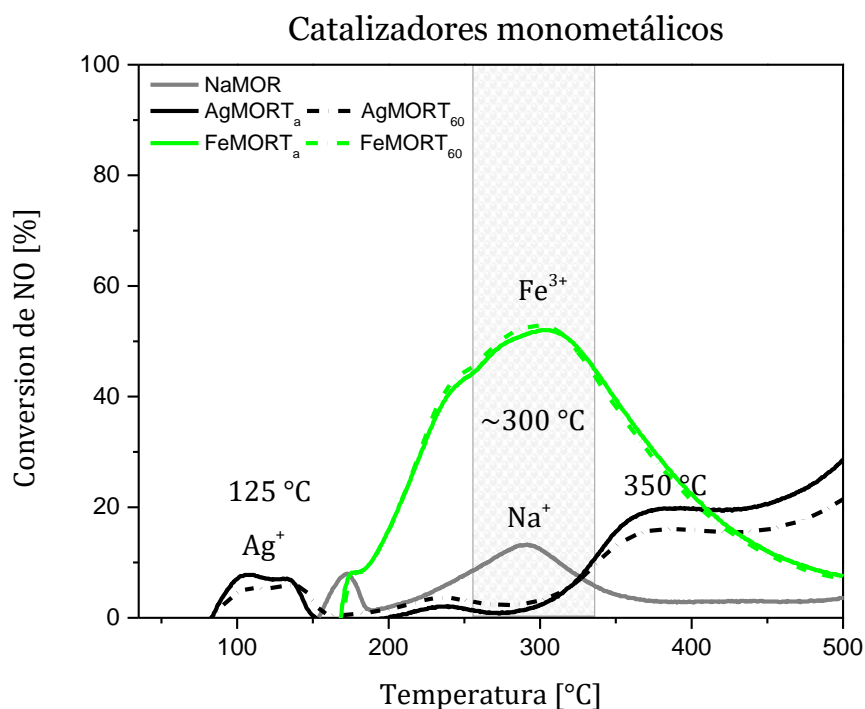
Los resultados muestran que los catalizadores bimetalicos AgFeMOR, FeAgMOR y mAgFeMOR preparados a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>, alcanzaron un máximo de conversión de NO del 73 hasta el 97% en un rango de temperatura comprendido entre 300-475 °C (enfatisado en azul en la Tabla 14). Los catalizadores monometalicos de AgMOR y FeMOR (a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>) presentaron una menor actividad, es decir de ~25% a 500 °C para los catalizadores monometalicos de Ag (enfatisado en naranja en la Tabla 14) y del 50% a 300 °C para los catalizadores monometalicos de Fe (enfatisado en verde en la Tabla 14). Adicionalmente, se observó que NaMOR comercial (no intercambiada con Ag o Fe) mostró actividad catalítica con un máximo de 12.4 % a 300 °C (ver Figura 40), la cual puede deberse a la presencia del catión Na<sup>+</sup> el cual está actuando como un sitio ácido de Lewis, mientras que el oxígeno estructural con carga parcial negativa actúa como una base de Lewis [65,128, 129].



*Tabla 14. Porcentaje de conversión de NO de los catalizadores mono- y bimetalicos AgFe a diferente temperatura de reacción.*

Catalizador	Conversión de NO [%]												
	125°C	200°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	375°C	400°C	425°C	450°C	475°C	500°C
NaMOR	0	2.0	7.6	11.5	12.4	7.6	4.2	2.9	2.8	2.9	2.9	2.9	3.5
AgMORT <sub>a</sub>	6.9	0	1.6	1.0	2.3	6.8	15.5	19.4	19.6	19.5	20.4	23.3	28.5
AgMORT <sub>60</sub>	5.4	1.6	3.1	2.3	3.1	6.7	12.9	15.7	15.9	15.4	16.0	17.9	21.4
AgFeMORT <sub>a</sub>	3.4	17.2	41.4	45.9	49.7	47.8	49.7	58.9	75.3	53.5	27.6	22.7	19.7
AgFeMORT <sub>60</sub>	0	17.2	47.3	56.1	60.6	61.7	61.8	69.1	80.4	52.9	30.8	26.2	23.1
FeAgMORT <sub>a</sub>	0.3	7.3	21.3	33.9	46.6	57.6	63.5	64.9	76.1	97.4	60.5	41.7	39.6
FeAgMORT <sub>60</sub>	0	0.7	5.7	11.2	18.3	28.2	36.3	39.4	38.7	45.3	63.6	73.3	39.3
mAgFeMORT <sub>a</sub>	3.2	17.2	39.1	49.1	60.1	71.4	80.5	88.0	77.8	49.6	39.1	35.8	33.1
mAgFeMORT <sub>60</sub>	0	8.7	26.8	40.7	53.7	65.9	77.7	80.1	75.0	52.9	34.2	30.3	28.1
FeMORT <sub>a</sub>	0	15.9	43.3	49.3	51.8	48.6	39.3	30.1	22.3	16.1	12.0	9.3	7.4
FeMORT <sub>60</sub>	0	15.9	44.3	50.3	52.9	48.0	38.1	28.9	21.3	15.5	11.3	8.7	6.9

Por otro lado, el catalizador monometálico de AgMOR ( $T_a$  and  $T_{60}$ ) presentó actividad a baja temperatura ( $\sim 125$  °C), lo cual puede atribuirse a la presencia de cationes de  $Ag^+$  que han remplazado a los cationes de  $Na^+$  en la mordenita. Estos resultados están en concordancia con lo reportado previamente [27]. La actividad a baja temperatura debida a los cationes de  $Ag^+$  se encuentra fuera de un proceso de reducción, debido a que a esta temperatura es probable que el  $C_3H_6$  no ha sido activado aún y más bien corresponde a un proceso de oxidación de NO a  $NO_2$  generado por las especies oxidantes presentes en este catalizador. Posteriormente, el catalizador monometálico de Ag recuperó su actividad al incrementar la temperatura en el rango de 350 a 520 °C alcanzando una conversión de NO del 25%; esta ligera promoción en la conversión de NO a altas temperaturas podría deberse a especies de plata en estado reducido o parcialmente reducido siguiendo la transición en su estado de oxidación ( $Ag^+ \rightarrow Ag_m^{n+} \rightarrow Ag_m \rightarrow Ag^0$  NPs) [130-133].

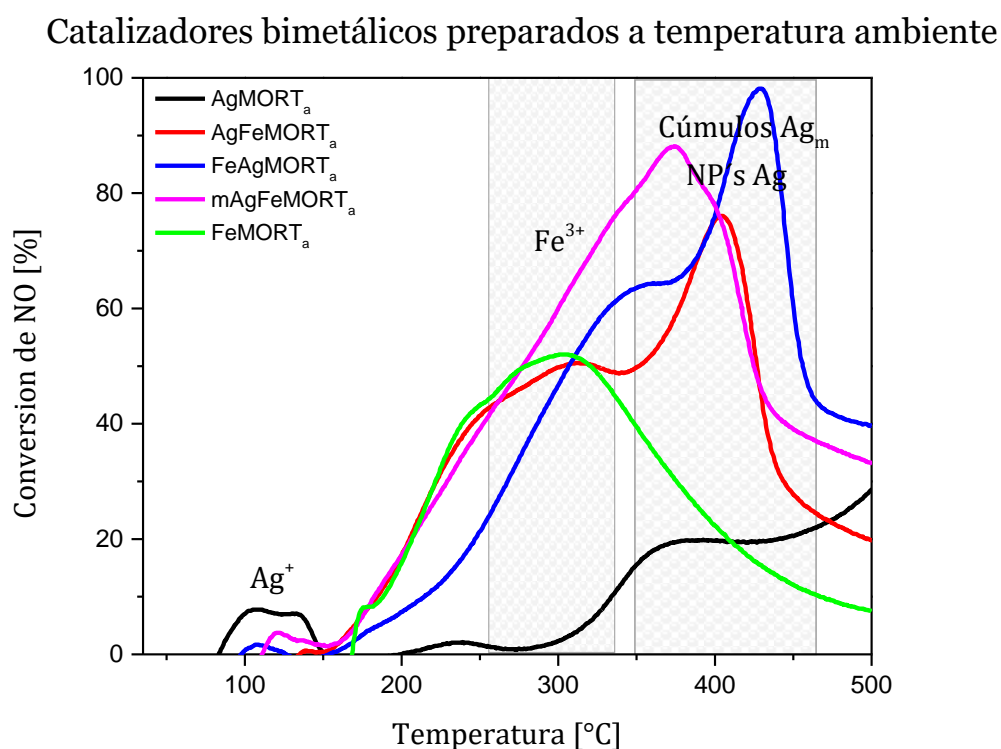


**Figura 40.** Actividad catalítica de NaMOR, catalizadores monometálicos (AgMOR o FeMOR) preparados a temperatura ambiente en la reducción de NO con  $C_3H_6/CO$  bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm],  $C_3H_6$  [350 ppm],  $O_2$  [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y  $N_2$  como gas de balance, velocidad de flujo  $78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y una velocidad espacial (GHSV) de  $15\,000 \text{ h}^{-1}$ .

De acuerdo a los resultados por XPS y UV-Vis dichas especies reducidas de plata fueron generadas durante el proceso de intercambio iónico. En general, se ha mostrado que los catalizadores de Ag soportados en diferentes estructuras de zeolitas presentan baja actividad en la conversión de NO a N<sub>2</sub> (alrededor de 20-40%) [98,133]. Los sitios activos propuestos por Aspromonte *et al.* [99] para catalizadores de AgMOR en la SCR de NO<sub>x</sub> con tolueno y butano, donde diferentes especies de Ag fueron evidenciadas: (Ag<sup>+</sup>, cúmulos de Ag<sub>m</sub><sup>n+</sup> y Ag<sup>0</sup> NPs) y la respectiva carga de metálica en el catalizador fueron parámetros determinantes para la actividad catalítica. Otros estudios reportan que la reducción de NO decrece para altos niveles de metal intercambiado en catalizadores de AgZM5 [37]. En el caso del catalizador monometálico FeMOR a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>, los perfiles de conversión de NO mostraron alrededor de 50% de conversión a 300 °C (ver Figura 40), de acuerdo a los resultados por espectroscopía Mössbauer y UV-Vis estos valores de conversión pueden ser atribuidos a la presencia de especies de Fe<sup>3+</sup> estabilizadas en la estructura de la mordenita, similarmente a los catalizadores de FeZSM5 para la reducción de NO<sub>x</sub> con NH<sub>3</sub>, donde los sitios activos son sitios de hierro monoméricos (Fe-O-OH a 300 °C) [134]. De acuerdo a otros trabajos, se ha observado que los catalizadores de Fe/zeolitas exhiben alta actividad catalítica en procesos de reducción de NO y N<sub>2</sub>O [135-137]. Chen *et al.* [138] estudiaron la reducción de NO<sub>x</sub> sobre catalizadores de Fe/Zeolitas con *iso*-butano y propano, mostrando que la actividad catalítica decrece en el siguiente orden, FeBEA > FeZSM5 > FeFER > FeMOR ≈ FeY. El orden de mayor o menor actividad fue resultado de las diferentes estructuras de zeolitas y sus características estructurales, por ejemplo; la dimensionalidad (estructuras con difusión en 2D o 3D) y su tamaño de poro. Debido a que las zeolitas con cavidades menores que 4.2×5.4 Å y 3.5×4.8 Å fueron capaces de oxidar NO a NO<sub>2</sub> formando complejos NO<sub>y</sub>, los cuales al mismo tiempo fueron bloqueando la entrada de moléculas reactivas a las cavidades de las zeolitas y que se ve reflejado en una disminución en el comportamiento catalítico.

En la Figura 41, se muestran los perfiles de conversión de NO para los catalizadores bimetalicos preparados a temperatura ambiente. Los catalizadores bimetalicos con diferente orden de deposición de los componentes, es decir; AgFeMORT<sub>a</sub>, y FeAgMORT<sub>a</sub> presentaron dos máximos de conversión de NO. Para AgFeMORT<sub>a</sub> a 310 y 400 °C y en FeAgMORT<sub>a</sub> a

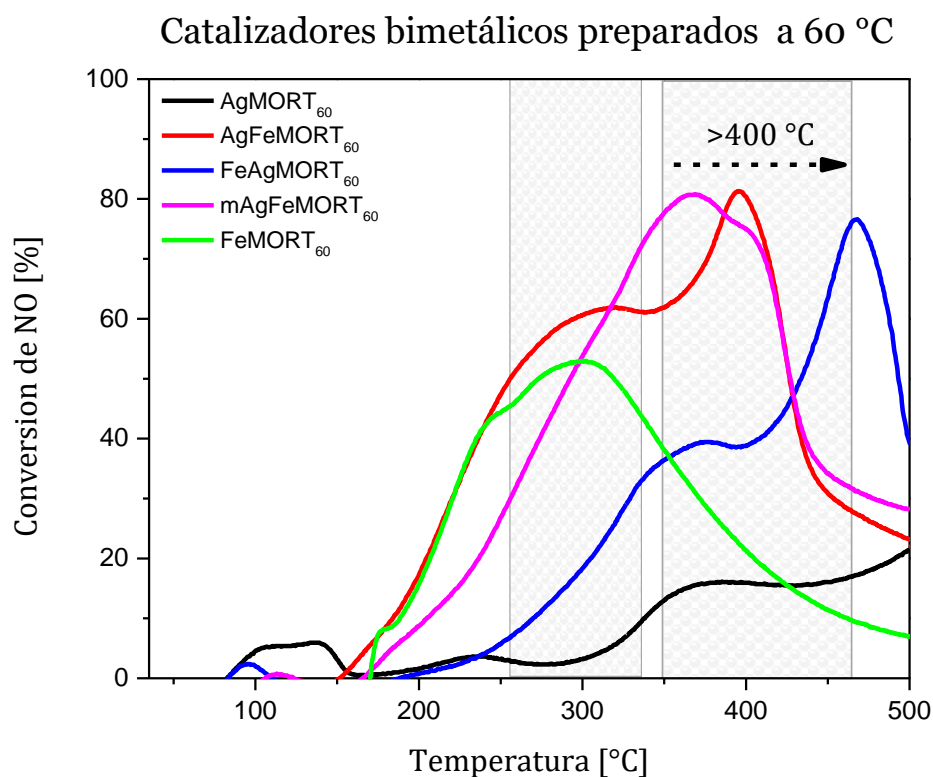
350 and 428 °C, mientras que, el catalizador mAgFeMORT<sub>a</sub> exhibió solo un máximo a 375 °C. Para los catalizadores bimetálicos sintetizados a 60 °C (Figura 42) se presentaron los siguientes máximos de conversión; para AgFeMORT<sub>60</sub> (305 y 395 °C), FeAgMORT<sub>60</sub> (370 y 467 °C) y mAgFeMORT<sub>60</sub> a 365 °C. En ambos casos (T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>) se presentó un comportamiento similar en los catalizadores durante la evaluación catalítica evaluados desde temperatura ambiente hasta 500 °C.



**Figura 41.** Actividad catalítica de NaMOR, catalizadores bimetálicos AgFe, FeAg y mAgFe preparados a temperatura ambiente en la reducción de NO con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm], C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [350 ppm], O<sub>2</sub> [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y N<sub>2</sub> como gas de balance, velocidad de flujo 78 mL·min<sup>-1</sup> y una velocidad espacial (GHSV) de 15 000 h<sup>-1</sup>.

Los catalizadores bimetálicos preparados a temperatura ambiente y 60 °C en contraste con su homólogo monometálico, para catalizadores que contienen hierro muestran que los máximos de conversión de NO debido al sitio activo por especies de Fe<sup>3+</sup> (a 300 °C) fueron desplazados a temperaturas superiores con un desplazamiento de 10 a 60 °C con respecto al

catalizador FeMOR, sugiriendo una sinergia entre los sitios activos de plata y hierro. Tal interacción puede estar relacionada con la diferente concentración de especies activas, seguida de la reducción de los iones de plata ( $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_m^{n+} \rightarrow \text{Ag}_m \rightarrow \text{Ag}^0$  NPs) en presencia de hierro.



**Figura 42.** Actividad catalítica de NaMOR, catalizadores bimetálicos AgFe, FeAg y mAgFe preparados a 60 °C en la reducción de NO con  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{CO}$  bajo condiciones oxidantes como función de la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: NO [850ppm],  $\text{C}_3\text{H}_6$  [350 ppm],  $\text{O}_2$  [2.1 vol%], CO [0.4 vol%] y  $\text{N}_2$  como gas de balance, velocidad de flujo  $78 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  y una velocidad espacial de (GHSV) de  $15\,000 \text{ h}^{-1}$ .

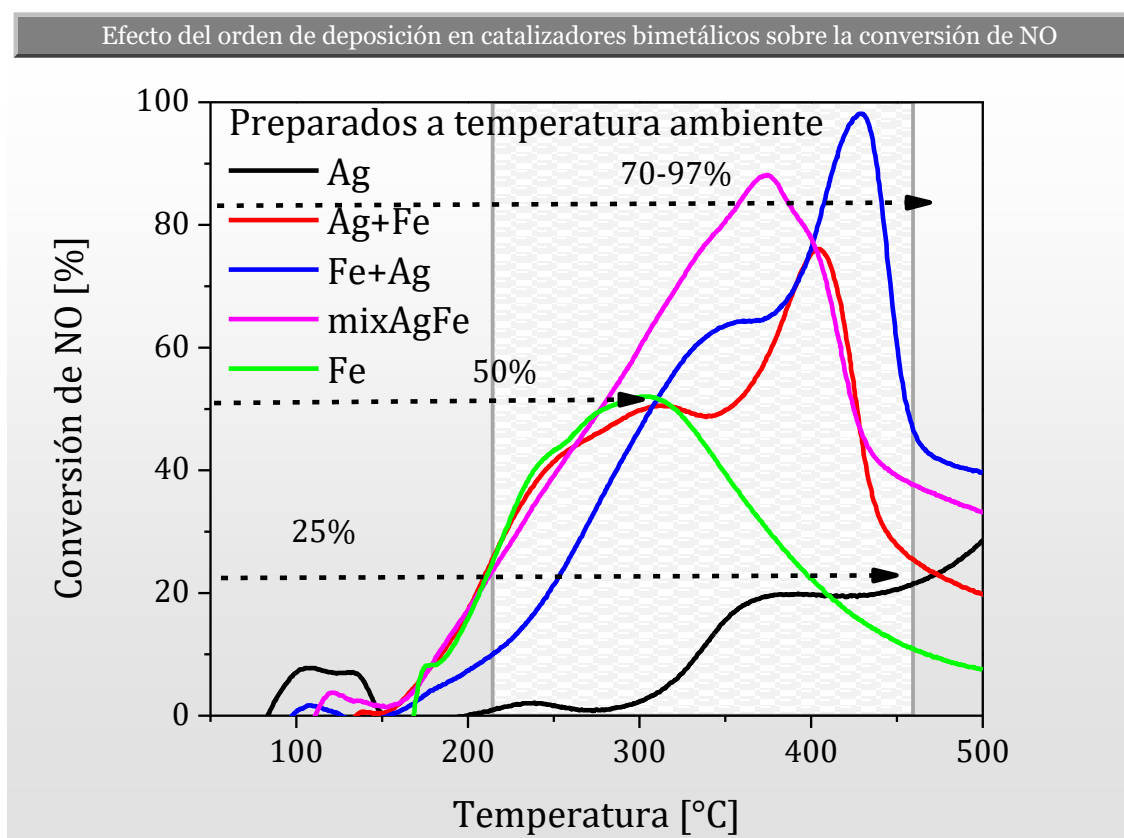
Por lo tanto, la conversión de NO debida a especies reducidas de plata (oxidantes para el NO) en sistemas bimetálicos incrementa notoriamente en contraste al catalizador monometálico AgMOR; logrando más del 60% de conversión de NO en un rango de temperatura de 350 a 500 °C. En relación a la carga metálica de plata y hierro, los catalizadores monometálicos presentaron diferente carga de metal intercambiado, la concentración de plata fue de 4.9 % atómico para AgMORT<sub>a</sub> y de 5.4 % atómico para AgMORT<sub>60</sub> la cual fue

aproximadamente cuatro veces más grande que la de hierro con 1.1 % atómico para FeMOR a temperatura ambiente y de 1.3 % atómico para FeMOR a 60 °C. Reportes de catalizadores de Fe/Zeolitas muestran que los niveles de intercambio de hierro son generalmente bajo en parte debido a los diferentes estados de oxidación 2+ o 3+, y posterior coordinación en las cavidades de las zeolitas para neutralizar la carga; sin embargo, su comportamiento catalítico es muy bueno (Gurgul *et al.* [106]). El efecto del contenido de hierro sobre la actividad catalítica y las especies de hierro que se presentaron en los catalizadores FeBEA para sistemas con bajo contenido de metal, muestran que el Fe<sup>3+</sup> en coordinación tetraédrica es la especie activa. Esto está en concordancia con nuestros catalizadores, que de acuerdo a los resultados de sus propiedades fisicoquímicas de las muestras que contienen hierro su componente principal fueron las especies de Fe<sup>3+</sup>.

### **5.2.1 Efecto del orden de deposición de los cationes sobre la conversión de NO**

El comportamiento catalítico de los catalizadores bimetálicos muestra la existencia de una fuerte influencia del orden de deposición de los cationes sobre la conversión de NO en función de la temperatura de reacción. Las figuras 41 y 42, muestran los perfiles de conversión de NO para los catalizadores bimetálicos AgFeMOR, FeAgMOR y mAgFeMOR preparados a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>. La incorporación de hierro al catalizador AgMOR para generar el sistema AgFeMOR (a ambas temperaturas) estabilizó los sitios Fe<sup>3+</sup> en la estructura de mordenita al mismo tiempo que promovió la formación de especies de plata oxidantes de NO; como, cúmulos de Ag<sub>m</sub> y nanopartículas de Ag<sup>0</sup>. Como fue observado por UV-Vis, XPS y TEM, las principales especies en sistemas bimetálicos de Ag y Fe fueron nanopartículas de Ag con tamaño de partícula ≤ a 3 nm, cúmulos de plata metálica Ag<sub>m</sub> y Fe<sup>3+</sup>, respectivamente. En el caso de la incorporación de plata a FeMOR para formar el catalizador AgFeMOR; la presencia de las mismas especies anteriormente descritas fue observada; sin embargo, los máximos de conversión de NO en sus perfiles catalíticos estuvieron desplazados a temperaturas superiores. En ambos casos, las cuantificaciones de las diferentes especies muestran el efecto del orden de deposición siendo el segundo metal intercambiado el que gana mayor capacidad de intercambio. De esta manera para un sistema con Ag incorporada

en segundo lugar es de esperarse que haya una mayor cantidad de estas especies, que de acuerdo al catalizador monometálico incrementan su actividad a partir de los 350 °C. De acuerdo a los resultados de evaluación el catalizador FeAgMORT<sub>a</sub> presentó mayor conversión de NO que el catalizador preparado a 60 °C; esta diferencia podría deberse a la presencia de nanopartículas de Ag con tamaño superiores a 3 nm como se muestra en la Tabla 13.



*Figura 43. Efecto del orden de deposición de los componentes.*

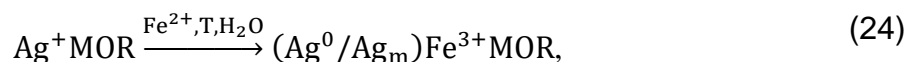
Por otro lado, el catalizador mAgFeMOR preparado por competición de los cationes para el intercambio solo presentó un sitio activo en un rango de temperatura intermedio (380 °C) con respecto a los máximos de conversión de NO de los catalizadores monometálicos de Ag y Fe. Es claro, que en este catalizador está llevándose a cabo un efecto sinérgico entre las diferentes especies de Ag y Fe (mAgFeMOR a T<sub>a</sub> y T<sub>60</sub>).

El efecto promotor de un segundo metal de transición (como Cu, Pd, Ni o Co) sobre catalizadores de Ag soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y zeolitas, para mejorar su actividad catalítica ha sido reportado ampliamente [10,30,139]. Los resultados muestran que la incorporación de hierro como segundo metal promueve la formación de especies de plata en estado reducido y cúmulos de  $\text{Ag}_m$ , en diferente proporción y tamaño. Por lo tanto, podemos concluir que un segundo metal (promotor) desempeña un papel crucial sobre las propiedades finales de un catalizador bimetalico (Figura 43). Adicionalmente, como en nuestro caso de estudio el orden de deposición de los componentes es también relevante para la actividad catalítica como variable que modifica la concentración y formación de los diferentes sitios activos. Jouini H. *et al.* [32] reportaron la actividad de catalizadores de CuFeZSM5 en la SCR de NO con  $\text{NH}_3$  y analizaron la influencia del orden de intercambio catiónico. La caracterización de CuFeZSM5 y FeCuZSM5 permitió la identificación de las especies de los metales en los catalizadores, las cuales discrepaban en cantidad, ambiente y grado de agregación, dependiendo del orden de intercambio de los metales lo que conllevó a diferente comportamiento catalítico.

En resumen, de nuestro trabajo se observó que el reemplazo de cationes  $\text{Na}^+$  en mordenita con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  causó una disminución en el módulo caústico, lo cual nos indica una modificación en la acidez de Brønsted en NaMOR. De acuerdo al análisis elemental la selectividad de intercambio por los diferentes cationes en la mordenita sigue el siguiente orden:  $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+}$ . Los resultados por XPS y UV-Vis de catalizadores bimetalicos mostraron que la plata existe en buena cantidad en estado reducido; como, cúmulos de  $\text{Ag}_m$  y nanopartículas de  $\text{Ag}^0$ ; mientras que el hierro se encuentra como especies de  $\text{Fe}^{3+}$ , lo cual fue confirmado por espectroscopía Mössbauer cuyos espectros revelaron que el componente principal es hierro (III) en coordinación tetraédrica. Sin embargo, se debe hacer notar que estos estados de oxidación no corresponden a las especies catiónicas usadas inicialmente para el intercambio iónico. Es decir, para la modificación iónica de NaMOR fueron usados precursores de nitrato de plata monovalente y perclorato de hierro divalente. La aparición en los sistemas de plata zero-valente y hierro tri-valente, indica que está ocurriendo una reacción redox (Ecuación 24), la cual no era esperada. La posible causa de esta interacción puede ser que, los potenciales electroquímicos de oxidación-reducción de ambas especies están



estrechamente cercanos ( $\text{Fe}^{2+} \xrightleftharpoons{e^-} \text{Fe}^{3+} + 0.77$  y  $\text{Ag}^+ \xrightleftharpoons{e^-} \text{Ag}^0 + 0.80$ ) [140,141], lo que hace posible que puedan llevarse a cabo los procesos redox, con una participación muy importante de la mordenita.



Finalmente se observó que, los catalizadores bimetálicos AgFe soportados sobre NaMOR muestran un comportamiento dinámico y la presencia de diferentes sitios activos durante la reducción de NO debido a la aparición de varias especies metálicas en diferente proporción (de acuerdo a los resultados cuantitativos de las espectroscopías), tales como; cúmulos de plata ( $\text{Ag}_m^{n+}$ ,  $\text{Ag}_m$  con  $m < 8$ ), especies catiónicas ( $\text{Ag}^+$  and  $\text{Fe}^{3+}$ ) y nanopartículas de Ag (con tamaño de partícula promedio menor a 3 nm).

Nosotros observamos que las diferentes especies como: iones aislados (especies monoméricas), dímeros, especies multi-méricas y cúmulos con número acotado de átomos en varios estados de oxidación actúan como centros activos en la estructura de la zeolita. Concluimos por lo tanto que para un buen desempeño en la reducción de  $\text{NO}_x$  en presencia de hidrocarburos, bajo una atmósfera oxidante deberán introducirse catalizadores dinámicos que participen en ciclos redox.

## Capítulo 6

### Conclusiones

El intercambio e interacción de los metales de transición Ag-Fe en mordenita sódica permitió la generación de catalizadores multisitio, que conllevó a diferente comportamiento catalítico durante la reducción de NO.

La caracterización de los catalizadores mono- y bimetálicos permitió la identificación de especies iónicas y metálicas de Ag y Fe soportadas en mordenita; las cuales se encuentran en diferente cantidad, ambiente y grado de agregación.

El reemplazo de cationes  $\text{Na}^+$  por  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$  causó un decremento en el módulo caústico de NaMOR, debido a la creación de diferentes sitios ácidos de Lewis.

La selectividad de la mordenita para estabilizar los diferentes cationes de intercambio siguió el orden:  $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{Fe}^{2+} > \text{H}^+$ .

El análisis estructural por DRX apoyado por cálculos de funcionales de la densidad (DFT) reveló que durante la modificación catiónica de NaMOR con  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Fe}^{2+}$  la cristalinidad de la zeolita se conservó; sin embargo, la intensidad relativa de diferentes planos se vio afectada por dichas especies, principalmente los planos (110), (200), (202) y (150). Por lo tanto, los patrones de difracción son sensibles a la estequiometría particular que los catalizadores presentan debido a la redistribución de cargas de las diferentes especies en los sitios de intercambio. Los resultados teóricos muestran que estos cambios en intensidad están asociados a los cationes  $\text{Ag}^+$  y  $[\text{FeO}]^+$  que intersectan direcciones cristalográficas y se encuentran alojadas en el canal principal de la mordenita con posición preferencial por los T-sitos en el siguiente orden  $T_3 > T_4 > T_1 > T_2$ .

El análisis fisicoquímico de los catalizadores bimetálicos Ag-Fe por UV-Vis, XPS, HRTEM y espectroscopía Mössbauer, confirmó la presencia de nanopartículas de plata con diámetro promedio de partícula menor o igual a 3 nm, además de la presencia de cúmulos metálicos  $\text{Ag}_m$ . En relación al hierro se encontró que existe principalmente en el estado de oxidación (III) y en coordinación tetraédrica. Basados en estos resultados podemos decir que, la plata se encuentra principalmente en estado reducido debido a la influencia de la transición en el

estado de oxidación del catión de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . En todos los casos, la estructura y acidez de la mordenita fue determinante para que estos mecanismos redox ocurrieran.

Los catalizadores bimetálicos mostraron que el orden de deposición de los metales u orden de intercambio en la zeolita desempeñó un rol decisivo sobre la formación, grado de concentración y agregación de las diferentes especies de Ag y Fe en la mordenita.

Asimismo, los catalizadores bimetálicos AgFe, FeAg y mAgFe a temperatura ambiente y  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; mostraron un comportamiento sinérgico en sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas como función de las condiciones de preparación. Cada catalizador bimetálico mostró diferentes sitios activos, por lo que, el orden de deposición de los componentes en la mordenita fue decisivo en la creación de sitios activos catalíticos para la reducción de NO con propeno y exceso de oxígeno.

La actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos fue evaluada y logró alcanzar conversiones de NO superiores a 70% en un rango de temperatura de  $300$  a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a las especies activas  $\text{Fe}^{3+}$  y Ag en estado reducido ( $\text{Ag}_m$  y  $\text{Ag}^0$  NPs). En contraste los catalizadores monometálicos: AgMOR (a  $T_a$  y  $T_{60}$ ) solo alcanzaron un máximo de 30% de conversión de NO a temperaturas superiores ( $>400\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esto es debido a la presencia de nanopartículas de plata con tamaño superior a 4 nanómetros.

El catalizador FeMOR ( $T_a$  y  $T_{60}$ ) alcanzó hasta 50% de conversión de NO a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , debido a la presencia de especies  $\text{Fe}^{3+}$  altamente dispersas y estabilizadas en la estructura mordenita. Como resultado de la evaluación catalítica, concluimos que el catalizador mAgFeMOR a  $T_a$  y  $T_{60}$  en el cual los cationes fueron incorporados simultáneamente a la mordenita, mostró el mejor desempeño catalítico para la reducción de NO con un máximo de conversión de 80% a  $360\text{ }^\circ\text{C}$ .

Finalmente, estos catalizadores bimetálicos de AgFe pueden considerarse como catalizadores dinámicos que participan muy activamente en ciclos redox a través de sitios catalíticos múltiples para la reacción de reducción de NO con hidrocarburos bajo atmósfera de oxígeno.

## Capítulo 7

# Bibliografía

- [1] Sillman, S. Tropospheric Ozone and Photochemical Smog. In *Treatise on Geochemistry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2003**; pp. 407–431.
- [2] Roy, S.; Hegde, M.S.; Madras, G. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. *Appl. Energy* **2009**, *86*, 2283–2297.
- [3] Gilot, P.; Guyon, M.; Stanmore, B.R. A review of NO<sub>x</sub> reduction on zeolitic catalysts under diesel exhaust conditions. *Fuel* **1997**, *76*, 507–515.
- [4] Pârvulescu, V.I.; Grange, P.; Delmon, B. Catalytic removal of NO. *Catal. Today* **1998**, *46*, 233–316.
- [5] Xin, Y.; Li, Q.; Zhang, Z. Zeolitic Materials for DeNO<sub>x</sub> Selective Catalytic Reduction. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 29–41.
- [6] Mrad, R.; Aissat, A.; Cousin, R.; Courcot, D.; Siffert, S. Catalysts for NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR). *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 542–548.
- [7] Traa, Y.; Burger, B.; Weitkamp, J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *30*, 3–41.
- [8] Worch, D.; Suprun, W.; Gläser, R. Supported transition metal-oxide catalysts for HC-SCR DeNO<sub>x</sub> with propene. *Catal. Today* **2011**, *176*, 309–313.
- [9] Topsøe, N.Y. Catalysis for NO<sub>x</sub> abatement. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ammonia: Fundamental and industrial aspects. *Cattech* **1997**, *1*, 125–134.
- [10] Aspromonte, S.G.; Miró, E.E.; Boix, A.V. Effect of Ag-Co interactions in the mordenite on the NO<sub>x</sub> SCR with butane and toluene. *Catal. Commun.* **2012**, *28*, 105–110.
- [11] De Lucas, A.; Valverde, J.L.; Dorado, F.; Romero, A.; Asencio, I. Influence of the ion exchanged metal (Cu, Co, Ni and Mn) on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over mordenite and ZSM-5. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *225*, 47–58.
- [12] Oliviera, M.L.M.; Silva, C.M.; Moreno-Tost, R.; Farias, T.L.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E. A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 zeolites as SCR-NO<sub>x</sub> catalysts for diesel road vehicles: Simulation by neural networks approach. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *88*, 420–429.
- [13] Palomares, A.E.; Franch, C.; Corma, A. Determining the characteristics of a Co-zeolite to be active for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons. *Catal. Today* **2011**, *176*, 239–241.
- [14] Corma, A.; Fornés, V.; Palomares, E. Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on Cu-beta zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* **1997**, *11*, 233–242.
- [15] De La Torre, U.; Pereda-Ayo, B.; Moliner, M.; González-Velasco, J.R.; Corma, A. Cu-zeolite catalysts for NO<sub>x</sub> removal by selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub> and coupled to

NO storage/reduction monolith in diesel engine exhaust after treatment systems. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, 187, 419–427.

[16] Sachtler, W.M.H.; Zhang, Z. Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts. *Adv. Catal.* **1993**, 39, 129–220.

[17] Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *J. Catal.* **2003**, 216, 298–312.

[18] Bogdanchikova, N.; Petranovskii, V.; Fuentes, S.; Paukshtis, E.; Sugi, Y.; Licea-Claverie, A. Role of mordenite acid properties in silver cluster stabilization. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, 276, 236–242.

[19] Fonseca, A.M.; Neves, I.C. Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 181, 83–87.

[20] Gurin, V.S.; Petranovskii, V.P.; Bogdanchikova, N.E. Metal clusters and nanoparticles assembled in zeolites: An example of stable materials with controllable particle size. *Mater. Sci. Eng. C* **2002**, 19, 327–33.

[21] Iwamoto M.; Furukawa H., Mine Y., Uemura F., Mikuriya S.I., Kagawa S. Copper(II) Ion-exchanged ZSM-5 Zeolites as Highly Active Catalysts for Direct and Continuous Decomposition of Nitrogen Monoxide. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1986**, 1,1272-1273.

[22] Sato S., Hirabayashi H., Yahiro H., Mizuno N., Iwamoto M. Iron ion-exchanged zeolite: the most active catalyst at 473 K for selective reduction of nitrogen monoxide by ethene in oxidizing atmosphere. *Catal. Letters* **1992**, 12, 193-200.

[23] Xu, L.; Shi, C.; Chen, B.; Zhao, Q.; Zhu, Y.; Gies, H.; Xiao, F.S.; De Vos, D.; Yokoi, T.; Bao, X.; et al. Improvement of catalytic activity over Cu–Fe modified Al-rich Beta catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 236, 211-217.

[24] Wojcieszak, R.; Monteverdi, S.; Ghanbaja, J.; Bettahar, M.M. Study of Ni-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by reduction in aqueous hydrazine. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 317, 166-174.

[25] Li, D.; Yang, G.; Li, P.; Wang, J.; Zhang, P. Promotion of formaldehyde oxidation over Ag catalyst by Fe doped MnO<sub>x</sub> support at room temperature. *Catal. Today* **2016**, 277, 257-265.

[26] Das, R.; Gupta, M.; Srivastava, S.K. Magnetic instability and f-d hybridization in CeFe<sub>2</sub> on substituting Cr, Ag, and Au for Fe. *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, 433, 162-168.

[27] Ciesielski, K.; Chajewski, G.; Samsel–Czekala, M.; Hackemer, A.; Pikul, A.P.; Kaczorowski, D. Low-temperature electronic properties and band structures of LaTE<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (TE=Fe, Co, Ag and Au). *Solid State Commun.* **2017**, 257, 32-35.

[28] Grandjean, D.; Coutiño-Gonzalez, E.; Cuong, N.T.; Fron, E.; Baekelant, W.; Aghakhani, S.; Schlexer, P.; Dacapito, F.; Banerjee, D.; Roeffaers, M.B.J.; et al. Origin of the bright photoluminescence of few-atom silver clusters confined in LTA zeolites. *Science* **2018**, 361, 686-690.

- [29] Li, Z.; Flytzani-Stephanopoulos, M. On the Promotion of Ag-ZSM-5 by Cerium for the SCR of NO by Methane. *J. Catal.* **1999**, 182, 313-327.
- [30] Ramírez-Garza, R.E.; Rodríguez-Iznaga, I.; Simakov, A.; Farías, M.H.; Castellón-Barraza, F.F. Cu-Ag/mordenite catalysts for NO reduction: Effect of silver on catalytic activity and hydrothermal stability. *Mater. Res. Bull.* **2018**, 97, 369-378.
- [31] Izadkhah, B.; Nabavi, S.R.; Niaei, A.; Salari, D.; Mahmuodi Badiki, T.; Çaylak, N. Design and optimization of Bi-metallic Ag-ZSM5 catalysts for catalytic oxidation of volatile organic compounds. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 2083-2091.
- [32] Jouini, H.; Mejri, I.; Petitto, C.; Martinez-Ortigosa, J.; Vidal-Moya, A.; Mhamdi, M.; Blasco, T.; Delahay, G. Characterization and NH<sub>3</sub>-SCR reactivity of CuFeZSM-5 catalysts prepared by solid state ion exchange: The metal exchange order effect. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 260, 217-226.
- [33] Chernavskii, P.A.; Pankina, G.V.; Kkazantsev, R.V.; Eliseev, O.L. Potassium as a Structural Promoter for an Iron/Activated Carbon Catalyst: Unusual Effect of Component Deposition Order on Magnetite Particle Size and Catalytic Behavior in Fischer-Tropsch Synthesis. *ChemCatChem* **2018**, 10, 1-9.
- [34] Tunyogi, A.; Tanczikó, F.; Osváth, Z.; Pászti, F. Structural characterization of Fe/Ag bilayers by RBS and AFM. *Nucl. Instrum. Meth. B* **2008**, 266, 4916-4920.
- [35] Cook, K.M.; Perez, H.D.; Bartholomew, C.H.; Hecker, W.C. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium-promoted cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, 482, 275-286.
- [36] Park, J.B.; Conner, S.F.; Chen, D.A. Bimetallic Pt-Au clusters on TiO<sub>2</sub>(110): Growth, surface composition, and metal-support interactions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5490-5500.
- [37] Bartolomeu, R.; Mendes, N.; Fernandes, A. NO<sub>x</sub> SCR with decane using Ag-MFI catalysts: On the effect of silver content and co-cation presence. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6, 3038.
- [38] Yahiro, H.; Iwamoto, M. Copper ion-exchanged zeolite catalysts in deNO<sub>x</sub> reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 222, 163-181.
- [39] Zhukov, Y.M.; Efimov, A.Yu.; Shelyapina, M.G.; Petranovskii, V.; Zhizhin, E.V.; Burovikhina, A.; Zvereva, I.A. Effect of preparation method on the valence state and encirclement of copper exchange ions in mordenites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 224, 415-419.
- [40] Petranovskii, V.; Gurin, V.; Bogdanchikova, N.; Sugi, Y. Controlling copper reducibility in mordenites by varying the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 1781-1785.
- [41] Ohtsuka, H.; Tabata, T. Influence of Si/Al ratio on the activity and durability of Pd-ZSM-5 catalysts for nitrogen oxide reduction by methane. *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, 26, 275-284.

- [42] Abu-Zied, B.M.; Schwieger, W.; Unger, A. Nitrous oxide decomposition over transition metal exchanged ZSM-5 zeolites prepared by the solid-state ion-exchange method. *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, 84, 277-288.
- [43] Panahi, P.N.; Salari, D.; Niaei, A.; Mousavi, S.M. NO reduction over nanostructure M-Cu/ZSM-5 (M: Cr, Mn, Co and Fe) bimetallic catalysts and optimization of catalyst preparation by RSM. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, 19, 1793-1799.
- [44] Huang T., Zhu X., Zhong Q., Yun H., Meng W., Li B., Ma B.; Zeng E.; Tao S. Spatial and Temporal Trends in Global Emissions of Nitrogen Oxides from 1960 to 2014. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 7992-8000.
- [45] Bosch H.; Janssen F. Formation and control of nitrogen oxides. *Catal Today* **1988**, 2, 369-79.
- [46] Kampa M.; Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution.* **2008**, 151, 362-367.
- [47] Syafinaz M.; Syakima N.; Mutalib A.; Talib M.; Greene C.M.; Hassan T. Lung Cancer Challenges and future direction of molecular research in air pollution- related. *Lung cancers.* **2018**, 118, 69-75.
- [48] Sava F.; Carlsten C. Respiratory Health Effects of Ambient Air Pollution: An Update Air pollution Gene Environment Respiratory Health Asthma COPD Lung cancer. *Clin. Chest Med.* **2012**, 33, 759-769.
- [49] Anderson H.R. Air pollution and mortality: A history. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 142-152.
- [50] Gurjar B.R.; Jain A.; Sharma A.; Agarwal A.; Gupta P.; Nagpure A.S.; Lelieveld J. Human health risks in megacities due to air pollution. *Atmos. Environ.* **2010**, 44, 4606-4613.
- [51] Ashmore M.R.; Dimitroulopoulou C. Personal exposure of children to air pollution. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 128-141.
- [52] Liu X.; Fu Z; Zhang B.; Zhai L.; Meng M.; Lin J.; Zhuang J.; Geoff Wang G.; Zhanga J. Effects of sulfuric, nitric and mixed acid rain on Chinese fir sapling growth in Southern China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 160, 154-161.
- [53] Wei H.; Liu W.; Zhang J.; Qin Z. Effects of simulated acid rain on soil fauna community composition and their ecological niches. *Environ. Pollut.* **2017**, 220, 460-468.
- [54] Piumetti M., Bensaid S., Fino D., Russo N. Catalysis in Diesel engine NO<sub>x</sub> aftertreatment: a review. *Catal. Struct. React.* **2015**, 1, 155-173.
- [55] Zhang W.X., Yahiro H., Mizuno N., Izumi J., Iwamoto M. Removal of nitrogen monoxide by pressure swing adsorption on metal ion- exchanged zeolites. Adv. Mater. '93, V/A: Ecomaterials. *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **1994**, 18A, 401-404.
- [56] Iwamoto, M.; Yahiro, H. Novel catalytic decomposition and reduction of NO. *Catal. Today* **1994**, 22, 5-18.
- [57] Li Y.; Hall K. Catalytic decomposition of nitric oxide over Cu-zeolites. *Journal of Catalysis* **1991**, 129, 205-215.

- [58] Sánchez López Perla Jazmín. Tesis de Maestría, PCeIM, Universidad Nacional Autónoma de México **2014**, 80pp. <http://www.bibliotecacentral.unam.mx/>
- [59] <https://www.gob.mx/cofepris/acciones-y-programas/4-normas-oficiales-mexicanas-nom-de-calidad-del-aire-ambiente>
- [60] <https://dof.gob.mx/normasOficiales.php?codp=5451&view=si#>
- [61] <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2014>
- [62] van Bekkum H., Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C. Studies in Surface Science and Catalysis, Introduction to zeolite science and practice. *Elsevier* **2001**, 137, 1-57.
- [63] Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC), **2008**, database of zeolite structures, framework type, MOR. <http://www.izaonline.org/>
- [64] Alberti A. Location of Brønsted sites in mordenite. *Zeolites* **1997**, 19, 411-415.
- [65] Vilhena F.S., Serra R.M., Boix A.V., Ferreira G.B., Carneiro J.W.M. DFT study of Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> positions in mordenites and hydration stability. *Comp Theor Chem.* **2016**, 1091, 115-121.
- [66] Chibani S., Chebbi M., Lebegue S., Bucko T., Badawi M. A DFT investigation of the adsorption of iodine compounds and water in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, and Cu<sup>+</sup> mordenite. *J Chem Phys.* **2016**, 144, 244-705.
- [67] Helfferich F. G., Ion Exchange. *McGraw-Hill* series in advanced chemistry. **1995**, pp. 5-25.
- [68] Harland C.E., Ion Exchange: Theory and Practice. *Royal Society of Chemistry* **1994**, pp.1-20.
- [69] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [70] Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev.* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [71] Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P. Phonons and related crystal properties from densityfunctional perturbation theory. *Rev Mod Phys.* **2001**, 73, 515-562.
- [72] Baroni S., dal Corso A., de Gironcoli S. Giannozzi P. <http://www.pwscf.org>.
- [73] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* **1996**, 77, 3865-3868
- [74] Vanderbilt T.G. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev.* **1990**, 41, 7892-7895.
- [75] PowderCell, <ftp://ftp.bam.de/PowderCell>
- [76] Mittemeijer J., Welzel U. Modern Difraction Methods, *Wiley-VCH* **2011**.
- [77] Kriegner D., Matej Z., Kuzel R., Holy V. Powder diffraction in Bragg-Brentano geometry with straigh linear detectors. *J Appl Cryst.* **2015**, 48, 613-618.



- [78] Rancourt D.G., Ping J.Y. Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mössbauer spectroscopy. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Rev. B* **1991**, 58, 85-97.
- [79] Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. *John Wiley & Sons*: New York, NY, USA, **1974**.
- [80] Li, Z.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane over cerium and silver ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, 165, 15-34.
- [81] Efimov, A.Yu.; Petranovskii, V.; Fedotov, M.A.; Khtipun, M.K. On the role of triethanolamine in the charnell synthesis of zeolites. *J. Struct. Chem.* **1993**, 34, 548-551.
- [82] Rao, P.R.; Matsukata, M. Dry-gel conversion technique for synthesis of zeolite BEA. *Chem. Commun.* **1996**, 2, 1441-1442.
- [83] Luo, W.; Yang, X.; Wang, Z.; Huang, W.; Chen, J.; Jiang, W.; Wang, L.; Cheng, X.; Deng, Y.; Zhao, D. Synthesis of ZSM-5 aggregates made of zeolite nanocrystals through a simple solvent-free method. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 243, 112-118.
- [84] Inagaki, S.; Nakatsuyama, K.; Saka, Y.; Kikuchi, E.; Kohara, S.; Matsuoka, M. Elucidation of medium-range structure in a dry gel-forming \*BEA-type zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10285-10293.
- [85] Borón, P.; Chmielarz, L.; Gurgul, J.; Latka, K.; Gil, B.; Marszałek, B.; Dzwigaj, S. Influence of iron state and acidity of zeolites on the catalytic activity of FeHBEA, FeHZSM-5 and FeHMOR in SCR of NO with NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O decomposition. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, 203, 73-85.
- [86] Rodríguez-Iznaga, I.; Rodríguez-Fuentes, G.; Petranovskii, V. Ammonium modified natural clinoptilolite to remove manganese, cobalt and nickel ions from wastewater: Favorable conditions to the modification and selectivity to the cations. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 255, 200-210.
- [87] Agasti N., Kaushik N. K. One Pot Synthesis of Crystalline Silver Nanoparticles. *American Journal of Nanomaterials* **2014**, 2, 4-7.
- [88] Zhukov M., Shelyapina M., Zvereva A., Efimov A., Petranovskii V. Microwave assisted versus convention Cu<sup>2+</sup> exchange in mordenite. *Micropor Mesopor Mater.* **2018**, 259, 220-228.
- [89] Löwenstein S. The distribution of Aluminum in the tetrahedra of Silicates and Aluminates. *Am Miner.* **1954**, 39, 9296.
- [90] Benco L., Bucko T., Hafner J., Toulhoat H. Periodic DFT Calculations of the Stability of Al/Si Substitutions and Extraframework Zn<sup>2+</sup> Cations in Mordenite and Reaction Pathway for the Dissociation of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *J Phys Chem B.* **2005**, 109, 20361-20369.
- [91] Chen F., Zhang L., Feng G., Wang X., Zhang R., Liu J. Trivalent ions modification for high-silica mordenite: A first principles study. *Appl Surf Sci.* **2018**, 433, 627-638.

- [92] Devautour S., Abdoulaye A., Giuntini J.C., Henn F. Localization of Water Molecules and Sodium Ions in Na-Mordenite, by Thermally Stimulated Current Measurement. *J Phys Chem B*. **2001**, 105, 9297-9301.
- [93] Somayazulu M., Shu J., Zha C.S., Goncharov, A. F. In situ high-pressure x-ray diffraction study of H<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 064510.
- [94] Yuan S.P., Wang J.G., Li Y.W., Jiao H. Density functional investigations into the siting of Fe and the acidic properties of isomorphously substituted mordenite by B, Al, Ga and Fe., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2004**, 674, 267-274.
- [95] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)., Reporting Physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [96] Sing W., Everett D., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems Kenneth. *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603-619.
- [97] Mohamed M.M. Catalytic properties of Fe ion-exchanged mordenite toward the ethanol transformation: Influence of the methods of preparation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 200, 301-313.
- [98] Schuricht, F.; Reschetilowski, W. Simultaneous selective catalytic reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O over Ag/ZSM-5: Catalytic studies and mechanistic implications. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 164, 135-144.
- [99] Aspromonte, S.G.; Serra, R.M.; Miró, E.E.; Boix, A.V. AgNaMordenite catalysts for hydrocarbon adsorption and deNO<sub>x</sub> processes. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 407, 134-144.
- [100] Concepción-Rosabal, B.; Rodríguez-Fuentes, G.; Bogdanchikova, N.; Bosch, P.; Avalos, M.; Lara, V.H. Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 86, 249-255.
- [101] Sayah, E.; Brouri, D.; Massiani, P. A comparative in situ TEM and UV-visible spectroscopic study of the thermal evolution of Ag species dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaX zeolite supports. *Catal. Today* **2013**, 218, 10-17.
- [102] Gurin, V.S.; Bogdanchikova, N.E.; Petranovskii, V.P. Self-assembling of silver and copper small clusters within the zeolite cavities: Prediction of geometry. *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, 18, 37-44
- [103] M. Matsuoka, W. S. Ju, H. Yamashita, and M. Anpo., In situ characterization of the Ag<sup>+</sup> ion-exchanged zeolites and their photocatalytic activity for the decomposition of N<sub>2</sub>O into N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at 298 K. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, 160, 43-46.
- [104] Chávez-Rivas, F.; Rodríguez-Fuentes, G.; Berlier, G.; Rodríguez-Iznaga, I.; Petranovskii, V.; Zamorano-Ulloa, R.; Coluccia, S. Evidence for controlled insertion of Fe ions in the framework of clinoptilolite natural zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 167, 76-81.

- [105] Kumar, M.S.; Schwidder, M.; Grünert, W.; Bentrup, U.; Brückner, A. Selective reduction of NO with Fe-ZSM-5 catalysts of low Fe content: Part II. Assessing the function of different Fe sites by spectroscopic in situ studies. *J. Catal.* **2006**, 239, 176-186.
- [106] Gurgul, J.; Łątka, K.; Hnat, I.; Rynkowski, J.; Dzwigaj, S. Identification of iron species in FeSiBEA by DR UV-vis, XPS and Mössbauer spectroscopy: Influence of Fe content. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 168, 1-6.
- [107] Wu, P.; Komatsu, T.; Yashima, T. Isomorphous substitution of Fe<sup>3+</sup> in the framework of aluminosilicate mordenite by hydrothermal synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 20, 139-147.
- [108] Bordiga, S.; Buzzoni, R.; Geobaldo, F.; Lamberti, C.; Giamello, E.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G.; Tozzola, G.; Vlaic, G. Structure and Reactivity of Framework and Extraframework Iron in Fe-Silicalite as Investigated by Spectroscopic and Physicochemical Methods. *J. Catal.* **1996**, 158, 486-501.
- [109] Moulder, J.F.; Stickle, W.F.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, USA, **1992**.
- [110] Boronin A.I., Koscheev S.V., Murzakhmetov K.T., Avdeev V.I., Zhidomirov G.M. Associative oxygen species on the oxidized silver surface formed under O<sub>2</sub> microwave excitation. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 165, 9-14.
- [111] Chiericatti C., Basílico J.C., Basílico M.L.Z., Zamaro J.M. Antifungal activity of silver ions exchanged in mordenite. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 188, 118-125.
- [112] Boufi S., Vilar M.R., Ferraria A.M., Botelho do Rego A. M. In situ photochemical generation of silver and gold nanoparticles on chitosan. *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, 439, 151-158.
- [113] Ferreira L., Fonseca A.M., Botelho G., Aguiar C.A., Neves I.C. Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 160, 126-132.
- [114] Fonseca A.M., Neves I. C. Study of silver species stabilized in different microporous zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 181, 83-87.
- [115] Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Pajetnov E.M., Koscheev S.V., Zaykovskii V.I., Boronin A.I. The investigation of oxidized silver nanoparticles prepared by thermal evaporation and radio-frequency sputtering of metallic silver under oxygen. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257, 404-413.
- [116] Yang Y., Liu R., Zhang G., Gao L., Zhang W. Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgCl-TiO<sub>2</sub> /palygorskite composite. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, 657, 801-808.
- [117] Lopez-Salido, I.; Lim, D.C.; Kim, Y.D. Ag nanoparticles on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) surfaces studied using STM and XPS. *Surf. Sci.* **2005**, 588, 6-18.

- [118] Kibis L.S., Avdeev V.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. Oxygen species on the silver surface oxidized by MW-discharge. Study by photoelectron spectroscopy and DFT model calculations. *Surf. Sci.* **2010**, 604, 1185-1192.
- [119] Prieto P., Nistor V., Nouneh K., Oyama M., Abd-Lefdil M., Díaz R. XPS study of silver, nickel and bimetallic silver-nickel nanoparticles prepared by seed-mediated growth. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 8807-8813.
- [120] Long R.Q., Yang R.T. Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe<sup>3+</sup> Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study. *J. Catal.* **2002**, 207, 274-285.
- [121] Burns R.G. Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters. *Hyperfine Interactions* **1994**, 91, 739-745.
- [122] R.M. Mihályi, K. Lázár, M. Kollár, F. Lónyi, G. Pál-Borbély, Á. Szegedi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 110, 51-63.
- [123] Fejes P., Nagy J.B., Lázár K., Halász J. Heat-treatment of isomorphously substituted ZSM-5 (MFI) zeolites: An ESR and Mössbauer spectroscopy and kinetic study. *Appl. Catal. A.* **2000**, 190, 117-135.
- [124] Fejes P., Kiricsi I., Lázár K., Marsi I., Rockenbauer A., Korecz L. Attempts to produce uniform Fe(III) siting in Fe content SOD and LTA zeolites: An EPR and Mössbauer study. *Appl. Catal. A.* **2003**, 242, 63-76.
- [125] Delahay G., Mauvezin M., Guzmán-Vargas A., Coq B. Effect of the reductant nature on the catalytic removal of N<sub>2</sub>O on Fe-zeolite-β catalysts. *Catalysis Communications* **2002**, 3, 385-389.
- [126] Fultz B. *Mössbauer spectrometry*, in Characterization of Materials. E. Kaufmann, Ed. John Wiley, New York, **2011**.
- [127] Meagher A., Nair V., Szostak R. A Mössbauer study of ZSM-5-type ferrosilicates. *Zeolites* **1988**, 8, 3-11.
- [128] Yu Y., Xiong G., Li C., Xiao F.S. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 46, 23-34.
- [129] Clennan, E. L. Mechanisms of oxygenations in zeolites. *Advances in Physical Organic Chemistry* **2007**, 42, 225-269.
- [130] More, P.M. Effect of active component addition and support modification on catalytic activity of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by hydrocarbon: A review. *J. Environ. Manag.* **2017**, 188, 43-48.
- [131] Kuroda, Y.; Mori, T.; Sugiyama, H.; Uozumi, Y.; Ikeda, K.; Atadani, A.; Nagao, M. On the possibility of AgZSM-5 zeolite being a partial oxidation catalyst for methane. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 33, 294-299.
- [132] Sazama, P.; Capek, L.; Drobná, H.; Sobalík, Z.; Dedecek, J.; Arve, K.; Wichterlová, B. Enhancement of decane-SCR-NO<sub>x</sub> over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in situ FTIR and UV-vis study. *J. Catal.* **2005**, 232, 302-317.

- [133] Bartolomeu, R.; Bértolo, R.; Casale, S.; Fernandes, A.; Henriques, C.; da Costa, P.; Riberio, F. Particular characteristics of silver species on Ag-exchanged LTL zeolite in K and H form. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 137-147.
- [134] Brandenberger, S.; Kröcher, O.; Tissler, A.; Althoff, R. The determination of the activities of different iron species in Fe-ZSM-5 for SCR of NO by NH<sub>3</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *95*, 348-357.
- [135] Melián-Cabrera, I.; Mentrut, C.; Pieterse, J.A.Z.; van den Brink, R.W.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A. Highly active and stable ion-exchanged Fe/Ferrierite catalyst for N<sub>2</sub>O decomposition under nitric acid tail gas conditions. *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 301-305.
- [136] Zhou, T.; Li, L.; Shen, Q.; Xie, Q.; Hao, Z. Fe-mordenite/cordierite monolith for the catalytic decomposition of nitrous oxide. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 3097-3101.
- [137] Sato, S.; Hirabayashi, H.; Yahiro, H.; Mizuno, N.; Iwamoto, M. Iron ion-exchanged zeolite: The most active catalyst at 473 K for selective reduction of nitrogen monoxide by ethene in oxidizing atmosphere. *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 193-200.
- [138] Chen, H.Y.; Wang, X.; Sachtler, W.M.H. Reduction of NO<sub>x</sub> over various Fe/zeolite catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *194*, 159-168.
- [139] Śrębowata, A.; Zielińska, I.; Baran, R.; Słowik, G.; Dzwigaj, S. Ag-Ni bimetallic SiBEA zeolite as an efficient catalyst of hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane towards ethylene. *Catal. Commun.* **2015**, *69*, 154-160.
- [140] Milazzo, G.; Caroli, S.; Sharma, V.K. Tables of standard Electrode Potential. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Wiley, Chichester, **1978**.
- [141] Bard, A.J.; Parsons, R.; Jordan, J. Standard Potentials in Aqueous Solutions. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, Marcel Dekker, New York, **1985**.

### Anexo 1. Lista de acrónimos, siglas y símbolos.

Descripción de acrónimos, siglas y símbolos usados en el texto; algunos de ellos fueron definidos en el mismo.

#### Acrónimos/siglas

<b>BE</b>	<b>B</b> inding <b>E</b> nergy
<b>BEA</b>	Zeolita <b>B</b> eta
<b>BET</b>	<b>B</b> runauer <b>E</b> mmett <b>T</b> eller
<b>BJH</b>	<b>B</b> arret <b>J</b> oyner <b>H</b> alenda
<b>DFT</b>	<b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory (teoría del funcional de la densidad)
<b>DRX</b>	<b>D</b> ifracción de <b>R</b> ayos <b>X</b>
<b>EPA</b>	<b>E</b> nvironmental <b>P</b> rotection <b>A</b> gency (agencia de protección del medioambiente)
<b>FCC</b>	<b>F</b> ace <b>C</b> entered <b>C</b> ubic (cubica centrada en las caras)
<b>FER</b>	Zeolita <b>F</b> errierita
<b>FWHM</b>	<b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum (anchura a media altura)
<b>GGA-PBE</b>	<b>G</b> eneralized <b>G</b> radient <b>A</b> pproximation by <b>P</b> erdew <b>B</b> urke <b>E</b> rnzerhof
<b>GHSV</b>	<b>H</b> ourly <b>G</b> as <b>S</b> pace <b>V</b> elocity (velocidad espacial de gas por hora)
<b>HC</b>	<b>H</b> ydrocarbons (hidrocarburos)
<b>HOPG</b>	<b>H</b> ighly <b>O</b> rdered <b>P</b> yrolytic <b>G</b> raphite
<b>HPD</b>	<b>H</b> yperfine <b>P</b> arameter <b>D</b> istribution (Distribución de parámetros hiperfinos)
<b>HR-TEM</b>	<b>H</b> igh <b>R</b> esolution- <b>T</b> ransmission <b>E</b> lectronic <b>M</b> icroscopy (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución)
<b>ICP-OES</b>	<b>I</b> nductively <b>C</b> ouple <b>P</b> lasma- <b>O</b> ptic <b>E</b> mission <b>S</b> pectroscopy (espectroscopía de emission óptica de plasma acoplado inductivamente)
<b>I.I.</b>	<b>I</b> ntercambio <b>I</b> ónico
<b>IR</b>	<b>I</b> nfrarrojo
<b>IS</b>	<b>I</b> somer <b>S</b> hift (cambio de isómero)
<b>IUPAC</b>	<b>I</b> nternational <b>U</b> nion of <b>P</b> ure and <b>A</b> ppplied <b>C</b> hemistry (union internacional de química pura y aplicada)
<b>IZA</b>	<b>I</b> nternational <b>Z</b> eolite <b>A</b> ssociation (asociación internacional de zeolitas)
<b>JCPDS</b>	<b>J</b> oint <b>C</b> ommittee on <b>P</b> owder <b>D</b> iffraction <b>S</b> tandards
<b>MFI</b>	Zeolita <b>ZSM5</b>
<b>MOR</b>	Zeolita <b>m</b> ordenita
<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>N</b> itrogen <b>O</b> xide (óxidos de nitrógeno)
<b>NO<sub>y</sub></b>	Suma de los NO <sub>x</sub> con otros óxidos y ácidos de nitrógeno, excluye al N <sub>2</sub> O
<b>PANs</b>	<b>P</b> eroxyacyl <b>N</b> itrates (nitratos de peroxiacilo)
<b>pH</b>	<b>P</b> otencial de <b>h</b> idrógeno
<b>ppm</b>	<b>P</b> artes <b>p</b> or <b>m</b> illón

<b>QS</b>	<b>Quadruple Splitting</b> (división cuadrupolar)
<b>SCR</b>	<b>Selective Catalytic Reduction</b> (reducción catalítica selectiva)
<b>UV-Vis</b>	<b>Ultravioleta-visible</b>
<b>VOCs</b>	<b>Volatile Organic Compounds</b> (componentes orgánicos volátiles)
<b>XPS</b>	<b>X-ray Photoelectron Spectroscopy</b> (espectroscopía de fotoelectrón de rayos-X)
<b>ZSM5</b>	<b>Zeolite Socony Mobil 5</b> (zeolita conocida como MFI en base de datos de IZA)

### Símbolos

<b>Å</b>	<b>Ángstrom</b>
<b>cm</b>	<b>Centímetro</b>
<b>°C</b>	<b>Grados centígrados</b>
<b>eV</b>	<b>Electrovoltio</b>
<b>g</b>	<b>Gramo</b>
<b><i>hν</i></b>	<b>Radiación electromagnética</b>
<b>h</b>	<b>Hora</b>
<b>kV</b>	<b>Kilovoltio</b>
<b>m</b>	<b>Metro</b>
<b>mA</b>	<b>Microampere</b>
<b>min</b>	<b>Minuto</b>
<b>mg</b>	<b>Miligramo</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitro</b>
<b>N</b>	<b>Normalidad</b>
<b>nm</b>	<b>Nanómetro</b>
<b>NPs</b>	<b>Nanopartículas</b>
<b>Oh</b>	<b>Octrahedral</b> (octraédrico)
<b>P/P°</b>	<b>Presión relativa</b>
<b>% p/v</b>	<b>Porcentaje peso-volumen</b>
<b>S<sub>BET</sub></b>	<b>Área superficial específica por BET</b>
<b>S<sub>Lang</sub></b>	<b>Área superficial específica por el método de Langmuir</b>
<b>T<sub>a</sub></b>	<b>Temperatura ambiente</b>
<b>T<sub>d</sub></b>	<b>Tetrahdral</b> (tetraedrico)
<b>T<sub>60</sub></b>	<b>Temperatura 60 °C</b>
<b>Vol%</b>	<b>Porcentaje en volumen</b>
<b>λ</b>	<b>Longitud de onda</b>
<b>σ</b>	<b>Gaussian width of the QS distribution</b>

**Anexo 2.** Cálculo de la cantidad en gramos de los reactivos para la preparación de las disoluciones 0.1 N.

<b>Reactivo</b>	<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>Número de carga</b>	<b>Base de cálculo solución (L)</b>
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	169.91	Ag <sup>+</sup>	1
<b>Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	254.75	Fe <sup>2+</sup>	1
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	151.92	Fe <sup>2+</sup>	1

Sabemos que:

$$\text{Normalidad} = N = \frac{\text{No. equivalentes} \cdot \text{soluto}}{V(L \cdot \text{Solución})} \quad (25)$$

$$\text{No. equivalentes} \cdot \text{soluto} = \frac{w_g \cdot \text{soluto}}{\text{Peso Equivalente} \cdot \text{soluto}} = V(L) * N \quad (26)$$

$$\text{Peso Equivalente} \cdot \text{soluto} = \frac{\text{Peso Molecular} \cdot \text{soluto}}{\text{Número de carga}} \quad (27)$$

#### **A. Usando los datos del reactivo AgNO<sub>3</sub>.**

Sustituyendo y despejando en la ecuación 25;

$$N = \frac{\text{No. equivalentes}}{1L} = 0.1 N$$

$$\text{No. equivalentes} = 0.1 \text{ mol/L} \times 1L = 0.1 \text{ mol}$$

Sustituyendo el peso molecular y el número de carga en la ecuación 27;

$$\text{Peso Equivalente} = \frac{169.91 \text{ g/mol}}{1} = 169.91 \text{ g/mol}$$

Despejando  $w_g \cdot \text{soluto}$  de la ecuación 26:



$$w_g \cdot \text{soluta} = \text{No. equivalentes} \times \text{Peso Equivalente} = 0.1 \text{ mol} \times 169.91 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 16.991 \text{ gramos}$$

Por lo tanto, se mezclará 16.991 g de  $\text{AgNO}_3$  con agua hasta aforar a 1 L.

### B. Usando los datos del reactivo $\text{FeSO}_4$ .

Sustituyendo y despejando en la ecuación 25;

$$N = \frac{\text{No. equivalentes}}{1L} = 0.1 N$$

$$\text{No. equivalentes} = 0.1 \text{ mol/L} \times 1L = 0.1 \text{ mol}$$

Sustituyendo el peso molecular y el número de carga en la ecuación 27;

$$\text{Peso Equivalente} = \frac{151.92 \text{ g/mol}}{2} = 75.96 \text{ g/mol}$$

Despejando  $w_g \cdot \text{soluta}$  de la ecuación 26:

$$w_g \cdot \text{soluta} = \text{No. equivalentes} \times \text{Peso Equivalente} = 0.1 \text{ mol} \times 75.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$= 7.596 \text{ gramos}$$

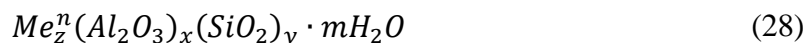
Es decir, se mezclará 7.596 g de  $\text{FeSO}_4$  con agua hasta aforar a 1 L.

Repitiendo el procedimiento anterior para cada uno de los reactivos, se encontrará la cantidad de gramos de cada una de las sales que se empleará para generar un litro de disolución 0.1 N, que se muestra a continuación.

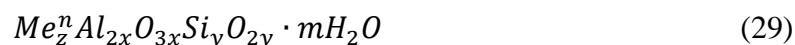
Resumen del cálculo de la cantidad de gramos:

Reactivo	Normalidad (N)	No. de equivalentes (mol)	Peso equivalente (g/mol)	$w_g \cdot \text{soluta}$ (g)
$\text{AgNO}_3$	0.1	0.1	169.91	16.991
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	0.1	0.1	127.375	12.736
$\text{FeSO}_4$	0.1	0.1	75.96	7.596

**Anexo 3.** Cálculo de la cantidad de volumen de la solución para el intercambio iónico  
La fórmula general de una zeolita es:



Desglosando lo anterior;



Donde;

$$z = \frac{2x}{n} \quad (30)$$

Se sabe que:

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

La fórmula química de la zeolita en estudio es:

<b>Tipos</b>	<b>Mordenita</b>
<b>Abreviatura</b>	MOR
<b>RM</b>	13
<b>Composición química</b>	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$
<b>Forma general</b>	$Me_z^n Al_w Si_{48-w} O_{96} \cdot mH_2O$

Comparando la formula general de una zeolita con la forma general de la Mordenita, tenemos:

Tipo	Formula/Ecuación
Zeolita	$Me_z^n Al_{2x} O_{3x} Si_y O_{2y} \cdot mH_2O$
Mordenita	$Me_z^n Al_w Si_{48-w} O_{96} \cdot mH_2O$
Elemento Al	$2x = w$ *(A)
Elemento Si	$y = 48 - w$ *(B)
Elemento O	$3x + 2y = 96$ *(C)

Como se mencionó;

$$RM = 2RA \quad (31)$$

$$\frac{SiO_2}{Al_2O_3} = 2 \left( \frac{Si}{Al} \right) \quad (32)$$

Comparando la ecuación 32 con la formula general de la zeolita (Ecuación 28 y 29):

$$\frac{y}{x} = 2 \left( \frac{y}{2x} \right) \quad (33)$$

Sustituyendo y despejando, buscaremos el valor de w:

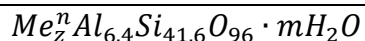
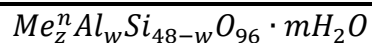
<b>MOR</b>	
RM	<b>13</b>
	$2x = w$
	$y = 48 - w$
De A y B	Sustituyendo en RM (Ec. 31)
	$\frac{y}{x} = \frac{48 - w}{\frac{w}{2}} = 13$
Obtener w	$\frac{48 - w}{\frac{w}{2}} = 13$
	$48 = 13(w/2) + w$
	$w = \frac{48}{7.5}$
W	$\therefore w = 6.4$

Sustituyendo  $w$  en la forma general de la Mordenita:

---

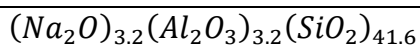
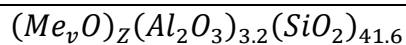
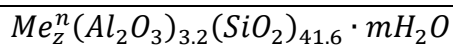
**MOR 13**

---



En forma molar:

---



Balance de oxígeno:

---

De la forma general

$$O = 96$$

De la ecuación molar

$$3.2 + (3 \times 3.2) + (2 \times 41.6) = 96$$


---

Átomos en metal;

Entonces:

$$z = \frac{w}{n} \tag{34}$$

Dónde:

$z$  = número de átomos del metal para el intercambio

$n$  = carga del catión

Sustituyendo  $w$  en la ecuación 34, encontraremos el número de átomos de metal teóricos necesarios para el intercambio iónico:

<b>Metal</b>	<b>MOR 13</b>
<b>W</b>	<b>6.4</b>
$Ag^{1+}$	$z = \frac{w}{n} = \frac{6.4}{1} = 6.4$
$Fe^{2+}$	$z = \frac{w}{n} = \frac{6.4}{2} = 3.2$

Con los valores anteriores generamos la fórmula teórica de las zeolitas intercambiadas con los diferentes metales de transición:

<b>Zeolita</b>	<b>MOR 13</b>
$Ag^{1+}$	$Ag_{6.4}Al_{6.4}Si_{41.6}O_{96} \cdot mH_2O$
$Fe^{2+}$	$Fe_{3.2}Al_{6.4}Si_{41.6}O_{96} \cdot mH_2O$

Con las fórmulas teóricas previamente desglosadas se procede a determinar el volumen de las disoluciones necesario para el intercambio iónico a partir de la definición de la normalidad (ecuaciones 25, 26 y 27), contando con la siguiente información:

<b>Datos</b>	<b>Cantidad</b>
Normalidad de la disolución	0.1 N
Masa del soluto ( $w_g \cdot soluto$ )	3 g
Volumen	Incógnita

A continuación, se resume la cantidad en volumen de la disolución que se ocupará para el intercambio iónico en la Mordenita, con el fin de generar sistemas monometálicos y bimetálicos; considerándose un exceso de solución (al doble) para asegurar el proceso de intercambio catiónico:

Disolución/metal	Volumen de la disolución (mL)			
	MOR13			
AgNO <sub>3</sub> y Fe(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	<b>Ag</b>	<b>Ag:Fe</b>		<b>Fe</b>
	96.8	52.0	52.0	104.0
AgNO <sub>3</sub> y FeSO <sub>4</sub>	<b>Ag</b>	<b>Ag:Fe</b>		<b>Fe</b>
	96.8	57.1	57.1	114.2

#### Anexo 4. Diagramas de Pourbaix.

Los diagramas de potencial-pH, conocidos como diagramas de Pourbaix, debido a que el químico ruso Marcel Pourbaix fue el primero en describirlos. Usados para describir las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de un metal en un medio dado. Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (eje vertical) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo: óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas son construidos a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos<sup>5</sup>. A manera de ejemplo, en la figura 44 se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema metal-agua, como es el caso del sistema hierro-agua a 25 °C. En dicho diagrama se presentan las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de hierro en agua: Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe(OH)<sub>3</sub>. Hay tres tipos generales de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- Líneas horizontales: indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- Líneas verticales: indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- Líneas oblicuas: indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

Estos diagramas se usarán como guía para seleccionar el pH al cual se llevará el intercambio iónico con las distintas sales de los metales de transición.

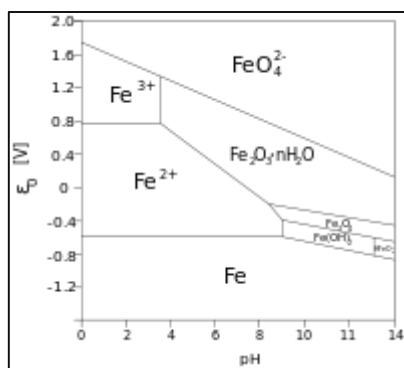


Figura 44. Diagrama de Pourbaix para el Hierro.

<sup>5</sup> Pourbaix, M.: Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición. Instituto Español de Corrosión y Protección.1987.

## Anexo 5. Publicaciones y participación en congresos

### Publicaciones:

1. Sánchez-López Perla; Kotolevich Yulia.; Miridonov Serguei; Chávez-Rivas Fernando; Fuentes Sergio; Petranovskii Vitalii. Bimetallic AgFe Systems on Mordenite: Effect of Cation Deposition Order in the NO Reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/CO. *Catalysts*, **2019**, 9, 58.  
<https://doi.org/10.3390/catal9010058>
2. Sánchez-López Perla; Antúnez-García Joel; Fuentes-Moyado Sergio; Galván Donald Homero; Petranovskii Vitalii; Chávez-Rivas Fernando. Analysis of theoretical and experimental X-ray diffraction patterns for distinct mordenite frameworks. *J. Mater. Sci.*, **2019**.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-03407-w>

### Participación en congresos y simposios:

1. Sánchez-López Perla; Miridonov Serguei; Kotolevich Yulia; Chávez-Rivas Fernando; Machorro Roberto; Shelyapina Marina; Petranovskii Vitalii; Fuentes Moyado Sergio. Domains of ordered monosized Ag cluster stabilized in mordenite channels formed in bimetallic Fe-Ag system supported on mordenite. *XV Congreso Mexicano de Catálisis y VI Congreso Internacional*, **2017**.
2. Sánchez-López P.; Kotolevich Y.; Miridonov S.; Machorro R.; Chávez-Rivas F.; Petranovskii V.; Fuentes S. Study of bimetallic Fe-Ag system supported on mordenite: Red/Ox interaction and growth of Ag nanoparticles, and the role of synergetic effect. *III Symposium of Nanoscience and Nanomaterials*, **2017**, pp. 170.  
[https://www.cnyn.unam.mx/simposio/images/Memorias\\_SimposioCNyN\\_2017.pdf](https://www.cnyn.unam.mx/simposio/images/Memorias_SimposioCNyN_2017.pdf)
3. Sánchez-López Perla; Kotolevich Yulia; Chávez-Rivas Fernando; Miridonov Serguei; Fuentes Sergio; Petranovskii Vitalii. Efecto de los cationes de hierro en el sistema AgMordenita. *XXVI Congreso Ibero-americano de Catálisis*, **2018**, pp. 1737-1742.



<http://cicat2018.eventos.chemistry.pt/images/book.pdf>

4. Sánchez-López Perla; Kotolevich Yulia; Chávez-Rivas Fernando; Fuentes Moyado Sergio; Petranovskii Vitalii. Reduction of NO with propene over AgFe/MOR catalysts: Effect of metal deposition order. *XI international symposium; Chemical Research in the Border Region*, **2018**, pp. 113-115.  
<http://www.cgiqtecijuana.mx/wp-content/uploads/2018/11/1-XI-SIMPOSIO-INTERNACIONAL-MEMORIAS.pdf>
5. Sánchez López Perla; Kotolevich Yulia; Miridonov Serguei; Chávez Rivas Fernando; Fuentes Sergio; Gurgul Jacek; Łątka Kazimierz; Shelyapina Marina; Petranovskii Vitalii. Study of iron species in Fe-Ag mordenite bimetallic systems by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy. *IV Symposium of Nanoscience and Nanomaterials*, **2018**, pp. 163.  
<https://www.cnyn.unam.mx/simposio/archivos/simposio/2018/PROCEEDINGS%20IIVSNN.pdf>
6. Sánchez-López P.; Kotolevich Y.; Chávez-Rivas F.; Farías M.H.; Fuentes S.; Petranovskii V. The order of exchange affects the catalytic properties of the bimetallic silver-iron system supported on mordenite. *International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering*, **2018**.
7. Petranovskii V.; Kotolevich Y.; Miridonov S.; Sánchez-Lopez P.; Chávez-Rivas F.; Machorro R.; Fuentes S. Self-assembling of ordered domains of silver nanoparticles into the mordenite channel system. *13th International Symposium on Nanophotonics and Metamaterials, Annual International Conference DAYS on DIFFRACTION*, **2018**, pp. 194.  
<http://www.pdmi.ras.ru/~dd/download/book18.pdf>
8. Sánchez-López P.; Kotolevich Y.; Chávez-Rivas F.; Fuentes S.; Petranovskii V.; Berlier G.; Antunez J. Structural characterization of bimetallic Ag/Fe and Fe/Ag mordenite zeolites. *4<sup>th</sup> Euro Asia Zeolite Congress*, **2019**.
9. Bogdanov Dmitrii, Sánchez-Lopez Perla, Gurgul Jacek, Łątka Kazimierz, Shmyreva Anna, Shelyapina Marina, Petranovskii Vitalii. Fe/Ag bimetallic system supported

- on mordenites: EPR, NMR and Mössbauer study. *16<sup>th</sup> International School Conference, Spinus. Magnetic resonance and its applications*, **2019**.
10. Sánchez López Perla; Kotolevich Yulia; Fuentes Sergio; Berlier Gloria; Antúnez Joel; Chávez Rivas Fernando; Petranovskii Vitalii. Interaction of CO and NO with mono- and bimetallic Ag, Fe systems on mordenite: A FTIR study at room temperature. *V Symposium of Nanoscience and Nanomaterials*, **2019**.
11. Sánchez-López P.; Petranovskii V.; Fuentes S.; Bogdanov D.; Krylova E.A.; Shelyapina M.G.; Zhukov Yu.; Rodriguez-Iznaga I.; Gurgul J.; Łątka K. Effect of iron ions on formation of silver species in mordenite. *V Symposium of Nanoscience and Nanomaterials*, **2019**.