

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 Y Pd-Cu/H-ZSM5 POR REDUCCIÓN QUÍMICA ASISTIDA POR MICROONDAS**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Esteves M. Alejandro R,  
Maldonado T, Jorge D.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 Y Pd-Cu/H-ZSM5 POR REDUCCIÓN QUÍMICA ASISTIDA POR MICROONDAS**

**TUTORES:** Prof. Joaquín Brito  
Prof. (a). Marta Mediavilla

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Esteves M. Alejandro R.,  
Maldonado T. Jorge D.  
para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Noviembre del 2008

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Esteves M. Alejandro R y Maldonado T. Jorge D., titulado:

**“Síntesis de catalizadores bifuncionales y bimetálicos Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 por reducción química asistida por microondas”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.



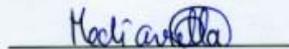
**Prof. Delfin Moronta**

**Jurado**



**Prof. Roger Solano**

**Jurado**



**Prof.(a) Marta Mediavilla**

**Tutora**



**Prof. Joaquín Brito**

**Tutor**

## **AGRADECIMIENTOS**

*Ahora que llegó el momento de expresar nuestros agradecimientos y el más sincero aprecio a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo especial de grado, no podemos dejar de agradecer de antemano a la gloriosa Universidad Central de Venezuela por habernos permitido formar como profesionales, por brindarnos el espacio y la oportunidad de pasar los mejores años de nuestras vidas y los momentos más gratificantes que ha vivido cada uno de nosotros hasta ahora. Siempre estaremos orgullosos de ser Ucevistas!!!!.*

*Gracias a la Profesora Marta Mediavilla por aceptarnos como tesistas, por guiarnos en este último tramo de nuestras carreras, por estar siempre ahí cuando la necesitamos, por mostrar interés y preocupación en los momentos difíciles que atravesamos durante la realización de este trabajo, por siempre tener un análisis más que dar, de verdad le agradecemos por todo lo que nos enseñó, le agradecemos su tiempo y su dedicación.*

*Gracias también al Profesor Roger Solano por apoyarnos en todas nuestras consultas, por junto con los demás tutores ayudarnos a cumplir con todos los objetivos trazados en la tesis, su apoyo nos sirvió para finalizar de manera exitosa este trabajo de grado.*

### **Jorge y Alejandro**

*Gracias a mi papá, a mi mamá y mi abuela a mi familia, que siempre me apoyaron en todo momento de la carrera y nunca me dejaron de alentar, gracias a mi hermano por ser como es y mantener unida a la familia.*

*Gracias a Katherin Sayegh, mi novia, la persona que con mucha paciencia me ayudo a solventar los momentos difíciles de estos últimos años, eres y serás la persona más importante en mi vida, siempre con una sonrisa y una palabra dulce me calmó y me otorgó paz para poder seguir luchando por mis metas. Le doy gracias por que muchas veces esperó a que terminara mis deberes, tanto académicos como laborales para compartir momentos juntos, te amo princesa, jamás lo voy a olvidar. Sencillamente UNICA!!!*

*Gracias a Jorge mi compañero de tesis por siempre estar dispuesto a trabajar y aceptar que en los últimos meses no podíamos trabajar los días de semana, gracias hermano, te deseo lo mejor en esta nueva etapa que empezamos. Eres un gran amigo, éxito.*

*Gracias a los “muchachos”.... A todos los que de alguna manera me hicieron más sencillo el paso por esta hermosa universidad, esta casa de estudios tan especial y tan única, esa que solo nosotros sabemos apreciar. Los voy a nombrar pero seguro alguien queda por fuera..... gracias a Luis Miguel, David, Alicia, Ramón, Jonamet, Daniel, Ana, Cesar, Ricardo, Eliana, Jota, Marcos, Johan, Raquelisa, Mudo, Juan Carlos, Yeczain, Dalbert a todos..... Son tantos cuentos, tantas anécdotas, que en serio me siento orgulloso de haber formado un grupo tan divertido de estudio con gente tan capaz y brillante. Todos únicos, les deseo lo mejor a todos.*

*Gracias a la escuela de Ingeniería química, me sentí como en casa por 4 años, siempre hubo un profesor que contestara mi duda, siempre hubo un profesor que me guiara en mis años de carrera, siempre conseguí un amigo. Voy a mencionar a muchos pero siempre faltará alguno... Gracias a Armando Vizcaya, Leo Oropeza, Andrés Rosales, Rafael Urbina, Martín, Leudith, Julio.... Excelente gente forjando excelente profesionales.*

**Alejandro Esteves**

*A mi **Madre** por estar no solo presente en los momentos especiales y difíciles sino también por brindarme tus valiosos consejos durante mi crecimiento, sin ellos no hubiese podido llegar a ser el hombre que soy hoy en día.*

*A mi **Padre** por brindarme tu cariño, conocimientos y apoyo material que requerí en esta vida universitaria, por nunca alejarte de tus hijos y asegurarte de que cada uno de nosotros cumpla con sus metas. Solo seguiré progresando como profesional y persona, es la única forma de recompensarte por todo lo que me has dado hasta ahora. Los **AMO**, gracias por ser mis padres. Nunca los decepcionare.*

*A mis dos **Hermanas** por apoyarme, fastidiarme y ser como son ya que me ha servido de ejemplo para poder enfrentar esta vida. **Hermano** S2 lumieeeeeeg sigue para adelante con tus metas y proyectos, me enseñaste que cualquier cosa es posible*

*lograr y no importa que tan abajo se empiece. Sigamos así de unidos para siempre y hagamos que nuestros padres se sientan cada día más orgullosos de nosotros, los **AMO**.*

*A mis amigos “el JJ”, Jean Paúl y Jimmy por su apoyo incondicional, ustedes que han estado conmigo desde la infancia y han contribuido con mi crecimiento personal debido a todas las experiencias y retos que cada uno de ustedes ha tenido que enfrentar en esta vida.*

*A mi amigo y compañero de tesis, alito. Gracias por todos los sacrificios que tuviste que hacer para poder culminar ésta tarea, te deseo lo mejor en esta vida para que sigas cumpliendo con tus metas*

*A todos mis compañeros y amigos universitarios, Enano y Gustavo gracias por ser mis panas y permitir conocer a sus familias, no tengo idea de donde sacaron a tan grandiosas familias por que sinceramente ustedes no sirven. A Johan quien fue mi compañero y amigo de clases, mudo, Alicia, Ana María, Jonamet, Luismigay, Janny, Bonifacia, Toto, Made, “el Reimon” (impertinente), Rene, Jenny, Cesar, Katty, Rafita, las trillizas, Dalbert, Valentina, Ángel, Daniel y a “el Eddy” que con ustedes pase gran parte de mi vida y disfruté innumerables experiencias, trasnochos, momentos académicos difíciles y además influyeron de manera positiva, por todo ello es que los recordaré. A todos aquellos que en algún momento me hospedaron (saben a lo que me refiero). Espero no perder el contacto con todos ustedes, gracias por su apoyo... se les quiere. Pido disculpas si olvidé a alguien, se que no nombre a la mitad de ellos pero igualmente gracias.*

*Y Por ultimo y no menos importante, quiero agradecerle a todos los profesores (as) que contribuyeron a la formación del Ingeniero que ahora soy, gracias por su aporte y colaboración*

***Jorge Maldonado***

**Esteves M., Alejandro R.  
Maldonado T., Jorge D.**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y  
BIMETÁLICOS Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 Y Pd-Cu/H-ZSM5 POR  
REDUCCIÓN QUÍMICA ASISTIDA POR MICROONDAS**

**Tutores: Prof. (a). Marta Mediavilla, Prof. Joaquín Brito. Tesis. Caracas, U.C.V.**

**Facultad de Ingeniería. Escuela de ingeniería Química. Año 2008, 100 p.**

**Palabras Claves:** poliol, caracterizaciones, TPR, XPS, zeolitas.

**Resumen.** El presente trabajo tiene como objetivo principal preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5, mediante el método de reducción química asistida por microondas. Para constatar su efectividad se realizaron diferentes estudios de caracterización tanto al soporte como a los catalizadores. Del análisis de las diferentes técnicas empleadas se obtuvo que el sólido sintetizado presenta picos característicos de una zeolita tipo H-ZSM5, esto se observó en el difractograma de XRD. En el análisis de XRF se aprecia que la relación Si/Al experimental es bastante cercana a lo planteado teóricamente. El valor del área superficial específica obtenida del soporte fue de 375 m<sup>2</sup>/g, que está en completa concordancia con los valores reportados en la literatura. El soporte presenta picos de acidez moderada y fuerte, característicos de una zeolita H-ZSM5. El análisis de XRD de los catalizadores demuestra que no hubo cambios en la estructura cristalina del soporte, validando que el método de introducción de las partículas metálicas es efectivo. Por otra parte se obtuvo que los catalizadores presentaban un contenido de fase metálica muy cercano a lo valores teóricos y además se observó una disminución en el área superficial respecto a la zeolita obtenida, se cree que esto se debe a la formación de algún complejo proveniente del etilenglicol y las partículas metálicas que obstruye los poros y canales del soporte. En los espectros de XPS de los catalizadores no se observaron las especies presumibles en las regiones Cu2p y Pd3d, mientras que en la región del C1s se observaron especies oxidadas de etilenglicol, tanto para los catalizadores monometálicos como para los bimetálicos. El espectro de TPR muestra que para el catalizador Cu/H-ZSM5 el método empleado logra reducir totalmente el cobre. Además se observó que en el catalizador Pd/H-ZSM5 se forman compuestos de β-Hidruro de paladio que impiden la completa reducción del mismo. Finalmente, se puede decir que, el método poliol demuestra ser un procedimiento rápido, sencillo y energéticamente eficiente para la obtención de catalizadores bifuncionales y bimetálicos.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Fundamentos de la Investigación</b>	1
1.1	Planteamiento del Problema	2
1.2	Antecedentes	3
1.3	Objetivos	6
1.3.1	Objetivo General	6
1.3.2	Objetivos Específicos	6
<b>2</b>	<b>Marco Teórico</b>	8
2.1	Nociones Básicas sobre Zeolitas	9
2.2	Estructura	10
2.3	Clasificación	11
2.3.1	Según el diámetro de poro	12
2.3.2	Según su Estructura	12
2.3.3	Según la Relación Si/Al	13
2.3.4	Clasificación Genética según Guth y Caullet	13
2.4	Aplicación Industrial de las Zeolitas	14
2.5	Propiedades	15
2.5.1	Selectividad	15
2.5.1.1	Selectividad Geométrica o de Forma	15
2.5.1.1.1	Selectividad hacia los Reactivos	16
2.5.1.1.2	Selectividad hacia los Productos	16
2.5.1.1.3	Selectividad hacia los Estados de Transición	16
2.5.1.2	Selectividad de Naturaleza Energética o Electrostática	17
2.5.2	Actividad	18
2.5.3	Estabilidad	18
2.5.4	Sitios Catalíticos	18
2.6	Zeolita ZSM5	21
2.7	Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos	22

2.7.1	Catalizadores Bifuncionales.....	22
2.7.2	Catalizadores Bimetálicos.....	24
2.7.2.1	Estudio de la Interacción metal-metal.....	25
2.7.2.2	Estudio de la interacción metal-soporte.....	26
2.7.3	Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica.....	27
2.7.3.1	Método de Microemulsión.....	28
2.7.3.2	Método Sonoelectroquímico.....	29
2.7.3.3	Tratamiento Radiolítico.....	30
2.7.3.4	Método de Fluidos Supercríticos.....	31
2.7.3.5	Método de Reducción con Hidrógeno en Solución.....	32
2.7.3.6	Proceso Poliol con Calentamiento por Microondas.....	33
2.8	Microondas.....	34
2.8.1	Interacción de la materia con las microondas.....	35
2.8.2	Mecanismo de polarización dipolar.....	35
2.8.3	Mecanismo de conducción.....	36
2.8.4	Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación.....	37
2.8.5	Funcionamiento de los hornos microondas.....	40
2.9	Técnicas de Caracterización.....	41
2.9.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	41
2.9.2	Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C.....	42
2.9.3	Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica.....	46
2.9.4	Fluorescencia de Rayos X (XRF).....	47
2.9.5	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	47
2.9.6	Quimisorción de CO.....	48
2.9.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	50
2.9.8	Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	51
2.9.9	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	53
<b>3</b>	<b>Metodología General de la Investigación.....</b>	<b>54</b>
3.1	Ubicación y desarrollo de la investigación.....	55
3.2	Preparación del soporte Zeolítico.....	55

3.2.1	Síntesis de la zeolita ZSM-5 .....	55
3.2.2	Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico.....	56
3.2.3	Intercambio Iónico .....	57
3.2.4	Calcinación del sólido intercambiado iónicamente.....	57
3.3	Preparación de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos .....	58
3.3.1	Catalizadores Monometálicos .....	59
3.3.2	Catalizadores Bimetálicos.....	59
3.4	Caracterizaciones .....	59
3.4.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	60
3.4.2	Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica.....	60
3.4.3	Fluorescencia de Rayos X (XRF) .....	60
3.4.4	Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C .....	61
3.4.5	Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	61
3.4.6	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	62
3.4.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	62
3.4.8	Quimisorción de CO .....	63
3.4.9	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	63
<b>4</b>	<b>Análisis y Discusión de Resultados .....</b>	<b>65</b>
4.1	Caracterización Físicoquímica de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al=20) sintetizada por el método de Guth y Caullet .....	66
4.1.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	66
4.1.2	Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.....	69
4.1.3	Desorción a Temperatura programada de amoníaco (TPD-NH <sub>3</sub> ).....	70
4.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	71
4.2	Caracterización Físicoquímica de los Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos.....	73
4.2.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	73

4.2.2	Análisis Químico elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C.....	74
4.2.3	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	76
4.2.3.1	Catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5.....	76
4.2.3.2	Catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).....	78
4.2.3.3	Catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una P=190W y t=60s.....	81
4.2.4	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	85
4.2.5	Quimisorción de CO.....	89
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b> .....	90
<b>6</b>	<b>Recomendaciones</b> .....	92
<b>7</b>	<b>Bibliografía</b> .....	93
<b>8</b>	<b>Apéndice</b> .....	100

## Índice de Figuras

Figura N° 1. Estructura de un aluminosilicato. ....	10
Figura N° 2. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y sílice. (a) Modelo de esferas, (b) modelo de líneas. ....	11
Figura N° 3. Tipos de Selectividad Geométrica. ....	17
Figura N° 4. Sitios ácidos de Bronsted. ....	19
Figura N° 5. Sitios ácidos de Lewis. ....	20
Figura N° 6. Comparación estructural de los centros ácidos de Bronsted y Lewis. ...	20
Figura N° 7. Unidades de Construcción de la Zeolita ZSM5. ....	21
Figura N° 9. Dispersión de las fases metálicas en el soporte zeolítico. ....	26
Figura N° 10. Tipos de interacción metal-soporte. ....	27
Figura N° 11. Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar. ....	36
Figura N° 12. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico. ....	37
Figura N° 13. Componentes de un horno de microondas. ....	40
Figura N° 14. Adsorción Molecular. ....	42
Figura N° 15. Isotherma Tipo I. ....	43
Figura N° 16 Clasificación de las Isothermas de Adsorción según Brunauer. ....	45
Figura N° 17. Isotherma de Adsorción para una zeolita Y desaluminada. ....	45
Figura N° 18. Formas de adsorción. ....	49
Figura N° 19. Esquema en bloque del método de TPD-NH <sub>3</sub> . ....	52
Figura N° 20. Esquema de calcinación de la zeolita sódica. ....	57
Figura N° 21. Esquema de calcinación de la zeolita amoniacal. ....	58
Figura N° 22. Difractograma de Rayos X (fuente de CoK $\alpha$ ) de la zeolita ZSM5 sintetizada de relación Si/Al=20. ....	67
Figura N° 23. Difractograma de Rayos X (fuente de CuK $\alpha$ ) de la zeolita ZSM5 patrón relación Si/Al= 20. ....	67
Figura N° 24. Perfil de desorción a temperatura programada de la zeolita H-ZSM5. .....	70

Figura N° 25. Análisis de SEM de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al = 20,1).....	72
Figura N° 26. Análisis de SEM de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al = 20,1).....	72
Figura N° 27. Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional y bimetálico sintetizado Pd-Cu/H-ZSM5( $X_{Cu}=0,2$ ).....	73
Figura N° 28 Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador 0,241% Cu/H-ZSM5. ....	77
Figura N° 29 Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador 0,241% Cu/H-ZSM5. ....	78
Figura N° 30. Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).....	79
Figura N° 31. Espectro de XPS en la región del Pd3d para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).....	80
Figura N° 32. Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).....	81
Figura N° 33. Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una P=190W y t=60s.....	82
Figura N° 34. Espectro de XPS en la región del Pd3d para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una P=190W y t=60s.....	83
Figura N° 35. Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una P=190W y t=60s.....	84
Figura N° 36. Perfil de TPR del catalizador monometálico 0,43% Pd/H-ZSM5.....	85
Figura N° 37. Perfil de TPR del catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5. ....	87
Figura N° 38. Perfil de TPR del catalizador Bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5. a) Con contenido en fase metálica $X_{Cu}= 0,15$ a P= 358 W y tiempo de 60 s. b) Con contenido de fase metálica $X_{Cu}=0,7$ a P=190 W y un tiempo de 60 s. ....	88

## Índice de Tablas

Tabla 1. Características generales de las zeolitas.....	9
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	12
Tabla 3. Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	14
Tabla 4. Factores que influyen en la selectividad de forma.....	15
Tabla 5. Factor de disipación para algunos materiales .....	38
Tabla 6. Interacción de las microondas con diversos materiales .....	39
Tabla 7. Valores de las distancias interplanares para ambos difractogramas. ....	68
Tabla 8. Resultados obtenidos del análisis de XRF realizado al soporte sintetizado.	69
Tabla 9. Resultados obtenidos del análisis de área superficial específica realizado al soporte sintetizado.....	69
Tabla 10. Porcentajes de las fases metálicas presentes en los catalizadores.....	74
Tabla 11. Resultados obtenidos del análisis por adsorción física de nitrógeno realizado a los catalizadores.....	75



*Síntesis de Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 por Reducción Química asistida por Microondas*

---

# **Capítulo I**

## ***Fundamentos de la Investigación***



## ***1.1 Planteamiento del Problema***

La zeolita ZSM-5 es un miembro de una clase de sólidos que son muy selectivos, dada sus características estructurales y canales finos. Su uso como soporte en catalizadores de procesos químicos y petroquímicos, tales como la síntesis de etilbenceno, isomerización de xileno, dismutación de tolueno y la separación de mezcla de xilenos (Ossenkopp y otros, 1987) ha permitido un desarrollo significativo de dichos procesos. Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación no solo en la industria petrolera sino también en la petroquímica y química fina. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de los catalizadores convencionales por zeolitas en dichos procesos industriales.

Debido a la presencia de sitios ácidos, las aplicaciones de las zeolitas como catalizadores son numerosas, más aún los catalizadores bifuncionales conformados por metales sobre un soporte zeolítico. La aplicación de dichos sólidos a nivel industrial cada vez es más extensa y son ampliamente utilizados en la producción de compuestos de origen petroquímico, algunas de ellas son la conversión de hidrocarburos, el craqueo, la hidrogenación, la conversión de metanol a gasolinas, etc. (Giannetto, 2000)

Es por esto que nos hemos dado a la tarea de enfocar este trabajo de grado en la obtención de dicha zeolita y luego preparar los catalizadores por medio del proceso de reducción química, la cual es una de las recientes innovaciones para sintetizar materiales basados en nanopartículas metálicas usando líquidos polioles tales como el etilenglicol. Cuando se usa la irradiación por microondas como fuente de calentamiento en el proceso de reducción química, el método es conocido como “Proceso poliol con calentamiento por microondas” y con él se logran obtener nanopartículas de metales (por ejemplo Pt, Au, Ag y Pd) en tiempos bastante cortos (Chen, 2005).



El proceso reducción química vía microondas ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de nanopartículas de metales, es simple, rápido, energéticamente eficiente y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/soporte (Chen, 2003). En definitiva, las técnicas no convencionales como la antes expuesta, son sencillas, rápidas, disminuyen considerablemente el consumo de energía y promueven la formación de materiales con partículas metálicas de tamaño muy pequeño y distribución uniforme.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente en este trabajo de grado se plantea preparar una serie catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos por reducción química asistida por microondas, de manera de reducir los costos en su preparación, además reducir el tiempo de síntesis.

## ***1.2 Antecedentes***

Cuando se desea obtener catalizadores bifuncionales y bimetálicos, se ha demostrado, que un método eficiente para la preparación de nanopartículas de metales de manera simple, rápida y energéticamente eficiente, es por medio de la reducción química asistida por microondas, como lo demuestran los estudios realizados por ***Hai-tao, Can- Ying y Yan-sheng*** (2004) quienes demostraron que el uso de la irradiación por microondas acelera la velocidad de reacción y beneficia la dispersión y la distribución del tamaño de las nanopartículas soportadas sobre zeolita ZSM5.

***Zhaolin, Bing y otros*** (2006) mediante el proceso de reducción química asistida por microondas prepararon un catalizador soportado en carbón utilizando partículas de Pt y Sn. El método consiste en mezclar las sales precursoras de los metales de manera simultánea de la siguiente manera, 2,6 ml de 0,02 (M)  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ , 1,4 ml de 0,02 (M) de  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  y añadirle 20 ml de etilenglicol. Luego se vierte lentamente 0,5 ml de 0,8 M de NaOH. La solución fue colocada en el reactor a una temperatura de 170 °C por un tiempo de 60 segundos. El resultado obtenido condujo a una dispersión



***Fundamentos de la Investigación***

uniforme de las nanopartículas de Pt y Sn en el soporte de carbón con un diámetro de 2-7 nm.

**Masaharu y otros** (2004) sintetizaron nanopartículas de oro mediante el proceso de reducción química asistida por microondas de la siguiente manera, la sal precursora del metal ( $\text{HAuCl}_4$ ) fue reducida por etilenglicol en presencia de polivinilpirolidina (PVP) y calentado de manera continua en un microondas a  $196\text{ }^\circ\text{C}$  (400 W) por un lapso de 2 minutos. Los productos obtenidos fueron polígonos nanométricos con diámetros 20 – 100 nm y longitudes de 0,6- 5 Å. Esto llevó a la conclusión que el diámetro y la longitud de las nanopartículas pueden ser controlados por medio de la relación  $\text{HAuCl}_4$  / polivinilpirolidina (PVP).

**Bonet y otros** (2003) sintetizaron partículas bimetálicas de Ni-Cu a partir de suspensiones de carbonatos o nitratos de cobre y níquel en presencia de etilenglicol, el cual se utilizó como solvente y agente reductor. El sistema fue calentado utilizando una manta de calentamiento conectado a un regulador térmico. De esta forma obtuvieron partículas bimetálicas de Ni-Cu luego de 39 horas a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , las cuales se presentaron polidispersas. Los resultados de las soluciones de nitrato generaron partículas bimetálicas de 140 nm de tamaño de distribución luego de 4 horas y  $196\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Mancier, Daltin, y Leclercq** (2008) lograron sintetizar  $\text{Cu}_2\text{O}$  por medio del ultrasonido asistido por electroquímica con un arreglo electrostático. Su composición fue determinada por difracción de rayos X. El análisis de microscopía electrónica de transmisión indicó que las nanopartículas consisten en aglomeraciones de diferentes diámetros de grano. La mayoría de dichas partículas posee un diámetro de 8 nm. El área superficial específica se determinó mediante el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET) el cual arrojó un valor muy alto de  $2000\text{ m}^2/\text{g}$ .

**De Waele y otros** (2007) estudiaron la formación de cúmulos de cobre en zeolitas del tipo GIS mediante electrones solvatados producidos en el agua bajo radiólisis gamma,



---

***Fundamentos de la Investigación***

estos migran dentro de los nanocristales GIS, generando la reducción de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , empezando en la superficie externa hacia el centro de las partículas.

Se logró estabilizar nanopartículas de cobre en zeolitas de tipo GIS mediante este método. El tamaño y forma del cúmulo de partículas depende en gran medida del contenido de cobre en las nanopartículas de las zeolitas, teniendo en este caso una apertura de poro pequeña (3,8 Å).

**Zhaolin, Xing Yi y otros** (2007) sintetizaron nanopartículas de platino y platino-rutenio soportado sobre carbón (Vulcan XC-72) mediante el método poliol asistido por microondas. Los resultados demostraron que las nanopartículas de Pt-Ru se encontraban uniformemente dispersas con diámetros de 2-6 nm. Los resultados de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) revelaron que los catalizadores contienen en su mayoría  $\text{Pt}^{(0)}$  y  $\text{Ru}^{(0)}$  con trazas de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

En base a la información antes planteada en este trabajo de grado hemos decidido sintetizar los catalizadores bifuncionales *Pd/H-ZSM5*, *Cu/H-ZSM5* y bimetálicos *Pd-Cu/H-ZSM5*, mediante la técnicas de reducción química asistida por microondas, con la finalidad de obtener sólidos con nanopartículas metálicas bien dispersas y de tamaño uniforme que puedan ser utilizadas en aplicaciones catalíticas.



### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo General**

- Preparar una serie de catalizadores bifuncionales del tipo Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y bimetálicos Pd-Cu/H-ZSM5 por reducción química asistida por microondas.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar una zeolita del tipo H-ZSM5 de relación Si/Al=20, la cual será empleada como soporte en la preparación de los catalizadores bifuncionales.
- Caracterizar dicho soporte zeolítico a través de:
  - Difracción de Rayos X (XRD).
  - Adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C.
  - Fluorescencia de Rayos X (XRF).
  - Desorción a Temperatura Programada con amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>).
  - Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).
- Preparar los catalizadores bifuncionales del tipo: 0,55% Pd/H-ZSM5 y 0,33% Cu/H-ZSM5 y bimetálicos del tipo: 0,55% Pd-Cu/H-ZSM5, ( $X_{Cu}=0,20$  y 0,70) mediante el método reducción química asistida por microondas, empleando diferentes potencias de irradiación (190/358) W y un tiempo de 60s.



---

***Fundamentos de la Investigación***

➤ Caracterización de los catalizadores bimetálicos y bifuncionales obtenidos mediante:

- Difracción de Rayos X (XRD).
- Adsorción física de N<sub>2</sub> a -196°C.
- Análisis químico elemental por absorción atómica.
- Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
- Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Quimisorción de CO.



*Síntesis de Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 por Reducción Química asistida por Microondas*

---

# **Capítulo II**

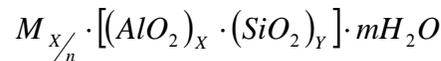
## **Marco Teórico**



## 2.1 Nociones Básicas sobre Zeolitas

Zeolitas, nombre que reciben los minerales pertenecientes al grupo de silicatos hidratados de aluminio. La mayoría de las zeolitas se presentan en la naturaleza como minerales secundarios en fracturas de las rocas ígneas básicas.

Su estructura cristalina se caracteriza por un retículo fundamental compuesto por grupos tetraédricos de  $SiO_4$  y de  $AlO_4$  que comparten átomos de oxígeno, entre los cuales se pueden introducir iones metálicos y moléculas de agua (Salvat, 1972). Esta estructura presenta canales y cavidades lo que confiere a las zeolitas una superficie interna extremadamente grande respecto a su superficie externa, permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Sin embargo, dicha transferencia está limitada por el diámetro de los poros (Belandria y Rivas, 2000). La fórmula química de la celda unitaria cristalográfica de una zeolita puede escribirse como (Giannetto, 2000):



Donde M es el catión de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma de X e Y es el número de tetraedros por celda unitaria.

La siguiente tabla muestra algunas características de importancia de las zeolitas.

Tabla 1. Características generales de las zeolitas.

<b>Diámetro de poro</b>	2 a 12Å
<b>Diámetro de cavidades</b>	6 a 12 Å
<b>Superficie interna</b>	cientos de m <sup>2</sup> /g
<b>Capacidad de intercambio catiónico</b>	0 a 650 meq/100g
<b>Capacidad de adsorción</b>	< 0,35 cm <sup>3</sup> /g
<b>Estabilidad térmica</b>	desde 200°C hasta más de 1000°C



## 2.2 Estructura

No sólo es importante determinar los elementos presentes en las zeolitas, se requiere también saber cómo se relacionan y cómo están distribuidos en el espacio, pues dependiendo del ordenamiento de los elementos constituyentes, se tendrían materiales diferentes, ya que existen en la naturaleza compuestos de composición elemental idéntica donde la diferencia está en el arreglo de los átomos, así como también materiales con igual estructura cristalográfica pero compuestos por átomos diferentes (Melo, 1994). El tipo de estructura es independiente de la composición, de la distribución de los átomos T (Si, Al, B, Ga, P,...), de las dimensiones de la celda unitaria y de la simetría. (Bosch y Schifter, 1988).

Las zeolitas consisten en estructuras tridimensionales, formadas básicamente por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, normalmente de Si y Al (tectosilicatos), conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros (figura N° 1) y cumpliendo con la regla de Lowenstein, según la cual dos tetraedros de  $\text{AlO}_4$  no pueden ser vecinos contiguos, por lo tanto en una zeolita la relación de Si/Al no puede ser menor que uno (Giannetto, 2000).

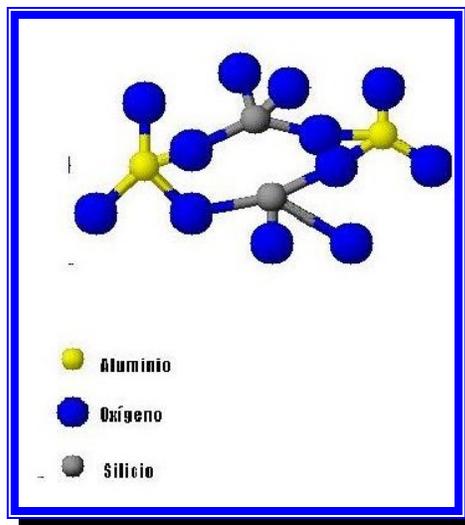


Figura N° 1. Estructura de un aluminosilicato.



La mayoría de las estructuras zeolíticas pueden ser visualizadas como tetraedros unidos mediante una forma geométrica simple, tal como se observa en la figura N° 2. Este poliedro resultante se conoce como cubo octaedro truncado (Rolando, 1988).

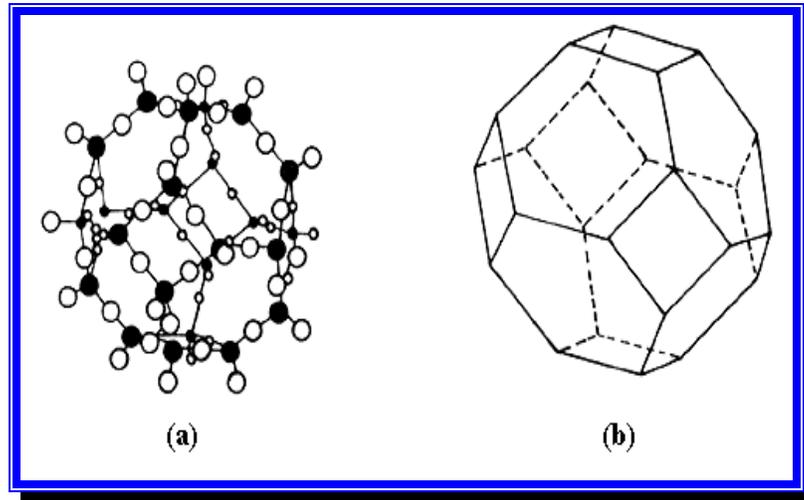


Figura N° 2. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y sílice.  
(a) Modelo de esferas, (b) modelo de líneas.

### 2.3 Clasificación

Inicialmente las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, hoy en día la clasificación se hace generalmente en función de las características estructurales y de las propiedades físico químicas, aunque todavía estas clasificaciones no están claramente establecidas. Entre las clasificaciones más empleadas se encuentran (González, 1999):

- a. Según el diámetro de poro
- b. Según su estructura
- c. Según la relación Si/Al
- d. Clasificación genética según Guth y Caullet



### 2.3.1 Según el diámetro de poro

En ésta se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino (Gómez, 1997).

La siguiente tabla muestra la clasificación de las zeolitas considerando el tamaño de los poros.

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poros extragrandes	$\geq 14$	$9 < \theta$	AlPO <sub>4</sub> -8, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$ , $\Omega$ , Mordenita
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

### 2.3.2 Según su Estructura

Aún cuando la unidad estructural básica de las zeolitas es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al (TO<sub>4</sub>), resulta difícil la construcción de una estructura espacial continua a través de la simple combinación de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub>.

Su formación puede ser visualizada a través de la existencia en el gel de síntesis de unidades estructurales comunes o unidades secundarias de construcción mediante una combinación sencilla de las mismas.

W.M. Meier basándose en la existencia de 8 unidades secundarias de construcción (SBU por sus siglas en inglés), originadas por la unión de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub>



en el gel de síntesis propuso la clasificación estructural asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. (Anexo 1)

### ***2.3.3 Según la Relación Si/Al***

Las zeolitas también pueden clasificarse de acuerdo a su relación Si/Al de la siguiente forma:

- Ricas en aluminio: relación Si/Al entre 1 y 2.
- Intermedias: relación Si/Al entre 2 y 10.
- Ricas en silicio: relación Si/Al entre 10 e infinito.
- Silíceas: cuando su relación Si/Al tiende a infinito.

### ***2.3.4 Clasificación Genética según Guth y Caullet***

Esta clasificación está basada en la existencia de “módulos genéticos responsables de la formación de zeolitas”. El módulo genético puede definirse como un conjunto formado por la combinación de ciclos y tetraedros aislados (Giannetto, 2000), lo que lleva a la clasificación de las zeolitas en cinco grupos, destacándose el hecho de que en el primer grupo el elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros; en el segundo grupo el elemento genético es un solo tetraedro; en el tercer grupo el elemento genético es una combinación de ciclos de cuatro y seis tetraedros, en el cuarto grupo se combina cada ciclo de cinco tetraedros a un tetraedro y en el quinto grupo el elemento genético es un ciclo de seis tetraedros.



## 2.4 Aplicación Industrial de las Zeolitas

La gran superficie interna, la selectividad geométrica, la selectividad electrostática y la capacidad de intercambio catiónico determinan la aplicación de las zeolitas en procesos industriales. En ese sentido, se anexa en la tabla 3 una serie de aplicaciones que tienen estos sólidos (Giannetto, 2000).

Tabla 3. Aplicaciones industriales de las zeolitas.

<b>ADSORCIÓN</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Purificación</li><li>• Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural)</li><li>• Purificación de gases industriales (adsorción de CO<sub>2</sub> y agua)</li><li>• Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>) provenientes de la combustión de la gasolina.</li></ul>
<b>INTERCAMBIO IÓNICO</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>).</li><li>• Eliminación de iones NH<sub>4</sub> de aguas servidas.</li><li>• Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.</li><li>• Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs<sup>+</sup> y Sr<sup>2+</sup>).</li></ul>
<b>MALLAS TAMICES MOLECULARES (SEPARACIÓN)</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Parafinas lineales de las ramificadas.</li><li>• Xilenos</li><li>• Olefinas.</li></ul>
<b>CATALIZADORES Y SOPORTE PARA CATALIZADORES</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Craqueo catalítico</li><li>• Hidrocraqueo</li><li>• Hidroisomerización</li><li>• Transformación de metanol en gasolina.</li><li>• Alquilación.</li><li>• Isomerización de aromáticos C<sub>8</sub>.</li><li>• Polimerización.</li><li>• Síntesis orgánica</li><li>• Química fina.</li></ul>



## 2.5 Propiedades

### 2.5.1 Selectividad

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados cristalinos, que desarrollan una estructura porosa al ser deshidratadas. Esta porosidad es la que les confiere propiedades notables entre las que se destaca una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. Las zeolitas presentan dos tipos de selectividad que se describen a continuación:

#### 2.5.1.1 Selectividad Geométrica o de Forma

Viene establecida por las dimensiones de los poros y de las moléculas que intentan penetrar al espacio intracristalino, en otras palabras, se basa en el hecho de que el diámetro de los poros y los canales sea cercano al de las moléculas de sustratos, permitiendo de esta forma que las zeolitas puedan comportarse como tamices moleculares.

La selectividad geométrica se presenta cuando la difusividad de una molécula en un sólido zeolítico dado, es mayor al menos en uno o dos ordenes de magnitud que la difusividad de otras moléculas que intentan penetrar a través de los poros, es por ello que esta selectividad depende de la estructura y de la geometría de los poros del sólido, la tabla 4 muestra los factores que influyen en este tipo de selectividad.

Tabla 4. Factores que influyen en la selectividad de forma.

Tipo de selectividad	Tipos de Parámetro		
	Diámetro de poro	Diámetro de cavidad	Tamaño de cristales
Los Reactivos	Si	No	No
Los Productos	Si	No	Si
Los Estados de Transición	Si	Si	No



### ***2.5.1.1.1 Selectividad hacia los Reactivos***

Se presenta cuando las moléculas de los reactivos tienen diámetros muy grandes respecto al diámetro de los poros de la zeolita impidiendo así la difusión del reactivo al interior del sistema microporoso, por lo que éste no puede alcanzar los sitios activos de la zeolita (figura 3a).

### ***2.5.1.1.2 Selectividad hacia los Productos***

Como se puede observar en la figura 3b, este tipo de selectividad está ligada a la dificultad que encuentran ciertas moléculas de productos de una reacción para difundir al exterior de los poros de la zeolita, originando de esta forma la formación preferencial de moléculas de menor diámetro cinético capaces de alcanzar el exterior del sólido, apareciendo así entre los productos de reacción (figura 3b).

### ***2.5.1.1.3 Selectividad hacia los Estados de Transición***

Esta se manifiesta generalmente en reacciones bimoleculares, donde no hay posibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, a consecuencia de los impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado en las cercanías de los centros activos, por lo tanto depende de las dimensiones de los canales y cavidades del sólido (figura 3c).

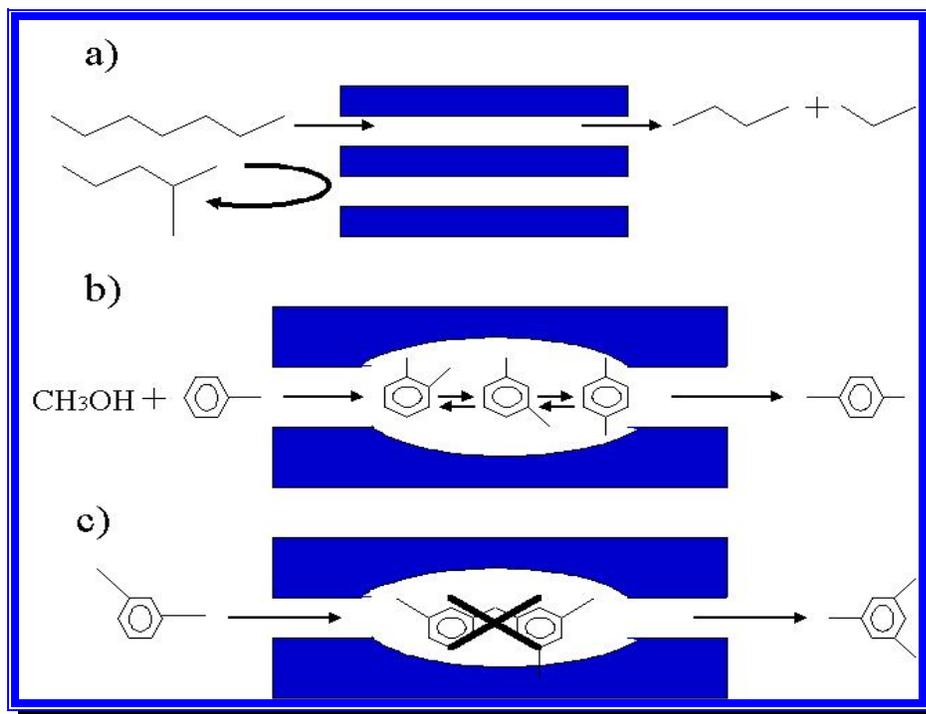


Figura N° 3. Tipos de Selectividad Geométrica.

### 2.5.1.2 Selectividad de Naturaleza Energética o Electroestática

Es originada por las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracrystalino, y además es responsable de la adsorción selectiva de moléculas polares e insaturadas, siendo por ello la base de muchos procesos industriales entre los que se encuentran la purificación y separación. Es de resaltar que esta selectividad viene determinada principalmente por la composición química de la zeolita (relación silicio-aluminio, naturaleza del catión de compensación, etc.), a diferencia de la selectividad geométrica que depende básicamente de la estructura y geometría de los poros del sólido zeolítico.



### **2.5.2 Actividad**

El uso de zeolitas como catalizadores está basado tanto en sus propiedades ácidas como en sus propiedades de tamices moleculares. La elevada actividad de las zeolitas se debe a que éstas presentan (Giannetto, 1985):

- Alta densidad de sitios ácidos.
- A la posibilidad de alojar una elevada concentración de reactivos cerca de los centros activos, debido a la condensación capilar dentro de los poros de la estructura zeolítica.
- Al fenómeno de polarización de los enlaces entre los átomos de las moléculas de sustrato, originado por los campos eléctricos de los canales y cavidades.

### **2.5.3 Estabilidad**

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener su actividad y selectividad con el uso prolongado, sobre todo cuando se utiliza a altas temperaturas; esta desactivación de los sólidos está relacionada fundamentalmente con las transformaciones químicas que ocurren en el seno de la estructura interna del catalizador.

La desactivación está esencialmente determinada por la estructura de poro de la zeolita (tamaño y estructura de canales). Se ha demostrado en numerosos estudios que la mayor desactivación ocurre en zeolitas de poro grande y/o en zeolitas con estructura de canales del tipo unidimensional (Guisnet, 1987).

### **2.5.4 Sitios Catalíticos**

Como se mencionó anteriormente, las zeolitas presentan una importancia como catalizadores porque poseen una gran superficie de contacto uniforme con un elevado



número de sitios activos, además de una estructura y superficie catalítica estable; así como una selectividad de forma deseable.

Los sitios activos en los catalizadores geométrico-selectivos son comúnmente sitios ácidos (Brönsted o Lewis). La acidez que se origina en la estructura de las zeolitas hace que estos sólidos sean unos excelentes catalizadores en reacciones de catálisis ácida. (Derouane, 1980)

La estructura de la zeolita cuando sólo contiene átomos de silicio formando los tetraedros, es eléctricamente neutra y no desarrolla acidez sobre su superficie.

Los sitios ácidos Brönsted son generados cuando el  $\text{Si}^{4+}$  es sustituido isomórficamente por un catión trivalente de un metal, por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$ , lo que produce una carga negativa en la red, la cual puede ser compensada con un protón. Éste se encuentra ligado a un átomo de oxígeno que estaría enlazado a átomos de silicio y aluminio vecinos, resultando grupos hidroxil en puente, los cuales son los responsables por la acidez Brönsted en las zeolitas (figura N° 4). (Giannetto, 2000)

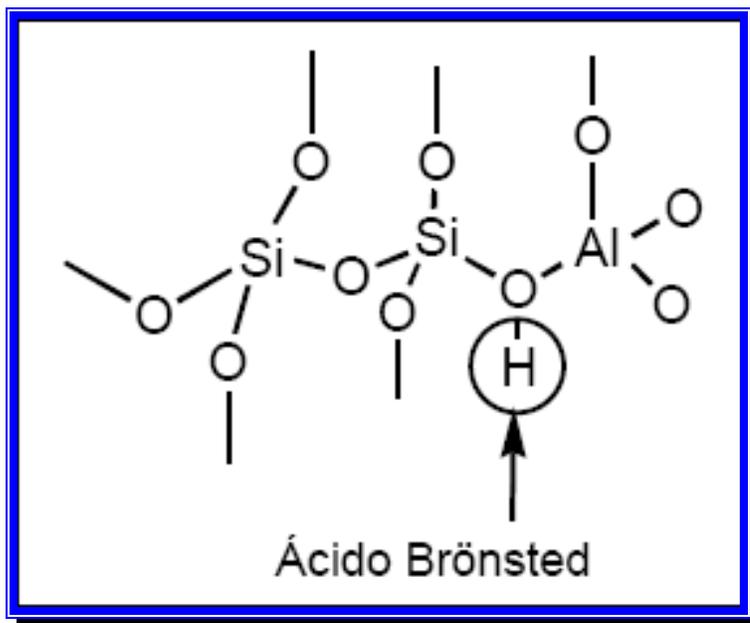


Figura N° 4. Sitios ácidos de Bronsted

Los sitios ácidos Brønsted son responsables de la actividad de estos sólidos en reacciones como el craqueo catalítico e isomerización, ya que los mismos actúan como precursores en la formación de iones carbonio (Ob. Cit).

El tratamiento de las zeolitas a temperaturas elevadas provoca una deshidroxilación, originándose centros ácidos de Lewis (Figura N° 5). La diferencia entre los tipos de centros ácidos mencionados anteriormente es su disposición espacial, de modo que los centros de Bronsted están situados en la parte exterior de la estructura mientras que los centros de Lewis están en el interior (Figura N° 6).

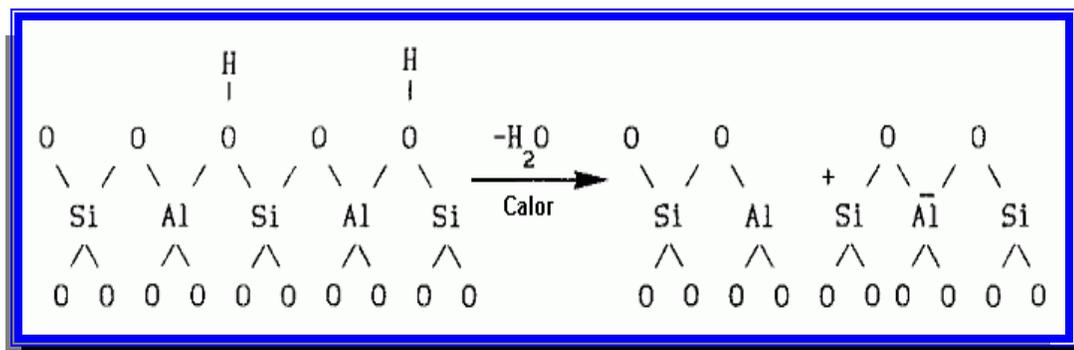


Figura N° 5. Sitios ácidos de Lewis.

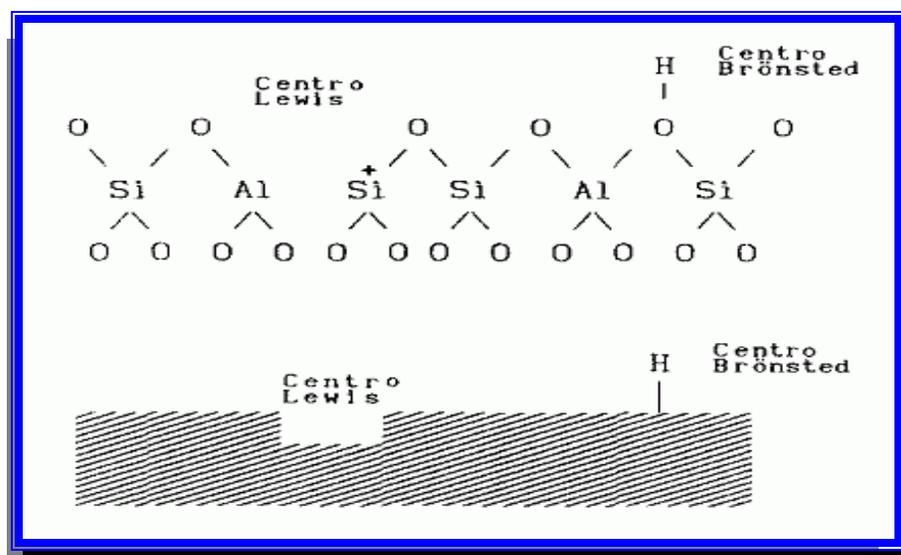


Figura N° 6. Comparación estructural de los centros ácidos de Bronsted y Lewis.



## 2.6 Zeolita ZSM5

En la búsqueda de estructuras con alto contenido de silicio, los investigadores de la compañía Mobil Oil crearon materiales tales como la zeolita Beta, la ZSM-5 y la ZSM-11. La zeolita ZSM5 (Zeolita Socony Mobil) pertenece al grupo de las pentasil caracterizadas por un alto porcentaje en silicio (relación Si/Al entre 15 e infinito). Esta zeolita tiene la siguiente fórmula química por celda unitaria:



La construcción de su estructura se hace partiendo de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (figura 7a), que al asociarse entre sí conducen a cadenas (figura 7b), las cuales se combinan para formar láminas características de las zeolitas pentasil (figura 7c).

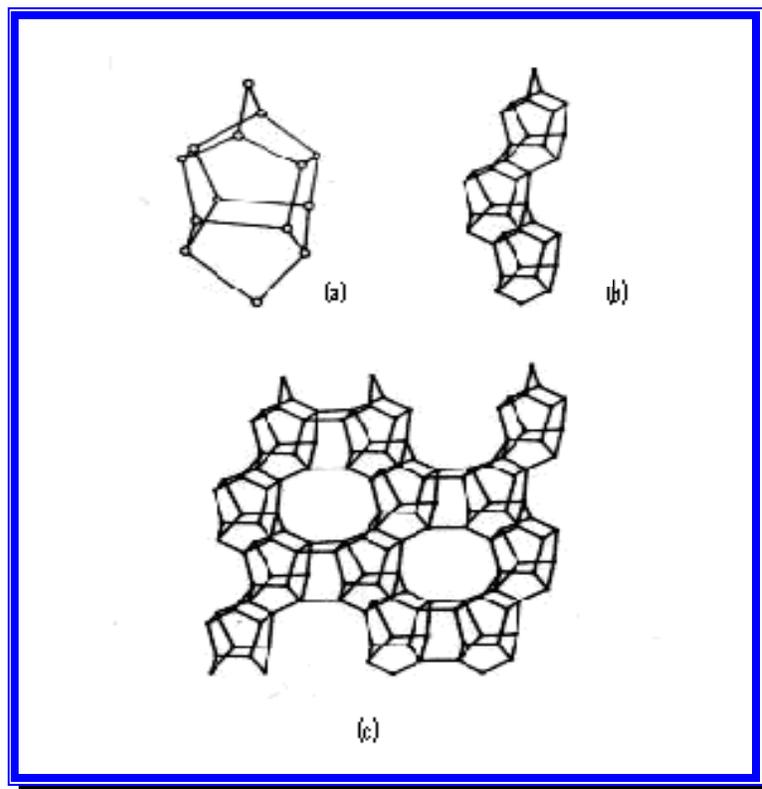


Figura N° 7. Unidades de Construcción de la Zeolita ZSM5.

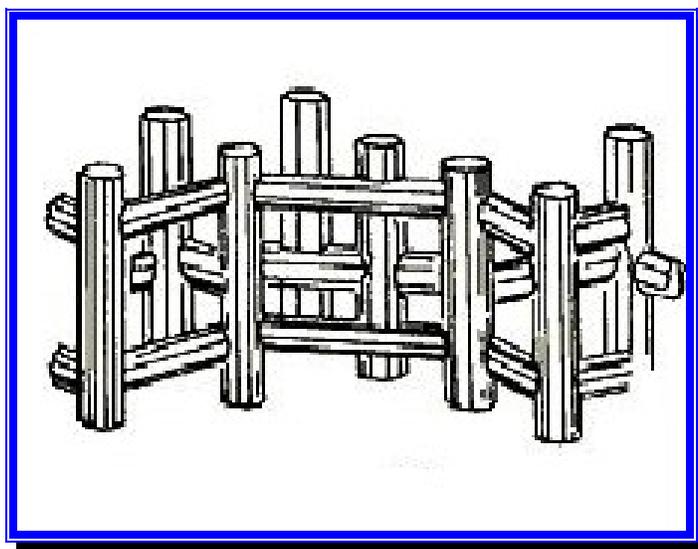


La combinación de las láminas se realiza de tal forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas, resultando una estructura ortorrómbica, que presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, siendo uno rectilíneo y otro sinusoidal, a los cuales se llega por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a 6 Å.

Los cationes de compensación están localizados en la intersección de los canales (Giannetto, 2000). En función a la relación Si/Al, la zeolita presentará los parámetros de celda unitaria siguientes:

$$a = 20.10 - 20.07 \text{ \AA} \quad b = 19.90 - 19.86 \text{ \AA} \quad c = 13.40 - 13.36 \text{ \AA}$$

En la siguiente figura se muestra el sistema poroso de la zeolita ZSM5.



. Figura N° 8. Sistema poroso de la zeolita ZSM5.

## ***2.7 Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos***

### ***2.7.1 Catalizadores Bifuncionales***

Un catalizador bifuncional, es aquel que tiene dos tipos de sitios activos, donde pueden ocurrir reacciones diferentes y, muy probablemente, con actividades



diferentes (Giannetto, 2000). Este tipo de catalizadores se utilizan en muchos procesos petroquímicos y en la química fina.

Dos tipos de métodos son usados para la introducción de metales activos, el primero es la impregnación y el segundo mediante el intercambio iónico. Los catalizadores que contienen metales nobles son usualmente preparados por intercambio iónico del complejo metalamino con la zeolita.

Debido al costo del metal noble, la carga del metal debe ser baja y la cantidad de metal expuesta a la superficie debe ser tan alta como sea posible. Esto significa que el metal debe estar bien disperso. El tipo de complejo metálico, las condiciones del intercambio iónico, el proceso de calcinación y las condiciones de reducción tienen un gran efecto en la dispersión del metal en el catalizador (Cid, 1993). Las transformaciones químicas sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal/H-zeolita, se efectúan a través de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidrodeshidrogenantes, pero también existen las denominadas etapas de transporte entre dichos centros activos.

La función hidrogenante y/o deshidrogenante es suministrada por el metal noble (Pt, Pd,...) y/o por óxidos de metales de transición (Ni, Mo, W, Zn, (NiMo)S,...) soportados sobre la estructura del sólido usado como soporte. La función ácida es suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita,...).

Estos catalizadores permiten efectuar numerosas reacciones en cada una de sus funciones (ácida e hidro-deshidrogenante), las cuales pudieran ser como las que se describen a continuación:

- Eliminación de heteroelementos (como sucede en las reacciones de hidrotratamiento).
- Ruptura de enlaces carbono – carbono (como en las reacciones de hidrocrackeo y selecto-reformado).



- Rearreglo y reformación (como en los casos de isomerización de hidrocarburos lineales y aromatización de fracciones ligeras).
- Deshidrociclooligomerización (aromatización de parafinas).

Las tres primeras se efectúan en atmósfera de hidrógeno, y la última, por razones termodinámicas, debe realizarse en ausencia de este gas. Cada sitio activo del catalizador multifuncional tiene una función muy específica. Por ejemplo, para un catalizador bifuncional se tiene que:

- La Función Hidro-deshidrogenante, como su nombre lo indica, debe deshidrogenar las parafinas e hidrogenar las olefinas.
- La función ácida debe isomerizar y craquear los intermediarios olefínicos.

Se ha demostrado que el catalizador tiene un máximo de actividad, estabilidad y selectividad; cuando el rol de cada una de las funciones catalíticas se limita al que acabamos de definir, se dice que las dos funciones se encuentran “equilibradas”. Fuera de esta condición, cada función, además de su contribución al proceso bifuncional, puede actuar de manera totalmente independiente, afectando en forma significativa las propiedades catalíticas de estos catalizadores.

### ***2.7.2 Catalizadores Bimetálicos***

Uno de los adelantos más importantes en catálisis en el pasado decenio fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de las propiedades catalíticas. El impacto de dicha investigación es ya evidente y es probable que aumente considerablemente en los próximos años.

Los catalizadores bimetálicos se han comercializado ampliamente para la reformación catalítica de naftas de petróleo a gasolinas de alto octanaje y en el área de la petroquímica (Kouwenhoven, 1991).



En vista de que, dichos catalizadores ofrecen un medio de aumentar la selectividad hacia los productos de interés, tales como la obtención de productos de alto valor agregado, fármacos, solventes industriales, etc., son objeto de estudio para entender mediante procesos de caracterización y reacciones modelo, los cambios que ocurren en la estructura y en las propiedades físicas y químicas intrínsecas del catalizador al adicionar un segundo metal (Velazquez, 1997).

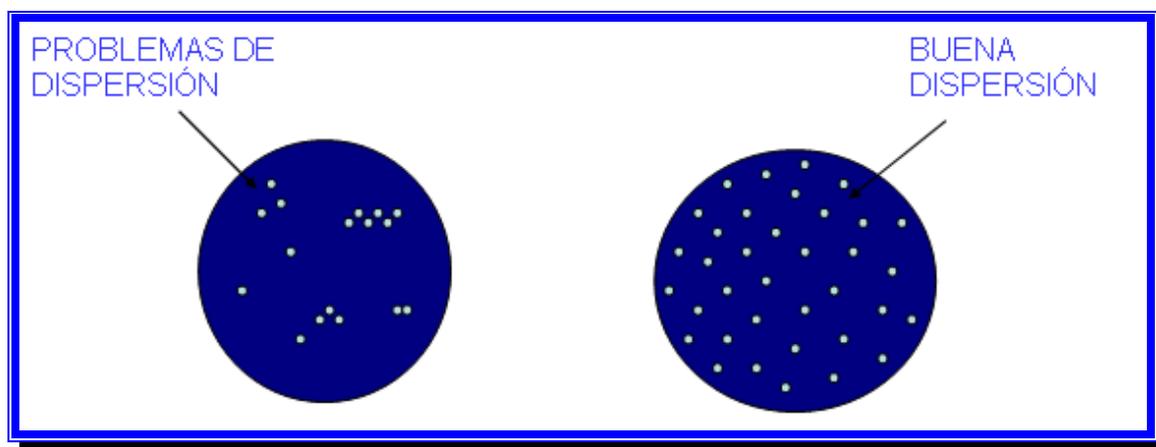
La influencia del segundo metal sobre la actividad y selectividad depende sobre todo de la interacción “metal-metal” y “metal-soporte”, las cuales están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas (Ob. Cit).

### ***2.7.2.1 Estudio de la Interacción metal-metal***

Existen varios sistemas de aleación reportados en la literatura (Morales, 2000). Estos estudios se refieren esencialmente a la evaluación de propiedades estructurales, electrónicas, químicas y catalíticas de superficies metálicas (Rodríguez, 1996). Las aleaciones más importantes que se usan a menudo en las formulaciones de catalizadores son: aleaciones de Pt y aleaciones de Pd (Koel, 1995). Estas aleaciones muestran a menudo una buena actividad catalítica y selectividad en comparación a sus constituyentes puros (Clarke, 1975). Para propósitos industriales se usan aleaciones de Pt-metal o de Pd-metal como partículas pequeñas depositadas sobre un soporte, estudiándose reacciones catalizadas para las fases de la aleación (Taylor, 1993). Para entender el potencial de un catalizador bimetálico, es decir, los efectos de la interacción metal-metal, es necesario realizar investigaciones de ciencia superficial para recolectar la información a nivel atómico sobre la estructura (Ponen, 1995), composición, adsorción, desorción, dispersión superficial, actividad catalítica y selectividad. Esto permite observar las fases de la superficie dinámicamente y las vías de transformación molecular en los sitios de la superficie (Nieuwenhuys, King y Woodruff, 1993). Este tipo de estudios se han aplicado recientemente a las superficies de catalizadores bimetálicos obteniéndose resultados exitosos (Horrel, 1987).

### **2.7.2.2 Estudio de la interacción metal-soporte**

Uno de los aspectos más importantes a considerar en la preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales y bimetálicos, es la llamada dispersión de las fases metálicas en el soporte. Para lograr una óptima dispersión en la interfaz metal-soporte es necesario: estudiar las mejores condiciones en el proceso de activación, para evitar la emigración y aglomeración de las partículas metálicas (figura N° 9) y además, que se permita su completa reducción.



**Figura N° 9. Dispersión de las fases metálicas en el soporte zeolítico.**

Una fuerte interacción metal-soporte, da lugar a:

- Una mayor área de contacto metal-soporte.
- Una morfología perceptiblemente diversa de la partícula del metal.

En la figura N° 10 se ilustra lo anteriormente expuesto.

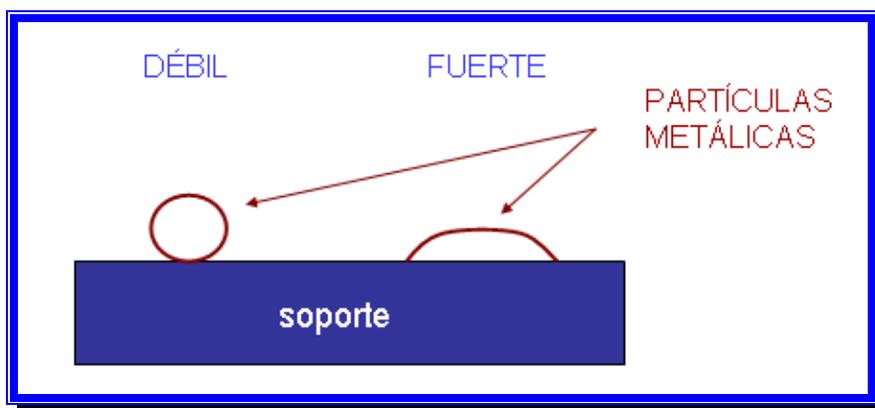


Figura N° 10. Tipos de interacción metal-soporte.

Un factor que en gran medida determina la eficiencia del catalizador de este tipo, es la dispersión de la fase metálica que constituye el componente hidro-deshidrogenante. Por esto, la fase hidro-deshidrogenante, es incorporada al catalizador mediante los métodos de intercambio iónico, impregnación o una combinación de ambos procedimientos; aunque la mayor dispersión es lograda mediante el intercambio iónico.

### 2.7.3 Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica

Los materiales basados en partículas metálicas son únicos y han cobrado un considerable interés gracias a sus potenciales aplicaciones en catálisis, electrocatálisis, electrónica, microelectrónica y dispositivos magnéticos (Giannetto, 1993).

Hay dos aspectos importantes que deben ser considerados en la preparación de estos materiales. Uno de ellos es las características de las partículas (es decir, su tamaño, forma y dispersión), lo cual incide directamente en la actividad catalítica. El otro es el consumo energético y el tiempo empleado en sintetizarlos, lo cual determina la viabilidad económica del método de preparación desde el punto de vista industrial.



Dichos aspectos han conducido al desarrollo de novedosos y avanzados métodos tales como la reducción fotolítica, reducción radiolítica, método sonoquímico, técnica de microemulsión, reducción con hidrogeno en solución y el proceso poliol.

En algunos de estos métodos se emplean sustancias que son capaces de controlar el tamaño y la dispersión de las partículas. Además se introduce la técnica de calentamiento por microondas lo cual se traduce en un ahorro de energía y tiempos de reacción verdaderamente cortos (Komarneni, 2002).

A continuación se describen algunos de los métodos más importantes:

### ***2.7.3.1 Método de Microemulsión***

Una de las novedosas técnicas para obtener materiales que contienen partículas metálicas es el método de microemulsión. Dicho método fue desarrollado por S. Wu y D. Chen (2005) y ha sido probado en la síntesis de nanopartículas de metal usando hidracina como agente reductor. En el trabajo publicado por estos autores usan como ejemplo el níquel.

Esta técnica consiste en disolver una cantidad apropiada de cloruro de níquel (sal precursora del metal) en etilenglicol. Luego, se agrega una cantidad apropiada de hidracina y una solución de NaOH para regular el pH. La reacción se realiza a 60°C, durante una hora y bajo agitación. La reducción puede ser expresada como:



Éste método permite la obtención de partículas finas y monodispersadas, además tiene como ventaja la obtención de nanopartículas puras de níquel ya que no se forman óxidos ni hidróxidos tales como NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni (OH)<sub>2</sub>. Esto se atribuye a dos hechos, uno es que la reacción se realiza en un solvente orgánico en vez de en una solución acuosa (como suele suceder en los métodos convencionales), el otro es que el nitrógeno desprendido en la reacción crea una atmósfera inerte (Ob.Cit.).



En este método el etilenglicol además de ser un solvente actúa como protector, previniendo la aglomeración de las partículas y regulando el tamaño de las mismas. Las partículas metálicas obtenidas por este método tienen diversas aplicaciones, como por ejemplo, en la catálisis y en la obtención de materiales conductores y magnéticos.

### **2.7.3.2 Método Sonoelectroquímico**

Este método de síntesis combina la electrodeposición con el ultrasonido, y se le conoce como “Sonoelectroquímica” (Mancier, Daltin, y Leclercq, 2008). El uso de ultrasonido es un hecho interesante ya que si la densidad del polvo es suficientemente grande, la energía mecánica que resulta del proceso causa cavitación en el líquido, dando lugar a reacciones electroquímicas. También el ultrasonido permite la formación de nuevos cationes metálicos de doble capa y acelera el transporte de masa que da lugar a incrementos en la velocidad de reacción.

En estudios realizados se conoce que el ultrasonido se aplica durante las reacciones electroquímicas, Reisse y otros (1994) trabajaron en una técnica de producción rentable que combina electrodeposición y pulsos fuera de fase de ultrasonido para elaborar partículas de cobre.

La aplicación de ultrasonido funciona de la siguiente manera, cuando la cavitación ocurre cerca de la superficie del sonotrodo (equipo de ultrasonido) la corriente de fluido penetra dentro de la burbuja de manera perpendicular a la superficie del metal y el impacto que resulta es el responsable de la extracción de las partículas de metal. Cuando el proceso de reducción toma lugar en la superficie del sonotrodo durante períodos cortos de tiempo se sintetiza un polvo de aleación metálica ultra fino, una consecuencia de operar el ultrasonido fuera de fase es que produce la abrasión del equipo. (Mancier, Daltin, y Leclercq, 2008)

Por medio de los estudios de Difracción de Rayos X (XRD), se confirmó que se obtuvo  $\text{Cu}_2\text{O}$  con estructura cúbica y una buena relación Cu/O cuando el potencial de reducción era mayor que -1 V/SSE. El resultado obtenido por Microscopia



Electrónica de Transmisión (TEM) y el análisis de centrifugación indica que los polvos que se obtienen consisten en partículas con un diámetro promedio de 8 nm y el Análisis BET muestra una alta porosidad de las partículas.(ob. cit.)

### **2.7.3.3 Tratamiento Radiolítico**

En este método de radiación inducida, los rayos gamma o los pulsos de electrón, proveen la fuerza principal que produce cúmulos de metales semiconductores en un medio condensado. (De Waele y otros, 2007)

La especificidad de la reducción de radiación inducida de iones de metal a átomos de metal que luego se aglomeran en cúmulos, es atribuida a la potencia de agentes reductores tales como los “electrones solvatados ( $e_{\text{solv}}^-$ )” y átomos de hidrogeno ( $H^\circ$ ), los cuales provienen de la radiólisis en líquidos.

Por consiguiente en los procesos radiolíticos de rayos gamma no se requiere ningún aditivo reductor, ni otro producto. Debido a su alto potencial reductor negativo  $E^\circ(H_2O/e_{\text{solv}}^-) = -2,87 V_{\text{NHE}}$  y  $E^\circ(H^\circ/H^+) = -2,3 V_{\text{NHE}}$  en agua, estos reducen con facilidad los iones metálicos a su estado cero valente y además son capaces de hacerlo a temperatura ambiente.

Materiales microporosos y esencialmente las zeolitas son materiales atractivos, ya que ellos tienen ubicaciones cristalográficas definidas y se pueden anticipar al tamaño del cúmulo de metal que se va a formar o aglomerar.

Además tiene la ventaja de poder anticipar el tamaño de los aglomerados, de la misma manera el tamaño de poro limita la difusión de especies metálicas y va a cambiar la difusión cinética.

A través de este método se logra estabilizar nanopartículas de cobre en zeolita de tipo GIS. El tamaño y forma del cúmulo de partículas depende en gran medida del contenido de cobre en las nanopartículas de las zeolitas, teniendo en este caso una apertura de poro pequeña (3,8 Å).



Las características de los cúmulos de cobre tales como tamaño, forma y estabilidad son determinadas por la difusión limitada de los átomos de cobre dentro de la estructura de cristal de GSI.

#### ***2.7.3.4 Método de Fluidos Supercríticos***

Los fluidos supercríticos han sido utilizados para depositar películas delgadas de metal dentro de un amplio rango de superficies e incorporar partículas metálicas dentro de diferentes sustratos orgánicos e inorgánicos para aplicaciones catalíticas entre otras. (Zhang y Erkey, 2006)

Esta técnica involucra la solución de un precursor metálico en un fluido supercrítico y se expone al sustrato en una solución, el fluido comúnmente empleado es el dióxido de carbono ( $\text{ScCO}_2$ ), debido a que es fácilmente accesible con un  $T_c=31^\circ\text{C}$  y una  $P_c=7.38\text{MPa}$ , además es particularmente atractivo ya que es abundante, barato, no inflamable, no tóxico y no deja residuos en los tratamientos. Después de mezclar el precursor metálico con el sustrato, el primero se reduce a su forma metálica empleando como agentes reductores hidrógeno o alcoholes resultando películas o partículas del metal. Watkins y McCarthy (1995) expandieron el método de fluidos supercríticos al depositar diferentes películas de metal incluyendo Pt, Pd, Au, Rd, Co, Ni y Cu en Dióxido de Carbono supercrítico ( $\text{ScCO}_2$ ) por reducción de la sal deseada con hidrógeno.

Los resultados obtenidos muestran una alta dispersión y distribución uniforme de los cristales metálicos ( $<10\text{nm}$ ), con una alta distribución de tamaño soportados en una variedad de sustratos. El tamaño promedio de las partículas y el tamaño de la distribución fueron afectadas por el método de reducción de los precursores y sus condiciones de operación (ob. cit).



### ***2.7.3.5 Método de Reducción con Hidrógeno en Solución***

Otro método innovador es el de reducción con hidrogeno en solución, este ha sido desarrollado por Z. Tang y D. Geng (2005) y es de gran interés ya que permite la síntesis de nanopartículas metálicas con fácil control del tamaño y morfología de las mismas. Estos autores eligieron como ejemplo al platino para exponer lo sencillo que es este método para la síntesis de nanoestructuras de diferentes morfologías con una buena dispersión.

El platino juega un rol importante en muchas aplicaciones debido a sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, este metal se usa en la oxidación de CO a baja temperatura, en el craqueo de hidrocarburos, y en celdas de combustible de metanol. Todas estas aplicaciones requieren el uso del platino con un tamaño adecuado de partículas y una buena dispersión.

Este método consiste en mezclar una cierta cantidad de la sal precursora del metal (en este caso ácido cloroplatínico,  $H_2PtCl_6$ ) con polivinilpirrolidina (PVP), luego tratar esta solución resultante con nitrógeno gaseoso por 15 minutos y después con un flujo de hidrogeno por una hora. Finalmente, se deja reposar a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción en la región UV-Vis a 258nm demostraron que la especie Pt (IV) fue reducida a  $Pt^{(0)}$ . La PVP actúa como un agente protector de las nanopartículas metálicas y la morfología de las mismas depende de la relación molar  $H_2PtCl_6$ / PVP.

La reducción con hidrógeno en solución también resultó ser un éxito en la preparación de nanopartículas de níquel, es un método económico y se realiza a temperatura ambiente (por lo cual no se necesitan fuentes de energía). Esta técnica puede ser extendida para preparar nanopartículas de otros tipos de metal.

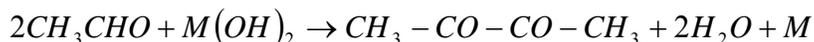
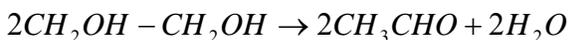


### 2.7.3.6 Proceso Poliol con Calentamiento por Microondas

El proceso poliol es una de las recientes innovaciones para preparar materiales basados en partículas metálicas usando líquidos polioles tales como el etilenglicol (Komarneni, 2002). Cuando se usa la irradiación por microondas como fuente de calentamiento en el proceso poliol, el método es conocido como “Proceso poliol con calentamiento por microondas” y con el se logran obtener nanopartículas de metales (por ejemplo Pt, Au, Ag y Pd) en tiempos bastante cortos (Ob. Cit.).

El proceso poliol con calentamiento por microondas consiste en mezclar la sal precursora del metal (por ej. ácido cloroplatínico para el platino o nitrato de plata para la plata) con etilenglicol y una solución KOH. Luego esta mezcla es irradiada con microondas por un determinado periodo de tiempo (Lee, 2002).

Los valores de la constante dieléctrica (41.4 a 25°C) y el factor de disipación son altos para el etilenglicol, y por lo tanto ocurre un calentamiento rápido cuando se usan microondas. Además de los dipolos que posee esta sustancia, los iones presentes en la mezcla de síntesis también interactúan con las microondas, lo cual incrementa el calentamiento. En algunos casos se usa un agente estabilizador (como por ej. PVP) para regular el crecimiento de las partículas y evitar la aglomeración de las mismas. El etilenglicol actúa como agente reductor siguiendo el siguiente mecanismo general (Komarneni, 2002):



Donde M es el metal.

El proceso poliol con irradiación por microondas también puede realizarse en presencia de un material que sirva de soporte para las partículas metálicas. Por ejemplo, W.X.Chen (2003) sintetizó nanopartículas de platino soportadas sobre nanotubos de carbón para la electrooxidación de metanol. Este trabajo consistió en



mezclar una cantidad de ácido cloroplátinico en un determinado volumen de etilenglicol y KOH. A esta mezcla se agregó una cantidad de nanotubos de carbón y fue sometida a ultrasonido. La mezcla resultante se calentó con microondas a una temperatura de 170°C en tan solo 50 segundos. Además de servir de soporte, los nanotubos de carbón se comportaron como un estabilizador e impidieron la aglomeración del platino, obteniéndose un material con nanopartículas de tamaño uniforme y monodispersadas.

Otros autores han usado este método con éxito, por ejemplo, J.Y. Lee (2002) sintetizó catalizadores de platino soportados sobre carbón XC-72 para aplicaciones en celdas de combustible. Por su parte, A. Miyazaki (2001) preparó catalizadores de rutenio soportados sobre alúmina, presentando gran actividad catalítica en la síntesis de amoníaco.

El proceso poliol vía microondas ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de nanopartículas de metales, es simple, rápido, energéticamente eficiente y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/soporte (Chen, 2003).

En definitiva, las técnicas no convencionales son sencillas, rápidas, disminuyen considerablemente el consumo de energía y promueven la formación de materiales con tamaños de partículas metálicas uniformes.

## **2.8 Microondas**

Las microondas son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas entre 1mm y 1m que corresponden a frecuencias entre 300MHz y 300GHz. Gran parte del espectro de microondas es usado en telecomunicaciones y solo un número restringido de frecuencias son usadas para otras aplicaciones. Para el calentamiento con microondas se emplean cuatro valores de frecuencias, una de ellas es 2.45GHz y es la que corresponde a los hornos de microondas domésticos. (Díaz, 2006)



En el campo de la química, las microondas representan una técnica alternativa de calentamiento en las reacciones. La calefacción dieléctrica con microondas utiliza la posibilidad de algunos sólidos y líquidos de transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de conversión de energía tiene muchos atractivos en la química ya que su magnitud depende de las propiedades dieléctricas de las moléculas por lo que se considera una calefacción selectiva. (ob. cit)

### ***2.8.1 Interacción de la materia con las microondas***

Tal como en todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación de microondas puede ser dividida en un componente eléctrico y un componente magnético, el efecto térmico en todos los tipos de materiales que puedan interactuar con las microondas es causado principalmente por el componente eléctrico y se efectúa a través de dos importantes mecanismos, los cuales se describen a continuación.

### ***2.8.2 Mecanismo de polarización dipolar***

Una de las formas de interacción del componente eléctrico con la materia es el mecanismo de polarización dipolar. Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, esta debe poseer un momento dipolar, como por ejemplo la molécula de agua. Si la frecuencia de la radiación y la frecuencia de la rotación molecular son iguales, se puede transferir energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez. La fricción que se origina por la rápida rotación de las moléculas provoca el calentamiento. La frecuencia de 2.45 GHz es particularmente apropiada para aumentar la energía rotacional de las moléculas de agua (Diaz, 2006).

En el siguiente diagrama (figura N°11) se describe como ocurre la interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar.

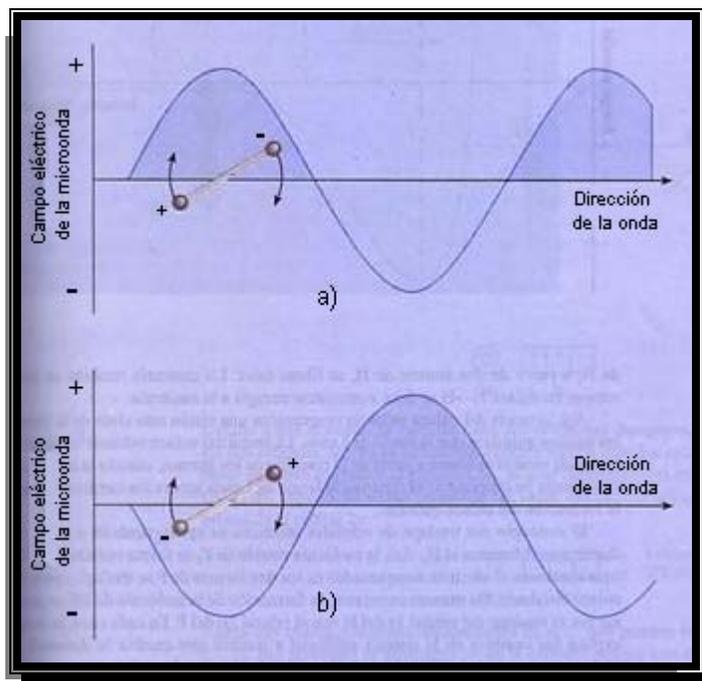


Figura N° 11. Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar.

En la figura 11(a), el extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en la dirección de las manecillas del reloj. En la figura 11(b), si después de que la molécula ha girado a la nueva posición la radiación también se mueve a lo largo de su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá hacia la región negativa de la onda mientras que el extremo negativo es repelido. De esta forma la molécula gira más rápido. Esta interacción no ocurre en las moléculas no polares. (ob. cit.)

### 2.8.3 Mecanismo de conducción

La segunda forma de interacción que experimenta el componente eléctrico con la materia se conoce como mecanismo de conducción. Si una solución que contiene iones es irradiada con microondas, las especies iónicas se moverán a través de la solución bajo la influencia del componente eléctrico, la velocidad de las colisiones



aumentará y la energía cinética se transformará en calor (Ob. Cit). Este fenómeno se representa en la figura 12.

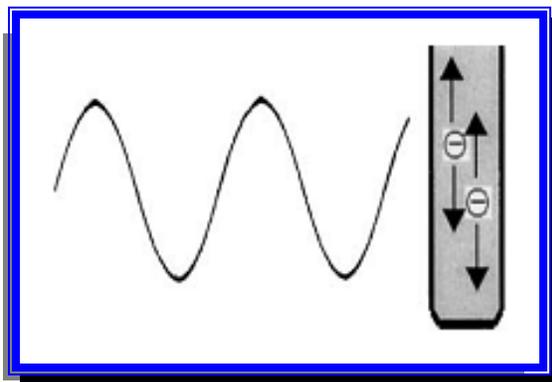


Figura N° 12. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico.

Una situación que ejemplifica el mecanismo de conducción es el calentamiento del agua con microondas. Si dos muestras de agua destilada y agua del grifo (la cual contiene iones) se calientan con microondas a una misma potencia de irradiación y por un mismo periodo de tiempo, la temperatura final será mayor en la muestra de agua del grifo. En este caso, el calor generado por el mecanismo de conducción debido a la presencia de iones se suma al calor producido a través del mecanismo dipolar, resultando en una temperatura final más alta en el agua que contiene iones.

#### 2.8.4 Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación

La manera como los diferentes materiales interaccionan con las microondas viene determinada por sus constantes dieléctricas. La constante dieléctrica compleja  $\epsilon$  se expresa como (Chang, 1999):

$$\epsilon = \epsilon' - \epsilon''$$

Donde:

$\epsilon'$  : representa el componente real

$\epsilon''$  : representa el componente imaginario.



El componente real  $\epsilon'$ , o constante dieléctrica relativa, representa el grado en el cual un campo eléctrico puede acumularse dentro de un material. El componente imaginario  $\epsilon''$ , o pérdida dieléctrica, es una medida de cuánto de ese campo será convertido en calor. El ángulo de pérdida  $\delta$  es la diferencia de fase entre el campo eléctrico y la polarización del material. El ángulo de pérdida suele expresarse en forma de tangente y se le conoce como factor disipación:

$$\text{Tan}\delta = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$$

El factor de disipación, o  $\text{Tan}\delta$ , es una medida de la capacidad que tiene un material para transformar la energía electromagnética en calor, cuanto más alto es el factor de disipación, mejor es la transformación de la energía de las microonda en calor. En la tabla 5 se muestran los valores de este factor para algunos materiales (Ob. Cit):

Tabla 5. Factor de disipación para algunos materiales

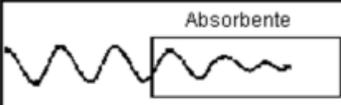
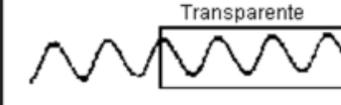
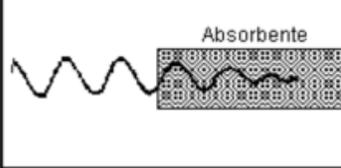
Material	Factor de Disipación x 10 <sup>4</sup> (adimensional)
Teflón	2,1*10 <sup>-4</sup>
Cristal	4,0*10 <sup>-4</sup>
Benceno	14*10 <sup>-4</sup>
Hielo	9*10 <sup>-4</sup>
Agua	0.157
NaCl 0.1M	0.240
NaCl 0.5M	0.625
Metanol	0.640
Etanol	0.250



En la tabla anterior se ve claramente que el agua tiene una gran capacidad para transformar la energía de las microondas en calor. Los materiales que no son calentados por microondas son, por ejemplo, cristal y teflón.

Si el material es un dieléctrico dipolar, la absorción de la radiación es máxima. Si son conductores del calor, disipan muy rápido la energía y por tanto, no permiten que haya calentamiento interno. En los conductores metálicos los electrones se mueven libremente en respuesta al campo externo, generando un campo propio, de ahí que reflejen las microondas, por lo que no se calientan tampoco. En los aislantes, los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica ó distorsión de los dipolos inducidos o permanentes pueden llevar al calentamiento. Los materiales cerámicos de naturaleza dieléctrica (aislantes eléctricos) son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero por encima de una temperatura crítica, estos materiales comienzan a absorber la misma de manera más eficiente. Hay, además, otros materiales cerámicos capaces de interactuar con las microondas a temperatura ambiente. En la Tabla 6 puede verse de modo general cómo es la interacción de las microondas con los distintos materiales.

Tabla 6. Interacción de las microondas con diversos materiales

	Tipo de material	Penetración
	Dielectrico de cargas poco ligadas o muy polar	Parcial o total
	Dielectrico de cargas muy ligadas o poco polar AISLANTE	Total
	Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar Fibras, partículas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas, polar	Parcial o total
	Conductor	Ninguna (reflexión)

### 2.8.5 Funcionamiento de los hornos microondas

Los componentes principales del horno de microondas son el magnetrón y la guía de ondas. En la Figura N° 13 puede verse el esquema de un horno doméstico de microondas.

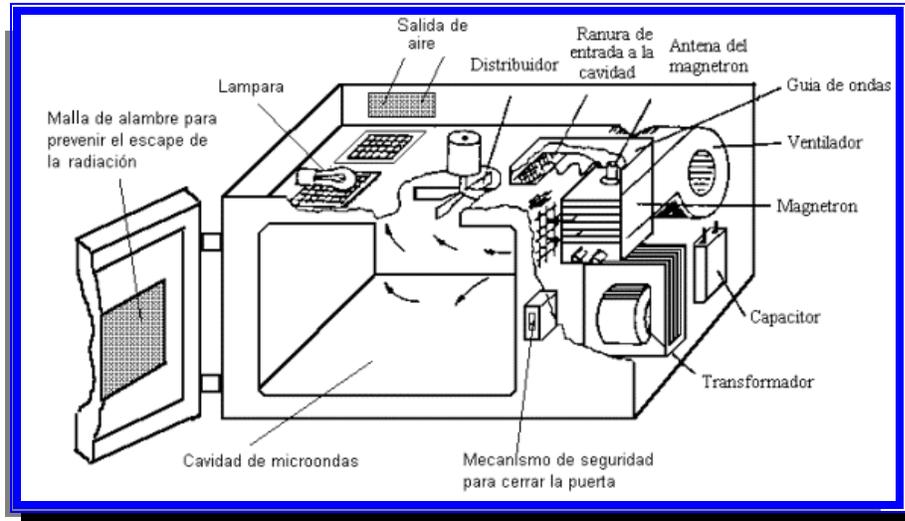


Figura N° 13. Componentes de un horno de microondas.

El magnetrón es un diodo termoiónico que tiene un ánodo y un cátodo calentados directamente. Cuando el cátodo se calienta, los electrones se liberan y son atraídos hacia el ánodo que está compuesto de un número impar de pequeñas cavidades. Cada una de esas cavidades se comporta como un circuito sintonizado. El espacio entre ellas se comporta como un capacitor. Por tanto, el ánodo es una serie de circuitos que se sintonizan para oscilar a una frecuencia específica (Rojas, 2006).

Se induce axialmente un campo magnético muy fuerte a través del arreglo del ánodo que tiene el efecto de curvar la trayectoria de los electrones mientras viajan del cátodo al ánodo. Al paso de los electrones a través de los espacios de las cavidades se induce una carga pequeña en el circuito sintonizado. Este proceso de oscilación continúa hasta que esta alcanza una gran amplitud y es extraída del ánodo por medio de una antena. Así, por ejemplo, de los 1200 W de potencia de línea empleados en un magnetrón, unos 600 W son convertidos en energía electromagnética. El resto se



convierte en calor que debe ser disipado con aire o mediante un circuito de enfriamiento por agua en el magnetrón (Ob. Cit).

## 2.9 Técnicas de Caracterización

### 2.9.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de DRX de polvo se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la orientación al azar de los distintos cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Una de haz de rayos x monocromáticos son difractados en varias direcciones; cuando éstos chocan sobre un cristal giratorio o con un polvo de distribución aleatoria de los cristales, el cristal tridimensional actúa como una rejilla de difracción de esta radiación. El estado de difracción (interferencia constructiva) ocurre solo cuando estos haces están dispersos desde diferentes regiones del cristal en una dirección específica (Yunes, 2000).

Esta condición es descrita por la ecuación de Bragg (Vitale, 2002):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

Donde:

$n$  = orden de difracción.

$\lambda$  = longitud de onda utilizada en el difractómetro.

$d$  = distancia entre los planos de reflexión.

$h, k, l$  = parámetros del índice de Miller (Å).

$\theta$  = ángulo de reflexión o ángulo de Bragg.

La ley de Bragg nos permite correlacionar la longitud de onda emitida ( $\lambda$ ) con el espacio interplanar ( $d$ ), lo cual nos permite caracterizar los sólidos bajo estudio. Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos x característicos, que pueden ser



utilizados tanto cualitativos, para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas, como cuantitativamente, para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad, así como los parámetros de la celda unitaria. (Ob. Cit).

### 2.9.2 Adsorción Física de Nitrógeno a $-196^{\circ}\text{C}$

El fenómeno por el cual moléculas de un gas se fijan sobre la superficie de un sólido es conocido como adsorción física de gases. Este método de caracterización ha sido ampliamente utilizado para estimar el grado de cristalinidad y el área superficial de los sólidos analizados. El adsorbato mas frecuentemente utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). En la figura N° 14 se presenta la adsorción molecular que ocurre en este método.

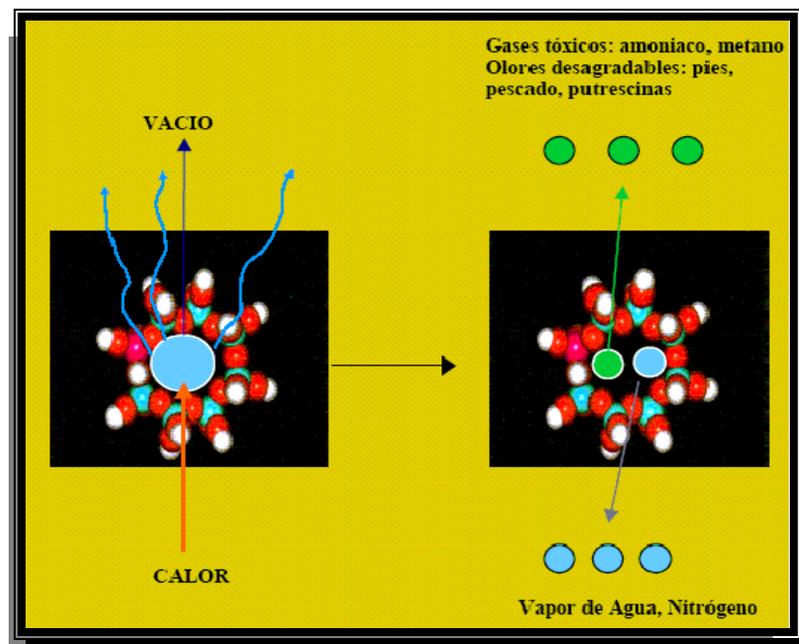


Figura N° 14. Adsorción Molecular.

La determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas es realizada mediante dos métodos: el método volumétrico en el cual el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el que



se determina la masa del gas adsorbido mediante el uso de una microbalanza (Ob.Cit).

Los estudios de la adsorción física de gases, como técnica utilizada ampliamente para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos, se realiza utilizando modelos que permiten estudiar y describir el proceso de la adsorción sobre superficies. Estos modelos son: el modelo de Langmuir, el modelo de Brunauer Emmett y Teller (BET), entre otros (Giannetto, 1990).

El modelo de Langmuir, corresponde a una isoterma de adsorción de Langmuir o isoterma tipo I, (figura N° 15). En este modelo la adsorción se incrementa rápidamente hasta alcanzar un valor constante para presiones relativas bajas ( $P/P^{\circ} \leq 0,15$ ) correspondiendo a una adsorción de multicapa. El valor límite de adsorción se corresponde con el llenado completo de los microporos.

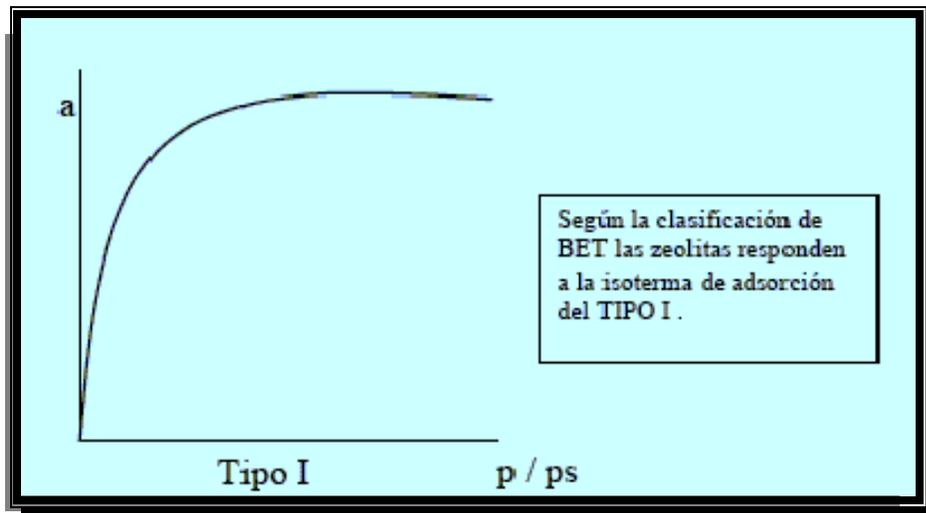


Figura N° 15. Isotherma Tipo I.

La relación entre la masa de  $N_2$  adsorbida en los microporos de la zeolita estudiada y la adsorbida en la muestra patrón, proporciona el grado de cristalinidad de la muestra estudiada (Yunes, 2000).



El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (Figura N° 15) de estimación de la superficie específica se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la superficie del sólido con una única capa.

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal, siendo esta:

$$\frac{P}{n^a(P^0-P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)P}{n_m^a C P^0} \quad (2)$$

Donde:

$n^a$  : Cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa  $P/P^0$ .

$n_m^a$  : Capacidad de la monocapa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa de moléculas del mismo).

$C$  : Constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

Esta ecuación se suele aplicar entre presiones relativas de 0,05 y 0,30, zona en la que la isoterma es lineal, condición necesaria para aplicar esta ecuación.

En la figura N°16 se presenta la clasificación de las Isotermas de Adsorción según Brunauer.

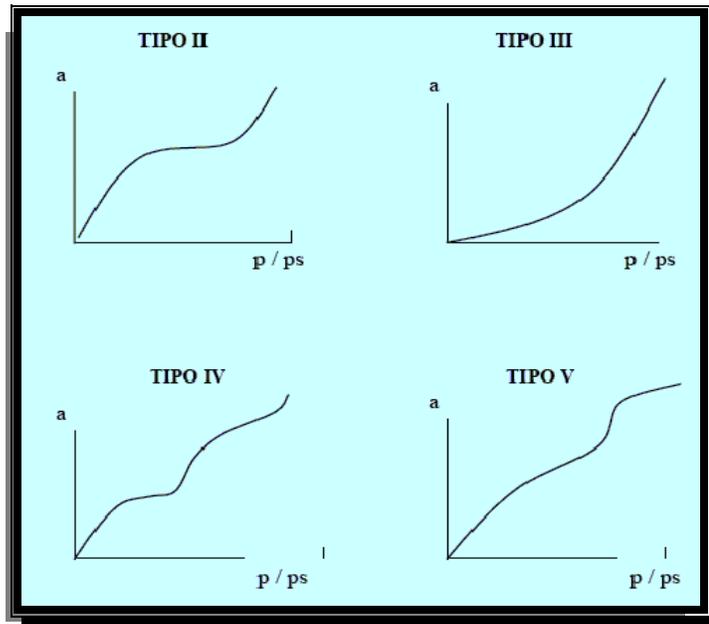


Figura N° 16 Clasificación de las Isothermas de Adsorción según Brunauer.

En las zeolitas desaluminadas la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad, y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de  $p/p_0$  cercanos a cero (figura N° 17) (Giannetto, 1990).

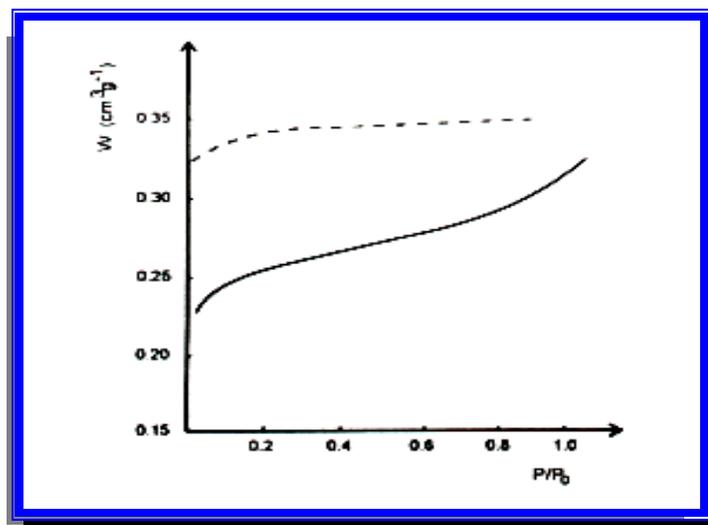


Figura N° 17. Isotherma de Adsorción para una zeolita Y desaluminada.



### ***2.9.3 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica***

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica. La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos.

La espectroscopia es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas. Estos fenómenos están asociados con cambios en los estados de energía de las diferentes especies. Por consiguiente, dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la espectroscopia puede utilizarse para identificarlas.

Esta técnica constituye la base del análisis espectroquímico, en el que la interacción de la radiación electromagnética con la materia se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra. Dentro del análisis espectroquímico, la espectroscopia atómica estudia la absorción y emisión de la radiación por especies atómicas, iónicas y moleculares libres. Estas especies son generadas y examinadas en un medio gaseoso de alta energía, que constituye una fuente de vaporización-atomización-ionización-excitación (Skoog y West, 1994).

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una longitud de onda característica. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente. Por tanto sus campos de aplicación son muy diversos (Yunes, 2000).

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera (Lee, 2002):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (4)$$



Donde:

A = absorbancia.

$\epsilon$  = coeficiente de absortividad molar.

b = espesor de la celda (cm).

c = concentración (g/l).

Como “ $\epsilon$ ” y “b” son valores constantes su producto es una constante por lo que, en la gráfica de adsorbancia en función de la concentración, el valor de  $\epsilon \cdot b$  corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

#### ***2.9.4 Fluorescencia de Rayos X (XRF)***

Cuando se hace pasar un estrecho haz de rayos X por una delgada capa de materia su intensidad o potencia disminuye generalmente como consecuencia de absorción o dispersión. El efecto de dispersión es pequeño y puede apreciarse en aquellas regiones de longitud de onda en la que se produce absorción apreciable. La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental por transiciones de electrones de niveles más altos de energía, caracterizados por la emisión de rayos X (fluorescencia) y longitudes de onda idénticas a las que resultan de la excitación producida por el bombardeo de electrones. (Omote, Kohno y Toda, 1995)

La composición química de las zeolitas se determina mediante fluorescencia de rayos X, ya que este análisis es bastante preciso y compite con exactitud con los métodos químicos por vía húmeda. (ob. cit.)

#### ***2.9.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)***

La microscopia electrónica se ha utilizado para obtener información acerca de la morfología, distribución de tamaño de los cristales y composición de las muestras sintetizadas.



El principal aporte de una microsonda electrónica es la capacidad para barrer con un haz electrónico, de una manera controlada sobre un área preseleccionada en la muestra, cuya prioridad radica en la capacidad de análisis químico, con lo que se puede definir como un método de análisis químico no destructivo que permite conocer la composición química de partículas diminutas en la superficie de muestras sólidas, con una resolución espacial de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ .

Este análisis permite determinar los elementos presentes en una fase, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, establecer relaciones de elementos entre sí, afinidad de un elemento presente dentro de una misma fase, etc.

Para realizar el análisis se hace uso de un microscopio electrónico de barrido, el cual esta constituido por un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. La interacción del haz de electrones acelerado sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos muy diversos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada (Franco, 1993).

### ***2.9.6 Quimisorción de CO***

La quimisorción se basa en la formación de un enlace químico entre la molécula adsorbato y el metal expuesto en la superficie. La molécula del gas seleccionado se quimisorbe bajo condiciones en las cuales permite la formación de una monocapa que cubre sólo la superficie de las partículas de metal. Por esta razón, la selección del gas y de las condiciones experimentales debe hacerse cuidadosamente y, además, se requiere conocer la estequiometría de adsorción. En general los gases que se utilizan como adsorbato son: el monóxido de carbono, el hidrógeno y el oxígeno.

Existen dos técnicas que permiten medir la cantidad de gas adsorbido en la monocapa: volumétrica (estática) y por pulso (dinámica).



En la volumétrica se utiliza un aparato clásico BET de alto vacío y se miden dos isothermas: en la primera se miden la quimisorción y fisisorción del gas sobre la superficie y en la segunda se mide solo la adsorción física del gas sobre la superficie. Así, de la diferencia entre las dos isothermas puede derivarse el volumen de gas quimisorbido.

La técnica por pulso es un método dinámico derivado de la cromatografía de gases. El gas a ser adsorbido es enviado como un pulso en una corriente de gas de arrastre y el consumo de adsorbato es medido por un detector de conductividad térmica (TCD). Conociendo el volumen de gas inyectado puede obtenerse la cantidad de gas adsorbido en la monocapa teniendo en cuenta el número de volúmenes de gas inyectados.

Por su parte, la estequiometría de adsorción se refiere a la relación entre una molécula o átomo de adsorbato y los átomos de metal en la superficie. Depende tanto del tipo de adsorbato utilizado como del metal. Se distinguen dos formas de adsorción: la adsorción en forma lineal y la adsorción en forma puente, y una combinación de ambas, las cuales se muestra en la siguiente figura.

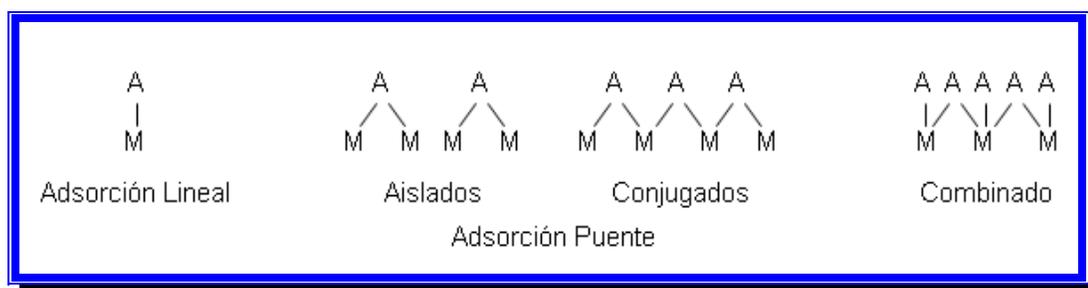


Figura N° 18. Formas de adsorción.

Las distintas formas de adsorción son otra limitante para estimar la cantidad de metal expuesto en la superficie de los catalizadores, sin embargo, pueden llevarse a cabo estudios rigurosos sobre la estequiometría de adsorción mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) determinando el grupo de frecuencia de cada molécula adsorbida y así determinar las formas de adsorción presentes (Miroslaw, 2008).



### ***2.9.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)***

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxídico que es atravesado por un gas reductor (usualmente hidrógeno diluido en un gas inerte) mientras es calentado continuamente. El progreso de la reducción se mide por la disminución en la proporción de H<sub>2</sub> en la mezcla que sale del reactor. (Borges y Díaz, 2003).

Esta técnica es muy útil y es usada principalmente para investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El esquema estándar comúnmente usado es el siguiente: se reduce el catalizador pasando a través de él una cantidad fija de una mezcla (5% H<sub>2</sub>/Ar) contenida en un reactor, el cual se encuentra en una línea de calentamiento. La cantidad de hidrógeno consumido durante la reacción es medido por un detector TCD.

La mezcla de gases pasa a través de un intercambiador antes de ser medido por el detector TCD, luego se inyecta a través de una válvula de muestra una cantidad conocida de hidrógeno. Los cambios en las concentraciones de hidrógeno y la temperatura con los tiempos son registrados en un perfil típico de TPR donde se muestran uno o más picos por cada proceso de reducción diferente. El agua removida u otros productos de la reducción se calibran constantemente.

Los análisis de TPR proporcionan información muy útil para decidir las condiciones de reducción apropiadas del óxido precursor del metal y reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, los estados de oxidación y las interacciones con el soporte. En los laboratorios industriales los TPR son usados en el mecanismo de control de calidad para determinar la eficiencia del procedimiento de preparación. (ob. cit.)



### ***2.9.8 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)***

A rasgos generales se puede acotar, que el principio básico de los métodos térmicos es el seguimiento de los fenómenos superficiales en condiciones de temperatura programada y mediante el análisis continuo de la fase gaseosa. En su variante más convencional, la técnica utiliza diferentes gases o mezclas, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos o amoníaco. Dependiendo de los parámetros que se pretendan analizar.

En catálisis ácida es esencial la caracterización de la acidez de los catalizadores por medio de diferentes técnicas, para poder comprender las reacciones químicas que estos catalizan y de que manera lo hacen. El estudio de la acidez de estos catalizadores involucra la naturaleza, la distribución, la densidad y la fuerza de los sitios ácidos (Gonzáles, Hernández y Uzcátegui, 2000).

Entre las técnicas más empleadas en la caracterización de la acidez de los catalizadores se encuentra la desorción a temperatura programada de moléculas sonda con propiedades básicas, particularmente es popular la TPD de amoníaco. En dicho análisis el gas de arrastre puro (típicamente N<sub>2</sub>) fluye sobre la muestra mientras que la temperatura se eleva para desorber el gas previamente fijado por adsorción. Esta señal digital característica (termograma) formada así se utiliza para determinar, por ejemplo, la distribución y fuerza de los sitios ácidos en el sólido

En la figura N° 19 se esquematizan las etapas en análisis de desorción a temperatura programada.

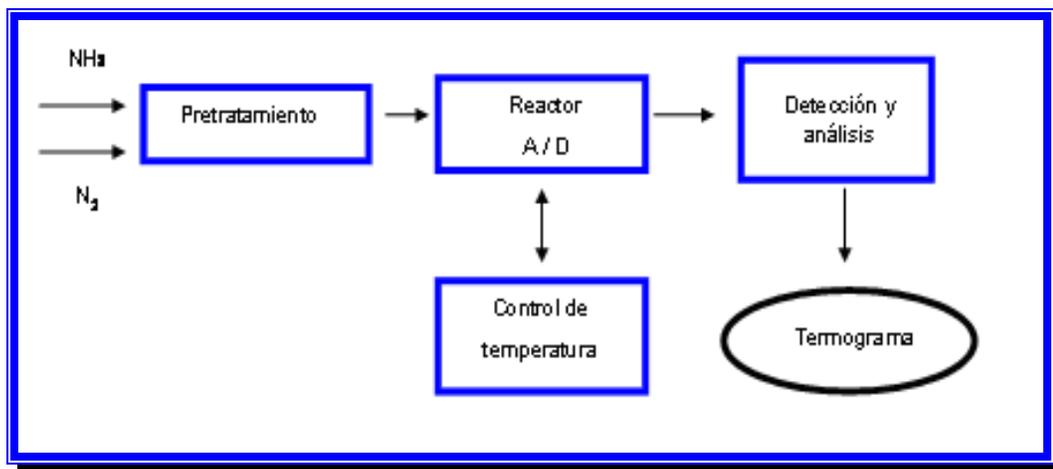


Figura N° 19. Esquema en bloque del método de TPD-NH<sub>3</sub>.

En esencia, las medidas de desorción a temperatura programada, se basan en el siguiente procedimiento:

Pretratamiento de la muestra a través de la eliminación del agua adsorbida en el sólido, mediante calentamiento a 150°C por 60 minutos o más, posteriormente se deja enfriar el sólido hasta la temperatura de adsorción (~100 °C). En esta etapa se dispone de un sistema de dosificación que permite la introducción del adsorbato en forma gaseosa o de vapor en la etapa de adsorción. (ob. cit.)

Tanto el pretratamiento como la adsorción y la desorción de la sustancia débilmente adsorbida, se realizan en flujo de gas inerte (N<sub>2</sub>), modificando la temperatura de la muestra al valor apropiado en cada caso.

La desorción de la sustancia preadsorbida en la superficie del sólido se produce escalonadamente, como función de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente en diferentes zonas de la superficie, obteniéndose un “espectro” energético de la superficie o termograma. (ob. cit.)



### ***2.9.9 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)***

La espectroscopía fotoelectrónica utiliza el fenómeno de fotoionización, y el análisis de la dispersión de energía emitida por los fotoelectrones para estudiar la composición y el estado electrónico de la región superficial de una muestra.

En la técnica de XPS el fotón es absorbido por un átomo, una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y a la emisión de un electrón de la base (nivel interno).

La distribución de la energía emitida por los fotoelectrones, se puede medir usando cualquier analizador apropiado de la energía del electrón y un espectro fotoelectrónico puede ser registrado.

Para cada elemento, habrá una energía de enlace característica asociada a cada orbital atómico, es decir, que cada elemento dará lugar a un sistema característico de picos en el espectro fotoelectrónico en las energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las energías de enlace respectivas.

La observación de picos en las energías particulares indica la presencia de un elemento específico en la muestra bajo estudio. Además, la intensidad de los picos se relaciona con la concentración del elemento dentro de la región muestreada. Así, la técnica es capaz de rendir un análisis cualitativo y cuantitativo.

En fin, dicha técnica se clasifica como de análisis superficial y se aplica generalmente con el objetivo de obtener:

- Información química: estado de reducción, especies presentes.
- Desplazamientos químicos
- Dispersión



## **Capítulo III**

### ***Metodología General de la Investigación***



### ***3.1 Ubicación y desarrollo de la investigación***

La parte experimental del presente Trabajo de Grado se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. En este laboratorio se desarrollaron todas las síntesis de los catalizadores. También se destaca el aporte de los siguientes laboratorios en los cuales se realizaron las caracterizaciones:

- Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN).
- Centro de Microscopia Electrónica de la Escuela de Metalurgia en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.).
- Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. (U.C.V)
- Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).
- Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC). Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. (I.N.S.U.C)

### ***3.2 Preparación del soporte Zeolítico***

#### ***3.2.1 Síntesis de la zeolita ZSM-5***

El procedimiento que se utilizó para sintetizar el sólido zeolítico fue el propuesto por **Guth y Caullet** (1986) que consistió en:

A.- Para una relación Si/Al estimada de 20 se prepararon tres soluciones:

#### ***Solución S<sub>1</sub>:***

Diluyendo una cantidad determinada (gramos) de solución coloidal al 40% de sílice en un volumen dado de agua.



***Solución S<sub>2</sub>:***

Constituida por una cantidad determinada (gramos) de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al = 25,7% y Na = 21,6%) mezclada con una cantidad determinada de NaOH disuelto en agua.

***Solución S<sub>3</sub>:***

Disolviendo una cantidad determinada de bromuro de tetrapropilamonio en agua que contiene ácido sulfúrico al 98%.

B.- Se procedió a agregar simultáneamente las soluciones S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub> en la solución S<sub>1</sub>, agitando de manera continúa hasta obtener una mezcla homogénea denominada gel de síntesis.

C.- Se colocó el gel formado en un reactor (autoclave) con revestimiento interno de teflón sin agitación a una temperatura de 170°C durante 48 horas.

D.- El sólido que se obtuvo se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro.

E.- Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 horas.

***3.2.2 Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico.***

La zeolita ZSM-5, se sometió a un proceso de calcinación en un horno convencional bajo flujo de nitrógeno y aire seco, con la finalidad de eliminar el agente orientador de la estructura. Inicialmente se calcinó una cantidad determinada del sólido obtenido bajo un flujo de nitrógeno de 2 ml/s con un incremento en la temperatura de 2°C/min hasta alcanzar 205° C, temperatura en la que permaneció por una hora (1h), luego se incrementó nuevamente la temperatura (2°C/min) hasta alcanzar 365° C valor en el cual permaneció durante tres horas (1h), transcurrido ese tiempo se llevó el sólido a una temperatura de 525° C, manteniendo el flujo de nitrógeno durante una hora (1h).



Posteriormente, se cambió el flujo de nitrógeno por aire seco a razón de 2 ml/s manteniendo la temperatura en 525° C por doce horas (12h). El sólido fue enfriado hasta la temperatura ambiente permitiendo el paso del flujo de aire seco a través de él (Figura N° 20).

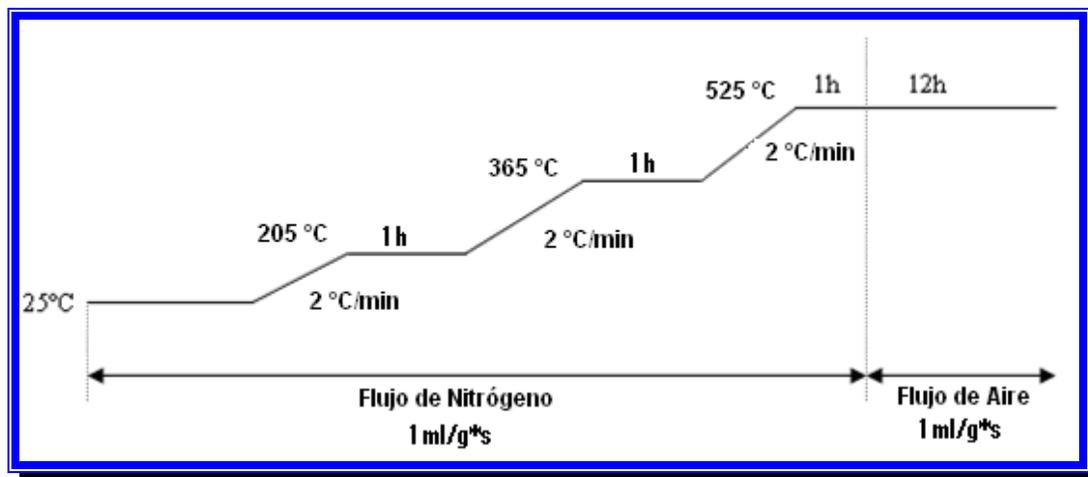


Figura N° 20. Esquema de calcinación de la zeolita sódica.

### 3.2.3 Intercambio Iónico

Una vez sintetizado el sólido se llevó de su forma sódica a su forma amoniacal a través del siguiente procedimiento:

- Se agregó 50ml de una solución de 2M de acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ), por cada gramo de soporte sintetizado.
- La suspensión (acetato de amonio + catalizador) obtenida, se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de 90°C durante 24 horas.
- Luego el sólido se filtró y lavó con abundante agua destilada con el fin de eliminar los restos de la solución amoniacal, para finalmente se secó.

### 3.2.4 Calcinación del sólido intercambiado iónicamente.

Al obtener el sólido intercambiado en forma amoniacal, se realizó un segundo tratamiento térmico (calcinación) en un horno convencional, utilizando para ello un



flujo de aire de 1 ml/g\*s durante toda la calcinación. Esto se hace con la finalidad de llevarlo a su forma protónica, eliminando el amoníaco producido por la descomposición del ión amonio ( $\text{NH}_4^+$ ). El protocolo de calcinación se muestra en la Figura N° 21.

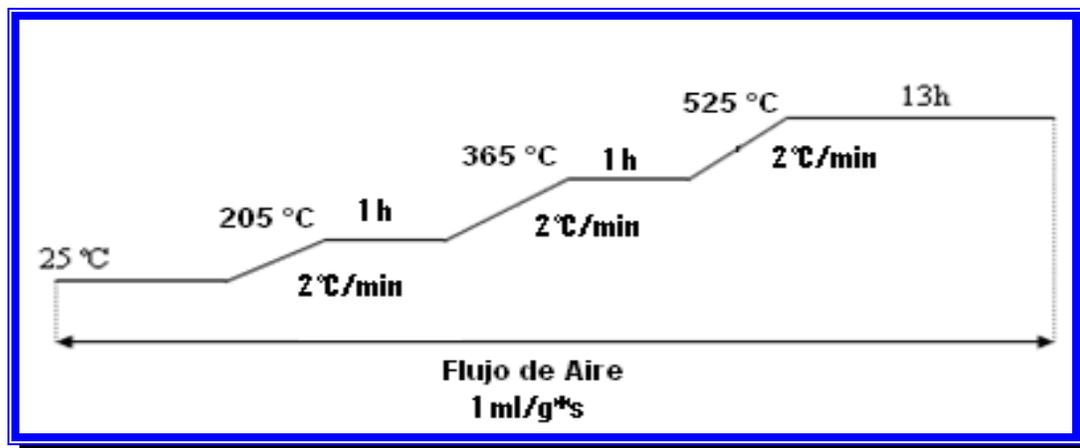


Figura N° 21. Esquema de calcinación de la zeolita amoniacal.

### 3.3 Preparación de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos

Una vez obtenido el sólido zeolítico, se procedió a sintetizar los catalizadores bifuncionales del tipo Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 con un contenido en Pd de 0,55%, Cu de 0,33% para los monometálicos y con fracciones atómicas de cobre de  $X_{\text{Cu}}=0,20$  y  $X_{\text{Cu}}=0,70$  para los bimetálicos. Se emplearon como sales precursoras del metal el Cloruro de Tetraaminopaladio (II) hidratado  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y el Sulfato de Cobre pentahidratado  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizando el proceso de reducción química asistida por microondas (Velasquez, 1997).



### ***3.3.1 Catalizadores Monometálicos***

Este método consistió en:

A.- Disolver la masa del complejo metálico precursor en un volumen determinado de etilenglicol (15ml) y agregar un volumen determinado de una solución de NaOH 1 M con la finalidad de regular el pH (pH = 8).

B.- La solución fue colocada dentro de la cavidad de un horno de microondas Panasonic NN-T964SF y fue irradiada a una potencia de 190W y 358W, por un tiempo de 60 segundos.

C.- Luego, a la solución resultante se le añadió una masa determinada del sólido zeolítico sintetizado, y ésta seguidamente fue colocada en un baño ultrasónico por espacio de 30 minutos.

D.- Seguidamente se evaporó a sequedad, calentando muy lentamente.

E.- El sólido obtenido se colocó en la estufa por un período de veinticuatro horas (24h), a una temperatura no mayor de 100°C, con el fin de asegurar que el sólido quede completamente seco.

### ***3.3.2 Catalizadores Bimetálicos***

Por medio del procedimiento descrito anteriormente, se llevó a cabo la preparación de todos los catalizadores, presentando como única variante que los catalizadores bimetálicos del tipo Pd-Cu/H-ZSM5 se prepararon poniendo en contacto las soluciones de los dos precursores metálicos en etilenglicol de manera simultánea.

## ***3.4 Caracterizaciones***

En ésta sección se presentan las técnicas de caracterizaciones que se aplicaron a ambos tipos de sólidos, es decir, tanto a la zeolita ZSM-5 sintetizada como a los catalizadores bifuncionales y bimetálicos preparados.



### ***3.4.1 Difracción de Rayos X (XRD)***

Esta técnica fue empleada con el fin de identificar los sólidos zeolíticos con ayuda de los difractogramas correspondientes a la zeolita patrón. El uso de esta técnica permitió determinar la cristalinidad y descartar la presencia de impurezas. Luego se empleó esta técnica a los catalizadores sintetizados, con el objetivo de verificar que la estructura no sufrió modificaciones durante la preparación de los mismos.

En éste análisis se utilizó radiación de cobalto de rango de barrido ente (5-90)°, a una velocidad constante (paso) de 0,02°teta/seg, sin filtros, en condiciones operativas estándar de 40 Kv y 20 mA. El tiempo de cuenta, es decir, la apertura del detector es de 0,25seg.

Los resultados fueron comparados con difractogramas patrones reportados en la literatura. Esta evaluación se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Geología y Minas (INGEOMIN), empleando para ello un difractómetro Xpert Pro marca Phillips con un goniómetro modelo 3050/60 y un detector modelo 3011/20.

### ***3.4.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica***

A través de este análisis se estimó el porcentaje de los elementos: Pd y Cu presentes en los catalizadores. Con las magnitudes obtenidas de los elementos, se calculó el porcentaje de la fase metálica a fin de corroborar si la misma corresponde con la relación planteada en la síntesis.

El equipo empleado fue un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente Marca JOBIN YVON Modelo JY-24, ubicado en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela. (U.C.V).

### ***3.4.3 Fluorescencia de Rayos X (XRF)***

La técnica de XRF se utilizó para determinar la composición elemental del soporte zeolítico en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X Shimadzu EDX -700 HS,



operando a 50 kV y 30 mA. Las muestras se analizaron utilizando el método de polvo, colocándolas en un portamuestras de fluorescencia; los resultados se expresaron considerando que todos los elementos se encontraban como óxidos. Esta técnica fue realizada en el “Instituto de Superficies y Catálisis” (INSUC), Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia(L.U.Z.).

#### ***3.4.4 Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C***

El conocimiento del área superficial específica (ASE) es un parámetro determinante a la hora de evaluar la eficacia del soporte, ya que proporciona información acerca de un posible bloqueo de la porosidad. Con esta técnica se logró verificar, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón, si los sólidos poseen o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno. La aplicación de ésta técnica a los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados garantizó que los mismos no posean una porosidad bloqueada.

Este análisis se realizó por el método BET a la temperatura del nitrógeno líquido y el equipo empleado fue el analizador de área superficial Marca Micromeritics Modelo 2010, ubicado en el “Instituto de Superficies y Catálisis” (INSUC), Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.

#### ***3.4.5 Desorción a Temperatura Programada de Amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)***

Entre las técnicas más empleadas en la determinación de las propiedades acidas de los catalizadores, se encuentra la desorción a temperatura programada de amoníaco. Su estudio involucra la naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los ácidos presentes en el sólido zeolítico.

Estos análisis fueron realizados usando una línea a temperatura programada provista de un detector de conductividad térmica que está acoplado a un registrador digital para la adquisición de datos.



De esta manera, se sometieron 200mg de muestra a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550°C a una velocidad de 2°C/min en flujo de nitrógeno (30 cm<sup>3</sup>/min). Una vez culminado este tratamiento, los sólidos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se inyectaron pulsos de amoníaco (0,25 cm<sup>3</sup>) hasta saturar la muestra. Finalmente se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta 100°C a una velocidad de 10 °C/min. Esta caracterización fue realizada en el Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC) de la Facultad de Ingeniería en la Universidad del Zulia.

### ***3.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)***

Esta técnica permitió la determinación del tamaño y morfología de los granos formados en los sólidos zeolíticos. Las muestras fueron sometidas a un recubrimiento con platino y paladio irradiado, luego fueron llevadas a un proceso de vacío utilizando un equipo marca HITACHI E102 Ion Sputter por 30min., con el fin de generar una muestra con características conductivas. Una vez realizado este tratamiento las mismas fueron estudiadas con el microscopio electrónico de barrido S-2400 HITACHI Scanning Electron Microscope. El equipo utilizado se encuentra ubicado en el Centro de Microscopia Electrónica de la Escuela de Metalurgia en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.).

### ***3.4.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)***

Se realizó la reducción a temperatura programada a los catalizadores preparados con la finalidad de determinar la temperatura y el grado de reducción de los metales empleados en su preparación. Se tomaron 100 mg de muestra que fue sometida a un proceso de secado a 150°C (10°C/min) por 1 h en flujo de nitrógeno (30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>). Luego, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se sometió a un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600°C (10°C/min) en flujo de 5%H<sub>2</sub>/Ar. Registrándose el consumo de hidrógeno en un



detector de conductividad térmica (TCD). La línea es similar la utilizada para el análisis de acidez. Esta caracterización se llevó a cabo en el Laboratorio de Superficies y Catálisis (INSUC) de la Universidad del Zulia (LUZ).

### ***3.4.8 Quimisorción de CO***

Para realizar la quimisorción de CO se tomó una muestra de 250 mg de catalizador y se colocó en un lecho dentro de un reactor en forma de U. Posteriormente, se aplicó el siguiente pretratamiento: (i) secado a 110 °C por 30 min en 30 cm<sup>3</sup>/min de aire sintético (Praxair); (ii) calcinación a 400 °C por 1 h en 30 cm<sup>3</sup>/min de aire sintético (Praxair); (iii) reducción a 500 °C por 1 h en flujo de hidrógeno a 30 cm<sup>3</sup>/min. Culminadas las etapas del pretratamiento de la muestra se procedió a realizar la quimisorción de H<sub>2</sub> por pulsos seguida por la quimisorción de CO. A temperatura ambiente y en flujo de argón (gas de arrastre) se estabilizó la señal base del TCD. Luego se inició la quimisorción de H<sub>2</sub> enviando pulsos de hidrógeno al reactor cada 3.5 min hasta alcanzar la saturación. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se estabilizó la señal base del TCD para el helio. Por otra parte, a otras muestras se enviaron pulsos de monóxido de carbono al reactor cada 3.5 min hasta saturación. Se calcularon las cantidades de H<sub>2</sub> y CO adsorbidos y las relaciones H/Pd y CO/Pd. Esta caracterización se llevó a cabo en el Laboratorio de Superficies y Catálisis (INSUC) de la Universidad del Zulia (LUZ).

### ***3.4.9 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS)***

Esta técnica permitió determinar las sustancias elementales o compuestos que se encuentran en la superficie (menos de 10nm) de los sólidos utilizados como catalizadores. El análisis por XPS, se fundamenta en la energía de los fotoelectrones emitidos por la muestra a alto vacío, cuando incide sobre la superficie del sólido rayos X de baja energía. La misma proporciona, además, información acerca de la cantidad y el estado de oxidación de cada sustancia elemental en la superficie del sólido analizado.



***Metodología***

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X, marca VG Scientific, modelo ESCALAB 220i-XL, ubicado en el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).



# *Capítulo IV*

## *Análisis y Discusión de Resultados*



A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos. Este capítulo consta de dos secciones, en la primera se reporta la caracterización de la zeolita sintetizada, lo que permite determinar si la misma posee la estructura y características adecuadas para ser utilizada como soporte de las fases metálicas de paladio y/o cobre, introducidas de acuerdo a la metodología ya descrita. En una segunda y última sección, se reporta la caracterización de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos, a través de las técnicas descritas en el procedimiento experimental.

#### ***4.1 Caracterización Fisicoquímica de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al=20) sintetizada por el Método de Guth y Caullet***

##### ***4.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)***

La técnica de difracción de rayos X ha sido empleada, con la finalidad de corroborar que el sólido sintetizado, corresponde a un soporte del tipo ZSM5. Esto se hace a través de un análisis cualitativo, producto de la comparación entre el difractograma obtenido de la zeolita en estudio y el difractograma patrón (Morales y Rueda, 2007) correspondiente al tipo de sólido que se espera. La comparación cualitativa de los difractogramas de XRD se realiza observando las líneas de difracción más representativas en función de los ángulos ( $2\theta$ ). En las figuras N° 22 y 23 se presenta el difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada y su difractograma patrón correspondiente, respectivamente.

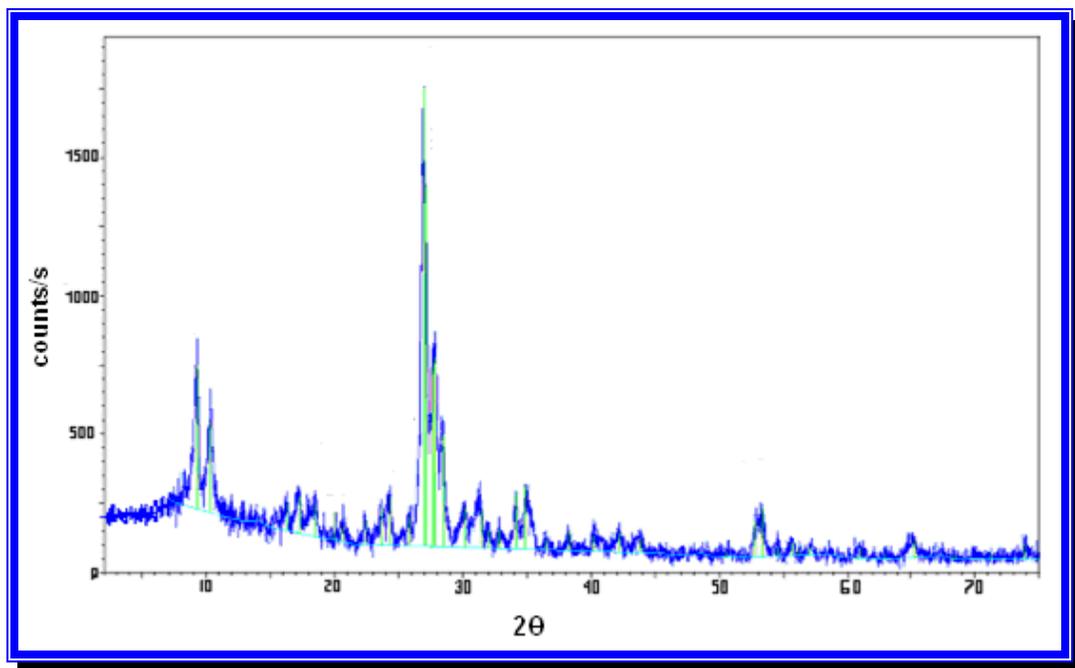


Figura N° 22. Difractograma de Rayos X (fuente de CoK $\alpha$ ) de la zeolita ZSM5 sintetizada de relación Si/Al=20.

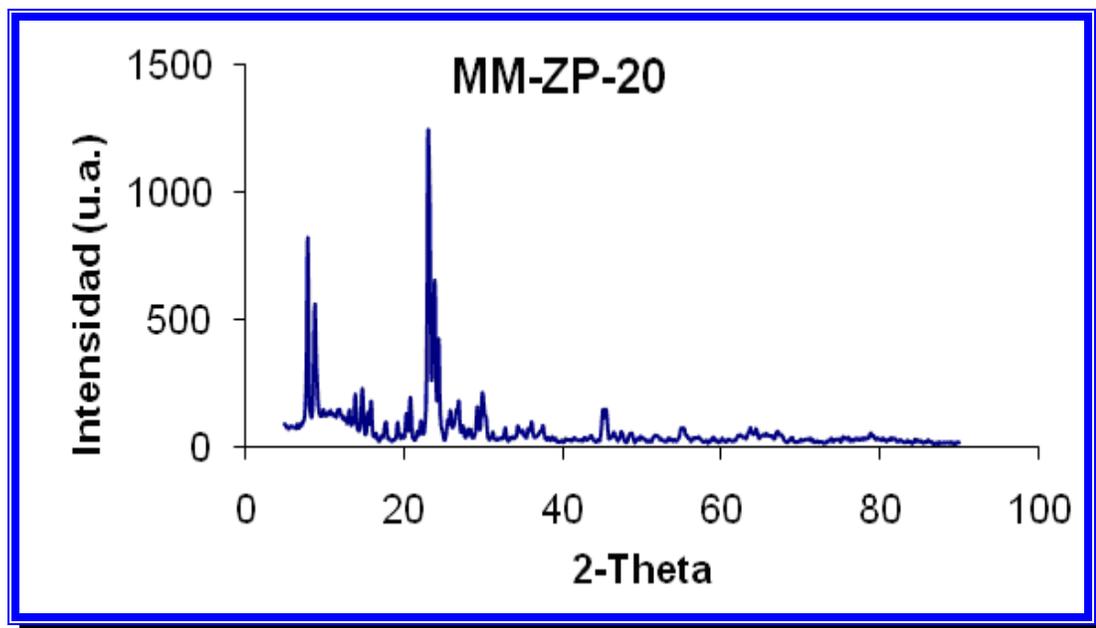


Figura N° 23. Difractograma de Rayos X (fuente de CuK $\alpha$ ) de la zeolita ZSM5 patrón relación Si/Al= 20.



**Análisis de Resultados**

Como puede observarse (Figura N° 22), al comparar los picos de difracción principales con la muestra patrón (Figura N° 23), se observa que los patrones de difracción son bastantes parecidos. Por otra parte, la falta de coincidencia en los ángulos  $2\theta$  en los difractogramas se debe al uso de una fuente de  $CoK\alpha$  en los resultados experimentales y una de  $CuK\alpha$  en el patrón, debido a este hecho se compararon las distancias interplanares calculadas a partir de la ecuación de Bragg (ver Ec. 1 pág. 41) de los 5 picos más intensos que se observan en los difractogramas, para de esta manera verificar similitud. En la tabla 7 se muestran los valores de las distancias interplanares para ambos difractogramas.

**Tabla 7. Valores de las distancias interplanares para ambos difractogramas.**

	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Pico 4</b>	<b>Pico 5</b>
<b><math>2\theta</math> ZSM5 Exp.</b>	9,24	10,32	26,93	27,09	27,86
<b><math>2\theta</math> Patrón<sup>a</sup></b>	7,94	8,8	23,1	23,72	23,94
<b>d.i.<sup>b</sup></b>	11,11	9,95	3,84	3,82	3,72
<b>d.i.<sup>c</sup></b>	11,12	10,01	3,85	3,80	3,71

a: zeolita ZSM5 (Si/Al=20) (Morales y Rueda, 2007).

b: distancia interplanal calculada mediante la ecuación de Bragg (ec. 1) para ZSM5 en estudio.

c: distancia interplanal calculada mediante la ecuación de Bragg (ec. 1) para ZSM5 patrón.

Como puede observarse en al tabla anterior, existe similitud en los valores de las distancias interplanares para ambos difractogramas, a partir de esta observación adicional se puede decir que el sólido corresponde a una zeolita del tipo ZSM5.



### 4.1.2 Fluorescencia de Rayos X (XRF) y Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.

La técnica de fluorescencia de rayos X se empleó para determinar la composición porcentual de los elementos en estudio, y a partir de estos datos poder calcular la relación Si/Al de la zeolita sintetizada. Además, se utilizó la técnica de adsorción física de nitrógeno a -196°C, para determinar el área superficial específica del sólido a través de la adsorción de moléculas (N<sub>2</sub>) mediante el método de BET. En la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos del análisis de fluorescencia de rayos X.

Tabla 8. Resultados obtenidos del análisis de XRF realizado al soporte sintetizado.

Soporte	%(p/p)Si	%(p/p)Al	Si/Al Teórica	Si/Al Experimental
H-ZSM5	94,6	4,7	20	20,13

En la tabla anterior se aprecia que la relación Si/Al experimental es bastante cercana a lo planteado teóricamente, con este resultado concluimos que el sólido sintetizado es el esperado.

A continuación en la tabla 9 se presenta el análisis de área superficial específica realizado al soporte zeolítico.

Tabla 9. Resultados obtenidos del análisis de área superficial específica realizado al soporte sintetizado.

Soporte	A (m <sup>2</sup> /g) BET	V <sub>mp</sub> (cm <sup>3</sup> /g) t-plot	A <sub>mp</sub> (cm <sup>2</sup> /g) t-plot	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) SP
H-ZSM5	375	0,126	284	0,202

A: Área superficial calculada por BET

V<sub>mp</sub>: Volumen de microporo calculado por el método t-plot

A<sub>mp</sub>: Área del microporo calculado por el método t-plot

V<sub>p</sub>: Volumen de poro calculado por el método de un solo punto a P/Po 0,998



Por su parte, el valor obtenido del área superficial específica, volumen de microporo, área de microporo y volumen de poro son muy cercanas a los valores reportados en la literatura (Zhao y otros, 2005). Estos resultados junto con el obtenido por la técnica de difracción de rayos X, permiten afirmar que el sólido sintetizado es una zeolita ZSM5 y además es un material adecuado para ser utilizado como soporte de las fases metálicas de paladio y cobre para la preparación de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos.

#### 4.1.3 Desorción a Temperatura programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)

El soporte fue analizado a través de la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco a fin de evaluar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido.

En la figura N° 24 se muestra el termograma obtenido, en donde se registra el índice de desorción de NH<sub>3</sub> a medida que se aumenta la temperatura.

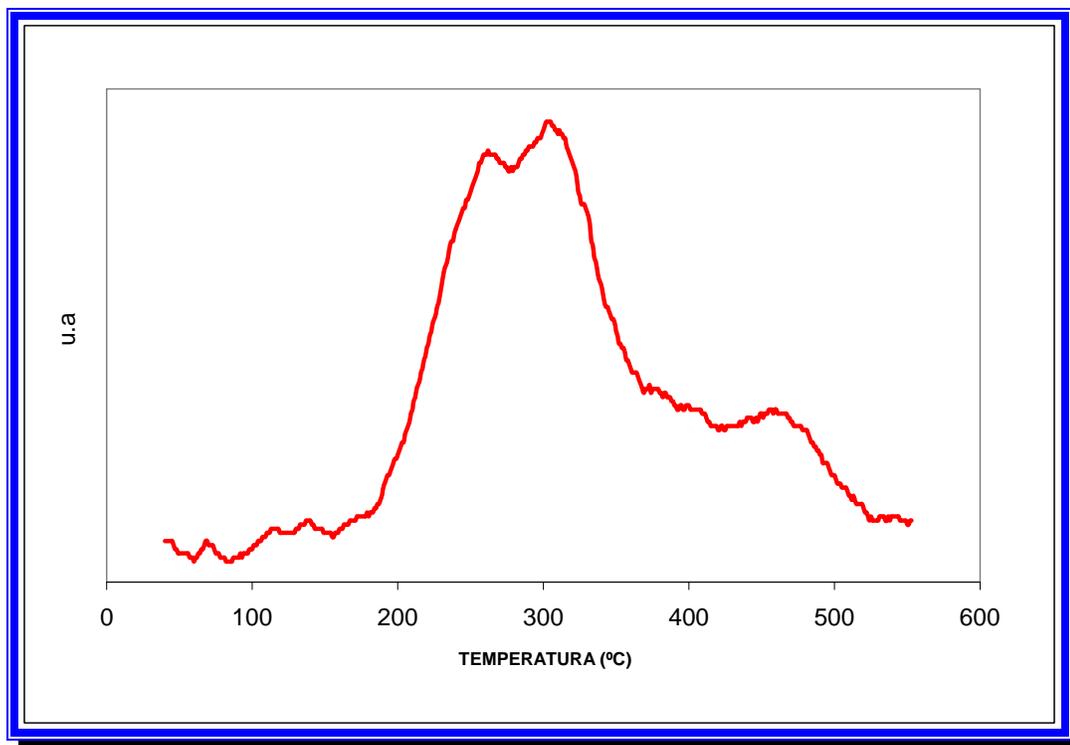


Figura N° 24. Perfil de desorción a temperatura programada de la zeolita H-ZSM5.



Como se puede apreciar en la figura N° 24 existen 3 picos representativos de desorción de amoníaco, la temperatura máxima a la que el soporte desorbe este compuesto es de 460°C. Los 2 primeros picos que se encuentran a unas temperaturas de 264 y 305°C evidencian la presencia de sitios de acidez moderada, el pico de máxima temperatura representa sitios de acidez fuerte. Este resultado es aceptable dado que Zaihui y otros (1995), a través del análisis de desorción a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) sobre una zeolita H-ZSM5 (Si/Al=34), reportaron dos picos, uno a T=215°C y otro a T=435°C. Además, estos mismos autores, realizaron adsorción y desorción de piridina seguida por infrarrojo, para evaluar a fondo las propiedades ácidas de la zeolita H-ZSM5 y poder así, correlacionar ambos estudios. De sus estudios pudieron inferir que, el pico que corresponde a la mayor temperatura está asociado a la presencia de sitios ácidos Brønsted y el de menor temperatura a los sitios ácidos Lewis.

#### ***4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).***

El sólido zeolítico también se analizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), con la finalidad de determinar el tamaño y morfología de sus cristales.

A continuación en las figuras N° 25 y 26 se presentan las microscopías electrónicas de barrido correspondientes a la zeolita H-ZSM5 de relaciones Si/Al = 20.

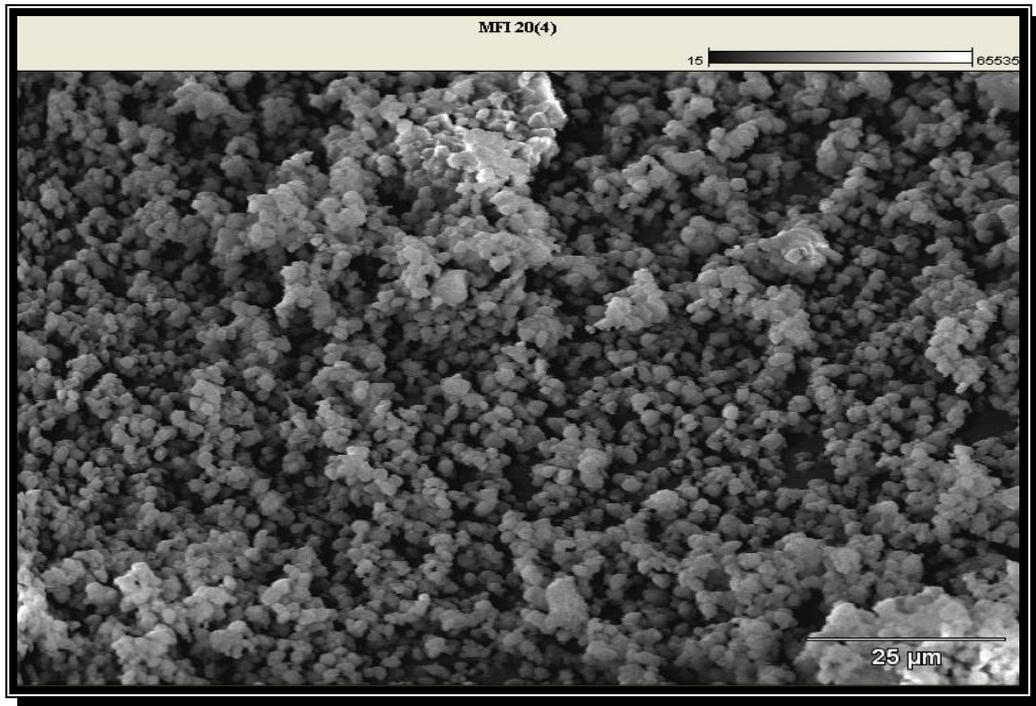


Figura N° 25. Análisis de SEM de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al = 20,1).

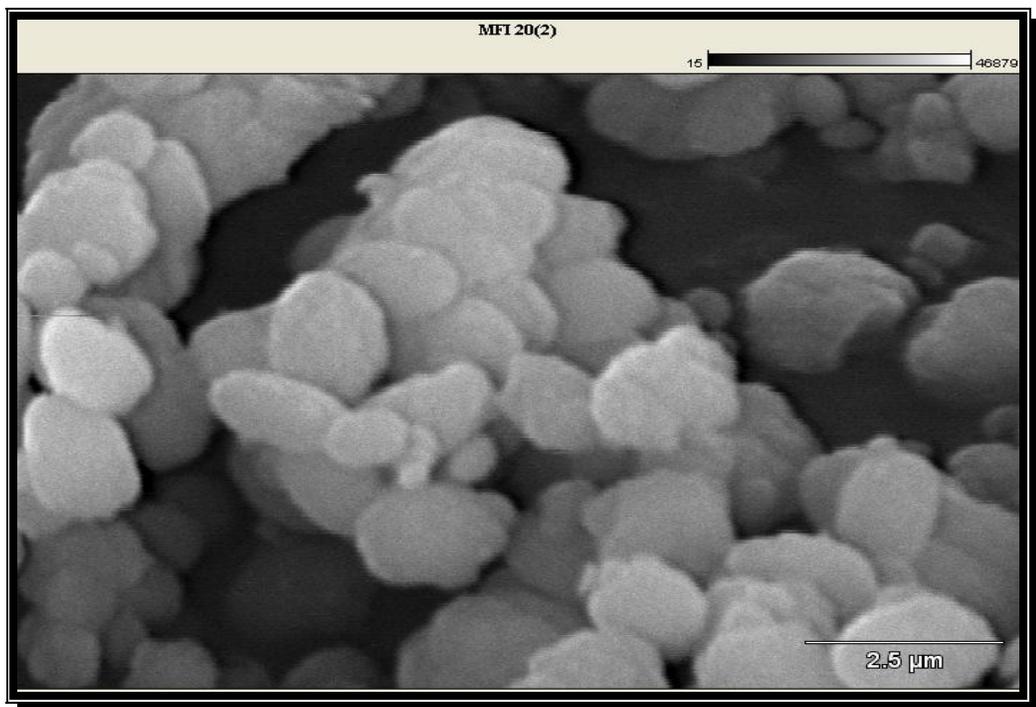


Figura N° 26. Análisis de SEM de la zeolita H-ZSM5 (Si/Al = 20,1).



En las figuras N° 25 y 26 se muestran a diferentes escalas los cristales de los soportes zeolíticos, la estructura obtenida fue tridimensional de simetría ovalada, su figura se asemeja a hojuelas (Flakes) como se puede observar en la figura N° 26. Para la zeolita con relación Si/Al = 20 se observan cristales con 2,2 $\mu$ m de largo y 1,45  $\mu$ m de ancho aproximadamente. Estos cristales son de morfología distinta y de menor tamaño cuando se comparan con cristales obtenidos en estudios realizados empleando el mismo método de síntesis. (Morales y Rueda, 2007)

## 4.2 Caracterización Físicoquímica de los Catalizadores Bifuncionales y Bimetálicos

### 4.2.1 Difracción de Rayos X (XRD).

En la Figura N° 27 se presenta el difractograma correspondiente al catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,2$ ), sintetizado por el proceso de reducción química asistida por microondas a una potencia de irradiación de 358W y por un período de tiempo de 60 segundos.

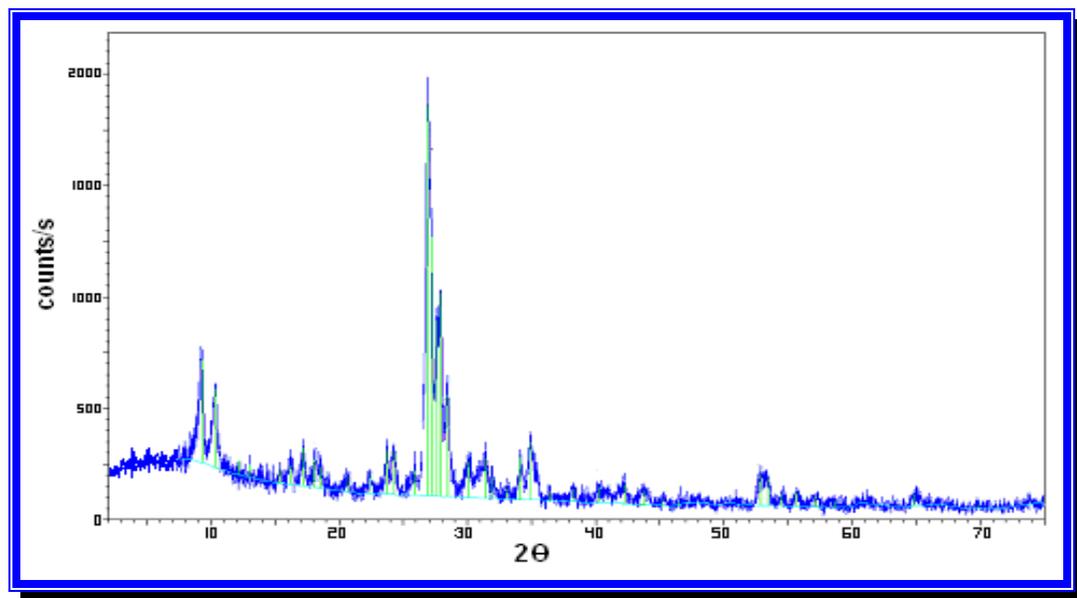


Figura N° 27. Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional y bimetálico sintetizado Pd-Cu/H-ZSM5( $X_{Cu}=0,2$ )



### Análisis de Resultados

Se puede apreciar que luego de la introducción de la fase metálica al soporte zeolítico, el difractograma sigue presentando las señales características de una zeolita ZSM5. A su vez, no se observa ningún cambio significativo en la línea base, por lo que se puede decir que no existe formación apreciable de materiales amorfos en su superficie. Con estos resultados se demuestra que la incorporación de las partículas metálicas mediante el método de reducción química asistida por microondas no afecta la estructura cristalina del soporte, además se puede decir que es un método confiable y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/soporte.

#### 4.2.2 Análisis Químico elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a $-196^{\circ}\text{C}$ .

El análisis por espectroscopia de absorción atómica permitió conocer los valores reales de los porcentajes de paladio y cobre presentes en cada catalizador irradiado a una potencia de 358 W y por un tiempo de 60 segundos. A continuación se presentan los resultados correspondientes a dichas caracterizaciones.

Tabla 10. Porcentajes de las fases metálicas presentes en los catalizadores

Soporte	% Pd Exp <sup>a</sup>	% Pd Teór. <sup>a</sup>	% Cu Exp <sup>a</sup>	%Cu Teór. <sup>a</sup>	X <sub>Cu</sub> Exp <sup>b</sup>
Pd/H-ZSM5	0,43± 0,04	0,55	-	-	-
Cu/H-ZSM5	-	-	0,241± 0,003	0,33	-
Pd-Cu/H-ZSM5 <sup>c</sup>	0,41± 0,04	0,54	0,056± 0,001	0,08	0,15

a: Porcentaje p/p

b: Fracción atómica

c: Fracción atómica de cobre teórica ( $X_{\text{Cu}}=0,2$ )

Los resultados obtenidos presentados en la tabla 10, muestran que el método utilizado para la incorporación de la fase metálica al soporte es bastante confiable, ya que se



### Análisis de Resultados

obtuvieron sólidos con un porcentaje de la fase metálica muy cercano al valor teórico. La pequeña diferencia entre los valores teóricos y experimentales se puede atribuir a errores experimentales tanto de la preparación como de la caracterización (Zhao y otros, 2005). Adicionalmente se deduce que el método poliol es efectivo para soportar una fase metálica con el porcentaje deseado.

El análisis por adsorción física de nitrógeno fue realizado a los diferentes catalizadores bifuncionales y bimetálicos, irradiados a una potencia de 358 W y por un tiempo de 60 segundos. En la tabla 11 se reportan los valores obtenidos.

**Tabla 11. Resultados obtenidos del análisis por adsorción física de nitrógeno realizado a los catalizadores**

Sólido	A (m <sup>2</sup> /g) BET	V <sub>mp</sub> (cm <sup>3</sup> /g) t-plot	A <sub>mp</sub> cm <sup>2</sup> /g t-plot	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) SP
0,43% Pd/H-ZSM5	206	0,072	162	0,133
0,241% Cu/H-ZSM5	197	0,068	151	0,126
Pd-Cu/H-ZSM5(X <sub>Cu</sub> =0,15)	180	0,064	143	0,120

A: Área superficial calculada por BET

V<sub>mp</sub>: Volumen de microporo calculado por el método t-plot

A<sub>mp</sub>: Área del microporo calculado por el método t-plot

V<sub>p</sub>: Volumen de poro calculado por el método de un solo punto a P/Po 0,998

Al observar los valores de las áreas superficiales específicas, Volumen de microporo, área del microporo y volumen de poro de cada uno de los catalizadores, se puede comprobar que los mismos presentan una disminución de estos parámetros con respecto a los del soporte (tabla 9). Este fenómeno puede ser explicado considerando los siguientes aspectos: 1) dado que el catalizador durante la etapa de preparación solo se somete a un tratamiento de secado en estufa a una temperatura no mayor de 120 °C, es posible que hayan quedado restos de compuestos orgánicos adsorbidos sobre la superficie del mismo que puedan estar causando este fenómeno, 2) es posible



que el etilenglicol y/o especies oxidadas del mismo estén formando un complejo de gran tamaño con las partículas metálicas, que estaría bloqueando la superficie del sólido y 3) las partículas metálicas formadas a través del método poliol asistido por microondas son suficientemente grandes como para causar la disminución de los parámetros presentados en la tabla anterior.

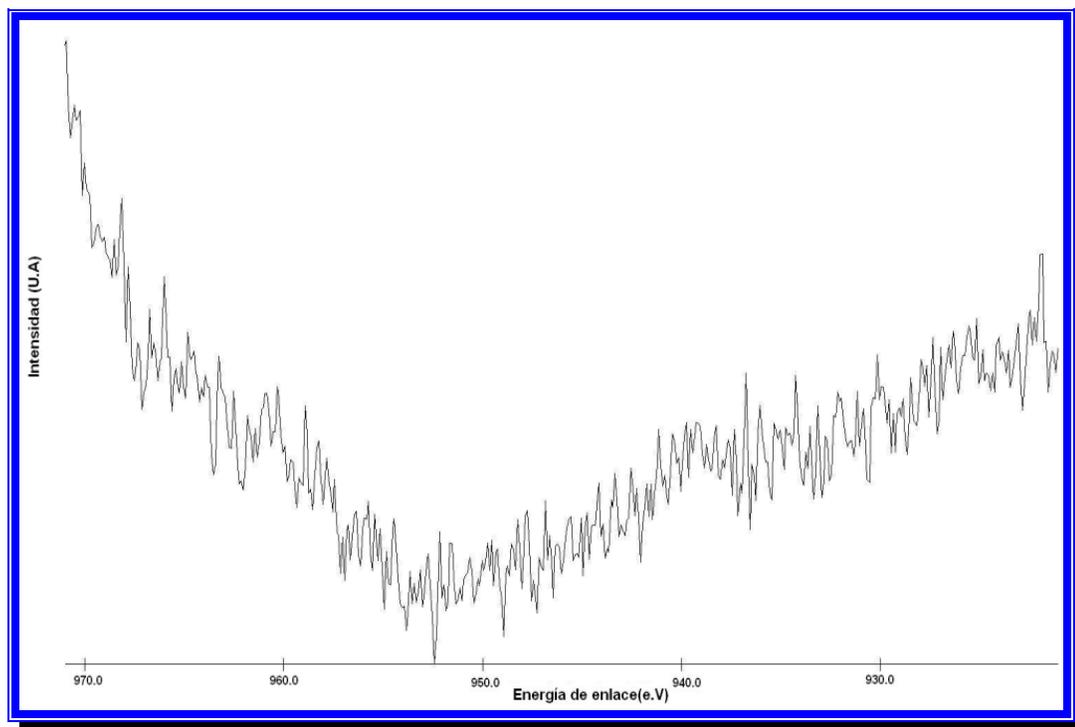
En esta tabla, también es posible observar que la disminución es más pronunciada para el catalizador bimetálico, este resultado pudiera estar sugiriendo que las partículas metálicas en el caso del catalizador son de mayor tamaño probablemente debido a la formación de algún tipo de aleación entre las especies de paladio y de cobre por efecto de interacción entre ellas.

### ***4.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)***

Esta técnica fue empleada para la caracterización de la superficie de los catalizadores mono y bimetálicos, con la finalidad de determinar, tanto los estados de oxidación de los metales soportados, como las especies químicas presentes en la superficie de cada uno de los sólidos preparados. Los catalizadores fueron analizados mediante el estudio de las regiones Pd3d y Cu2p. En todos los espectros se tomó como parámetro de referencia la señal del C1s a 284,6 eV, para la corrección de las energías de enlaces de los elementos que se evalúan.

#### ***4.2.3.1 Catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5***

En la figura N° 28 se observa el espectro correspondiente a la región del Cu2p del catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5, irradiado a una potencia de 358 W por un tiempo de 60 segundos.



**Figura N° 28** Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador 0,241% Cu/H-ZSM5.

En la figura anterior solo se puede observar una señal de ruido y de baja intensidad, esto puede ser producto de que el cobre se encuentre en los espacios intracristalinos del soporte y no puede ser detectado por el equipo, debido a que ésta técnica detecta los estados oxidativos de los elementos presentes a nivel superficial. Otro motivo para explicar este resultado puede ser que la cantidad de metal (Cu) presente en el catalizador es muy baja y el equipo no la pueda detectar.

A continuación en la figura N° 29 se presenta el espectro de XPS deconvolucionado correspondiente a la región del C1s para el catalizador 0,241% Cu/H-ZSM5.

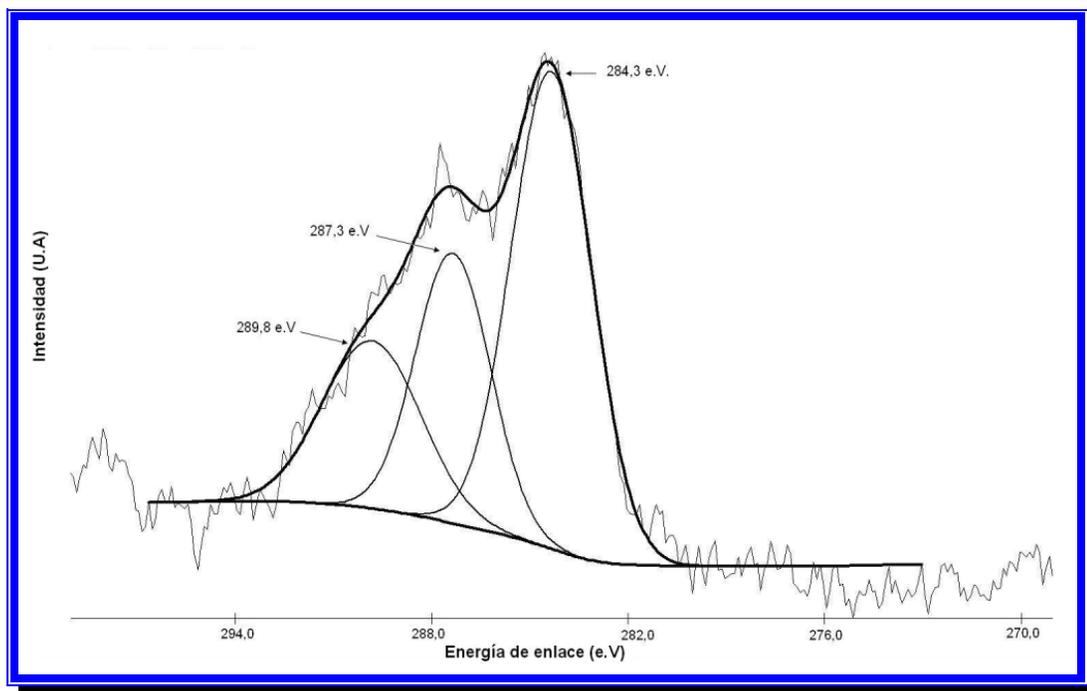


Figura N° 29 Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador 0,241% Cu/H-ZSM5.

Como puede observarse en el espectro de XPS de la figura anterior se aprecian 3 señales. La primera a una energía de enlace de 284,3 es atribuida a especies de referencia del C1s, la segunda y tercera señal que se encuentran a 287,3 y 289,8 e,V respectivamente, corresponden a especies de carbono oxidadas de tipo carbonilo, que se han formado a partir del etilenglicol durante la etapa de irradiación de las sales metálicas. Esto sugiere la presencia de etilenglicol o sus productos de degradación en el catalizador.

#### 4.2.3.2 Catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ )

En la figura N° 30 se observa el espectro de XPS para la señal del Cu2p, correspondiente al catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ), irradiado a 358 W por un tiempo de 60 segundos.

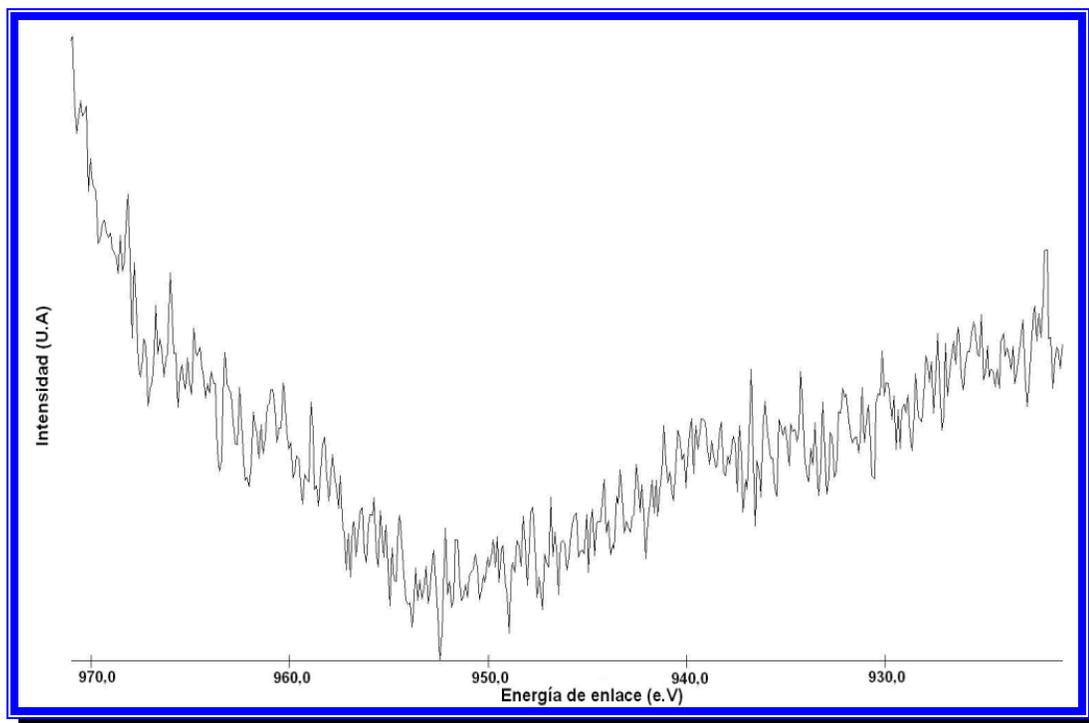
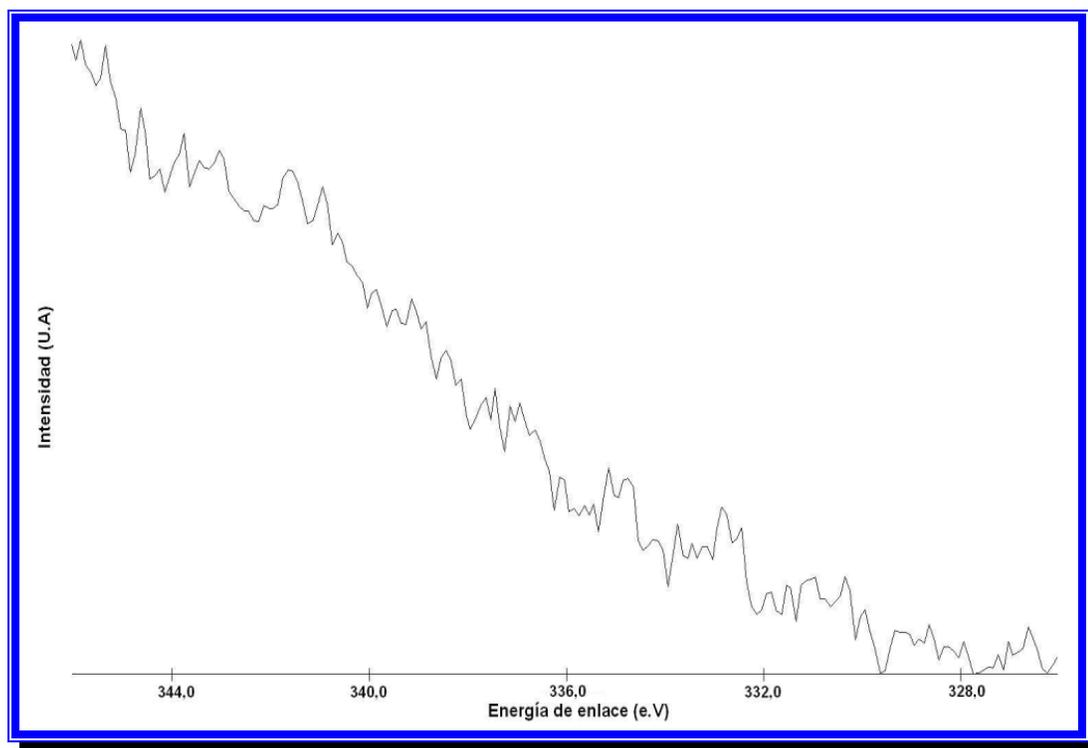


Figura N° 30. Espectro de XPS en la región del Cu<sub>2p</sub> para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ )

Como se puede observar en el espectro anterior del catalizador Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ) se muestra un espectro de baja intensidad y con señales de ruido bastante importantes, en el cual la deconvolución de cualquier señal, es bastante difícil, debido a la poca intensidad o a la carencia de alguna de las especies presumibles.

### Análisis de Resultados

En la figura N° 31 se observa el espectro de XPS para la señal del Pd3d, correspondiente al catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).



**Figura N° 31. Espectro de XPS en la región del Pd3d para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).**

Como se observo en la figura N° 30 se tiene también, una poca claridad de las señales de las especies que pudiesen estar presentes, razón por la cual la deconvolución de las señales es prácticamente imposible de realizar y por lo tanto sumamente difícil de asignar señales a determinadas especies químicas.

A continuación en la figura N° 32 se presenta el espectro de XPS deconvolucionado correspondiente a la región del C1s para el catalizador bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ ).

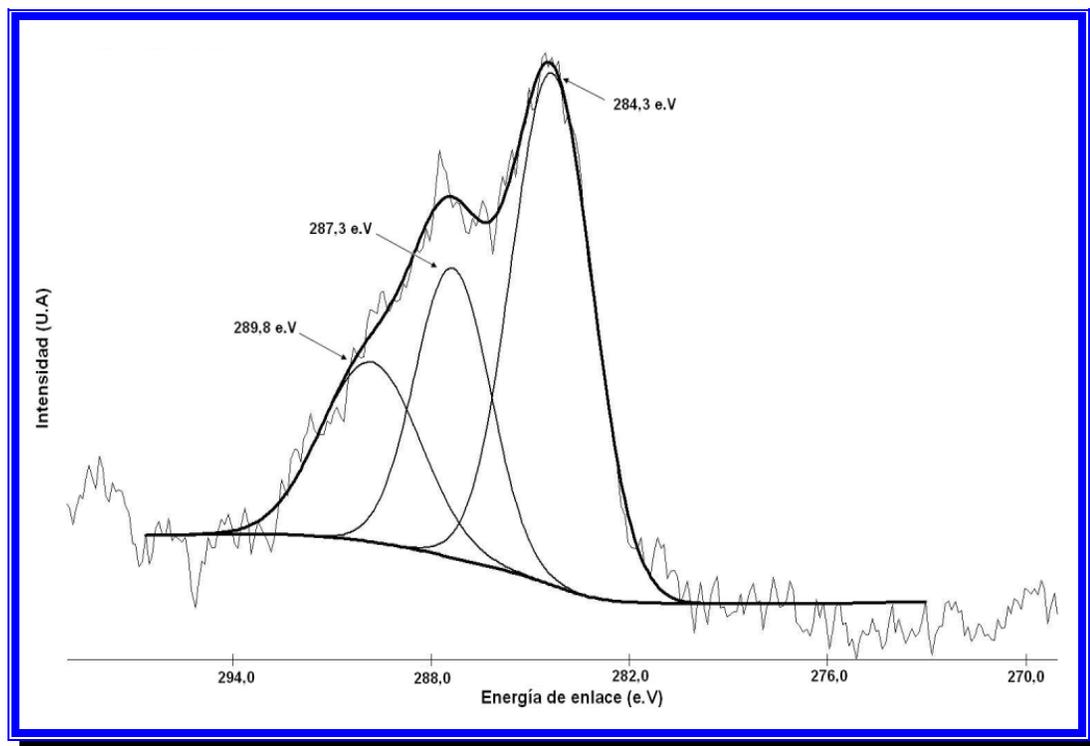


Figura N° 32. Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,15$ )

Tal como observamos en la figura N° 29, en el espectro de XPS se aprecian 3 señales. La primera a una energía de enlace de 284,3 es atribuida a especies de referencia del C1s, la segunda y tercera señal que se encuentran a 287,3 y 289,8 eV respectivamente, corresponden a especies de carbono provenientes de la oxidación del etilenglicol durante la etapa de irradiación.

#### 4.2.3.3 Catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ )

##### *irradiado a una $P=190W$ y $t=60s$*

En la figura N° 33 se observa el espectro de XPS para la señal del Cu2p, correspondiente al catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a  $P=190 W$  y  $t=60$  segundos.

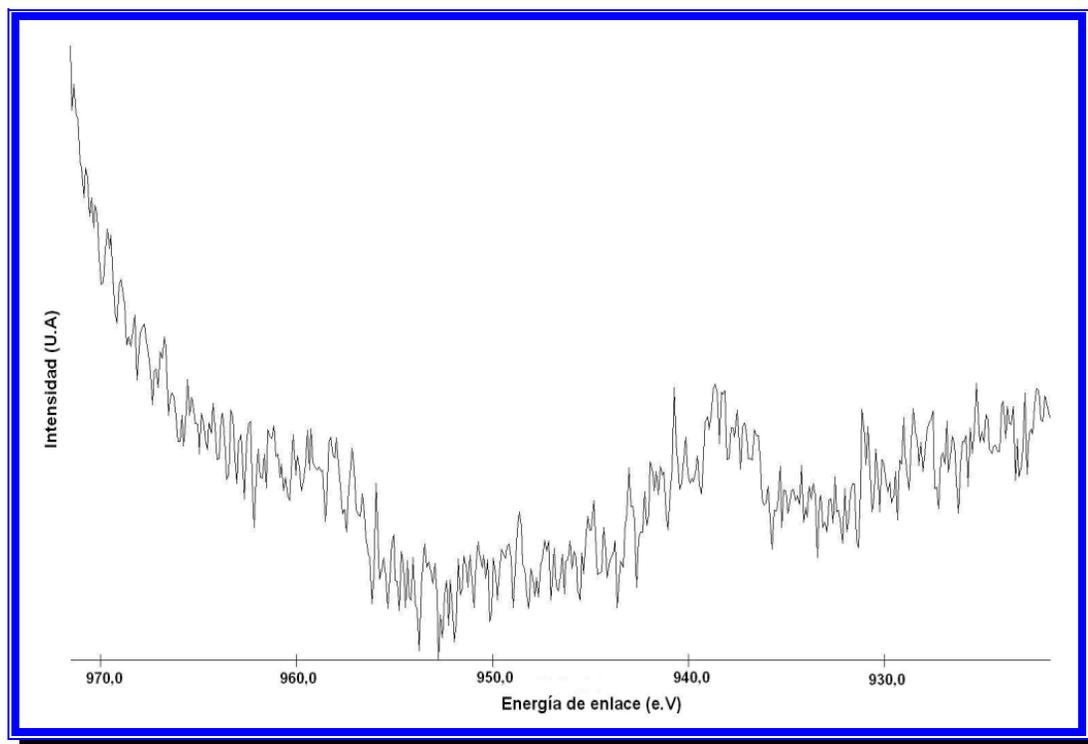


Figura N° 33. Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una P=190W y t=60s.

Como se ha venido observando en las figuras anteriores N° 28 y 30 para el XPS del Cu2p, se observa una señal de ruido y de baja intensidad, esto puede ser producto de que el cobre se encuentra en los espacios intracristalinos del soporte, y por lo tanto no puede ser detectado por el equipo.

A continuación en la figura N° 34 se muestra el espectro de XPS correspondiente a la región del Pd3d para catalizador Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ).

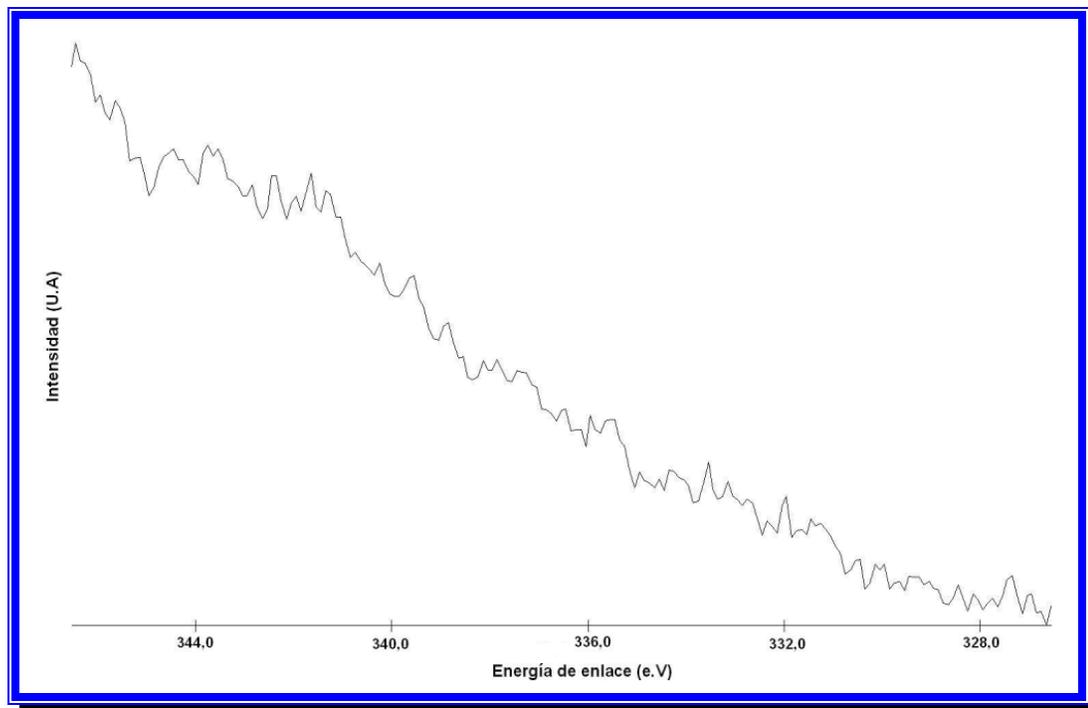


Figura N° 34. Espectro de XPS en la región del Pd3d para el catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una  $P=190W$  y  $t=60s$ .

En este caso, se tiene también una poca claridad de las señales de las especies que pudiesen estar presentes, razón por la cual la deconvolución de las señales es prácticamente imposible de realizar y por lo tanto sumamente difícil de asignar señales a determinadas especies químicas.

En la siguiente figura se presenta el espectro de XPS correspondiente a la región del C1s para el catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ).

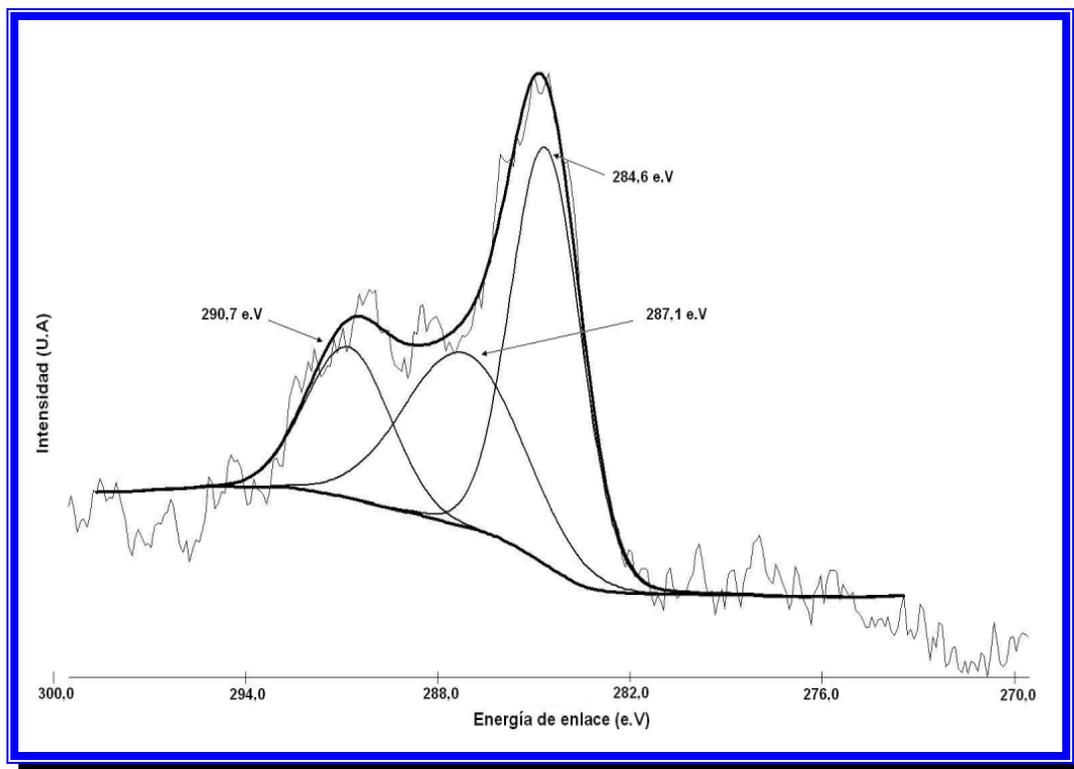


Figura N° 35. Espectro de XPS en la región del C1s para el catalizador bimetalico Pd-Cu/H-ZSM5 ( $X_{Cu}=0,7$ ) irradiado a una  $P=190W$  y  $t=60s$ .

En la figura anterior se observa que aparecen tres señales, la primera señal que aparece a 284,6 eV y corresponde a especies de referencia del C 1s, mientras que la segunda y la tercera señal que aparecen a energías de enlace de 287,1 eV y 290,7 eV respectivamente, pueden ser asignadas como en los casos anteriores a especies de carbono oxidadas del tipo carbonilo que se han formado debido a la oxidación del etilenglicol. Cabe destacar que el desplazamiento de aproximadamente 1 eV que se observa en la señal que aparece a 290,7 eV con respecto que a esta misma señal en los espectros de las figuras N° 29 y N° 32, probablemente puede ser un efecto ocasionado por la potencia de irradiación, ya que en este caso el sólido fue irradiado a 190 W de potencia.



#### 4.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

A continuación se presentan los resultados de la prueba de caracterización de TPR, la cual fue realizada con el fin de determinar la temperatura y el grado de reducción de los catalizadores preparados. En la figura N° 36 se presenta el perfil de TPR para el catalizador monometálico 0,55% Pd/H-ZSM5 sintetizado por el método de reducción química asistida por microondas, irradiado a 358 W y por un tiempo de 60 segundos.

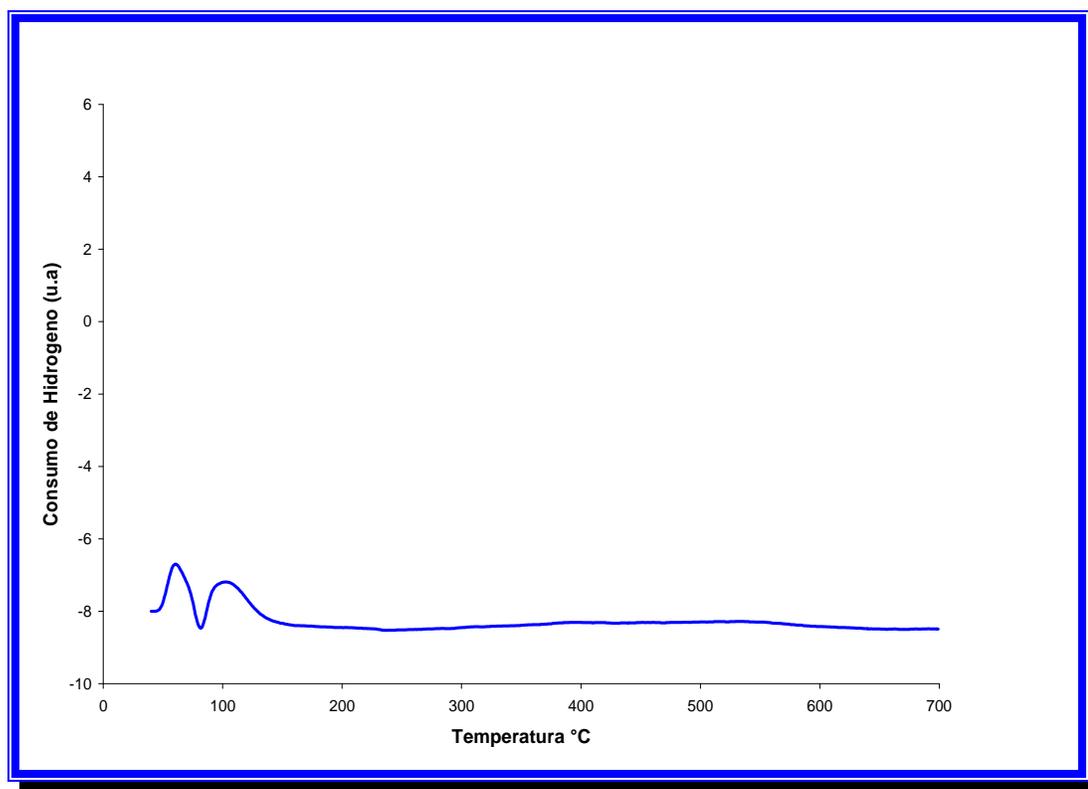


Figura N° 36. Perfil de TPR del catalizador monometálico 0,43% Pd/H-ZSM5.

Se puede apreciar en la grafica anterior la presencia de un pico de consumo negativo de hidrógeno a una temperatura de 80°C aproximadamente, el cual puede ser atribuido a la descomposición del  $\beta$ -Hidruro de paladio. Este comportamiento fue observado también por Vinek y otros (2007), cuando calcinan un catalizador de paladio a una temperatura de 300 °C en presencia de He, generándose un pico inverso a 70°C. Por su parte, el pico de consumo de hidrógeno que corresponde a una



***Análisis de Resultados***

temperatura de 65 °C puede ser asignado a especies de paladio (II), mientras que el pico de consumo de hidrógeno que aparece a temperaturas superiores a 100 °C puede ser asignado a especies de PdO (Cabrera y otros, 1998).

Es importante destacar, que aún cuando durante el proceso poliol se espera que las especies metálicas se reduzcan totalmente a su estado cerovalente, en este caso el paladio no se reduce completamente. Este comportamiento puede deberse al hecho de que en el presente estudio el complejo de paladio del cual se parte es el Cloruro de Tetraaminopaladio (II) hidratado  $[Pd(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ , esta sal precursora presenta enlaces bastantes fuertes entre el paladio y el amoniaco; de tal manera que se puede ver restringida la completa reducción del metal, al menos bajo las condiciones de preparación del sólido (P = 358 wattios, t= 60 segundos), pero a su vez evita la precipitación de hidróxidos de paladio provenientes de la hidrólisis del paladio. Huanqiao y otros (2007) prepararon y caracterizaron catalizadores de Pd/C mediante el proceso poliol en medio amoniacal, encontrando que la adición de las especies  $NH_3$  contribuye a la formación de fuertes complejos de paladio que no solo evitan la formación y precipitación de hidróxidos de Pd sino que restringe la completa reducción del Pd, es decir, a su estado cerovalente.

A continuación en la figura N° 37 se presenta el perfil de TPR para el catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5 sintetizado por el método de reducción química asistida por microondas (P=358 W y t=60s).

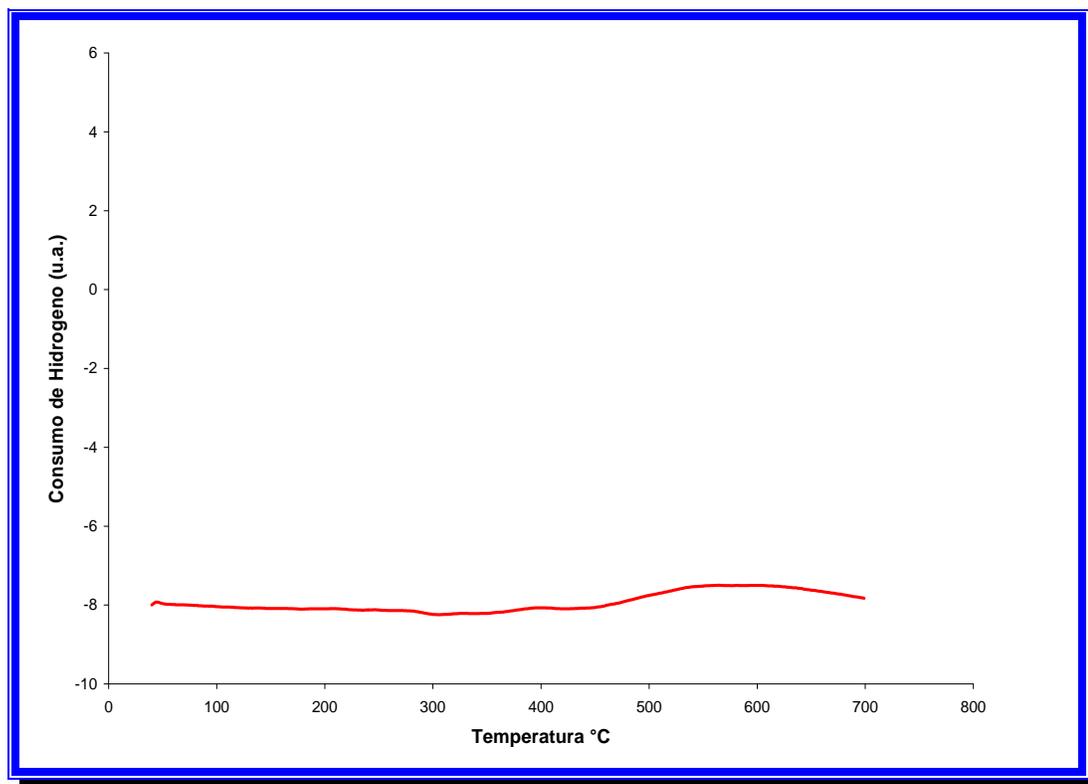
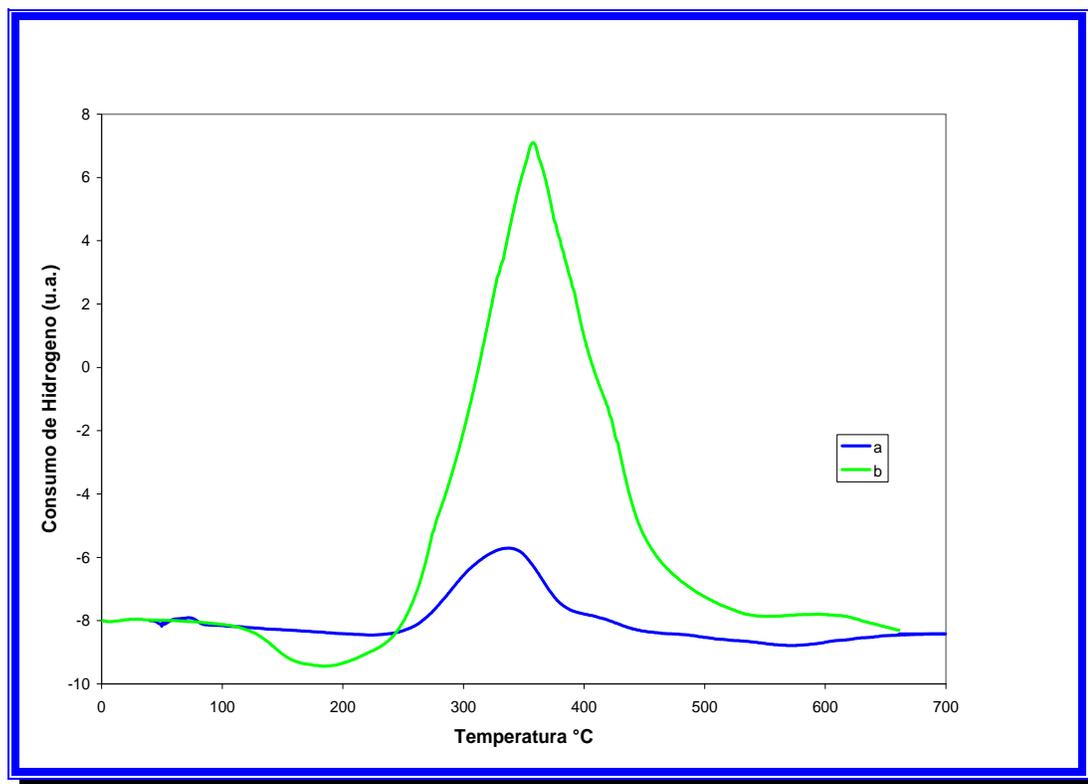


Figura N° 37. Perfil de TPR del catalizador monometálico 0,241% Cu/H-ZSM5.

En el perfil del catalizador monometálico 0,241%Cu/H-ZSM5 no se observan picos característicos los cuales podamos asociar a estados de oxidación del cobre. Lo cual nos demuestra, que mediante el método utilizado se logra reducir totalmente el cobre. Sin embargo, estudios reportados en la literatura sobre el catalizador CuMOR (De Oliveira y otros, 2007), concluyen que los perfiles de TPR muestran picos a una temperatura de 277°C consecuencia de la reducción de doble etapa  $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^0$ . También dicho estudio demuestra que cuando el metal se encuentra bien disperso, como es el caso del método de intercambio iónico el pico de reducción de Cu aparece a una temperatura de 330°C.

A continuación se presenta el perfil de TPR de los catalizadores bimetálicos Pd-Cu/H-ZSM5 con diferentes contenidos en fases metálicas de Cobre e irradiados a diferentes potencias.



**Figura N° 38. Perfil de TPR del catalizador Bimetálico Pd-Cu/H-ZSM5. a) Con contenido en fase metálica  $X_{Cu}=0,15$  a  $P=358$  W y tiempo de 60 s. b) Con contenido de fase metálica  $X_{Cu}=0,7$  a  $P=190$  W y un tiempo de 60 s.**

Como puede observarse en la figura N° 38 los perfiles de TPR de los catalizadores (a) y (b) son diferentes a los obtenidos para los monometálicos de Pd y Cu mostrados en las figuras N° 36 y 37, a partir de esta observación se puede decir que la adición de cobre modifica la intensidad de los picos de consumo de hidrogeno. Las dos curvas presentan picos característicos a temperaturas de 340 °C y 400°C respectivamente, estos picos son atribuidos a la reducción del cobre y esto puede ser producto de los átomos de Cu, los cuales están interactuando con los átomos de Pd o con diferentes átomos de Cu.

Los picos de consumo negativo atribuidos a la descomposición del  $\beta$ -Hidruro de paladio aparecen con menor intensidad para el catalizador (a) y prácticamente desaparece para el catalizador (b), esto sugiere que la formación de éste compuesto se inhibe tanto por adición de Cu como por la disminución de la potencia de irradiación,



de este último parámetro no se tiene referencia alguna de su efecto en trabajos previos. Esta disminución en la intensidad del pico también fue observada por Batista y otros (2001) cuando prepararon catalizadores de Pd y Pd/Cu soportados sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y observaron una intensidad menor y/o desaparición del pico negativo, atribuyeron este resultado a una interacción de diferentes cantidades de paladio y óxidos de cobre formando alguna clase de aleación. Otras investigaciones (Benedetti y otros, 1991), sugieren también una formación de aleación de Pd-Cu cuando la composición del cobre supera el 0,1% en peso. Para el catalizador (b) la fracción atómica  $X_{\text{Cu}}=0,7$  equivale a 0,75% en p/p lo que corroboraría lo anteriormente dicho. Adicionalmente, en los gráficos de TPR se observa que los catalizadores presentan diferencias en el consumo de hidrógeno, es decir la cantidad de cobre reducible es diferente en cada catalizador. Estas diferencias pueden estar relacionadas con la potencias que se utilizaron para irradiar cada muestra, que se traduce en una reacción incompleta, es decir, que una gran parte de las especies de  $\text{Cu}^{+2}$  presentes en la sal metálica no se reducen completamente a su estado cero valente.

#### **4.2.5 Quimisorción de CO**

Con la finalidad de calcular la dispersión de las fases metálicas de paladio y cobre soportados en la zeolita H-ZSM5 de relación Si/Al de 20, se utilizó la quimisorción de CO. Sorprendentemente, no se observó quimisorción de CO por parte de ninguno de los sólidos. Se cree que el etilenglicol remanente del proceso polioliol forma alguna clase de película que recubre los centros metálicos evitando así que las moléculas de CO se absorban en dichos centros. Para descartar o evitar este impedimento se recurrió a la quimisorción oxidativa con el fin de eliminar cualquier compuesto orgánico que impida el acceso de las moléculas de CO a los sitios metálicos. A pesar de este último tratamiento no se observó quimisorción de CO. Hasta el momento, no tenemos una explicación clara de este fenómeno.



## 5. CONCLUSIONES

Mediante el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo de grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Los análisis de DRX, XRF, adsorción-desorción de nitrógeno a 196 °C y TPD de amoníaco demuestran que el sólido sintetizado para ser utilizado como soporte corresponde a una zeolita H-ZSM5.
- Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se obtuvo una estructura tridimensional de simetría ovalada, con cristales de 2,2 μm de largo y 1,45 μm de ancho aproximadamente.
- El análisis de DRX de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos, demuestra que la incorporación de las partículas metálicas mediante el método de reducción química asistida por microondas no afecta la estructura cristalina del soporte.
- Los resultados en la técnica de análisis químico elemental para los catalizadores bifuncionales y bimetálicos, muestran que el método utilizado para la incorporación de la fase metálica al soporte es bastante confiable, ya que se obtuvieron sólidos con un porcentaje de la fase metálica muy cercano al valor teórico.
- El análisis por adsorción física de nitrógeno a -196 °C realizado a los catalizadores metal soportados, comprueba que los mismos presentan una disminución de área con respecto a la zeolita obtenida.
- El análisis XPS a los catalizadores bifuncionales y bimetálicos, no mostró las especies presumibles en las regiones Cu2p y Pd3d, mientras que en la región del C1s se observaron especies oxidadas de etilenglicol.
- El análisis de reducción a temperatura programada muestra que para el catalizador monometálico Pd/H-ZSM5, el paladio no se reduce completamente, formándose compuestos de β-Hidruro, mientras que para el



### ***Conclusiones***

catalizador monometálico Cu/H-ZSM5, el método utilizado logra reducir totalmente el cobre.

- El análisis de reducción a temperatura programada muestra que para los catalizadores bimetálicos Pd-Cu/H-ZSM5, la adición de cobre modifica la intensidad de los picos de consumo de hidrógeno.
- No fue posible determinar la dispersión de las fases metálicas de los sólidos bifuncionales y bimetálicos preparados, ya que los mismos no mostraron quimisorción de CO alguna bajo distintas condiciones.



## **6. RECOMENDACIONES**

Una vez concluido el estudio y el análisis de catalizadores bifuncionales y bimetalicos por reducción química asistida por microondas, se plantean las siguientes recomendaciones para futuras investigaciones:

- Realizar la caracterización de microscopia electrónica de transmisión (TEM) para conocer la dispersión de las fases a los catalizadores.
- Realizar la caracterización de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del estado sólido del  $^{13}\text{C}$  para conocer la presencia de complejos metal-especies de etilenglicol en los catalizadores.
- Evaluar la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores obtenidos mediante la reacción de reducción de nitrato.
- Realizar caracterizaciones a las suspensiones metálicas obtenidas, como podría ser espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) para conocer los estados de oxidación de los metales presentes, y de esta forma verificar si existe algún cambio en los estados de oxidación.



## **7. BIBLIOGRAFÍA**

1. Batista, J. y otros. (2001). XPS and TPR examinations of g alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis A: General*. (206), 113–124.
2. Belandria, F., Rivas, I. (2000). Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt,Pd/zeolita. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
3. Benedetti, A. y otros. (1991). The influence of a second metal component (Cu, Sn, Fe) on Pd/SiO<sub>2</sub> activity in the hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene. *Catalysis Letters*. (10), 215-224.
4. Bonet, F. y otros (2003). Synthesis and characterization of bimetallic Ni–Cu particles. *Jornal of solid Chemistry*. (172), 111-115.
5. Borges, P. y Díaz, K (2003). Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetalitos del tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetona. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
6. Bosch, P. y Schifter, I. (1988). *La zeolita una piedra que hierve*. John Wiley & Sons. Great Britain.
7. Cabrera, M. y otros. (1998). CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Pd modified methanol synthesis catalysis. *Catalysis Today* (45), 251-256.
8. Chang, R. (1999). *Química*, 6ta ed. México. Mc. Graw Hill. 965 p.



9. Chen, W. y Zhao, J. (2005) Mater Chem. and Phys. (91), 124.
10. Cid, R. (1993). Catálisis Bifuncional. Catálisis con tamices moleculares, CYTED. Tamices moleculares, 1er Curso Iberoamericano.
11. Clarke, J.K. (1975). Chemistry Review. (75), 291-305.
12. De Oliveira, A. M. y otros. (2007). NO decomposition on mordenite-supported Pd and Cu catalysts. Catalysis Communications. (8), 1293–1297.
13. Derouane, E. y otros. (1980). Catalysis by Zeolites. Stud. Surf. Sci. Catal. (5), 5.
14. De Waele, V. y otros. (2007). Diverse copper clusters confined in microporous nanocrystals. Sensors and Actuators B. (126), 338–343.
15. Díaz, A. (2006). Fuentes de energías alternativas: microondas y ultrasonido en síntesis orgánica. Universidad de Castilla, La Mancha. Disponible en: <http://www.unia.es/nuevoinformacion/visualizarfileadjunto.asp?ID=1605>
16. Enciclopedia Salvat para todos. (1972). Editorial Salvat S.A. España. Ediciones Arrieta.
17. Franco, M. (1993). Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España.
18. Fu, Z. y otros. (1995). Catalysis A: General. (124), 59-71.



***Bibliografía***

19. Giannetto, G. y otros. (2000). Caracterización, propiedades y aplicaciones industriales. 2da Ed, Caracas. Ediciones Innovación Tecnológica.
20. Giannetto, G., Perot, G. y Guisnet, M. (1985) Proc. Int. Symp. Zeolite Catalysis. Siofok. 147.
21. Giannetto, G. (1993). Catalizadores bifuncionales a base de zeolita, CYTED. Tamices moleculares, 1er Curso Iberoamericano.
22. Giannetto, G. (1990). Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Caracas. Editorial Innovación Tecnológica. 250 p.
23. Gómez, C. (1997). Transformación de acetona en metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/H-ZSM5. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
24. Gonzáles, A. J. (1999). Hidrogenación de n-octano sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt/H – Beta y Pt-Cu/HY. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
25. Gonzáles, L., Hernández J. C. y Uzcátegui, A. (2000). Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Mérida, Venezuela, 104.
26. Guisnet, M. y otros (1987). Journal Catalysis.(106), 235.
27. Guth, J.L. y Caullet, P. J.(1986). Chim. Phys. (83), 103.



28. Hai-tao, Z., Can- Ying, Z. y Yan-sheng, Y. (2004). Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth* (270), 722-728.
29. Horrel, B. y Cocke, D. (1987). *Catalysis Review Science Engineer.* (29), 447-491.
30. Huanqiao, L. y otros. (2007). Preparation and characterization of Pd/C catalyst obtained in NH<sub>3</sub>-mediated polyol process. *Journal of Power Sources.* (172), 641-649.
31. Jansen, K. *Verified Syntheses of Zeolitic Materials.* 2<sup>a</sup> ed. Los Países Bajos. Universidad de Tecnología de Deift.
32. Kech, T. Y otros. (2007). *Sensors and Actuators.* (16), 338 -343.
33. Koel, B.E. y Xu, C. (1995). *Surf. Sci.* (327), 38-46.
34. Komarneni, S. y otros. (2002). *Science Direct.* (18), 5959.
35. Kouwenhoven, H.W. y De Kroes, B. (1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice. Stud. Surf. Sci. Catal.* (58) 497.
36. Kralik, M. (2007). *Journal of Molecular Catalysis.* (264), 93-102.
37. Lidstrom, P. y Tierney, J. (2002) *Tetrahedron.* 9225.
38. Liu, Z.L. y otros. (2002). *Mater Chem.* (12), 2453.
39. Nieuwenhuys, B. E., King, D. A. y Woodruff, D. P. (1993). *The Chemical physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis.* Elsevier. (6), 185-224.



***Bibliografía***

40. Mancier, V., Daltin, A. y Leclercq, D. (2008). Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry. *Ultrasonic Sonochemistry*. (15), 157-163.
41. Masaharu, T. y otros. (2004). Synthesis of gold nanorods and nanowires by a microwave-polyol method. *Materials letters*. (58), 2326-2330.
42. Melo, L. (1994). Transformation selectiva de l'acetona en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/H-ZSM5. Tesis Doctoral en Química Aplicada. Universidad de Poitiers, Francia.
43. Mirosław, Z. y Okal, J. (2008). Synthesis and structure characterization of Ru nanoparticles stabilized by PVP or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *Science Direct*. (43), 3111-3121.
44. Miyazaki, A. y Balint. I. (2001). *Journal Catalysis* (204), 364.
45. Morales, H. y Rueda, E. (2007). Síntesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 Y M/H-Y utilizando radiación por microondas". Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas. Rodríguez, J.A. (1996) *Surf. Sci. Rep.* (24). 223-287.
46. Morales, R y otros. (2000). Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I, 366.
47. Omote J., Kohno H. y Toda K. (1995). X-ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. 117-126.
48. Ossenkopp, E. y otros. (1987). *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis*. (1), B3-1.



49. Ponen, V y Bond, C. (1995) Stud. Sturf. Sci. Catal. (95), 299-391.
50. Reisse, J. y otros. (1994). Electrochim.Ultrasonics Sonochemistry. (54), 37-39.
51. Rojas, J. (2006). Preparación y usos de los líquidos iónicos en reacciones de síntesis orgánicas empleando radiación de microondas. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
52. Rolando, R. (1988). Física Química de las Zeolitas. Cenic-mes. La Habana.
53. Skoog, D. y West, D. (1994). Análisis Instrumental, 2ª ed. México, Nueva Editorial Interamericana.
54. Tang, Z. y Geng, D. (2005) Materials Letters. (59) 1567.
55. Taylor, K.C. (1993). Catal. Rev. Sci. Eng. (35), 457-481.
56. Velásquez, D. (1997). Transformación de acetona en MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/H ZSM-5. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
57. Vinek, H. y otros (2007). Supported Pd–Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. (264), 93-102.
58. Vitale, G. (2002). Difracción de rayos X de muestras en polvo en primera escuela iberoamericana sobre preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores. Isla de Margarita, Venezuela.
59. Wu, S. y Chen, D. J. (2003) Colloid Interf Science. (259) 282.



***Bibliografía***

60. Yunes, S. (2000). Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes. CYTED, Mérida. Venezuela, 54.
61. Zhang, Y. y Erkey, C. (2006). Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: A review. *The Journal of Supercritical Fluids*. (38), 252-267.
62. Zhao, L. y otros. (2005). Synthesis and Characterization of ZSM-5/ $\beta$  Co-Crystalline Zeolite. *Journal of natural Gas Chemistry*. (14), 95-100.
63. Zhaolin, L., Bing, G y otros. (2006). Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported Pt-Sn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*. (8), 83–90.
64. Zhaolin, L., Xing Yi, L y otros. (2007). Pt and Pt-Ru nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *Jornal of Power Sources*. (167), 272-280.



## 8. APÉNDICE

Anexo 1: Clasificación Estructural de las Zeolitas según Meier

ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al	ZEOLITA	TO <sub>4</sub>	Si/Al
<b>Grupo</b>			<b>Grupo</b>			<b>Grupo</b>		
<b>C4</b>			<b>C5-T1</b>			<b>C6-C6</b>		
<b>Grupo de la</b>			<b>Grupo de la</b>			<b>Grupo de la</b>		
<b>Filipsita</b>	8		<b>Mordernita</b>	9		<b>Faujasita</b>	24	
Li-ABW	16		Bikitaita	24		Linde	46	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	96	1-3
Harmotoma	16		Epistilbita	36	4-7	ZK5	192	
Gismondina	16		Ferrierita	48		Faujasita	672	
Na-P	16	1-3	Mordernita	96	<20	Paulingita	768	
Amicita	16		ZXSM-5	96		Linde N		
Garronita	16		ZSM-11					
Yugawaralita	32					<b>Grupo</b>		
Merlinoita			<b>Grupo</b>			<b>C4-C4=T1</b>		
<b>Grupo</b>			<b>C6</b>			<b>Grupo de la</b>		
<b>C4-C4</b>			<b>Grupo de la</b>			<b>Heulandita</b>	16	
<b>Grupo de la</b>			<b>Chabazita</b>	12		Brewsterita	36	
<b>Analcita</b>	48	1-3	Sodalita	12		Heulandita	72	2.5-5.0
Analcita	48		Cancrinita	18		Stilbita	72	
Leucita	48		Ofertita	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
Wairakita	48		Losod	36		Barretita		
Pollucita	192		Gmelinita	36				
A			Liotita	36		<b>Grupo</b>		
<b>Grupo</b>			Chabazita	36		<b>C8</b>		
<b>C4=T1</b>			Mazzita	36		<b>Grupo de la</b>		
<b>Grupo de la</b>			Erionita	48		<b>Laumontita</b>	24	1-2
<b>Natrolita</b>	10		Aghanita	54		Laumontita		
Edingtonita	20		Levynita					
Gonnardita	40	1-2						
Thomsonita	40							
Natrolita	40							
Scolecita	120							
Mesolita								

TO<sub>4</sub>: Número de Tetraedros por celda unitaria;