

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**USO DE METODOLOGÍAS NO CONVENCIONALES EN LA  
SÍNTESIS DE SÓLIDOS Pt/ZSM5, Pd/ZSM5, Pt-Pd/ZSM5**

**Presentado ante la ilustre**

**Universidad Central de Venezuela**

**Por los Brs. Hurtado R., Eliana Ch.**

**Vargas R., Luis M.**

**Para optar al Título**

**De Ingeniero Químico**

**Caracas, 2009**

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

### **USO DE METODOLOGÍAS NO CONVENCIONALES EN LA SÍNTESIS DE SÓLIDOS Pt/ZSM5, Pd/ZSM5, Pt-Pd/ZSM5**

**Tutor Académico: Prof. (a). Marta Mediavilla**

**Prof. (a). Ángela Sinfontes**

**Presentado ante la ilustre**

**Universidad Central de Venezuela**

**Por los Brs. Hurtado R., Eliana Ch.**

**Vargas R., Luis M.**

**Para optar al Título**

**De Ingeniero Químico**

**Caracas, 2009**

Caracas, Febrero 2009

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 Eliana Ch. Hurtado R. y Luis M. Vargas R., titulado:

**“USO DE METODOLOGÍAS NO CONVENCIONALES EN LA SÍNTESIS DE  
SÓLIDOS Pt/ZSM5, Pd/ZSM5, Pt-Pd/ZSM5”**

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 el autor, lo declaran APROBADO.

Prof.(a) Adriana García  
Jurado

Prof. Francisco Yáñez  
Jurado

Prof.(a) Marta Mediavilla  
Tutor Académico

Prof.(a) Angela Sifontes  
Tutor Académico

## AGRADECIMIENTOS

Eliana Hurtado

Al culminar esta etapa de mi vida es imposible no recordar a las personas que hicieron realidad el sueño de convertirme en un Ingeniero Químico.

Primero quiero agradecer a Dios por darme la fuerza y la voluntad para afrontar todos los tropiezos que he tenido en el camino. Gracias por darme salud y sabiduría para seguir a adelante.

También quiero agradecer a mis padres Antonio Hurtado y María Teresa Rivas por estar ahí en todo momento en las buenas y en las malas, por hacerme sentir privilegiada de tenerlos conmigo. Por apoyarme durante la carrera y dar lo mejor de ustedes para que no me faltara nada. Gracias por regalarme momentos tan bonitos y por darme la confianza de que si podía lograrlo. Deben de sentirse orgullosos porque su hija si es INGENIERA. Los quiero.

A la Universidad Central de Venezuela por darme la oportunidad de convertirme en una profesional. Me siento orgullosa de ser una UCEVISTA, es que definitivamente la UCV es la Casa que VENCE LAS SOMBRAS.

A mi tutora, Marta Mediavilla por la confianza y la oportunidad de realizar mi trabajo especial de grado. Por brindar su conocimiento para formar mejores ingenieros. Gracias!

A mi Compa (Luis Miguel) por tener las ganas y la constancia, porque a pesar de las complicaciones no te decaíste y búscate la solución mas acertada. Y tengo que decirlo

GRACIAS por la paciencia que tuviste, porque de verdad es complicado para mí llegar temprano.

De igual forma quiero agradecer a mis amigas Nela, Nancy y Ari que haría sin ustedes, son lo máximo, gracias mil gracias por ayudarme en todo, tanto para desvelarme por algún parcial súper difícil o para superar esos despechos graves. De verdad que no se que tanto les debo, solo sé que no las quiero perder y que es un placer para mi formar parte de sus vidas. Como olvidar a las chéveres Ángela Limpio, Gabriela, Dayenni, Denise y Ángela Mujica que también me acompañaron en muchos momentos de alegría y también en los momentos de estrés, de verdad que las quiero muchísimo. También a Kathy que estuvo conmigo incondicionalmente. Gracias por la paciencia, de verdad que fuiste un gran apoyo.

A mis amigos José Alberto, Rafita, Lipo, Jonamet, Chico (José Adrian), Javier, Jesús (Chucho), Chiro, Daniel Volcán, Fava, Tomas Z, Nathalia, Alexis Montilva, Suki, Alelu, Vicky, Lucho, Taslim, Alberto, Ivan, Miku (Aunque ya no estés con nosotros), Cinthia, Polo, Tomas M, Raúl, Frank, Karina, Alejandra, Daniel Barbeito, Janny, Cesar, Otto por darle diversión a mi vida con las rumbas, la playa, los juegos de Beisbol de verdad momentos inolvidables y que solo ustedes pueden darle ese toque especial.

Luis Miguel Vargas

Primero que nada a Dios, sin ti no tendría la vida que hoy llevo. Mil gracias por llevarme en este camino.

A la Universidad Central de Venezuela. Fuiste, eres, y serás mi segunda casa. Contigo crecí como profesional pero más aun como persona. Extrañare todos los momentos vividos en ti. Siempre me sentiré Ucevista.

A ti Papa y Mama, mis mejores amigos, por formarme quien soy hoy día. Siempre serán mi pilar y mi ejemplo a seguir. Me han enseñado a valorar mis logros y metas y más aun a saber aferrarme a mis sueños. Gracias por creer en que podía lograr llegar hasta aquí. Este logro también de ustedes y lo que soy como persona simplemente se lo debo a ambos. Nunca cabrían palabras para decirles cuan agradecido estoy de tenerlos como padres. Que bueno es saber que aun de vez en cuando me ven como un niño. Los amo. A Samy. Gracias por hacerme sentir grande y dejar que me haya convertido en tu ejemplo. Disculpa mis molestias y mis peleas: Te quiero Amandita. A mis Abuelos, Tíos y primos, siempre fueron un apoyo incondicional y escucharlos decir con orgullo que yo estudiaba en la Central siempre me dio fuerzas de seguir adelante. A cada uno les debo un trozo de mi vida; esto también es para ustedes.

A la Profesora Marta Mediavilla por darme la oportunidad de realizar este Trabajo Especial de Grado y poder culminar con éxito mi carrera.

A mi compa Eli, que si no hubiese sido por ti todavía estuviese danzando buscando un tema de tesis. Llegaste en el momento justo y aunque con rabetas (jejeje), pudimos sacar este exitoso trabajo y trabajar de lo mejor como equipo. Te voy a extrañar y te deseo lo mejor en este nuevo camino que se nos avecina. A mi gente con la que compartí en Ciencias (Cesar, Jean, Mafe), con ellos aprendí a convertirme en Ucevista. Con los que entré en el Introdutorio de Ingeniería (Efraín, Ricardo),

gracias por estar siempre presente aunque cada uno haya tomado su camino. A Ana, Jorge, Gustavo, Marcos y sobre todo a Yeczain, porque aprendí que uno no debe rendirse cuando tropieza sino levantarse y seguir adelante. A mi Ali, que después de tercer semestre te convertiste en amiga incondicional y siempre con un apoyo inmenso. Gracias por estar siempre pendiente de todo. Ana María y Daniel, por ser compañeros de estudios y siempre estar ahí cuando los necesité. A Mariana por ser mi compañera de estudio a lo largo de la carrera, compartir tantos tramos conmigo y dejar que siempre me quedara en su casa, lastima que por cosas no pudimos salir juntos pero te debo millones de cosas; gracias Boni! A David por ayudarme tanto en los últimos momentos de la carrera. Mil gracias er mio. A Toto y Made, por ser los amigos incondicionales que uno siempre se consigue a lo largo de este trecho! A Eyra, por ser amiga sin palabras, gracias por aguantarme tanto Superv. A Kathy, por convertirte en la amiga que me brindó el apoyo en el ultimo camino de mi carrera y darme siempre los animos para continuar (El milagro ocurrió). A Dario, te debo millones de de favores a lo largo de la carrera. A Gaby, Ángela y Ariadna, por insistir tanto. Gracias a uds. Encontré la felicidad en el ultimo trecho de la carrera. Ya mas adelante entenderán porqué. Y bueno al monton de gente que siempre estuvo conmigo en estos largos años: Reymon, Rene, Tomas, Johann, Eduardo, Alito, Arturo, Nacho, Mon, Tupa, Jesus, Sergio, Carlitos, Vito, Cesar, Rafita, Andru, Miguel, Alberto, Vicente, Jonamet, Janny, Lau, Joha, Neglin, Alba, Ini, Estefania (Mamoll), Chico, Iralis.

Y por último, pero la mas importante de todas, a ti, Bianca Ramis. Fuiste mi amiga y mi apoyo incondicional, mi compañera perfecta de tesis y mi voz a la hora de doblegarme, la que me dio fuerzas en esta ultima etapa. Gracias por dejarte encontrar y ser la voz que siempre necesite de paciencia y comprensión. Porque aunque las circunstancias lo impusieron así, la distancia no fue impedimento para dejar de sentirte siempre cerca de mi. Espero poder seguir cosechando muchos mas éxitos a tu lado. Gracias por ser quien eres conmigo y comprender el concepto de felicidad. Te Amo!

**Hurtado R., Eliana Ch.**  
**Vargas R., Luis M.**

## **USO DE METODOLOGÍAS NO CONVENCIONALES EN LA SÍNTESIS DE SÓLIDOS Pt/ZSM5, Pd/ZSM5, Pt-Pd/ZSM5**

**Tutores: Prof. (a). Marta Mediavilla, Prof. (a). Ángela Sinfontes. Tesis. Caracas,  
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de ingeniería Química. Año 2009, 132p**

**Palabras Claves:** Zeolitas, Metal Soportados, Proceso Poliol, Microondas, Bimetálicos, XPS.

**Resumen.** En los últimos años números investigadores han utilizado las zeolitas como base para la formación de sistemas metálicos soportados debido a que poseen características fisicoquímicas que les permiten ser utilizadas como catalizadores, tamices moleculares e intercambiadores iónicos en la industria petroquímica y en la química fina. Sus canales y cavidades proveen una estructura idónea para prevenir la formación de grandes partículas metálicas. Además presentan un área superficial elevada y aportan una función ácida que permite catalizar reacciones específicas. Es por esto que en este trabajo especial de grado se ha planteado preparar y caracterizar una serie de sólidos del tipo Pt, Pd y Pt-Pd soportados en zeolitas ZSM5 de diferente relación Si/Al. Para ello, en primer lugar, se sintetizaron por calentamiento hidrotérmico dos zeolitas Na-ZSM5 de relaciones Si/Al de 17 y 34. Seguido se realizó un intercambio iónico para llevar las zeolitas a su forma protónica y sódica-protónica y posteriormente se caracterizaron mediante DRX, AQE, Adsorción Física de N<sub>2</sub>, MEB, IR y TPD de amoníaco. Luego, utilizando las zeolitas obtenidas, se prepararon los sólidos metal soportados mediante el Método Poliol asistido por microondas, para así con los sólidos del tipo metal/soporte obtenidos caracterizarlos mediante DRX, AQE, Adsorción Física de N<sub>2</sub>, TPR, MEB con EDX y XPS. Mediante DRX, AQE, Adsorción Física de N<sub>2</sub> e IR se corroboró que el soporte sintetizado corresponde a una zeolita ZSM-5. Mediante MEB se pudo verificar que el tamaño de los cristales obtenidos se encuentra entre 3 y 4 μm y que a mayor relación Si/Al se obtiene una morfología más definida de los cristales. Se pudo comprobar a través de un análisis de TPD de amoníaco la presencia de sitios ácidos fuertes y medianamente fuertes. Para los sólidos metal/soportados, los análisis de DRX permitieron corroborar que la estructura del soporte no sufre modificaciones y mantiene su cristalinidad. Con la técnica de AQE se observó que los porcentajes de la fase metálica dentro de los soportes se encuentran cercanos a los valores teóricos. Esta técnica en conjunto con MEB con EDX sobre los sólidos muestran que el método poliol para la dispersión del metal sobre el soporte se puede considerar efectivo, ya que en cualquier punto donde se tomó la muestra se observaba la presencia de Pt y Pd. Los resultados que se obtuvieron mediante los análisis de XPS para la región Pt4f del sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 demostraron la reducción del Pt<sup>+2</sup> a Pt<sup>0</sup>. Mediante la técnica de TPR se pudo verificar que el Pt se reduce más fácilmente en presencia de Pd para la zeolita Na-ZSM-5.

## INDICE

<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>3</b>
1.1 Planteamiento del Problema .....	3
1.2 Antecedentes .....	4
1.3 Objetivos .....	7
1.3.1 Objetivo General .....	7
1.3.2 Objetivos Específicos.....	7
<b>CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>10</b>
2.1 Definición de Zeolitas .....	10
2.2 Estructura de las Zeolitas .....	11
2.3 Clasificación de las Zeolitas.....	12
2.3.1 Según el diámetro de poro.....	13
2.3.2 Según la relación Si/Al.....	13
2.3.3 Clasificación genética según Guth y Caullet .....	14
2.3.4 Propiedades .....	14
2.4 Zeolitas ZSM-5.....	21
2.4.1 Síntesis de la Zeolita .....	23
2.5 Sólidos Metal Soportados.....	27
2.5.1 Preparación de los Sólidos Metal Soportados.....	29
2.6 Preparación de sólidos del tipo metal/soporte por métodos no convencionales .....	32
2.6.1 Método de Microemulsión .....	32
2.6.2 Método Sonoelectroquímico .....	33
2.6.3 Tratamiento Radiolítico .....	34
2.6.4 Método de Fluidos Supercríticos .....	34
2.6.5 Método de Reducción con Hidrogeno en Solución .....	35
2.6.6 Proceso Poliol con Calentamiento por Microondas .....	36
2.7 Microondas .....	38
2.7.1 Interacción de las moléculas con las microondas .....	39
2.7.2 Constante dieléctica .....	41

2.7.3	Funcionamiento del microondas .....	42
2.8	Técnicas de Caracterización .....	44
2.8.1	Métodos Analíticos .....	44
2.8.2	Métodos Difractométricos.....	46
2.8.3	Métodos Espectroscópicos.....	48
2.8.4	Métodos Térmicos.....	52
2.8.5	Métodos de Adsorción .....	54
<b>CAPÍTULO III METODOLOGÍA GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN.....</b>		<b>59</b>
3.1	Preparación de la Matriz Zeolítica. ....	59
3.1.1	Síntesis de la Zeolita Na-ZSM-5.....	59
3.2	Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico .....	59
3.2.1	Preparación del soporte en su forma protónica. ....	60
3.2.2	Preparación del soporte en su forma sódica - protónica .....	61
3.3	Preparación de los sólidos del tipo: Pt y Pt-Pd, con Platino del 1% y fracción molar de Pt/Pd de 0,4 y 0,7. ....	61
3.3.1	Preparación de los sólidos soportados sobre Na-ZSM-5 .....	62
3.3.2	Preparación de los sólidos soportados sobre H-ZSM-5 .....	63
3.3.3	Preparación de los sólidos soportados sobre NaH-ZSM-5 .....	63
3.4	Caracterización de las zeolitas y de los sólidos del tipo metal/soporte con contenidos de fase metálica 1% en Platino y relación atómica de Pt/Pd de 0,4 y 0,7. ....	63
3.4.1	Difracción de Rayos X.....	63
3.4.2	Adsorción Física de Nitrógeno.....	64
3.4.3	Análisis Químico Elemental. ....	64
3.4.4	Flourescencia de Rayos X.....	64
3.4.5	Espectroscopia Infrarroja .....	65
3.4.6	Microscopia Electrónica de Barrido.....	65
3.4.7	Reducción a Temperatura Programada. ....	66
3.4.8	Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X.....	66
3.4.9	Termodesorción Programa de Amoníaco.....	66
<b>CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>		<b>67</b>
4.1	Caracterización fisicoquímica de los sólidos zeolíticos. ....	67
4.1.1	Difracción de Rayos X.....	67

4.1.2	Análisis Químico Elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C. 70	
4.1.3	Espectroscopia Infrarroja. ....	72
4.1.4	Microscopía Electrónica de Barrido.....	74
4.1.5	Termodesorción Programada de Amoniac. ....	76
4.2	Caracterización fisicoquímica de los sólidos metal soportados sintetizados por el Método Poliol por calentamiento por microondas.....	79
4.2.1	Difracción de Rayos X.....	79
4.2.2	Análisis Químico Elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C. 88	
4.2.3	Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia por Difracción de Rayos X.....	90
4.2.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.....	96
4.2.5	Reducción a Temperatura Programada.....	105
	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>116</b>
	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>118</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>119</b>

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y sílice. (a) Modelo de esferas, (b) modelo de líneas.....	12
Figura 2. Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición.....	20
Figura 3. Estructura de la Zeolita ZSM-5.....	21
Figura 4. Síntesis de Zeolita y proceso de cristalización.....	24
Figura 5. Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar.....	40
Figura 6. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico.....	41
Figura 7. Esquema interno de un horno de microondas.....	43
Figura 8. Adsorción Molecular.....	55
Figura 9. Representación de monocapa y multicapas de adsorción.....	56
Figura 10. Clasificación de las Isotermas de Adsorción según Brunauer.....	57
Figura 11. Isoterma de Adsorción de la zeolita y desaluminadas.....	58
Figura 12. Esquema de calcinación de la zeolita Na-ZSM-5.....	60
Figura 13. Esquema de calcinación para llevarlo a su forma protónica.....	61
Figura 14. Horno Microondas PANASONIC.....	62
Figura 15. Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM-5 con relación Si/Al=17.....	67
Figura 16. Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM-5 con relación Si/Al=17.....	68
Figura 17. Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM-5 con relación Si/Al=34.....	69
Figura 18. Espectros Infrarrojos entre 400 y 2400 cm <sup>-1</sup> de 2,55%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=17.....	72
Figura 19. Espectros Infrarrojos entre 400 y 2400 cm <sup>-1</sup> de 0,58%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=34.....	73
Figura 20. Micrografía Electrónica de Barrido de la zeolita 2,55%Na-ZSM5 de relación Si/Al=17.....	74
Figura 21. Micrografía Electrónica de Barrido de la zeolita 0,58%Na-ZSM5 de relación Si/Al=34.....	75
Figura 22. Micrografía Electrónica de Barrido de la zeolita H-ZSM5 de relación Si/Al=34.....	76
Figura 23. Perfil de desorción de NH <sub>3</sub> de H-ZSM-5 de relación Si/Al= 17.....	77
Figura 24. Perfil de desorción de NH <sub>3</sub> de H-ZSM-5 de relación Si/Al= 34.....	78
Figura 25. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/2,55%Na-ZSM5 Si/Al=17.....	80
Figura 26. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/1,12%Na-H-ZSM5 Si/Al=17.....	81
Figura 27. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/0,58%Na-ZSM5 Si/Al=34.....	82
Figura 28. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 Si/Al=34.....	83

Figura 29. Difractograma de rayos X del sólido bimetálico $X_{Pd}=0,4$ Pt-Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 Si/Al=17 .....	84
Figura 30. Difractograma de rayos X del sólido bimetálico $X_{Pd}=0,4$ Pt-Pd/0,58%Na-ZSM-5 Si/Al=34 .....	85
Figura 31. Difractograma de rayos X del sólido bimetálico $X_{Pd}=0,4$ Pt-Pd/H-ZSM-5 Si/Al=34 .....	86
Figura 32. Difractograma de rayos X del sólido bimetálico $X_{Pd}=0,4$ Pt-Pd/0,45%Na-H-ZSM-5 Si/Al=34 .....	87
Figura 33. Micrografía Electrónica de Barrido del Sólido 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 de relación Si/Al=34 .....	91
Figura 34. Análisis químico por Espectroscopía de Difracción de Rayos X con respecto al punto 1 de la muestra 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 .....	91
Figura 35. Microscopía Electrónica de Barrido: (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 0,83%Pt-0,25%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17 .....	93
Figura 36. Análisis químico por Espectroscopía de Difracción de Rayos X con respecto al punto 1 de la muestra 1,29%Pt-0,255Pd/2,555Na-ZSM-5 .....	93
Figura 37. Micrografía Electrónica de Barrido: (a) 1%Pt-0,49%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 1,10%Pt-0,84%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17. ...	95
Figura 38. Espectro de XPS en la región de Pt4f para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17 .....	97
Figura 39. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17 .....	98
Figura 40. Espectro de XPS en la región de O1s para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17 .....	99
Figura 41. Espectro de XPS en la región de Pd3d para el sólido 0,61%Pd/0,58%Na-ZSM-5 relación Si/Al=34.....	100
Figura 42. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 0,61%Pd/0,58%Na-ZSM-5 relación Si/Al=34.....	101
Figura 43. Espectro de XPS en la región de O1s para el sólido 0,61Pd/0,58Na-ZSM-5 relación Si/Al=34 .....	102
Figura 44. Espectro de XPS en la región de Pd3d para el sólido 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17.....	103
Figura 45. Espectro de XPS en la región de Pt4f para el sólido 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17.....	104
Figura 46. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 1,29Pt-0,25Pd/2,55Na-ZSM-5 relación Si/Al=17.....	105
Figura 48. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos monometálicos de relación Si/Al=17 (a)1,08%Pt/2,55%Na-ZSM-5 , (b)1,14%Pt/H-ZSM-5, (c)1,29%Pt/1,22%Na-H-ZSM-5 .....	106
Figura 49. Reducción a Temperatura Programada de Sólido monometálico con 1% Pt (a)1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 Si/Al=34.....	108
Figura 50. Reducción a Temperatura Programada de Sólido monometálico.....	109

Figura 51. Reducción a Temperatura Programada del Sólidos bimetálico Pt-Pd con fracción molar $X_{Pd}=0,4$ 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=17. ....	111
Figura 52. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos bimetálicos Pt-Pd de relación molar $X_{Pd}=0,4$ en diferentes soportes de relación Si/Al =17 .....	112
Figura 53. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos bimetálicos Pt-Pd de relación molar $X_{Pd}=0,4$ en diferentes soportes (a) 0,96%Pt-0,25%Pd/0,58%Na-ZSM-5 Si/Al =34, .....	113
Figura 54. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos Sólidos bimetálicos Pt-Pd de relación molar $X_{Pd}=0,4$ (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 Si/Al =17, .....	114

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características generales de las zeolitas.....	11
Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.....	13
Tabla 3. Factores que influyen en la selectividad de forma.....	19
Tabla 4. Aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5.....	23
Tabla 5. Interacción de las microondas con diversos materiales.....	42
Tabla 6. Composición química de los soportes sintetizados.....	70
Tabla 7. Área superficial específica de los soportes zeolíticos.....	71
Tabla 8. Porcentajes de las diferentes fases metálicas presentes en los diferentes soportes zeolíticos de relación Si/Al=17.....	88
Tabla 9. Porcentajes de las diferentes fases metálicas presentes en los diferentes soportes zeolíticos de relación Si/Al=34.....	89
Tabla 10. Área superficial específica de los sólidos sintetizados.....	90
Tabla 11. Presencia de fase metálica en el sólido 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 de relación Si/Al=34.....	92
Tabla 12. Presencia de fase metálica en el sólido: (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,555Na- ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 0,83%Pt-0,25%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.....	94
Tabla 13. Presencia de fase metálica en el sólido: (a) 1%Pt-0,49%Pd/2,55%Na-ZSM- 5 relación Si/Al=17. (b) 1,10%Pt-0,84%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.....	95

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han venido implementando los sólidos del tipo metal soporte para tecnologías en catálisis. Estos sólidos están constituidos por una fase metálica, que actúa como agente hidrodeshidrogenante y el soporte zeolítico, que actúa como el agente ácido del sólido. La zeolita ZSM-5 es un miembro de esta clase de sólidos que son muy selectivos, dadas sus características estructurales y de canales finos. Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez aportan grandes posibilidades de aplicación no solo en la industria petrolera sino también en petroquímica y química fina. Desde el punto de vista estructural la ZSM-5 es miembro de la familia pentasil, debido a su diámetro de poro medio, su alto contenido en silicio y sus propiedades en general.

En la búsqueda de métodos alternativos de síntesis de sólidos metal soportados, diversos grupos de investigadores han demostrado que el calentamiento vía microondas reduce de forma notoria los tiempos de síntesis así como demuestra ser un procedimiento efectivo y económico. Esta novedosa técnica ha sido empleada para la preparación de distintos materiales zeolíticos. Cuando se usa la irradiación por microondas como fuente de calentamiento en el proceso de reducción química, usando líquidos polioles tales como el etilenglicol, el método es conocido como “Proceso polioliol con calentamiento por microondas” y con él se logran obtener nanopartículas de metales en tiempos bastante cortos y con una buena dispersión en el soporte.

Es por ello, que el objetivo general de esta investigación es, preparar y caracterizar una serie de sólidos del tipo Pt, Pd y Pt-Pd soportados en zeolitas ZSM-5 por el método polioliol utilizando como fuente de calentamiento la radiación de microondas, y de esta manera acortar los tiempos de síntesis en este tipo de sólidos y a su vez buscar que sea energéticamente eficiente. Los resultados de las

caracterizaciones fisicoquímicas de los sólidos que se sinteticen permitirán identificar la efectividad y reproducibilidad del método no convencional empleado.

Este trabajo está estructurado en cuatro capítulos: en el capítulo I se muestran los fundamentos de este trabajo de investigación. En el capítulo II se encuentra una revisión de los aspectos teóricos que lo sustentan. En el capítulo III, se muestra la metodología que se empleó en esta investigación; el capítulo IV contiene la presentación y discusión de los resultados. Finalmente se exponen las conclusiones y recomendaciones emanadas de la realización de ésta investigación.

## CAPÍTULO I

### Fundamentos Teóricos

#### 1.1 Planteamiento del Problema

Las zeolitas, son sólidos naturales o sintéticos con un esqueleto cristalino y una estructura microporosa, que permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. En particular, la zeolita ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil) desarrollada por la compañía Mobil Oil, es de gran interés y se destaca por su diversidad de aplicaciones en la industria petroquímica, de refinación y química fina, debido a su diámetro de poro medio, su alto contenido en silicio, fuerte acidez y alta resistencia hidrotérmica. La presencia de sitios ácidos está estrechamente relacionada con la actividad en las zeolitas, esto hace que las aplicaciones de las mismas como catalizadores sean numerosas, más aún, los sólidos conformados por metal/zeolita (Ling, 2007)

En la síntesis de los sólidos metal soportados existen diferentes métodos de obtención, en los cuales se debe tomar en cuenta la eficiencia del método en cuanto a la interacción entre la fase metálica y el soporte, la dispersión de las partículas y el tiempo de síntesis. Los procedimientos comúnmente utilizados para la obtención de estos sólidos son: Intercambio iónico, Intercambio iónico por competición, Impregnación, Intercambio-impregnación y Síntesis Directa. Actualmente diversos investigadores han desarrollado nuevos métodos los cuales presentan ventajas frente a los métodos convencionales como son una mejor distribución del metal dentro del soporte zeolítico, una reducción total del metal, menor tiempo de reducción, así como un menor consumo de energía.

El proceso poliol es una de las recientes invenciones para preparar materiales basados en partículas metálicas usando líquidos polioles tales como el etilenglicol. Se mezcla la sal precursora del metal con etilenglicol y luego se calienta por un período de

tiempo determinado. El etilenglicol actúa en este proceso como solvente y agente reductor, de forma que es posible obtener partículas metálicas de tamaño nanométrico.

En los últimos años, diversos grupos de investigadores (Komareneni, Newalkar, & Katsuki, 2002) han venido utilizando cada vez más, el proceso poliol asistido por microondas, ya que ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de nanopartículas de metales siendo simple, rápido, energéticamente eficiente y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/metal y metal/soporte.

En el presente trabajo especial de grado se pretende sintetizar diferentes tipos de sólidos monometálicos y bimetálicos Pt, Pd soportados en zeolitas ZSM5 de diferente relación Si/Al por medio del proceso poliol y utilizando las microondas como fuente de calentamiento no convencional, en busca de un método de síntesis simple, que permita minimizar los costos y reducir significativamente los tiempos de preparación de los mismos, así como una mayor dispersión del metal dentro de los poros de las zeolitas y se obtiene un menor tamaño.

## 1.2 Antecedentes

**Bonet y Dupont (2003)** sintetizaron partículas bimetálicas de Ni-Cu a partir de suspensiones de carbonatos o nitratos de Cobre y Niquel en presencia de etilenglicol, utilizándolo como solvente y agente reductor. La naturaleza de estas partículas depende de la temperatura y tiempo de la reacción, así como de los reactantes. El sistema fue calentado utilizando una manta de calentamiento conectado a un regulador térmico. Usando carbonatos obtuvieron partículas bimetálicas de Ni-Cu polidispersadas en el sólido zeolítico, luego de 39 horas a una temperatura de 140°C. Los resultados de las suspensiones de nitrato generaron partículas bimetálicas de 140

nm de tamaño de distribución luego de 4 horas y 196 °C. Estas partículas están constituidas de un núcleo de cobre y recubiertas de níquel. El mecanismo de formación de las partículas bimetálicas está controlada por la solubilidad de los reactivos, la formación de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y la reducción necesaria la temperatura.

**Hai-Tao y Can Ying (2004)** presentan un rápido método para la preparación de nanopartículas de cobre mediante la reducción de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en presencia de  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con etilenglicol como agente reductor. Mediante técnicas de caracterización verificaron que se obtuvieron nanopartículas de cobre con diámetro alrededor de 10nm. Comprobaron que el uso de la irradiación por microondas acelera la velocidad de reacción y beneficia la dispersión y la distribución del tamaño en las nanopartículas, y este se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/suporte.

**Masaharu y Hashimoto (2004)** sintetizaron nanopartículas de oro mediante el proceso de reducción química asistida por microondas reduciendo  $\text{HAuCl}_4$  con etilenglicol en presencia de polivinilpirrolidina (PVP) y calentando de manera continúa en un microondas a 196 °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  $\mu\text{m}$ . Concluyeron que la reducción química por microondas beneficia la dispersión y la distribución del tamaño en las nanopartículas, y a su vez se puede controlar el diámetro y la longitud de las nanopartículas por medio de  $\text{HAuCl}_4/\text{PVP}$ .

**Patel y Kapoor (2005)** estudiaron partículas bimetálicas de Pt, Pd, Pt-Ag y Pd-Ag que pueden ser sintetizadas en etilenglicol y glicerol usando la tecnología de microondas en presencia de un estabilizador tal como la polivinilpirrolidina (PVP). Obtuvieron dispersiones de la plata por reducción de nitrato de plata, tanto en

presencia como en ausencia de PVP. Ellos observaron que el PVP es capaz de estabilizar las nanopartículas y con ello formar agrupaciones mixtas de metales que pueden ser reducidas de forma simultánea por aceites metálicos.

**Zeng y Lee (2006)** soportaron nanopartículas de Pt en Carbón por medio del proceso de reducción química asistida por microondas con  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en su temperatura de ebullición usando citrato de sodio como agente reductor. El resultado obtenido condujo a una dispersión uniforme de las nanopartículas de Pt en el soporte de carbón. Comprobaron que si bien la presencia de citrato en general beneficia la formación de nanopartículas de Pt más pequeñas y uniformes, un gran exceso de citrato en la síntesis vía microondas da lugar a una disminución de la actividad catalítica.

**Zhaolin y Liang (2006)** mediante el proceso de reducción química asistida por microondas prepararon un catalizador soportado en carbón utilizando partículas de PtSn. El método consiste en mezclar las sales precursoras del metal de manera simultánea en presencia de NaOH. El soporte fue carbón del tipo Vulcan XC-72. La suspensión fue colocada en el reactor a una temperatura de 170 °C por un tiempo de 60 segundos. El resultado obtenido condujo a una dispersión uniforme de las nanopartículas de Pt y Sn en el soporte de carbón con un diámetro de 2-7 nm.

**Zhaolin y Liang (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 del XPS revelaron que los catalizadores contienen en su mayoría  $\text{Pt}^{(0)}$  y  $\text{Ru}^{(0)}$  con trazas de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ .

**Morales y Rueda (2007)** sintetizaron por método hidrotérmico zeolita H-ZSM5 en 48 horas y por vía microondas sin la presencia de agente orientador sintetizaron la zeolita entre 15 y 30 minutos. Ambas preparaciones se hicieron con una relación Si/Al igual a 21, 71 y 96. Por Difracción de Rayos X se demostró que la zeolita obtenida con el método no convencional tenía estructura amorfa. Luego agregaron Pt y Pd sobre ZSM5 y zeolita H-Y por intercambio-impregnación en 24 horas y por método poliol vía microondas en 30 minutos. Los resultados de la reacción de hidrogenación de tolueno utilizando los sólidos metal/soportados mostraron que la actividad catalítica depende de la potencia que se la aplica con el microondas y el tiempo de irradiación.

En base a la información antes planteada en este trabajo de grado se decidió sintetizar los sólidos metálicos y bimetálicos soportados en zeolitas ZSM5 de diferente relación Si/Al, mediante las 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 distintas aplicaciones en la industria.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo General**

Preparar y caracterizar una serie de sólidos del tipo Pt, Pd y Pt-Pd soportados en zeolitas ZSM5 por el método poliol utilizando como fuente de calentamiento la radiación de microondas.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos**

1. Sintetizar los sólidos Na-ZSM5, H-ZSM5 y NaH-ZSM5 de relación Si/Al=20 y Si/Al=40.

2. Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos Na-ZSM5, H-ZSM5 y NaH-ZSM5 de relación Si/Al=20 y Si/Al=40 preparados mediante:
  - a. Difracción de rayos X para identificar la fase cristalina de la zeolita sintetizada.
  - b. Adsorción - Desorción de Nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  para calcular el área superficial específica de los sólidos obtenidos.
  - c. Análisis químico elemental para determinar la relación Si/Al experimental de las zeolitas.
  - d. Espectroscopía infrarroja entre  $400$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$  para identificar la estructura de los sólidos.
  - e. Microscopía electrónica de barrido para establecer el tamaño y la morfología de los cristales formados durante la síntesis.
  - f. Termodesorción programada con amoníaco para determinar las propiedades ácidas de los sólidos zeolíticos.
  
3. Preparar los sólidos del tipo Pt, Pd y Pt-Pd soportados en las zeolitas ZSM5 de diferente relación Si/Al sintetizadas, con contenido 1,00% de Platino y relación atómica Pt/Pd de 0,4 y 0,7 utilizando el método poliol de calentamiento por microondas.
  
4. Caracterizar los sólidos metálicos soportados obtenidos mediante:
  - a. Difracción de rayos X para verificar que la estructura del soporte se mantiene intacta durante la preparación del sólido metal-soportado.
  - b. Análisis químico elemental para determinar el porcentaje real de fase metálica soportada.
  - c. Adsorción - Desorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  para comprobar que el área superficial del sólido no se modifica durante de la etapa de síntesis.

- d. Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Difracción de Rayos X para verificar que tan disperso esta la fase metálica sobre el soporte.
- e. Reducción a temperatura programada (TPR) que permitirá el grado de reducibilidad de la fase metálica.
- f. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en la superficie de los sólidos y demostrar la posibles interacciones metal-metal y/o metal-soporte.

## CAPÍTULO II

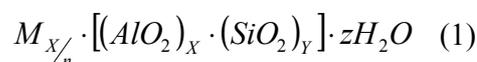
### Marco Teórico

#### 2.1 Definición de Zeolitas

Las Zeolitas son sólidos naturales o sintéticos que presentan un esqueleto cristalino formados por la combinación tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes (Gianetto & Montes, 2000). Esta estructura presenta canales y cavidades que otorgan 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. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, lo cual le concede una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis.

A lo largo de muchos años las zeolitas han sido aplicadas exitosamente como intercambiadores catiónicos, en el ablandamiento de agua y también como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes dimensiones y formas. En la actualidad los estudios se han centrado en su capacidad para actuar como catalizadores en una amplia gama de reacciones y ahora se utilizan extensamente en la industria.

La fórmula química de la celda unitaria de los silicoaluminatos es la siguiente:



Donde: M un catión de valencia n

z número de moléculas de agua

x + y: número de tetraedros por celda unitaria.

Tanto los cationes como las moléculas de agua pueden ser intercambiados y reemplazados por otras moléculas sin que se destruya la estructura cristalina. Por su

parte la relación Si/Al puede ejercer una gran influencia en las propiedades físico-químicas del sólido (Gianetto & Montes, 2000).

En la siguiente tabla muestra algunas características de importancia de las zeolitas:

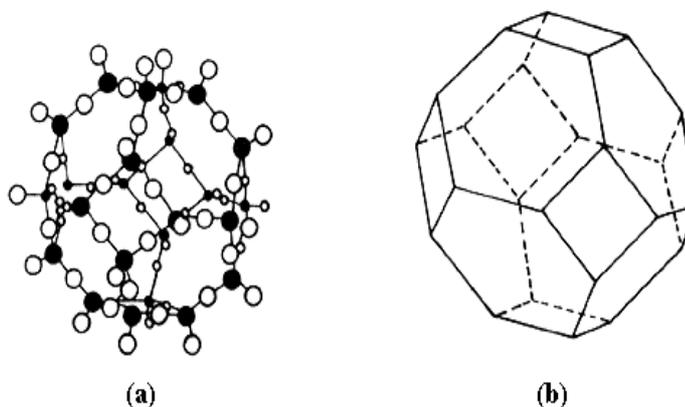
**Tabla 1. Características generales de las zeolitas**

<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 de las Zeolitas

En las zeolitas la unidad estructural básica es su configuración tetraédrica de cuatros átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de silicio y aluminio. Llegar a una estructura espacial continua es complejo, debido a las diferencias de entalpías libres entre los diversos silicoaluminatos susceptibles a formarse. La formación de las zeolitas puede visualizarse más fácil a través de la existencia de unidades estructurales comunes originadas por la unión de tetraedros, lo que orientará a los diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas (Gianetto & Montes, 2000).

La mayoría de las estructuras zeolíticas pueden ser visualizadas como tetraedros unidos mediante una forma geométrica simple, tal como se observa en la Figura 1. Este poliedro resultante se conoce como cubo octaedro truncado (Rolando, 1988).



**Figura 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y sílice. (a) Modelo de esferas, (b) modelo de líneas.**

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).

### 2.3 Clasificación de las Zeolitas

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 (Gonzalez, 1999):

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

### 2.3.1 Según el diámetro de poro

Tomando en cuenta el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino, las zeolitas se pueden clasificar según su tamaño de poro.

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	Ejemplos
Poro extragrande	$\geq 14$	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$ , $\Omega$
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5 , ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

### 2.3.2 Según la relación Si/Al

Según la relación de Silicio/Aluminio las zeolitas pueden clasificarse de la siguiente manera:

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

### **2.3.3 Clasificación genética según Guth y Caullet**

A partir de estudios realizados sobre soluciones de aluminosilicatos, las zeolitas tienen una clasificación basada en la existencia de “módulos genéticos responsables de su formación”. Este modulo es definido por un conjunto formado por la combinación de elementos genéticos ciclos y tetraedros formados. Este conjunto de elementos genéticos conduce a la siguiente clasificación:

- a. Primer grupo asociado a un ciclo de cuatro tetraedros.
- b. Segundo grupo un solo tetraedro
- c. Tercer grupo es una combinación de ciclos genéticos de 4 y 6 tetraedros
- d. Cuarto grupo, cada ciclo de 5 tetraedros se combinan en un tetraedro.
- e. Quinto grupo es un ciclo de 6 tetraedros.

### **2.3.4 Propiedades**

Las propiedades industriales de las zeolitas son consecuencias de sus propiedades físico-química (Gómez, 2001). Estas propiedades de las zeolitas resultan bastante útiles en numerosos procesos industriales.

Entre las propiedades más importantes de las zeolitas se destacan la adsorción, el intercambio iónico, la actividad catalítica.

#### **2.3.4.1 Adsorción:**

Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas ( $N_2$ , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie

interna creada (300-800 m<sup>2</sup>/g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades (Gómez, 2001).

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan (Gómez, 2001):

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños.
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbible).

#### **2.3.4.2 Intercambio Iónico:**

Las zeolitas poseen la capacidad de intercambiar sus cationes, resaltando que su importancia se basa en que pueden modificar sus propiedades de adsorción y sus propiedades catalíticas, variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbidos.

La capacidad de intercambio de una zeolita se fundamenta en la proporción de aluminio que se encuentre en su estructura y va a depender de (Gómez, 2001):

- a. Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- b. Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- c. Concentración de las especies catiónicas en disolución.

- d. Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- e. Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- f. Características estructurales de cada zeolita en particular.

Las zeolitas han tomado un papel importante como sustitutos de los intercambiadores convencionales iónicos de tipo orgánico y resinas, ya que presentan la ventaja de una mayor capacidad de intercambio de cationes, pero a la vez son inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Es por esto que se aplican en procesos industriales tales como: desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada.

#### **2.3.4.3 Actividad catalítica:**

El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales se debe a las mejoras en la actividad y la selectividad en comparación a los catalizadores convencionales. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y/o estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus cavidades ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición (Gianetto & Montes, 2000).

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.

- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

#### 2.3.4.4 Estabilidad

La estabilidad de una zeolita que se utiliza como catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil de la zeolita. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos estos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requieren tratamientos para evitar que la zeolita se desactive antes que pierda sus propiedades selectivas.

El fenómeno de la *desactivación* está vinculado a la estabilidad de la zeolita. Las principales causas de desactivación son:

- Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- Formación de coque de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.
- El aumento del tamaño de los cristales de un metal soportado.

#### 2.3.4.5 Acidez de las zeolitas

La presencia de los sitios ácidos en las zeolitas son debido a las unidades tetraédricas de  $[AlO_4]^-$  en su estructura. Comúnmente en las zeolitas sintetizadas se encuentran iones  $Na^+$  que equilibran las cargas dentro de su estructura (Mediavilla, 2005). Estos sitios ácidos pueden tener carácter de tipo Brønsted o Lewis; la primera acidez viene relacionada con los protones asociados con los oxígenos puente entre el Si y el Al

(Si-O-Al), la segunda acidez se debe a átomos de aluminio tri-coordinados. La relación Si/Al en las zeolitas es un indicador de su acidez; en la mayoría de las zeolitas cuando la relación Si/Al crece, disminuyen los centros ácidos, pero aumenta la fuerza ácida específica de cada uno de los centros. La presencia de este tipo de centros, así como la posibilidad de introducir elementos metálicos como titanio, vanadio o metales nobles, permite disponer de mayor variedad de materiales zeolíticos susceptibles de utilización en reacciones de catálisis básica, ácida o redox (Mediavilla, 2005).

#### **2.3.4.6 Selectividad de las Zeolitas:**

##### **2.3.4.6.1 Selectividad Geométrica o de forma**

Esta selectividad está relacionada con el tamaño del poro de la zeolita y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracrystalino. El hecho de que el diámetro de las zeolitas este cercano a las moléculas utilizadas, permite que las zeolitas se comporten como tamices moleculares.

Se pueden diferenciar tres tipos de selectividad geométrica:

- Selectividad a los reactantes
- Selectividad a los productos
- Selectividad a los estados de transición.

La selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno o dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas muy voluminosas que

no pueden penetrar o difundir a través de los poros presentas una difusividad nula (Gianetto & Montes, 2000).

**Tabla 3. Factores que influyen en la selectividad de forma.**

Tipo de Selectividad De forma	Tipo de Parámetros		
	Diámetro de Poros	Diámetro de Cavidad	Tamaño de cristales
Reactivos	Si	No	No
Productos	Si	No	Si
Estados de Transición	Si	Si	No

#### 2.3.4.6.2 Selectividad hacia los reactivantes

Está vinculada a la dificultad para algunas moléculas de reactivos de alcanzar los sitios activos de la zeolita, debido a que poseen diámetros cinéticos muy grandes en relación al diámetro de los poros de la zeolita. En consecuencia el reactivo tendrá conversiones muy bajas o no sufrirá ninguna transformación debido a que este no se difunde o lo hacen muy lentamente en el interior de la zeolita. Este tipo de selectividad se puede apreciar en la figura 2 en donde una cadena lineal logra pasar por los poros de la zeolita mientras que la cadena ramificada no podrá penetrar al interior del espacio intracristalino en donde se encuentran los sitios activos.

#### 2.3.4.6.3 Selectividad hacia los productos

Está relacionada con la imposibilidad que tienen ciertas moléculas de los productos de una reacción de abandonar los poros de la zeolita, conduciendo la formación de moléculas más pequeñas. Dentro de los poros de las zeolitas ocurren reacciones en donde se forman moléculas de mayor tamaño, pero estas no pueden difundirse hacia el exterior debido a que su diámetro cinético es mayor al poro de la zeolita. Este

fenómeno implica que dentro del sistema poroso deben existir cavidades con diámetros superiores a la abertura de los poros. En la Figura 2 se observa que en la isomerización de xilenos, todos los isómeros existen dentro del interior de la zeolita, sin embargo el p-xileno por su menor diámetro cinético abandonará más fácilmente la cavidad de la zeolita.

#### 2.3.4.6.4 Selectividad hacia los estados de transición

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio existente en la cercanía de los centros activos, en la Figura 2 se muestra este tipo de selectividad.

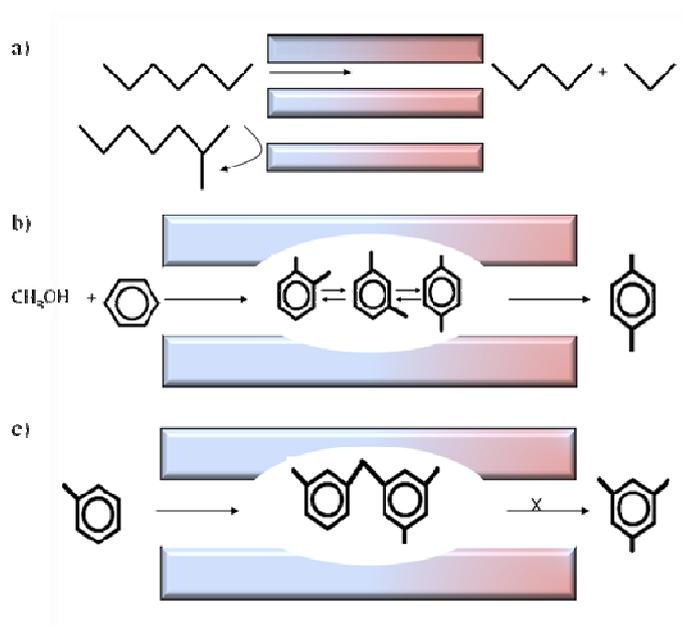


Figura 2. Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición

#### 2.3.4.6.5 Selectividad de naturaleza energética o electrostática

Esta selectividad se origina en las fuerzas de interacción entre la estructura de la zeolita y las moléculas que penetran el espacio intracrystalino. A su vez, es responsable de la adsorción selectiva de moléculas polares y de moléculas insaturadas. Esta selectividad viene determinada por la composición química del sólido, dependiendo de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes del campo eléctrico de los poros zeolíticos.

#### 2.4 Zeolitas ZSM-5

La Zeolita ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil), perteneciente al grupo pentasil, es un aluminosilicato sintético, cuya unidad estructural contiene doce unidades fundamentales ( $\text{SiO}_4$  ó  $\text{AlO}_4$ ) enlazadas a través de los átomos de oxígenos (Valverde, 1991). La unión de estas unidades estructurales conduce primero a la formación de las cadenas, cuyas caras son pentágonos, estos planos estructurales se unen para así formar una estructura tridimensional con canales constituidos por anillos de 10 tetraedros, la estructura de esta zeolita se muestra en la Figura 3

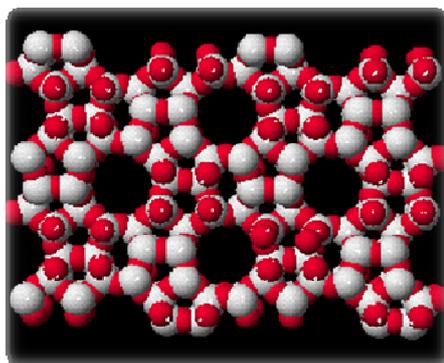
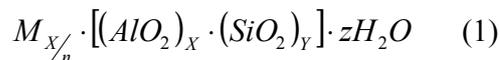


Figura 3. Estructura de la Zeolita ZSM-5

La fórmula empírica general para estas zeolitas que son aluminosilicatos cristalinos es la siguiente:



Donde M un catión metálico de valencia n, m el numero de moléculas de agua por celdas de unidad, x e y el número total de tetraedros por unidad de celda.

La zeolita ZSM-5 se clasifica como una zeolita de poro mediano la cual presenta tres tipos de selectividades de forma, que ayuda a desinhibir la formación de coque, ya que en sus cavidades solo se forman compuestos aromáticos monocíclicos y también impiden la formación de moléculas voluminosas capaces de obstruir dichos poros. Su estructura de canales interconectados en las tres direcciones hace que el bloqueo de un poro no produzca la desactivación de todos los centros activos de la zeolita.

Esta zeolita se caracteriza por su elevada relación Si/Al, lo cual el confiere ciertas propiedades que desde el punto de vista industrial resultan interesantes como lo son la estabilidad térmica, el carácter hidrofóbico, actividad, selectividad y resistencia a la desactivación.

Las principales aplicaciones de la zeolita ZSM-5 esta relaciona con el uso como catalizador ácidos para distintos procesos catalíticos tales como son el craqueo catalítico en lecho fluidizado, hidrocraqueo, reformado, isomerización C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>, desparafinado, producción de combustibles sintéticos, isomerización de xilenos, desproporción de tolueno, síntesis de etilbenceno, p-etiltolueno y p-metilestireno, alquilación de tolueno con metanol, síntesis de olefinas a partir de metanol, reducción de NO<sub>2</sub> y síntesis de otros compuestos químicos, en la tabla 4 se presentas los principales proceso en los que se utiliza la zeolita.

Tabla 4. Aplicaciones catalíticas de la zeolita ZSM-5

Refinación de Petróleo	Petroquímica	Combustibles Sintéticos
Desparafinado de destilados	Isomerización de Xilenos	Conversión de metanol en gasolinas
Desparafinado de aceites	Desproporción de tolueno	Conversión de metanol en olefinas
FCC	Síntesis de etilbenceno	
	Síntesis de p-etiltolueno	

#### 2.4.1 Síntesis de la Zeolita

A principios de siglo los métodos de obtención de zeolitas se limitaban a imitar las condiciones de su formación en la naturaleza, utilizando elevadas presiones y temperaturas superiores a 200°C (Gómez, 2001).

Mediante el empleo de bases de amonio cuaternario de cadena algo más larga como el hidróxido de tetraetilamonio o tetrapropilamonio, se logró superar el límite de la relación Si/Al para las zeolitas. Así, se obtuvieron zeolitas con nuevas estructuras y mayores relaciones Si/Al como la zeolita Beta y ZSM-5. La ausencia de cationes compensadores de carga confiere a estas zeolitas nuevas propiedades, como la elevada hidrofobicidad de su superficie interna (Franco, 1993).

La síntesis hidrotérmica de zeolitas supone la transformación de una mezcla de compuestos de Si y Al, moléculas orgánicas, hidróxido de sodio y agua en aluminosilicatos cristalinos (Gómez, 2001). Usualmente las condiciones hidrotérmicas para la síntesis de zeolitas están entre 80 y 300 °C. Las soluciones típicas usadas son: hidróxido de sodio (NaOH), aluminato de sodio (NaAl(OH)<sub>4</sub>) y silicato de sodio

( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), estas son soluciones transparentes y fluidas; las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Se mezcla el hidróxido de sodio con el aluminato de sodio, luego se añade lentamente la solución de silicato de sodio, con lo cual se empezará a formar una solución viscosa de aspecto turbio conocida el proceso de formación del de síntesis se muestra en la Figura 4 .

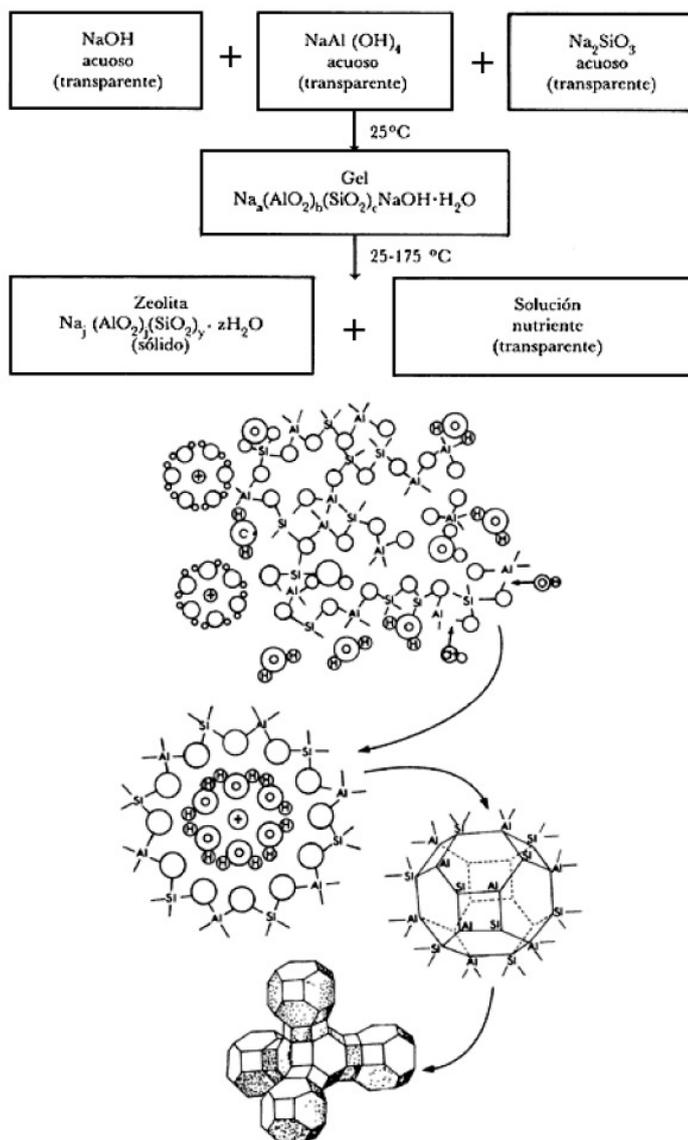


Figura 4. Síntesis de Zeolita y proceso de cristalización.

Durante la síntesis de la zeolitas se tienen varias etapas para su formación, una de ellas es el envejecimiento en donde el gel ya formado se mantiene cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, y ocurre la despolimerización de la sílice, consiguiéndose un aumento de la concentración de la sílice en la disolución. Luego pasa por una etapa de nucleación y cristalización, en la cual los aniones silicatos condensan, formando especies oligoméricas que reaccionan con el aluminio que se encuentra como  $\text{Al}(\text{OH})^4$ , produciéndose la estructura del aluminosilicato Figura 4 (Fuentes & Díaz, 1997).

En la síntesis de las zeolitas existen diferentes factores que intervienen en su formación, las cuales se nombran a continuación (Gianetto & Montes, 2000):

**a. Naturaleza de los reactivos:**

- **Agua:** Es el medio que contiene las especies que van a cristalizar y en donde ocurre la transformación de la fase amorfa en la fase cristalina.
- **Concentración de  $\text{OH}^-$  (pH) o de  $\text{F}^-$ :** Actúan como contraiones de los cationes orgánicos e inorgánicos empleados en la síntesis.
- **Concentración de  $\text{OH}^-$  (pH):** Como la cristalización ocurre en medio alcalino, los iones  $\text{OH}^-$  consolidan la disolución de la sílica, alúmina y otros, para así formar las especies solubles requeridas para la cristalización de la zeolita.
- **Naturaleza y fuente de cationes de compensación:** Según la naturaleza de los cationes presentes, determinara el tipo de zeolita que se formara. Con respecto a la relación Si/Al los cationes monovalentes producen zeolitas de alta relación de silicio, mientras que los cationes bivalentes generan zeolitas de menor relación.
- **Fuente de elementos estructurales:** Se utilizan soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que al mismo tiempo actúan como fuentes de cationes de compensación.

- **Aditivos diversos:** En algunas síntesis la mezcla reaccionante se completa añadiendo sales minerales o moléculas orgánicas que complementan y en algunos casos reemplazan los cationes de compensación en su rol de orientadores de estructura. Estos aditivos son empleados en la síntesis de zeolitas muy ricas en silicio. En el caso de los aluminofosfatos se emplean como aditivos solo aminas o sales cuaternarias de amonio. La estructura del aluminofosfatos obtenido va a depender de la concentración del agente orientador. Para la presencia o ausencia de TPA, conduce a la formación de zeolita ZSM-5 muy pura y cristalina.
- b. Composición de la mezcla reaccionante:** Una vez fijada la naturaleza de los constituyentes de la mezcla reaccionante, se debe tener cual es la proporción de los reactivos que determinara la naturaleza de la zeolita. Existe un rango un el cual las variaciones de esas proporciones modifican la composición química sin alterar la estructura.
- c. Modo de preparación de la mezcla reaccionante:** Las condiciones de preparación tienen una influencia sobre la naturaleza y las concentraciones de las especies intermediarias, además también ejerce cierta influencia el estado físico de los reactivos, el orden de introducción, la homogenización de la mezcla. Todas ellas influyen sobre reactividad, la homogeneidad tanto textural como de composición de la mezcla reaccionante.
- d. Envejecimiento:** El envejecimiento radica en dejar reposar el gel durante un cierto tiempo a temperatura ambiente. En este lapso de tiempo se produce la reorganización química y estructural que involucra al mismo tiempo la parte sólida y la parte líquida del gel.
- e. Naturaleza del reactor:** Las paredes del reactor pueden modificar las velocidades de nucleación y cristalización, debido a la presencia de cristales de otras preparaciones. También pueden producirse una contaminación no controlada por corrosión y/o disolución.
- f. Agregado de gérmenes o sembrado:** En el gel de síntesis se le añaden cristales de la zeolita a sintetizar. Este agregado permite reducir los tiempos de

nucleación siempre y cuando existan las condiciones apropiadas para la formación de la zeolita. Estos cristales deben ser agregados luego de la formación del gel para que se pueda producir el efecto esperado. El sembrado además de aumentar la velocidad de cristalización, conlleva a obtener un producto más puro.

- g. Temperatura de cristalización:** El dominio de la temperatura dependerá de la zeolita a sintetizar. El valor escogido estará ligado a la obtención de una cinética de cristalización razonable.
- h. Presión:** El efecto ha sido poco estudiado para las zeolitas sintéticas, se sabe que para las zeolitas naturales un incremento de la presión favorece a las estructuras más densas.
- i. Agitación:** La agitación es necesaria para mantener una temperatura homogénea en el sistema reaccionante.
- j. Tiempo de calentamiento o de cristalización:** Dependiendo de la zeolita a sintetizar la temperatura de reacción determinará el tiempo de cristalización. Si se deja desarrollar el medio de síntesis, aparecerán fases cristalinas sucesivas desde las menos a la más estable como dice la Ley de Ostwal.

## 2.5 Sólidos Metal/Soportados

Un sólido metal/soportado es aquel en donde se encuentran dos tipos de centros activos con sus respectivas funciones. Por ejemplo, una ácida proporcionada por el soporte zeolítico y una hidro-deshidrogenante generada por los elementos metálicos soportados. La preparación de dichos sólidos se lleva a cabo de manera general en dos etapas principales que son la incorporación de las fases metálicas en la matriz zeolítica y la activación del sólido. Las transformaciones químicas sobre estos sólidos del tipo metal/H-zeolita, se efectúan a través de etapas químicas que involucran los sitios ácidos de isomerización de intermediarios y los sitios metálicos en donde ocurren la hidrogenación-deshidrogenación de la molécula reactante.

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 debido a la presencia de sitios metálicos en la estructura zeolítica, dando lugar a los llamados catalizadores bimetálicos bifuncionales, en donde se combina la actividad catalítica hidrogenante y/o deshidrogenante del metal con las propiedades ácidas y de selectividad de forma de la estructura zeolítica (Cid, 1993).

El proceso de reacción en sólidos del tipo metal/soporte ácido, consiste en que el reactante se deshidrogena en la superficie metálica y los intermediarios olefinicos productos de la reacción se isomerizan en la superficie ácida del soporte para luego desorberse al hidrogenarse en la fase metálica.

Actualmente, los procesos utilizados en refinación y petroquímica, requieren el uso de sólidos que desempeñan una doble función:

- Una función hidrogenante y/o deshidrogenante, 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.
- Una función ácida, suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita,...).

Estos sólidos 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.
- Ruptura de enlaces carbono – carbono.
- Rearreglo y reformación.
- Deshidrocicooligomerización.

Los sólidos bimetálicos soportados se definen por la presencia de un segundo metal que actúa como promotor, tiene influencia directa en la actividad, selectividad, estabilidad y tolerancia a venenos, ya que estas dependen de la naturaleza de la interacción “metal-metal” y “metal-soporte” que ocurra, donde estas interacciones están íntimamente relacionadas con el método de preparación utilizado para la modificación e incorporación de los metales (Romero, 2006).

Los sólidos bimetálicos soportados pueden formar aleaciones o agregados. Un sólido bimetálico que forma una aleación consiste en que dos metales mutuamente solubles, presentan una composición en volumen bien definida, y los catalizadores que forman agregados se definen como aquellas combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones de volúmenes conocidos (Romero, 2006).

En la actualidad estos sólidos metal soportados se han comercializado para la reformación catalítica de naftas de petróleo a gasolina de alto octanaje y a la producción de BTX como consumo petroquímico, además encuentran utilidad en los procesos de isomerización, hidrocrqueo e hidrogenación. Sus investigaciones se han orientado a mejorar las propiedades catalíticas en los procesos de refinación y petroquímica basados en la calidad de productos y en las restricciones ambientales.

### **2.5.1 Preparación de los Sólidos Metal Soportados**

El objetivo principal en la preparación de los sólidos metal soportados, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte. Las partículas metálicas deben ser lo suficientemente pequeñas y deben estar distribuidas lo más homogéneamente posible, lo que significa, que las etapas de preparación de los sólidos metálicos deben ser optimizadas (Romero, 2006).

### **2.5.1.1 Incorporación de las fases metálicas en la matriz zeolítica**

Existen diversos procedimientos para atrapar clusters metálicos de uno o dos metales en el interior del volumen vacío de la zeolita aunque su localización y tamaño dependerá en gran medida de cómo se preparen. Los métodos de incorporación de la fase metálica en el soporte más utilizados son:

#### **2.5.1.1.1 Intercambio iónico.**

Este método consiste en colocar el soporte zeolítico en contacto con una solución del precursor metálico, el cual es usado generalmente bajo la forma de un complejo, manteniéndose este sistema en agitación durante un tiempo y temperatura determinada, con un control de pH, con el fin de garantizar que la sal metálica no hidrolize y precipite como una sal hidroxílica (Cardozo, 1995 ).

El intercambio, producido por el reemplazo de los cationes de compensación distribuidos a través de la estructura intercrystalina, conduce una alta dispersión del metal. La capacidad de intercambio del soporte depende de la relación Si/Al intrareticular; de esta manera, el incremento de la relación Si/Al disminuye la capacidad de intercambio del sólido, debido a una menor cantidad de átomos de aluminio sobre los cuales se lleva a cabo la compensación de cargas negativas por los cationes. Por otro lado, al disminuir la relación Si/Al el número de cationes intercambiado será mayor, ya que existe una mayor cantidad de átomos de Al en la matriz zeolítica.

La uniformidad en la dispersión de la fase metálica sobre el soporte zeolítico, no depende tan solo del proceso de intercambio iónico, sino más bien, de la temperatura de secado, tiempo de exposición, velocidad de calentamiento y por último del proceso de reducción.

#### **2.5.1.1.2 Impregnación.**

Esta técnica consiste en poner el soporte en contacto con una solución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, la cual es luego evaporada, creando así, el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte.

De esta manera se garantiza una cantidad de solución suficiente para llenar los poros de la zeolita, permitiendo la introducción de los precursores metálicos al interior del sólido, donde ocurre un intercambio iónico de los cationes compensadores de carga de la zeolita. Por medio de este método, se permite que la cantidad de ingrediente activo que es incorporado al interior del soporte sea controlada, y sin existir limitación máxima de carga. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme, y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo (Melo, 2002).

#### **2.5.1.1.3 Intercambio-impregnación.**

En esta técnica, el soporte zeolítico es colocado en una solución acuosa del precursor metálico, el sistema es mantenido en agitación durante un tiempo determinado, manteniendo controlado el pH, el cual varía dependiendo del tipo de metal con el que se quiere impregnar el soporte. En el interior de la solución ocurre un intercambio iónico entre el catión de compensación y el precursor metálico, lo que permite, además, una mejor dispersión del metal en el soporte. Esta solución es evaporada lentamente, permitiendo la deposición del metal sobre el soporte

Entre los factores que influyen en los resultados al emplear esta técnica, se encuentra el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de la impregnación y la cantidad de metal depositado. El adecuado control de cada uno de ellos será determinante en los resultados a obtener (Días, 2002).

## **2.6 Preparación de sólidos del tipo metal/soporte por métodos no convencionales**

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, 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 radiolítica, método sonoelectroquímico, técnica de microemulsión, método de fluidos supercríticos, reducción con hidrogeno en solución y el proceso poliol (Tang & Greng, 2005).

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 reducción de los tiempos de reacción (Wu & Chen, 2003). A continuación se describen algunos de los métodos más importantes:

### **2.6.1 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 y ha sido probado en la síntesis de nanopartículas de metal usando hidracina como agente reductor.

Esta técnica consiste en disolver una cantidad apropiada de cloruro de níquel (sal precursora del metal) en etilenglicol como solvente. 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.

Esta técnica 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.

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 (Geng & Tang, 2005).

### **2.6.2 Método Sonoelectroquímico**

Alrededor de 1950 un nuevo método de síntesis asoció electrodeposición y ultrasonido, pero solo fue décadas después que este proceso se conoció como “Sonoelectroquímica”. 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 de “Sonotrode” causa cavitación en el líquido, dando lugar a reacciones electroquímicas. También permite la formación de nuevos cationes metálicos de doble capa y acelera el transporte de masa que da lugar a aumentos en la rata de reacción.

La aplicación de ultrasonido funciona de la siguiente manera, cuando la cavitación ocurre cerca de la superficie del “sonotrodo” 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, 2008).

### **2.6.3 Tratamiento Radiolítico**

En este método de radiación inducida, los rayos gamma o los pulsos de electrón, provee una fuerza principal la cual produce cúmulos de metales semiconductores en un medio condensado. 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 “Solvated electron ( $e_{\text{solv}^-}$ )” y átomos de hidrogeno ( $H^\circ$ ), los cuales provienen de la radiolisis en líquidos.

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 (Kech, 2007).

### **2.6.4 Método de Fluidos Supercríticos**

Los fluidos supercríticos (FSC) 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. Esta técnica involucra la solución de un precursor metálico en un fluido supercrítico y es expuesto al sustrato en una solución. Después de incorporar el precursor metálico con el sustrato, este es reducido a su forma metálica por una variedad de métodos resultando películas o partículas del metal. Los agentes reductores empleados son el hidrogeno y los alcoholes. Esta tecnología involucra la reducción química de compuestos organometálicos en fluidos supercríticos para producir una alta pureza en su depósito. La reacción es iniciada a partir de la adición de hidrogeno u otro agente reductor.

Los resultados obtenidos muestran una alta dispersión y distribución uniforme de los cristales metálicos (<10nm), 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 (Chen & Zhao, 2005).

#### **2.6.5 Método de Reducción con Hidrogeno 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.

Este método consiste en mezclar una cierta cantidad de la sal precursora del metal (en este caso ácido cloroplátinico,  $H_2PtCl_6$ ) con polivinilpirrolidina (PVP) en un beaker. Después la solución es tratada con nitrógeno gaseoso por 15 minutos y seguidamente se trata vigorosamente con un flujo de hidrogeno por una hora. Finalmente, el beaker es sellado y se deja toda una noche a temperatura ambiente.

Los resultados demostraron que la especie  $\text{Pt}^{(\text{IV})}$  fue reducida a  $\text{Pt}^{(0)}$ . La PVP actúa como un agente protector de las nanopartículas metálicas y la morfología de las mismas depende de la relación molar  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 / \text{PVP}$ .

La reducción con hidrogeno 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 (Giannetto, 1993).

#### **2.6.6 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. 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 ej. Pt, Au, Ag y Pd) en tiempos bastante cortos.

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.

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:



donde M es el metal (Komareneni, Newalkar, & Katsuki, 2002).

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 (2002) 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/suporte (Wu & 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.

## **2.7 Microondas**

La energía de microondas ha proporcionado un eficiente método para la síntesis de diversos materiales, tanto en el campo de la química orgánica como de la inorgánica ya que la misma permite obtener condiciones únicas para la síntesis, mejora notablemente la uniformidad de las propiedades de los productos procesados, así como facilita la obtención de micro estructuras y propiedades que, en ocasiones, son especiales o imposibles de alcanzar por otros medios. Esto permite, además, reducciones significativas en los costos de fabricación como consecuencia de un importante ahorro energético y cortos tiempos de procesamiento.

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. La frecuencia con el valor de 2.45GHz corresponde a los hornos de microondas domésticos.

La radiación de microondas tiene las mismas propiedades de otras ondas del espectro electromagnético. Son radiaciones no ionizantes que no modifican la estructura electrónica del material, por lo que el resultado de su interacción es de origen térmico o de conversión de una forma de energía en otra. Entre sus características principales están:

- Penetración de la radiación.
- Distribución de campo controlable.
- Calentamiento rápido.
- Calentamiento selectivo del material a través de una absorción diferenciada.
- Reacciones autolimitadas.

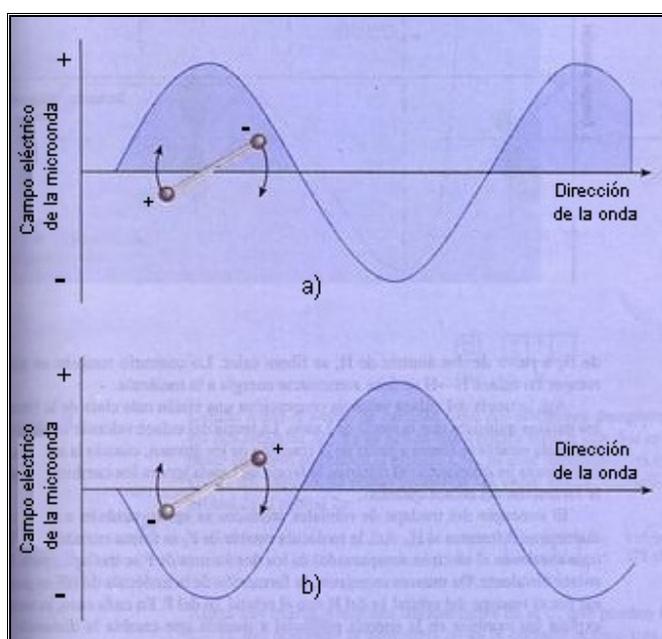
En el campo de la química, las microondas representan una técnica alternativa de calentamiento en las reacciones. La calefacción dieléctrica con microondas utiliza la posibilidad de algunos sólidos y líquidos de transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de conversión de energía tiene 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.

### **2.7.1 Interacción de las moléculas 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 un mecanismo de polarización dipolar y un mecanismo de conducción.

El mecanismo de polarización dipolar se fundamenta en que el calentamiento de una sustancia vía microondas existe si la moléculas poseen un momento dipolar, como la molécula de agua. Para entender como la molécula que rota puede tomar energía de la radiación y por consiguiente, aumentar su energía de rotación, debe hacerse uso del modelo de naturaleza ondulatoria de la radiación. Cuando la molécula se encuentra en la posición como se muestra en la figura 5, el campo eléctrico es tal que empuja las cargas positivas hacia arriba y por tanto las cargas negativas hacia abajo, a hacer que

la molécula rote más rápida. Ahora sí, cuando la molécula ha rotado a la posición de la figura 5, la radiación ha pasado también a su próximo ciclo, como se indica, la fuerza de interacción actuara todavía para hacer que la molécula rote más rápida. Así, si la frecuencia de la radiación y la de rotación de la molécula son iguales, el campo eléctrico interaccionara con el dipolo molecular y mantendrá impulsada la molécula a una energía de rotación mayor, transfiriendo así energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez, originando una fricción que a su vez provoca el calentamiento.



**Figura 5. Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar**

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

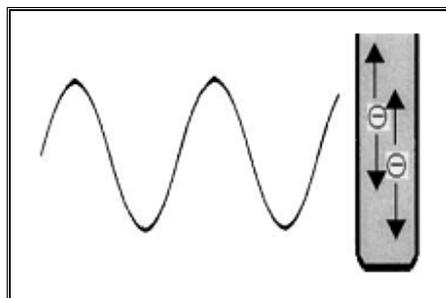


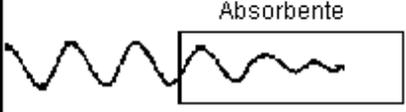
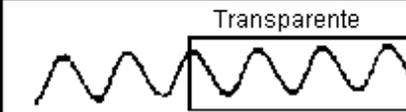
Figura 6. Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico

### 2.7.2 Constante dieléctrica

La interacción de las microondas con la materia produce una elevación de temperatura sólo si la misma posee dipolos eléctricos o tiene posibilidad de que sean inducidos. Por ello, la utilización de las microondas implica un conocimiento de determinadas características de los materiales a tratar, tales como sus propiedades dieléctricas a elevadas temperaturas, y en general la respuesta a radiaciones de distintas frecuencias

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 5 puede verse de modo general cómo es la interacción de las microondas con los distintos materiales

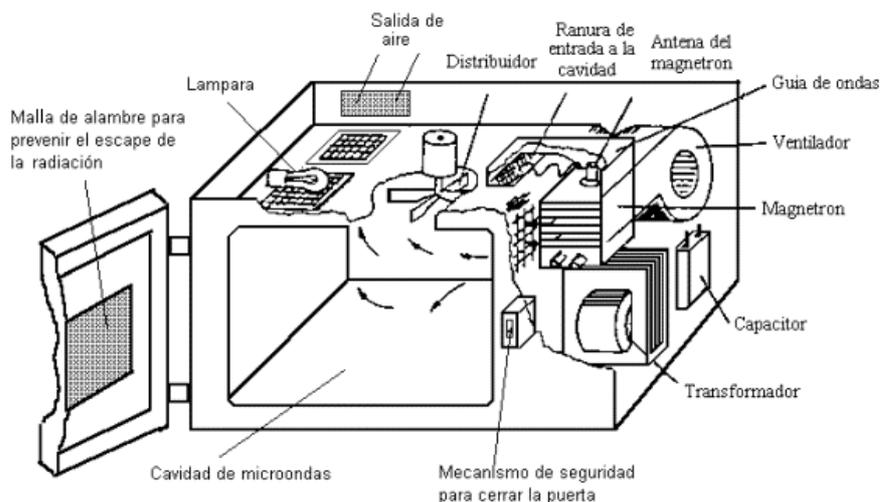
Tabla 5. Interacción de las microondas con diversos materiales.

	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		
	<table border="1"> <tr> <td>Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar</td> </tr> <tr> <td>Fibras,particulas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas , polar</td> </tr> </table>	Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar	Fibras,particulas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas , polar	Parcial o total
Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar				
Fibras,particulas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas , polar				
	Conductor	Ninguna (reflexión)		

Puede decirse que compuestos con constantes dieléctricas grandes tienden a calentarse rápidamente con el microondas, mientras que sustancias poco polares o que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente.

### 2.7.3 Funcionamiento del microondas

Los componentes principales del horno de microondas son el magnetrón y la guía de ondas. En la Fig. 6 puede verse el esquema de un horno doméstico de microondas.



**Figura 7. Esquema interno 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.

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 sacada 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.

La guía de ondas es un canal de sección rectangular construido con metal laminado. Sus paredes reflectoras permiten la transmisión de las microondas desde el magnetrón hasta la cavidad del horno.

Las paredes reflectoras de la cavidad de microondas son necesarias para prevenir fugas de la radiación y para incrementar la eficiencia del horno.

## **2.8 Técnicas de Caracterización**

### **2.8.1 Métodos Analíticos**

#### **2.8.1.1 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica (AAS)**

Esta técnica es capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica que se encuentran en la estructura zeolítica, por medio de la absorción de la luz en los átomos, brindando así 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, de manera tal que cada especie posee estados energéticos característicos que pueden ser identificados por la espectroscopia.

La espectroscopia 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 (Skoog & 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, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas, convirtiéndola en una técnica que otorga resultados específicos. 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 (Skoog & West, 1994):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (10)$$

Donde:

A = absorbancia.

$\varepsilon$  = coeficiente de absorción molar.

b = espesor de la celda (cm).

c = concentración (g/l).

Como “ $\varepsilon$ ” 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  $\varepsilon \cdot b$  corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

### **2.8.1.2 Fluorescencia de Rayos X**

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.

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 (Mendes, 2008).

## **2.8.2 Métodos Difractométricos**

### **2.8.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de la difracción de rayos X. Esta técnica permite visualizar la cristalinidad de los materiales así como también la simetría y regularidad de los mismos. Se basa en la utilización de una radiación monocromática y en la orientación al azar de cristales que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Una alineación de haces 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):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (11)$$

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 (Vitale, 2002).

Aunque es una de las técnicas más empleadas en evaluaciones cuantitativas, presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa, por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción del sólido con la de la muestra patrón, la cual se considera perfectamente pura y cristalina. Para la evaluación cualitativa, debe tenerse cuidado en la selección de los picos de difracción cuyas intensidades van a compararse ya que algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajos ángulos de difracción, varían sensiblemente con el grado de hidratación del sólido (Chavez & Perez, 2000).

### **2.8.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La microscopia electrónica de barrido es la técnica más adecuada para el estudio de la morfología de los cristales, distribución de tamaño de los cristales y composición de las muestras sintetizadas y de los materiales zeolíticos.

El principal aporte de una microsonda electrónica es la capacidad para barrer con un haz electrónico, de forma 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, establecer relaciones de elementos entre sí, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, afinidad de un elemento presente dentro de una misma fase, etc (Nazareno, 2002). Para realizar el análisis se hace uso de un microscopio electrónico de barrido, el cual está 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).

### **2.8.3 Métodos Espectroscópicos**

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

Cuando una molécula o átomo es bombardeado con un haz de rayos X de suficiente energía, todos los electrones cuyas energías de unión son menores que la energía de

rayo x excitador son eyectados. Las energías cinéticas de estos fotoelectrones se miden entonces mediante un analizador de electrones. Esta técnica es muy sensible para determinar los desplazamientos químicos observados en las energías de unión de los electrones centrales, las cuales se ven afectadas por los electrones de valencia y por lo tanto por el estado químico de la muestra.

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 ([http:// Goliat.inrs-ener.quebec.ca](http://Goliat.inrs-ener.quebec.ca)).

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, en XPS los electrones emitidos por la muestra son analizados en función de su energía cinética y 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
- Cuantificación

### **2.8.3.2 Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Aunque había sido utilizada previamente en el estudio de algunas zeolitas no fue sino a partir de 1971 con la aparición de la correlación FKS propuesta por Flaningen y col. (2002) que la espectroscopia infrarroja se generaliza como técnica de caracterización de la estructura de zeolitas.

La interpretación de los espectros infrarrojos se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por rayos X y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y conteniendo el mismo tipo de subunidades estructurales como anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y aperturas de poro.

De acuerdo a la correlación de FKS las vibraciones estructurales se pueden clasificar en:

- Vibraciones internas de los tetraedros  $TO_4$  o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.

- Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$ . Las vibraciones se les asignan a los grupos  $\text{TO}_4$  y a los enlaces T-O de tal manera que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si-Al y de las características del enlace del átomo central T.

La utilización de la espectroscopia infrarroja en la zona de vibración estructural (300-1300  $\text{cm}^{-1}$ ) permite recabar información acerca de:

a) Modificaciones estructurales: la retención de la intensidad de las bandas de estructura sensibles a los cambios en la composición química refleja la conservación de altos grados de cristalinidad. El ensanchamiento y reducción de las intensidades de dichas bandas indican destrucción estructural, descomposición, y alto grado de defectos. Los cambios de intensidad y desdoblamiento de bandas hacen bastante difícil la aplicación de la espectroscopia infrarroja como técnica para la determinación del grado de cristalinidad de las zeolitas. Se requiere tanto de una cuidadosa medida de espectros así como de una buena integración de las intensidades.

Kusavov y col.(2002) sugiere que tanto la posición como las intensidades de las bandas de vibración ubicadas entre 580 y 790  $\text{cm}^{-1}$ , puedan servir de criterio para la determinación del grado de cristalinidad y de la posición de los cationes, siendo la banda más sensible la ubicada a 580  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Relación Si/Al intrarreticular: los desplazamientos de las frecuencias de vibración estructural con la relación Si/Al han sido reportados por un gran número de autores, tanto en zeolitas sintéticas como en zeolitas modificadas por tratamientos térmicos o químicos. Las frecuencias de vibración disminuyen linealmente al

aumentar la fracción de aluminio intarecticular; esta relación lineal es fuertemente dependiente del tipo de vibración (Liu, Lee, Ham, & Chem, 2002).

c) Orden estructural: cuando aumenta la intensidad y se observa una mejor definición de las bandas de vibración estructural se indica un incremento en el grado de perfección del cristal y una reducción de los defectos.

En conclusión, la técnica de caracterización por espectroscopia infrarroja permite estimar la pureza y cristalinidad de la zeolita. Particularmente para zeolitas formadas por anillos de cinco miembros se refleja una banda a  $550\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a la pureza, se determina a partir de la relación de la densidad óptica de las bandas de  $550$  y  $450\text{ cm}^{-1}$ , reflejando la impureza más importante de estos sólidos, que es la sílica amorfa en la banda de  $450\text{ cm}^{-1}$ .

## **2.8.4 Métodos Térmicos**

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

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxidico, que es barrido o atravesado por un gas reductor (usualmente hidrógeno diluido en un gas inerte) mientras se calienta continuamente. El progreso de la reducción se mide por la disminución en la proporción de  $\text{H}_2$  en la mezcla que sale del reactor (Borges & Díaz, 2003).

Una propiedad resaltante de TPR es su alta sensibilidad, la cual no depende de cualquier propiedad específica del catalizador, solo de las especies reducibles en la superficie del mismo.

Esta técnica es muy útil y es usada principalmente para investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El método tiene su fundamento en la

medida de consumo del agente reductor, asociado con la reducción de especies oxidadas presentes en la muestra cuando ésta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. En el instante en que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de agente reductor.

En su variable más convencional, la técnica usa una mezcla hidrógeno-gas inerte como agente reductor, lo que hace posible la medida de los consumos de hidrógeno mediante un detector de termoconductividad. El consumo de agente reductor se detecta en forma de una señal eléctrica registrada en un ordenador de temperatura, obteniéndose un registro de consumo de hidrógeno en función de la temperatura. Cada máximo obtenido en este registro estará asociado a un proceso de reducción diferente y caracterizada por una temperatura de máxima velocidad de reducción. El área bajo el máximo será proporcional al área total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en cuestión (Lopez & Correa, 2006).

#### **2.8.4.2 Termodesorción 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 las reacciones 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.

El principio de la desorción con la temperatura programada es de monitorear la velocidad de desorción de moléculas preabsorbidas sobre zeolitas en función de la temperatura, siguiendo el cambio en la presión parcial de las moléculas en la fase vapor de la muestra.

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 (Imbert & González Cortes, 2000).

Entre las técnicas más utilizadas para la determinación de la acidez de catalizadores se encuentra la termodesorción programada de moléculas sonda con propiedades básicas, frecuentemente se utiliza la termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>) (Imbert & González Cortes, 2000). En dicho análisis el gas portado puro (típicamente helio) fluye sobre la muestra mientras que la temperatura se eleva para resorber el gas previamente fijado por adsorción. Esta huella digital característica (termodiagrama) formada así se utiliza para determinar, por ejemplo, la distribución y fuerza de los sitios ácidos en el sólido ([Http://www.chem.tuttoriu.ac.jp/niwa/katada/OMC5](http://www.chem.tuttoriu.ac.jp/niwa/katada/OMC5)).

## **2.8.5 Métodos de Adsorción**

### **2.8.5.1 Adsorción Física de Nitrógeno**

Este método de caracterización estima el grado de cristalinidad y el área superficial de los sólidos analizados. La adsorción física de gases es conocido como el fenómeno por el cual moléculas de un gas se fijan sobre la superficie de un sólido. Tiene su importancia en el estudio de los fenómenos superficiales de la relación gas-sólido, al permitir comparar directamente la capacidad de adsorción de los sólidos. Además, permite determinar la integridad del sistema microporoso con el cual esta íntimamente relacionado (García, 1999). El adsorbato más utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C). En la Figura 8 se presenta la absorción molecular que ocurre en este método.

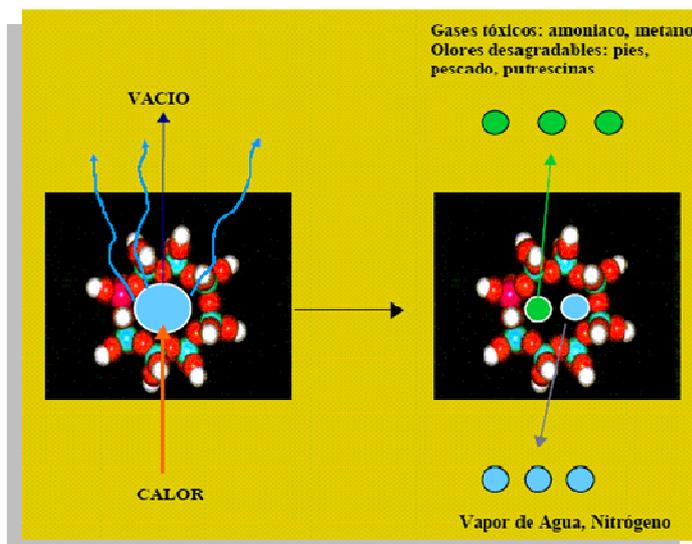


Figura 8. Adsorción Molecular

La cantidad adsorbida de nitrógeno líquido se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas a través de la relación  $P/P_0$ , donde  $P$  es la presión parcial de gas, la cual rige la adsorción, y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato. A esta relación se le denomina isoterma de adsorción, por lo tanto, una isoterma de adsorción es el lugar geométrico de los puntos de equilibrio gas-sólido (adsorción-desorción) a temperatura constante, se representa a través de una gráfica de volumen de gas adsorbido en función de su presión parcial (Días, 2002).

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 (Vitale, 2002).

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.

### El modelo de Brunauer-Emmett-Teller (

Figura 10) de estimación de la superficie específica (Brunauer y col, 1938), consiste en determinar la cantidad de gas nitrógeno necesario para la formación de una monocapa de moléculas de gas sobre la muestra, realizado a la temperatura del nitrógeno líquido.

La isoterma de BET de adsorción física multimolecular, se basa en las siguientes hipótesis (figura 5) (Romero, 2006):

1. Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre si.
2. El calor de adsorción (Q) de la primera monocapa es diferente a las siguientes monocapas.
3. El calor de adsorción de la segunda monocapa y de las siguientes es similar al calor de liquefacción del gas adsorbido.

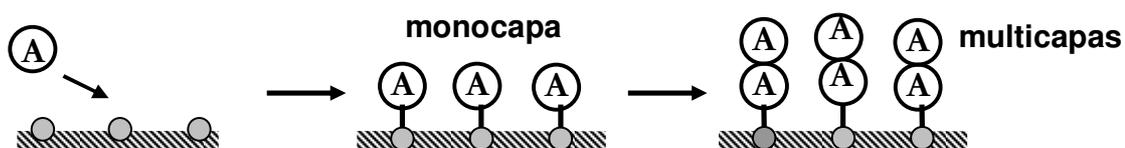


Figura 9. Representación de monocapa y multicapas de adsorción

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

$$\frac{P}{n^a (P^0 - P)} = \frac{1}{n^a_m C} + \frac{(C - 1) P}{n^a_m C P^0} \quad (12)$$

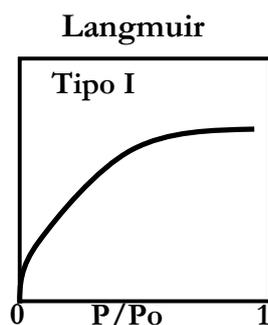
Donde:

$n^a$  : es la cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa  $P/P^o$ .

$n^a_m$  : es la capacidad de la monocapa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa de moléculas del mismo).

$C$  : es una 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.



**Figura 10. Isotherma de Sólido microporosos tipo I.**

Para calcular la superficie específica se necesita conocer el área media que ocupa el adsorbato sobre la superficie del sólido ( $am$ ),

$$\begin{aligned} AS(BET) &= na \\ m.NA.am & \qquad \qquad \qquad (13) \\ aS(BET) &= as(BET)/m \end{aligned}$$

Donde:

AS(BET): áreas superficiales total del adsorbente

aS(BET): áreas específica del adsorbente

m: masa del adsorbente

NA: número de avogadro (Nazareno, 2002).

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 11 (Gianetto & Montes, 2000).

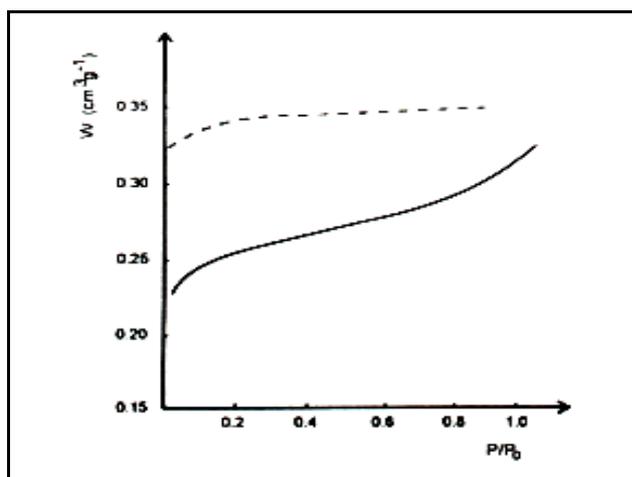


Figura 11. Isotherma de Adsorción de la zeolita y desaluminadas.

### **CAPÍTULO III**

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

##### **3.1 Preparación de la Matriz Zeolítica.**

###### **3.1.1 Síntesis de la Zeolita Na-ZSM-5**

El sólido zeolítico fue sintetizado por el procedimiento propuesto por Guth y Caullet (Guth, 1986). Para relaciones estimadas de Si/Al= 20, 40 se preparó una solución coloidal al 40% de sílice, junto con una cantidad de aluminato de sodio al 49,1% mezclado con NaOH disuelto en agua y una cantidad determinada de bromuro de tetrapropilamonio en agua que contiene ácido sulfúrico al 98%. Esta solución se agitó de manera continúa hasta obtener una mezcla homogénea denominada gel de síntesis, la cual se colocó en un reactor (autoclave) con revestimiento interno de teflón sin agitación a una temperatura de 170°C durante 48 horas, donde se obtuvo un sólido que se filtró y lavó con agua destilada; luego se secó en la estufa por 24 horas. El soporte obtenido se encuentra en su forma sódica (ANEXO B).

##### **3.2 Calcínación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico**

La zeolita Na-ZSM-5 se sometió a un proceso de calcínación bajo flujo de nitrógeno y aire seco, siguiendo el esquema de calcínación que se muestra en la siguiente Figura 12:

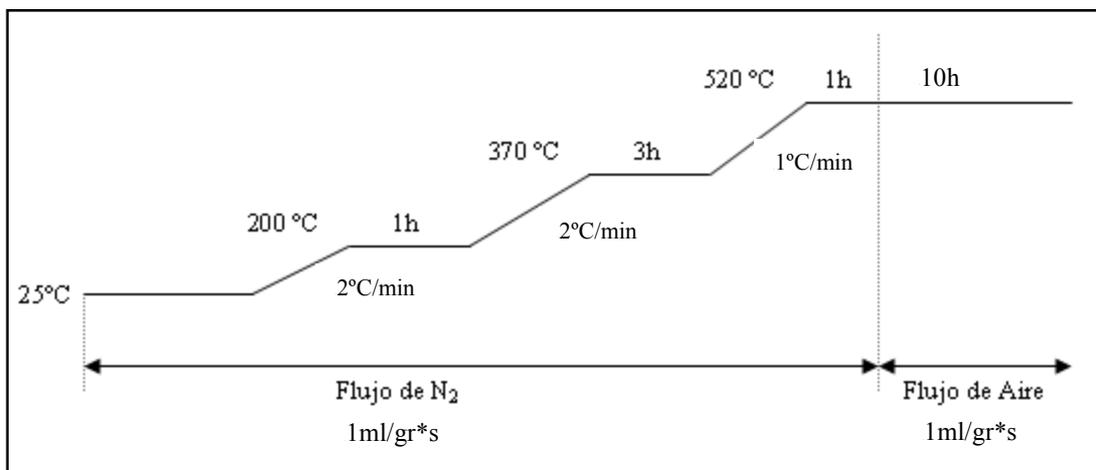


Figura 12. Esquema de calcinación de la zeolita Na-ZSM-5.

### 3.2.1 Preparación del soporte en su forma protónica.

#### 3.2.1.1 Intercambio Iónico

Una vez sintetizado el sólido se llevó de su forma sódica a su forma amoniacal a través del siguiente procedimiento: En primer lugar se agregaron 50ml de una solución de 2M de acetato de amonio (NH<sub>4</sub>OAc), por cada gramo de soporte sintetizado. Luego la suspensión obtenida, se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de 90°C durante 24 horas. Finalmente, el sólido obtenido se filtró y se lavó con abundante agua destilada para eliminar los rastros de solución amoniacal. Por último, el sólido se llevó a la estufa para secarlo, a una temperatura de 90°C por 12 horas.

#### 3.2.1.2 Calcinación del sólido intercambiado iónicamente.

Al obtener el sólido intercambiado presente en forma amoniacal, se realizó un segundo tratamiento térmico (calcinación), con la finalidad de llevarlo a su forma

protónica, eliminando el amoníaco producido por la descomposición del ión amonio (Figura 13).

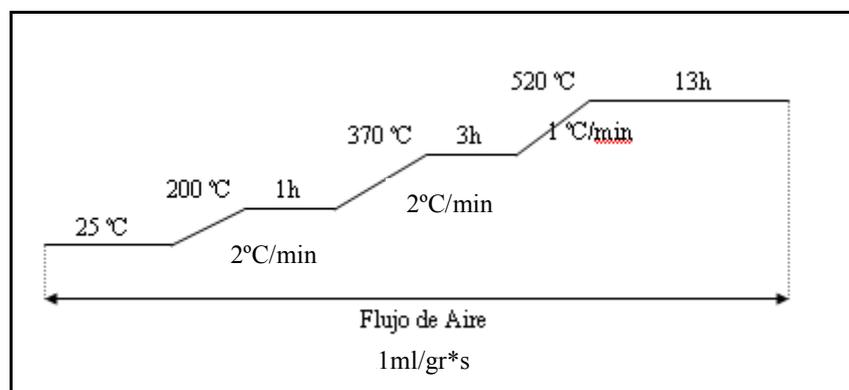


Figura 13. Esquema de calcinación para llevarlo a su forma protónica.

### 3.2.2 Preparación del soporte en su forma sódica - protónica

Para la preparación de este soporte se tomó la zeolita H-ZSM-5. Se intercambió nuevamente con una solución de nitrato de sodio en una relación de volumen de solución a peso de catalizador cercano a 50 ml/g. Esta suspensión se mantuvo en agitación continua a una temperatura de 96 °C por 24 horas, para luego ser filtrada, lavada y secada.

### 3.3 Preparación de los sólidos del tipo: Pt y Pt-Pd, con Platino del 1% y fracción molar de Pt/Pd de 0,4 y 0,7.

A través de este método se incorporaron las fases metálicas en la matriz zeolítica, usando distintas sales complejas como precursoras del metal que se desea introducir. Para el caso del platino se utilizó como sal precursora cloruro de tetraaminoplatino (II) o complejo Keller  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  y para el paladio la sal precursora cloruro de tetraaminopaladio (II)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

### 3.3.1 Preparación de los sólidos soportados sobre Na-ZSM-5

El método poliol por calentamiento asistido por microondas consistió en:

- a. Disolver la masa del complejo metálico precursor en un volumen determinado de etilenglicol (15ml) y agregar 0,5ml de una solución de NaOH 1 M.
- b. La solución fue colocada dentro de la cavidad de un horno de microondas PANASONIC The Genius Sensor 1250W y se irradió a una potencia 358W, por un tiempo de 60 segundos. El equipo que fue utilizado se muestra en la siguiente figura:



Figura 14. Horno Microondas PANASONIC

- c. Luego, a la solución resultante se le añadió una masa determinada del sólido zeolítico sintetizado en su forma sódica, y esta suspensión fue colocada en un baño ultrasónico por espacio de 30 minutos.
- d. Seguidamente se evaporó a sequedad, calentando muy lentamente.
- e. El sólido obtenido fue colocado 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 se secase completamente.
- f. El procedimiento se repitió exactamente para cada uno de los tres (3) soportes.

### **3.3.2 Preparación de los sólidos soportados sobre H-ZSM-5**

Para la preparación de los sólidos soportados en la zeolita de forma protónica fue empleado el mismo método utilizado para la preparación del sólido soportado en la zeolita Na-ZSM5 (Método Poliol por calentamiento asistido por microondas).

### **3.3.3 Preparación de los sólidos soportados sobre NaH-ZSM-5**

Para la preparación de los sólidos soportados en la zeolita de forma sódica-protónica fue empleado el mismo método utilizado para la preparación del sólido soportado en la zeolita Na-ZSM5 (Método Poliol por calentamiento asistido por microondas).

## **3.4 Caracterización de las zeolitas y de los sólidos del tipo metal/soporte con contenidos de fase metálica 1% en Platino y relación atómica de Pt/Pd de 0,4 y 0,7.**

Las caracterizaciones de las zeolitas y de los sólidos metal soportados se realizaron a través de las técnicas que se especifican a continuación:

### **3.4.1 Difracción de Rayos X.**

Esta técnica se empleó con el fin de identificar los sólidos zeolíticos con ayuda un difractograma patrón correspondiente al tipo de sólido que se espera. Adicionalmente esta técnica se utilizó sobre los sólidos sintetizados, con el objetivo de verificar que la estructura no sufrió modificaciones durante la preparación de los sólidos del tipo Pt/ZSM5, Pd/ZSM5 y Pt-Pd/ZSM5, con diferentes contenidos de fase metálica. Este análisis se realizó utilizando el método del polvo, en el cual el sólido fue finamente triturado en un mortero y colocado en un portamuestra, para luego hacerlo interaccionar con la radiación  $K\alpha$  del ánodo de cobalto. Los resultados así obtenidos

fueron comparados con difractogramas patrones reportados en la literatura. El estudio fue realizado en el Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN).

#### **3.4.2 Adsorción Física de Nitrógeno.**

Con esta técnica se pudo verificar, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón, que los sólidos poseen o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno. Además se determinó el área superficial específica de los sólidos metal soportados preparados para garantizar que los mismos no posean una porosidad bloqueada luego del proceso poliol. 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 de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

#### **3.4.3 Análisis Químico Elemental.**

A través de este análisis se estimó el porcentaje de los elementos: Al, Si y Na presentes en los sólidos. Con las magnitudes obtenidas de los elementos, se calculó la relación Si/Al y se corroboró si la misma corresponde con la relación Si/Al planteada en la síntesis. Además, esta técnica fue utilizada en los sólidos metal soportados y así se determinó la composición porcentual real de la fase metálica dispersa (Pt y Pd) presentes en la zeolita. El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente Marca JOBIN YVON Modelo JY-24, ubicado en el Laboratorio de Geoplasma del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

#### **3.4.4 Fluorescencia de Rayos X**

Las medidas de fluorescencia de rayos X se realizaron en un espectrómetro de energía dispersiva de alta sensibilidad marca SHIMADZU, modelo EDX-700HS, que posee

una fuente rayos X de Rh operando a 50keV y 30 mA. Para el control del equipo y el tratamiento de los espectros, se utilizó el programa DXP-700E, versión 1.00. 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 en los sólidos. Este técnica fue realizada en el “Instituto de Superficies y Catálisis” (INSUC), Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia.

#### **3.4.5 Espectroscopia Infrarroja**

Las muestras estudiadas fueron tomadas a temperatura ambiente y preparadas por medio de la técnica del pastillaje con Bromuro de Potasio (KBr), mezclando 3% en peso de zeolita con 97% en peso de KBr, finamente pulverizado y secado en estufa durante 16 horas a 120°C. El equipo que fue empleado se encuentra ubicado en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).

#### **3.4.6 Microscopia Electrónica de Barrido.**

Esta técnica permitió la determinación del tamaño y morfología de los granos formados en los sólidos zeolíticos, así como la dispersión del metal en el soporte mediante una Espectroscopia por Difracción de Rayos X. Las muestras se sometieron a un recubrimiento con platino y paladio irradiado para los soportes, y 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 Scannig Electron Microscope. El equipo utilizado se encuentra ubicado en el Laboratorio 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.**

Se realizó un TPR a los sólidos soportados preparados con la finalidad de determinar la temperatura y el grado de reducción de los metales empleados en su preparación. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

#### **3.4.8 Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X.**

Esta técnica permitió determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en la superficie del sólido analizado metal/soportado analizado. Los análisis fueron realizados en un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X, marca VG Scientific, modelo ESCALAB 220i-XL, perteneciente en el laboratorio de microscopía del centro de química del Instituto Venezolano de Investigaciones (IVIC).

#### **3.4.9 Termodesorción Programa de Amoníaco.**

Entre las técnicas más empleadas en la determinación de las propiedades ácidas de los soportes y los sólidos soportados, se encuentra la Termodesorción programada de amoníaco. Su estudio involucra la naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los ácidos presentes en el sólido zeolítico. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de superficies de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

## CAPÍTULO IV

### Análisis y Discusión de Resultados

#### 4.1 Caracterización fisicoquímica de los sólidos zeolíticos.

##### 4.1.1 Difracción de Rayos X.

Esta técnica se empleó con la finalidad de identificar al tipo de soporte zeolítico sintetizado, así como descartar la presencia de impurezas y otras fases que puedan estar presentes (Treacy, 2001).

En las figuras 15, 16 y 17 se presentan los difractogramas de los soportes Na-ZSM-5, H-ZSM-5 de relación de Si/Al=17 y Na-ZSM-5 de relación Si/Al= 34.

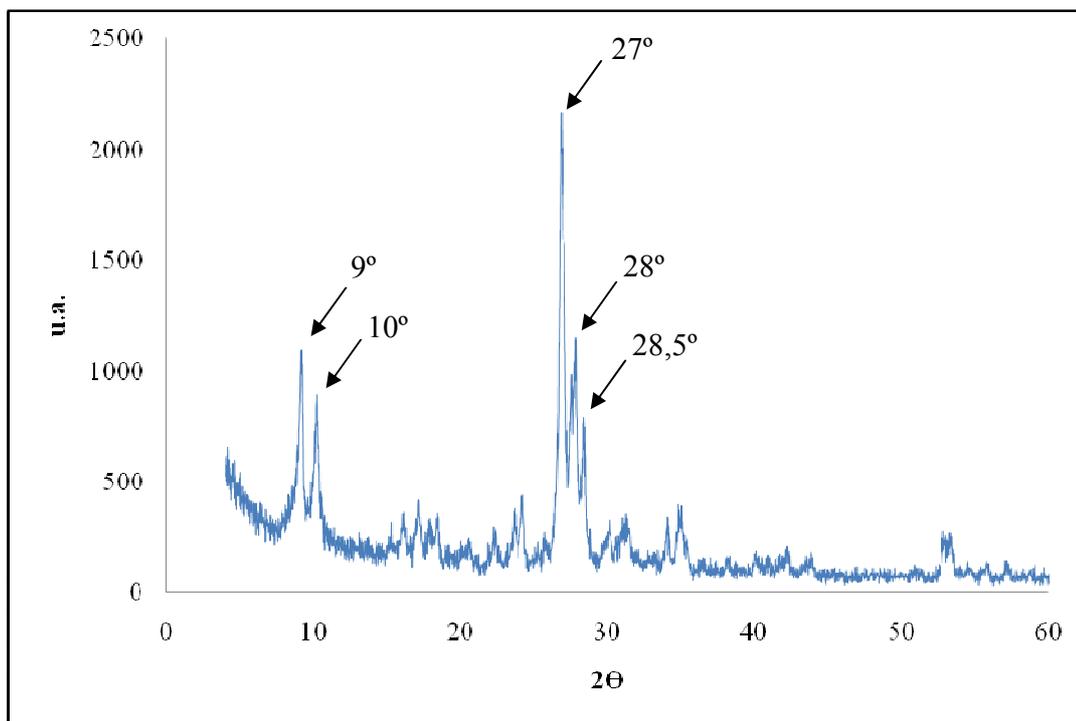
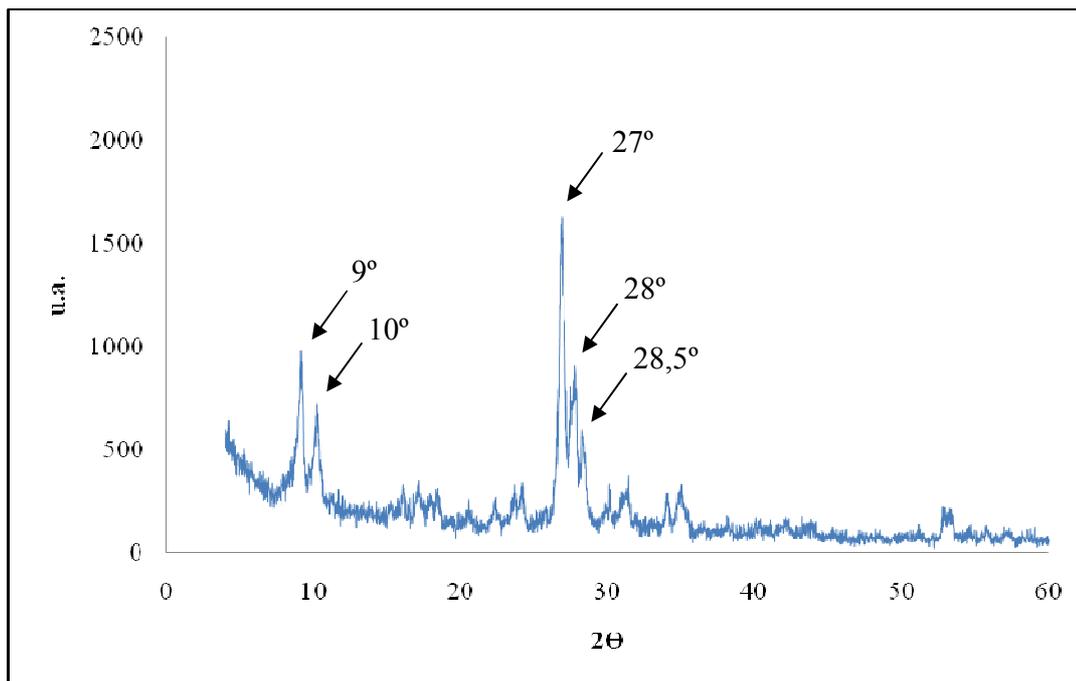


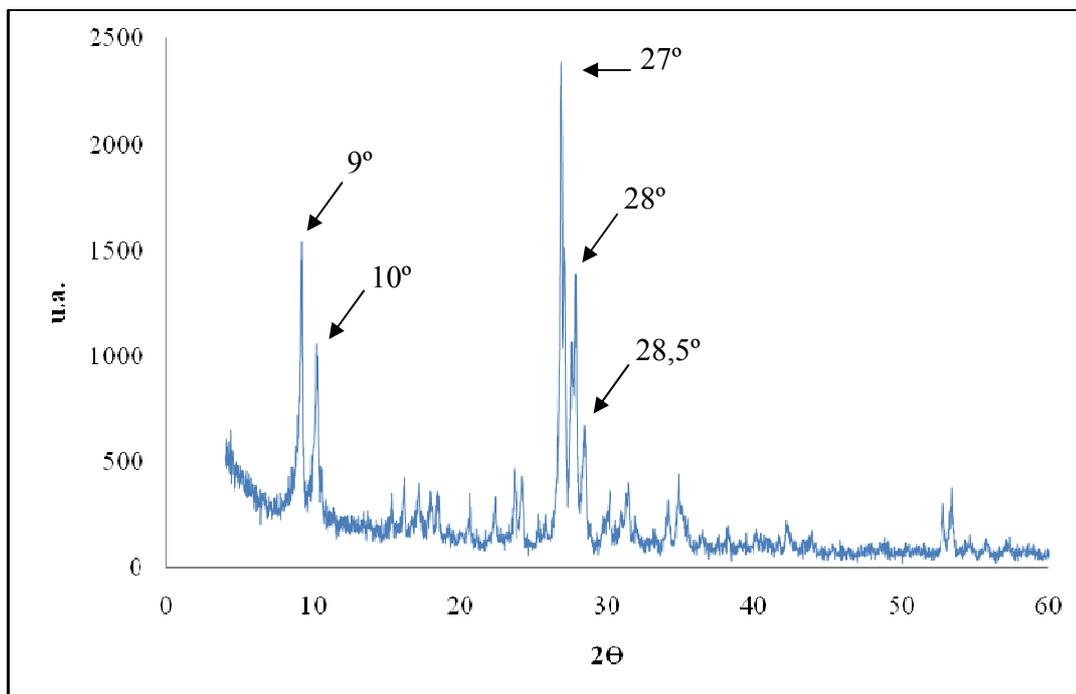
Figura 15. Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM-5 con relación Si/Al=17

En la figura 15 se reportan 5 picos característicos en  $9^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $27^\circ$ ,  $28^\circ$  y  $28,5^\circ$   $2\theta$  de las zeolitas tipo MFI (Treacy, 2001). Se puede destacar que los picos que se presentan en este difractograma se encuentran bastantes definidos, lo cual es indicativo de que el soporte contiene un alto grado de pureza y orden estructural.



**Figura 16. Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM-5 con relación Si/Al=17**

Para el sólido H-ZSM-5 de relación Si/Al=17 presentado en la figura 16 se pueden observar de igual manera los cinco picos característicos correspondientes a la Zeolita del tipo ZSM-5. Cabe destacar que estos picos presentan menor intensidad en los picos en comparación con el soporte Na-ZSM-5 de la misma relación Si/Al=17, lo se le atribuye a las variaciones que se producen en la distribución electrónica del cristal por alteraciones en su composición química cuando el sólido es sometido al tratamiento de calcinación se producen variaciones (Gianetto & Montes, 2000).



**Figura 17. Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM-5 con relación Si/Al=34**

En la figura 17 se detectó un aumento en la intensidad de los picos de difracción con el aumento de la relación silicio/aluminio; esto se debe a que el soporte Na-ZSM-5 de relación Si/Al=34 presenta mayor orden estructural y una estructura cristalina más ordenada, ya que al ser sustituido el aluminio por el silicio en las posiciones tetraédricas se reduce la distancia promedio del enlace T-O-T, lo que ocasiona una contracción en el soporte (Mediavilla, 2005). Cuando se compara con el difractograma del sólido sódico Na-ZSM-5 relación silicio/aluminio menor en la figura 15, se puede notar una marcada diferencia en la intensidad de los picos más representativos de estos soportes, afirmando que la relación silicio/aluminio es un factor concluyente en el orden estructural que puedan presentar estos soportes.

#### 4.1.2 Análisis Químico Elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C.

El análisis químico elemental se utilizó para determinar la relación Silicio/Aluminio de los soportes sintetizados a partir de la composición porcentual de los elementos de interés. La tabla 6 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla 6. Composición química de los soportes sintetizados**

Soporte	Si%(p/p)	Al%(p/p)	Si/Al Exp	Na%(p/p)	Fórmula de Malla
(1)Na-ZSM5	28,25	1,60	17,21	2,55	$H_{2,38} Na_{3,09} Al_{5,47} Si_{90,53} O_{192}$
(2)Na-ZSM5	27	0,82	34,83	0,58	$H_{2,08} Na_{0,7} Al_{2,78} Si_{93,22} O_{192}$
(1)H-ZSM5	29,4	0,11	17,91	0,22	$H_5 Na_{0,27} Al_{5,27} Si_{90,73} O_{192}$
(2)H-ZSM5	35,8	0,89	33,05	0,12	$H_{2,78} Na_{0,15} Al_{2,93} Si_{93,07} O_{192}$
(1)NaH-ZSM5	28,44	1,56	17,78	1,12	$H_{3,79} Na_{1,5} Al_{5,27} Si_{90,73} O_{192}$
(2)NaH-ZSM5	32,83	0,90	35,04	0,45	$H_{1,86} Na_{1,07} Al_{2,93} Si_{93,07} O_{192}$

En esta tabla se puede notar la disminución del porcentaje en peso del sodio luego de llevar el soporte de su forma sódica a su forma protónica mediante un intercambio iónico, así como también se aprecia un incremento cuando se tratan los soportes con nitrato de sodio para llevarlos a su forma sódica-protónica. Por otro lado, comparando los valores del sodio presentes en ambos soportes, se puede apreciar que para los soportes que poseen una menor relación Si/Al, estos contienen mayor porcentaje de sodio. Esto se atribuye a que dichos soportes poseen mayor cantidad de sitios intercambiables. Realizando los cálculos pertinentes (ANEXO C), se corroboró que luego de tratar el soporte con nitrato de sodio, se obtuvo un 28,0% de intercambio de los sitios protónicos en la zeolita de relación Si/Al=17, mientras que para el soporte con una relación de Si/Al=34 el sodio paso de estar de un 4,9% a un 18,6% en los sitios intercambiables.

Adicionalmente, se empleó la técnica de adsorción física de Nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$  para conocer el área superficial específica (ASE) que poseen los diferentes sólidos utilizando el método BET, lo que permite verificar que el sólido zeolítico no presente una porosidad bloqueada hacia las moléculas de nitrógeno. En la tabla 7 se muestra los resultados obtenidos.

**Tabla 7. Área superficial específica de los soportes zeolíticos**

Soporte	ASE ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de poro ( $\text{Å}$ )
2,55%Na-ZSM5	367	0,220	23,94
0,58%Na-ZSM5	325	0,184	23,98
(1)H-ZSM5	284	0,230	32,42
(2)H-ZSM5	392	0,229	23,33
1,12%NaH-ZSM5	350	0,233	26,71
0,45%NaH-ZSM5	381	0,219	23,01

En la tabla 7 se observa que los resultados del área superficial específica por el método BET se encuentran entre 284- 391  $\text{m}^2/\text{g}$ . De igual forma los resultados de volumen y diámetro de poro se pueden considerar valores cercanos a los reportados en la literatura con respecto a las zeolitas ZSM-5 (Mediavilla, 2005) De esta manera se puede deducir que estos soportes presentan una estructura con porosidad abierta hacia las moléculas de nitrógeno y confirman la cristalinidad del sólido.

Estos resultados verifican que las propiedades fisicoquímicas de los soportes tales como la relación Si/Al de la estructura, ASE y cristalinidad no se ven afectadas por los procesos de calcinación ni por el intercambio con sodio.

### 4.1.3 Espectroscopia Infrarroja.

Con esta técnica es posible complementar los resultados obtenidos por difracción de rayos X en cuanto al tipo de sólido obtenido. Las bandas de vibración en la región del infrarrojo para la estructura zeolítica, específicamente para las estructuras del tipo MFI, generalmente aparecen entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  (Borges & Díaz, 2003).

Las figuras 18 y 19 muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las zeolitas Na-ZSM-5 sintetizadas con diferentes relaciones Si/Al.

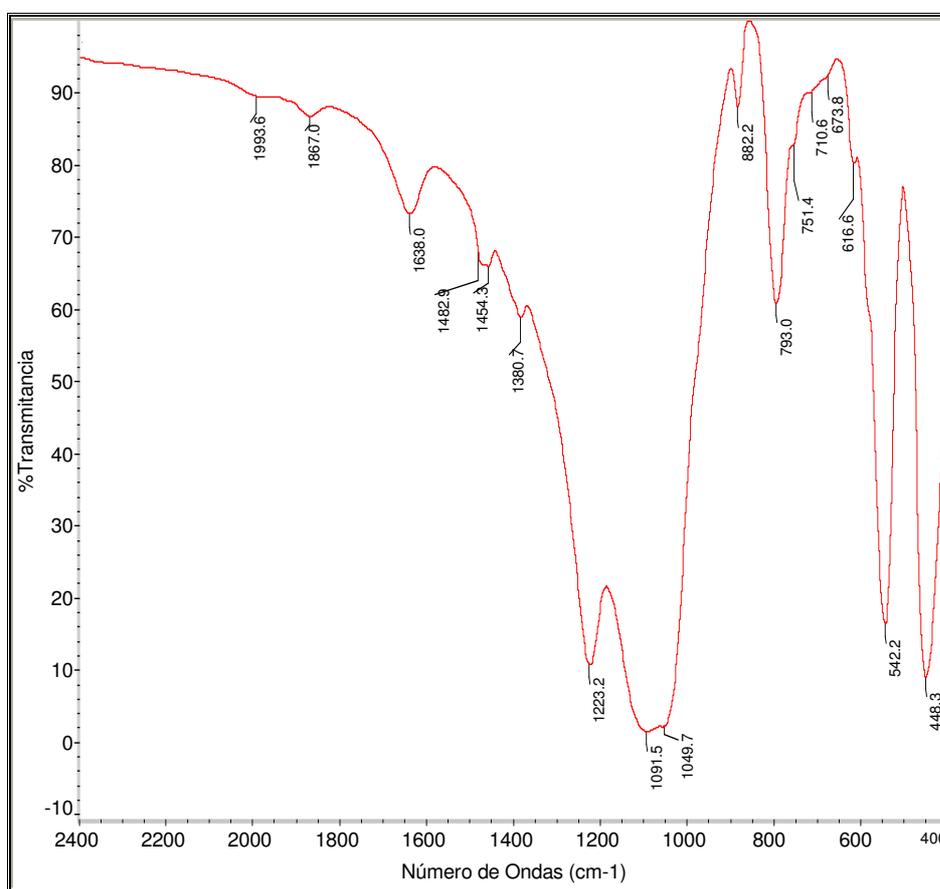
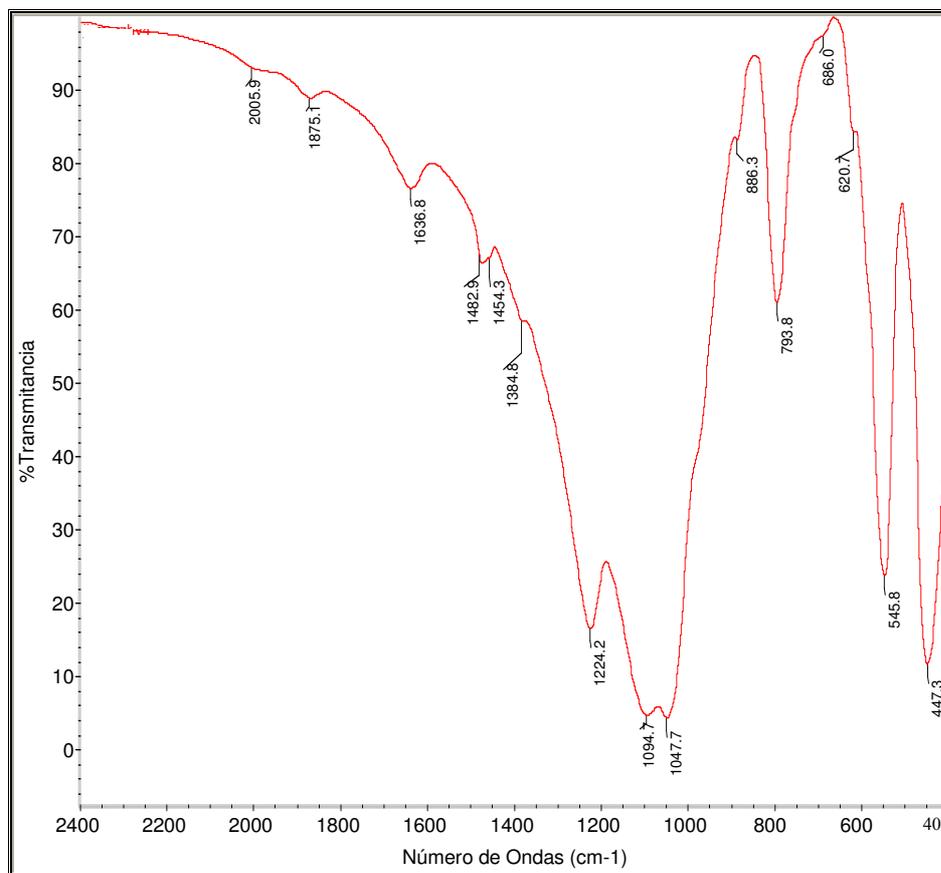


Figura 18. Espectros Infrarrojos entre 400 y 2400  $\text{cm}^{-1}$  de 2,55%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=17



**Figura 19. Espectros Infrarrojos entre 400 y 2400 cm<sup>-1</sup> de 0,58%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=34**

Las figuras anteriores pueden observar las cinco bandas características de una estructura zeolítica entre 400 y 1400 cm<sup>-1</sup>. La banda de 447- 449 cm<sup>-1</sup> indica el balance de los enlaces T-O. La presencia de la banda infrarroja entre 540-545 cm<sup>-1</sup> esta asignada a las cuatro cadenas de doble anillo de cinco miembros, características del grupo pentasil de las zeolitas. Las bandas de adsorción cercanas a 790, 1050 y 1225 cm<sup>-1</sup> son señales características de las unidades tetraédricas de SiO<sub>4</sub>. La banda de 793,0 cm<sup>-1</sup> está asignada al estiramiento simétrico externo del grupo T-O-T y la de valores cercanos a 1050 cm<sup>-1</sup> se relaciona con la vibración de estiramiento asimétrico interno del grupo Si-O-T. La presencia de todas estas bandas demuestran que los soportes objeto de estudio poseen la estructura de la zeolita ZSM-5 (Ungureanu, Royer, & Hoang, 2005).

Adicionalmente, se observa que al variar la relación Si/Al el desplazamiento de las bandas características es despreciable, esto se hace más evidente al comparar las frecuencias correspondientes a la banda de vibración de doble anillo de cinco miembros, las cuales resultaron ser cercanas entre sí:  $542,2\text{ cm}^{-1}$  y  $545,8\text{ cm}^{-1}$  para las zeolitas de relación Si/Al=17 y 34 respectivamente. Esto es un comportamiento característico de las zeolitas ZSM-5 (Gianetto & Montes, 2000).

#### 4.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

A continuación se presenta la microscopía electrónica de barrido de las zeolitas sódicas para las diferentes relaciones de Si/Al con el objeto de verificar la morfología y tamaño de los cristales.

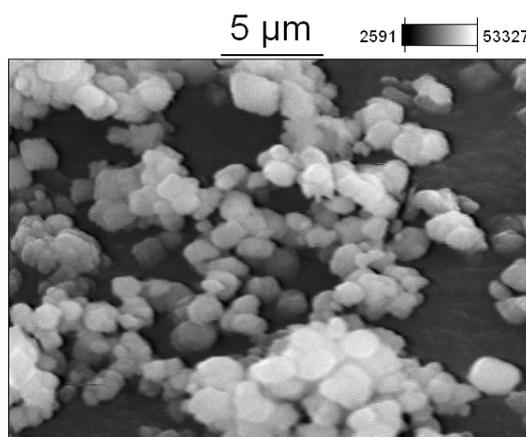
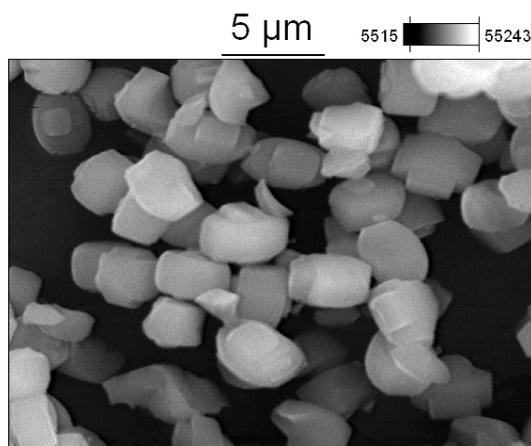


Figura 20. Micrografía de la zeolita 2,55%Na-ZSM5 de relación Si/Al=17

En la figura 20 se puede apreciar que para los soportes de relación Si/Al=17 se presentan cristales pequeños y de forma ovalada, una superficie corrugada y una aglomeración de los cristales con un tamaño entre  $1,5\text{--}1,8\text{ }\mu\text{m}$ , lo que era de esperarse para este tipo de soportes zeolíticos (Borges, 2003). A continuación se presentan las microscopías electrónicas de Barrido de los soportes con una mayor relación de Si/Al para observar las diferencias que existen entre estos soportes.



**Figura 21. Micrografía de la zeolita 0,58%Na-ZSM5 de relación Si/Al=34**

Como se muestra en las figuras 21, el tamaño de los cristales para el soporte Na-ZSM-5 de relación Si/Al=34 se encuentra en un rango de 3–4  $\mu\text{m}$ , presentando cristales de mayor tamaño comparado con los cristales correspondientes al soporte de relación Si/Al=17. También se evidencia una estructura ortorrómbica más definida, con una superficie lisa y cristales menos aglomerados en comparación con la figura 20.

Al aumentar la relación Si/Al se puede notar un incremento del tamaño de los cristales. Dicho aumento de cristalinidad también se evidencia al comparar estos dos soportes en los resultados de las pruebas de caracterización de DRX, donde el soporte con mayor relación Si/Al posee mayores señales que el de relación Si/Al=17. Este fenómeno ya ha sido observado previamente por algunos autores (Morales & Rueda, 2007).

Con la finalidad de observar los cambios morfológicos entre zeolitas, ahora se presenta la microscopía electrónica de barrido del soporte zeolítico en su forma protónica, con una relación de Si/Al de 34.

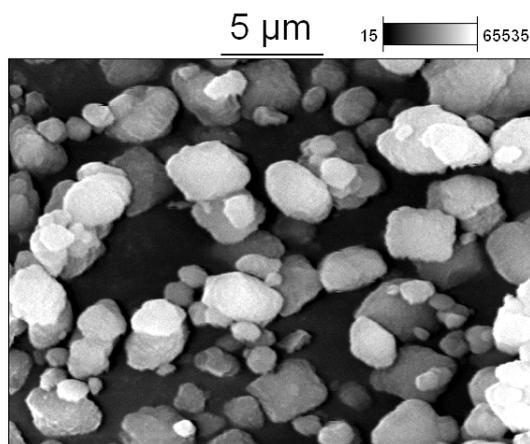


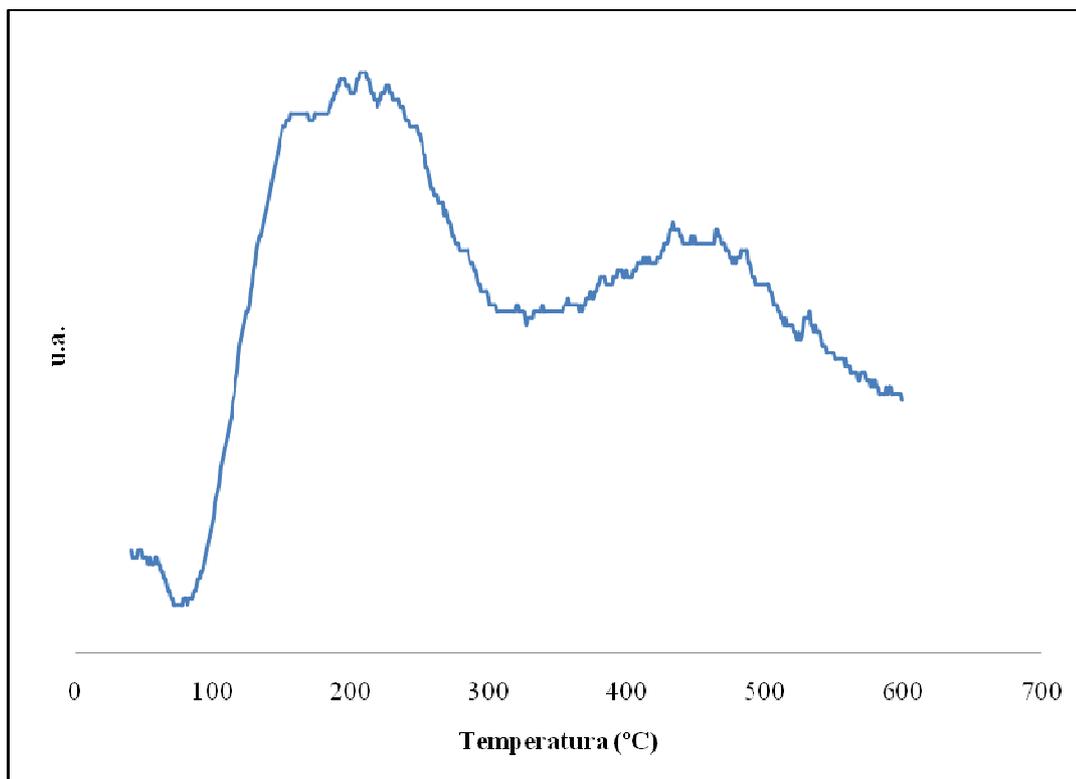
Figura 22. Micrografía de la zeolita H-ZSM5 de relación Si/Al=34

Al realizar esta técnica de caracterización para los soportes en su forma protónica (figura 22), se puede observar cristales con un tamaño entre 2,85-3  $\mu\text{m}$  y además de una diferencia notable en el tamaño y la morfología de los sólidos, con respecto a esta zeolita en su forma sódica (figura 21). Esto corresponde a una mayor presencia de sodio o a los tratamientos térmicos aplicados para retirar el agente orientador presente dentro de la estructura del soporte.

#### 4.1.5 Termodesorción Programada de Amoníaco.

Los soportes utilizados fueron analizados 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.

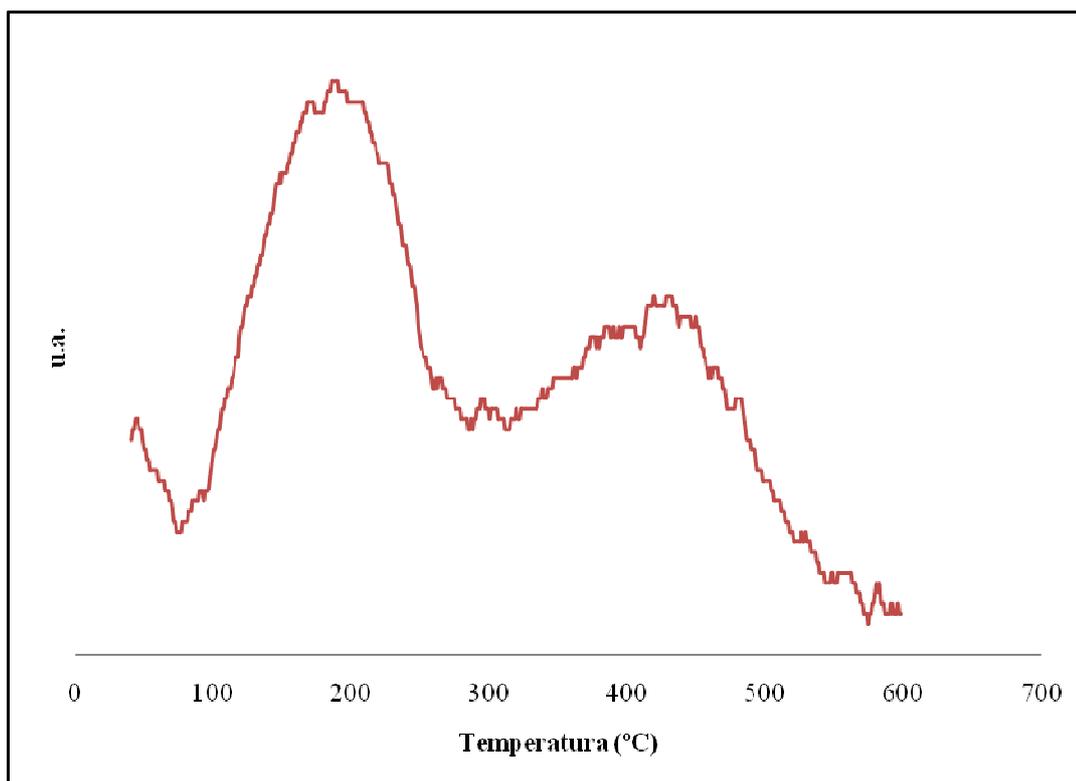
A continuación se muestra el termograma del soporte protónico de relación Si/Al=17, en donde se registra el índice de desorción de  $\text{NH}_3$  a medida que se aumenta la temperatura.



**Figura 23. Perfil de desorción de NH<sub>3</sub> de H-ZSM-5 de relación Si/Al= 17**

Como se puede observar en la figura 23, se identifican 3 picos representativos de desorción de amoníaco. La máxima temperatura a la que el soporte desorbe amoníaco está entre 430 y 460°C. Los 2 primeros picos que se encuentran a unas temperaturas de 160 y 205°C evidencian la presencia de sitios de acidez moderada, mientras que el pico de máxima temperatura representa sitios de acidez fuerte. Este resultado está en concordancia con lo reportado en la literatura por Ling y colaboradores (2007), donde prepararon ZSM-5 en condiciones hidrotermales en combinación con esferas de poliestireno, sintetizadas en cuatro etapas y pudieron inferir que el pico que corresponde al de menor temperatura está relacionado a los sitios ácidos Lewis y el pico reflejado a mayor temperatura está asociado a la presencia de sitios ácidos Brönsted.

Con la finalidad de comprobar los cambios que puede presentar en el soporte al aumentar la relación Si/Al, se realizó esta caracterización al sólido en su forma protónica de relación Si/Al=34.



**Figura 24. Perfil de desorción de NH<sub>3</sub> de H-ZSM-5 de relación Si/Al= 34**

De igual manera que en los sólidos con una relación menor de Si/Al, a medida que existe un aumento de temperatura, se observan las zonas ácidas representativas de desorción de amoníaco. Los dos primeros picos representan la presencia de acidez moderada, a una temperatura entre 180 y 240°C, mientras que el valor a 430°C representa la temperatura máxima en la cual el soporte libera el amoníaco, que corresponde a los sitios ácidos fuertes. Comparando ambas muestras se puede concluir que el soporte de relación Si/Al=17 posee más sitios ácidos fuertes, ya que la señal de estos sitios es mucho más amplia en comparación con la señal del soporte de relación Si/Al=34, es decir, la señal del soporte de la Figura 23 presenta una mayor

área bajo la curva con respecto al gráfico de la Figura 24. Con esto se comprueba que mientras menor sea la relación del silicio con respecto al aluminio, el soporte tendrá más sitios ácidos y será más difícil desorber el amoníaco.

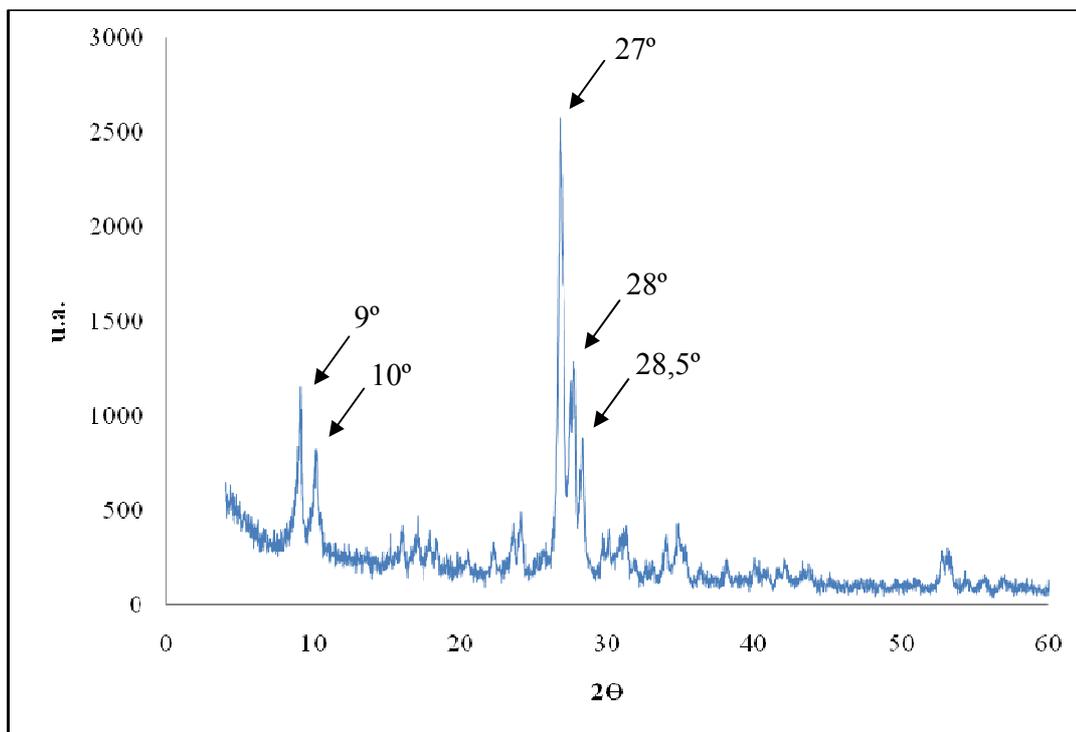
## **4.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos metal soportados sintetizados por el Método Poliol por calentamiento por microondas.**

Seguidamente se reportan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización para los soportes monometálicos y bimetálicos sintetizados mediante el proceso poliol con calentamiento asistido por microondas, el cual se realizó a una potencia de 358W y por un periodo de tiempo de 60 segundos. Dichas condiciones de operación se tomaron por estudios previos realizados por Morales y Rueda en el 2007, donde verificaron que dichas condiciones eran optimas para la síntesis de estos sólidos.

### **4.2.1 Difracción de Rayos X.**

#### **4.2.1.1 Sólidos monometálicos**

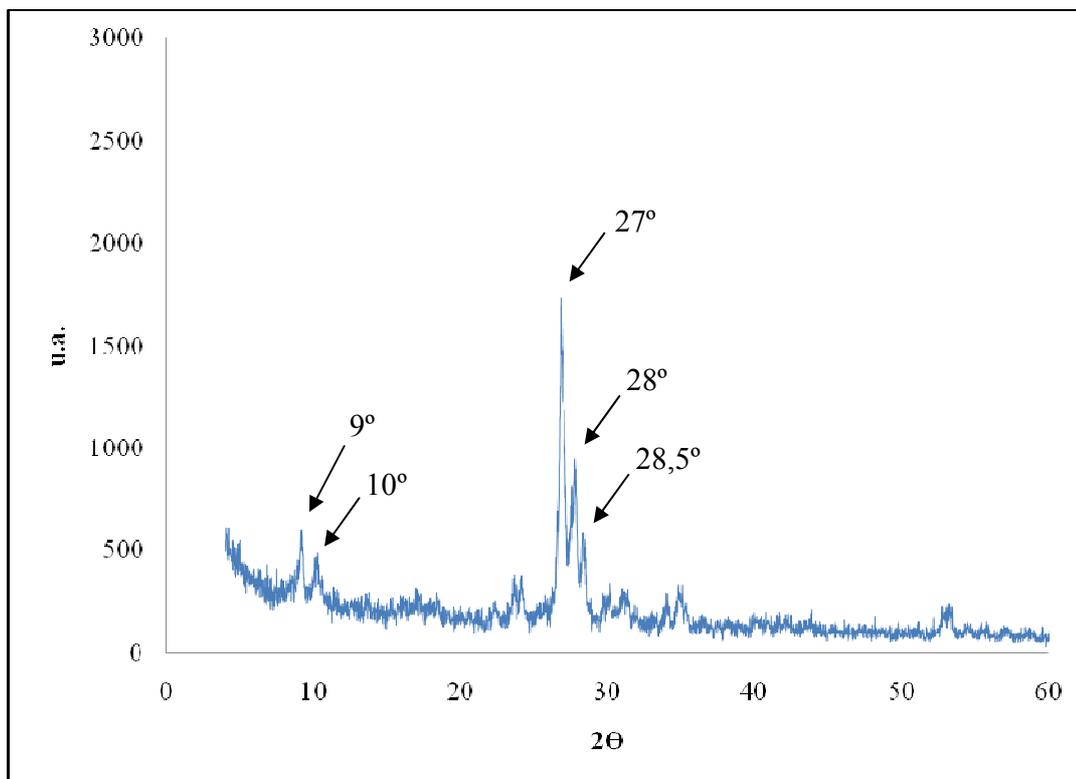
Los difractogramas de rayos X que se presentan seguidamente corresponden a sólidos ZSM-5 monometálicos con contenido de platino de aproximadamente 1%.



**Figura 25. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/2,55%Na-ZSM5 Si/Al=17**

En la figura 25 se muestra el DRX de un sólido monometálico de platino que presenta los cinco picos característicos de la zeolita ZSM-5 y además se aprecia que la incorporación de la fase metálica al soporte por el método poliol por irradiación por microondas no afecta la estructura cristalina del mismo.

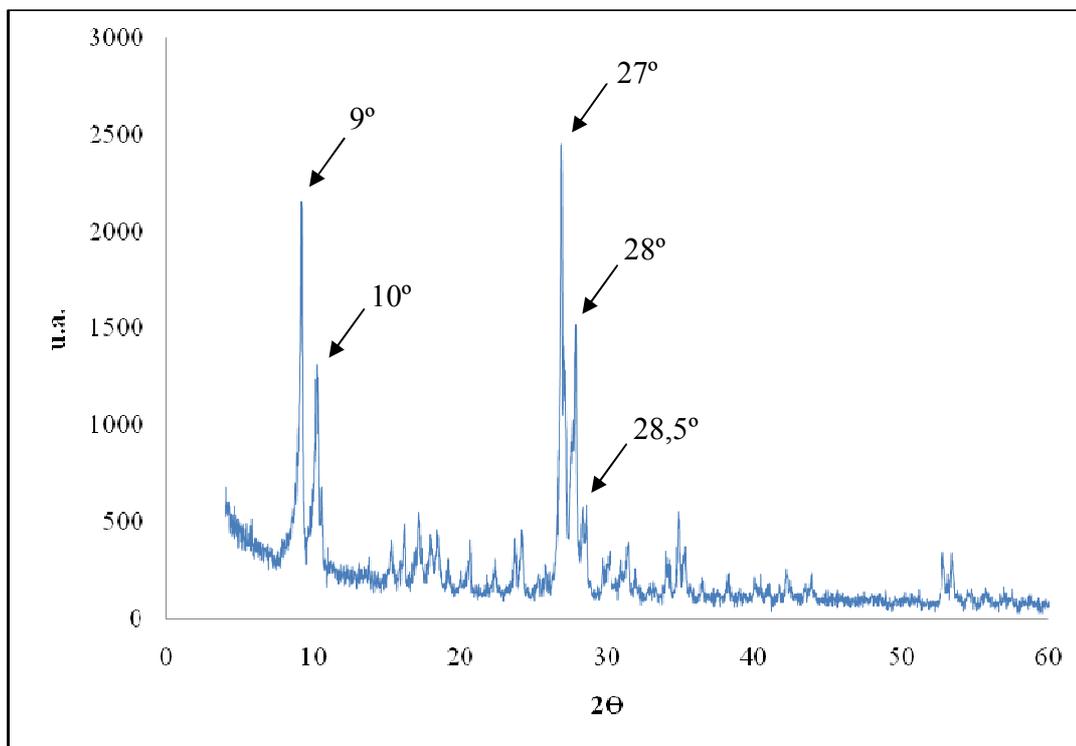
Para observar los cambios que se presentan al realizar los dos intercambios iónicos al soporte, se muestra el difractograma de la figura 26.



**Figura 26. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/1,12%Na-H-ZSM5 Si/Al=17**

En la figura 26 de igual manera se conserva la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5. También se destaca que el sólido soportados 1%Pt/1,12%Na-H-ZSM-5 presenta una disminución de la intensidad en los picos característicos en comparación con el sólido 1%Pt/2,55%Na-ZSM-5 mostrado en la figura 25; esto se debe a que esta estructura cristalina es menos ordenada debido a la cantidad de sodio presente en estos sólidos.

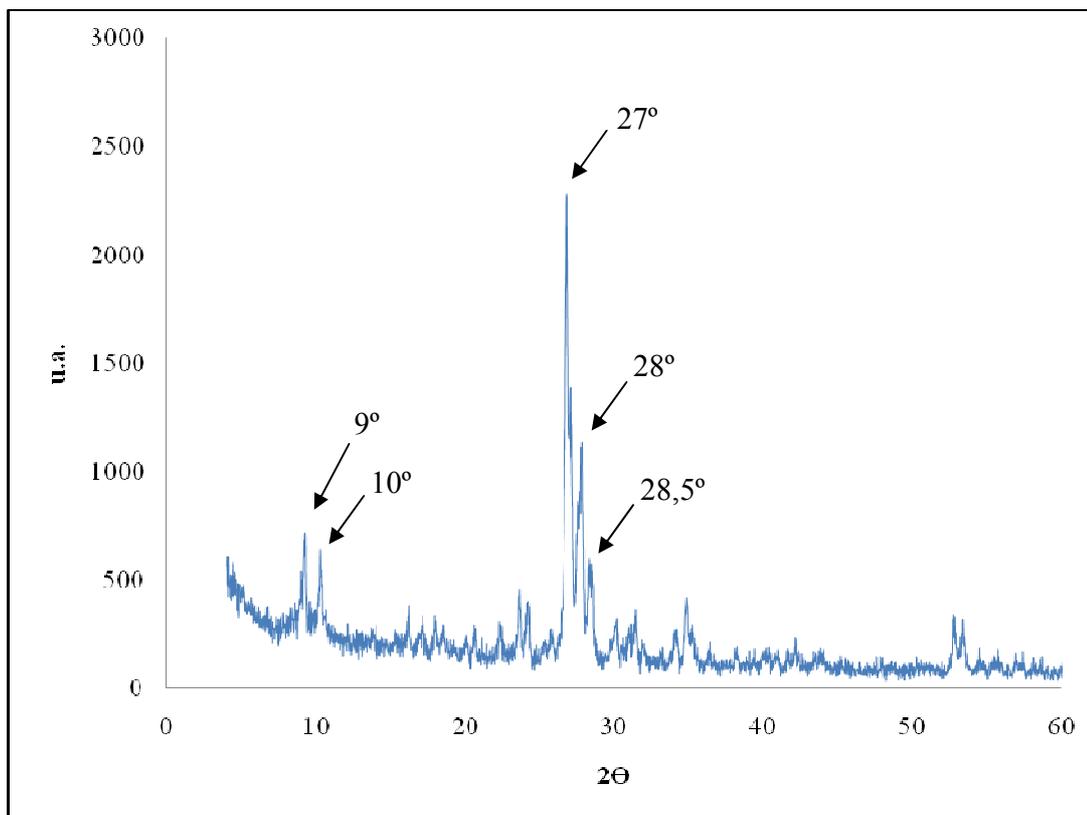
Con fines comparativos, se presenta la figura 27 que corresponde al sólido monometálico de platino 1%Pt/0,58%Na-ZSM5 de relación Si/Al=34.



**Figura 27. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/0,58%Na-ZSM5 Si/Al=34**

Como se puede observar en la figura 27 la incorporación de la fase metálica en el soporte zeolítico no produjo la formación de materiales amorfos que afectarían la estructura inicial de la zeolita, por lo que el difractograma sigue mostrando las señales características de una zeolita ZSM-5. También se puede acotar que la intensidad de las señales es mayor en los picos de 9° y 10° 2θ, ya que su estructura posee una relación silicio/aluminio más elevada.

Para verificar las diferencias que se pueden presentar al realizarle los dos intercambios iónicos al soporte, se presenta el difractograma del sólido monometálico 1%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 de relación Si/Al=34.



**Figura 28. Difractograma de rayos X del sólido monometálico 1%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5  
Si/Al=34**

En la figura 28 se puede observar de igual manera que se mantiene la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 y se puede decir que el tratamiento de intercambio iónico que se realizó a los soportes H-ZSM-5 con nitrato de sodio para obtener el soporte en su forma sódica-protónica (Na-ZSM-5) no afectó la estructura de la misma. Por otra parte al ser comparadas con los difractogramas de las figura 26 se pudo apreciar que la intensidad de los picos disminuye notoriamente en los dos primeros picos, es decir que no solo la relación Si/Al afecta en esta intensidad, sino también el porcentaje de sodio que presentan estos sólidos.

#### 4.2.1.2 Sólidos Bimetálicos

A continuación se muestra la difracción de rayos X para los sólidos metal/soportados bimetálicos platino y paladio con diferentes relaciones atómicas de paladio preparados por el método poliol. En la figura 29 se muestra el sólido Pt-Pd/1,12Na-H-ZSM-5 de relación molar atómica  $X_{Pd}=0,4$ .

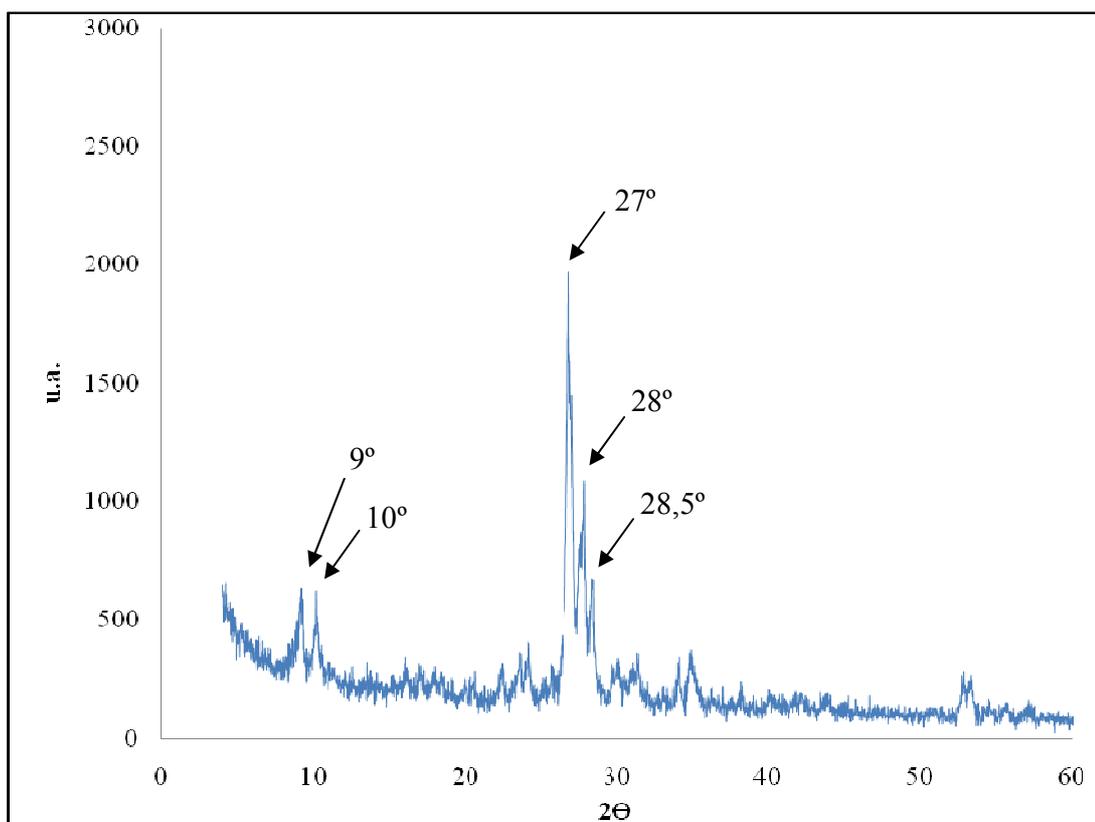
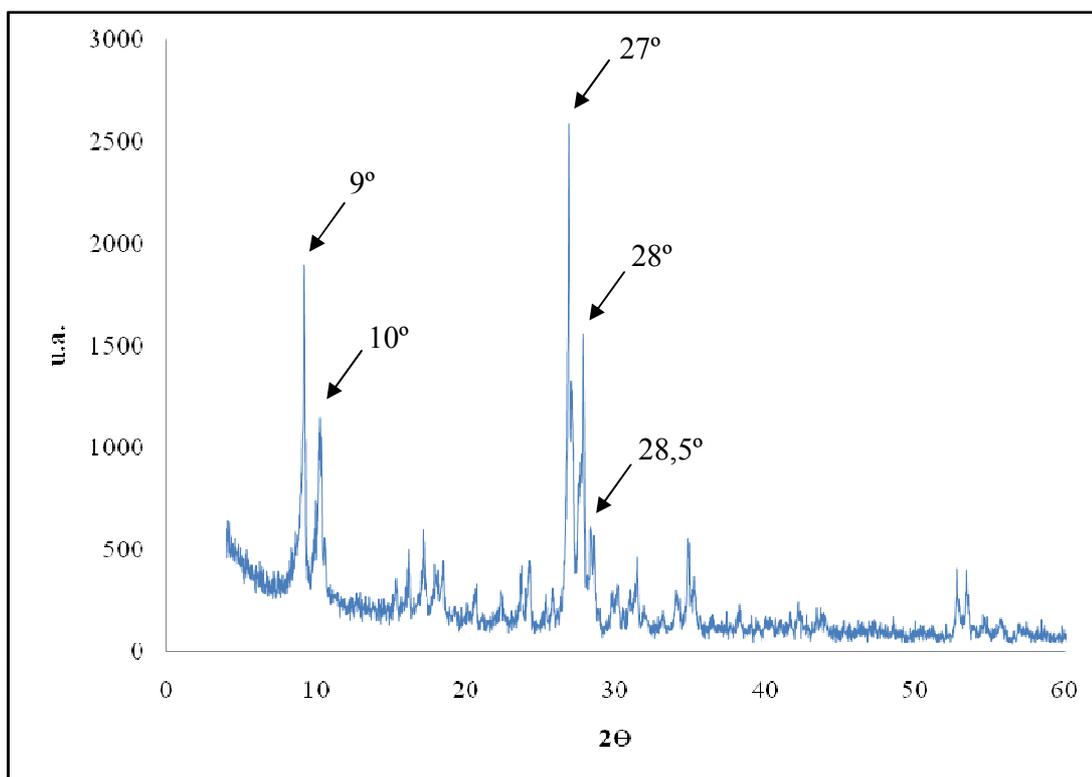


Figura 29. Difractograma de rayos X del sólido bimetalico  $X_{Pd}=0,4$  Pt-Pd/1,12%Na-H-ZSM-5  
Si/Al=17

En la figura 29 se puede observar que se mantienen los picos característicos de la zeolita ZSM-5 lo que se traduce a que la adición al soporte de los metales platino y paladio por el método poliol asistido por microondas no produce cambios sustanciales en la estructura de la misma, pero los picos principales 9°, 10°, 27°, 28° y 29° presentan menor intensidad.

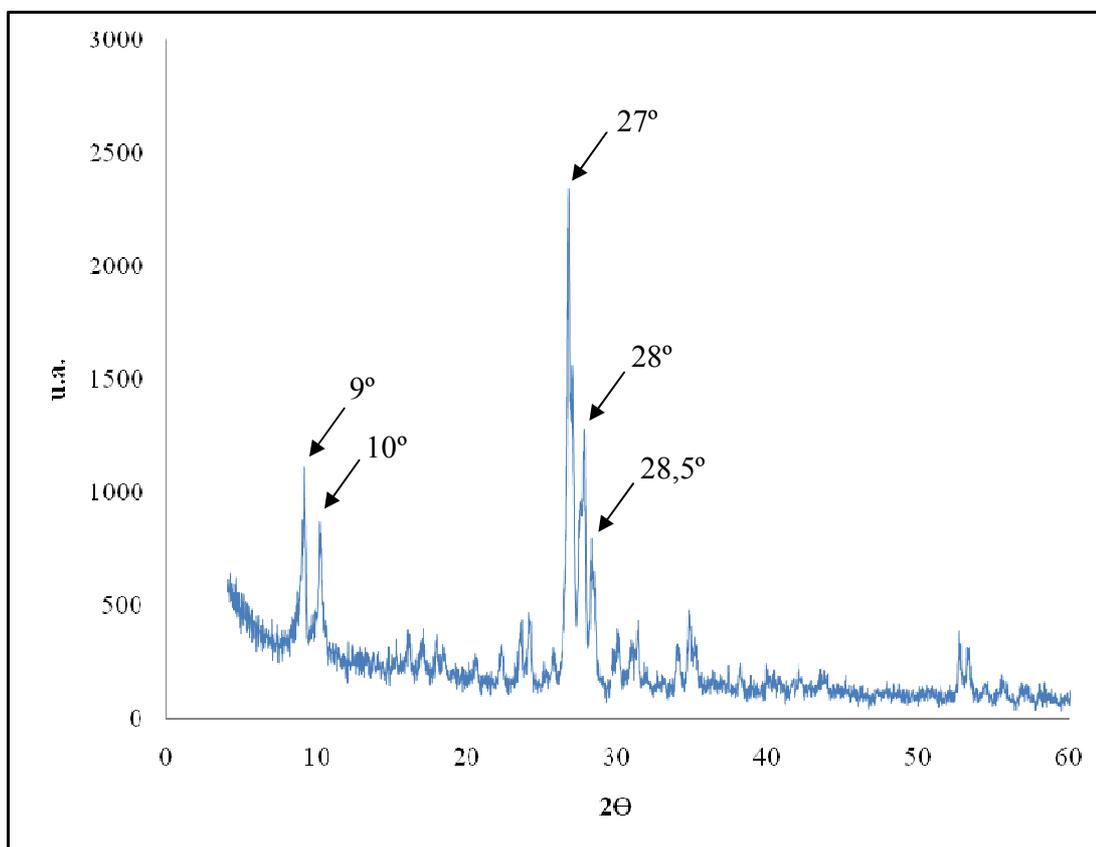
Con el fin de estudiar los sólidos con mayor relación Si/Al, se muestra a continuación la figura 30.



**Figura 30. Difractograma de rayos X del sólido bimetalico  $X_{Pd}=0,4$  Pt-Pd/0,58%Na-ZSM-5  
Si/Al=34**

En el siguiente difractograma (figura 30) se puede observar que se conserva la estructura característica de la zeolita ZSM-5 y que de igual manera al aumentar la relación Si/Al la intensidad de los picos es mayor al compararse con el sólido bimetalico de fracción atómica  $X_{Pd}=0,4$  Pt-Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 de relación de Si/Al=17; además se puede acotar que la incorporación de la fase metálica no modificó la estructura de la misma.

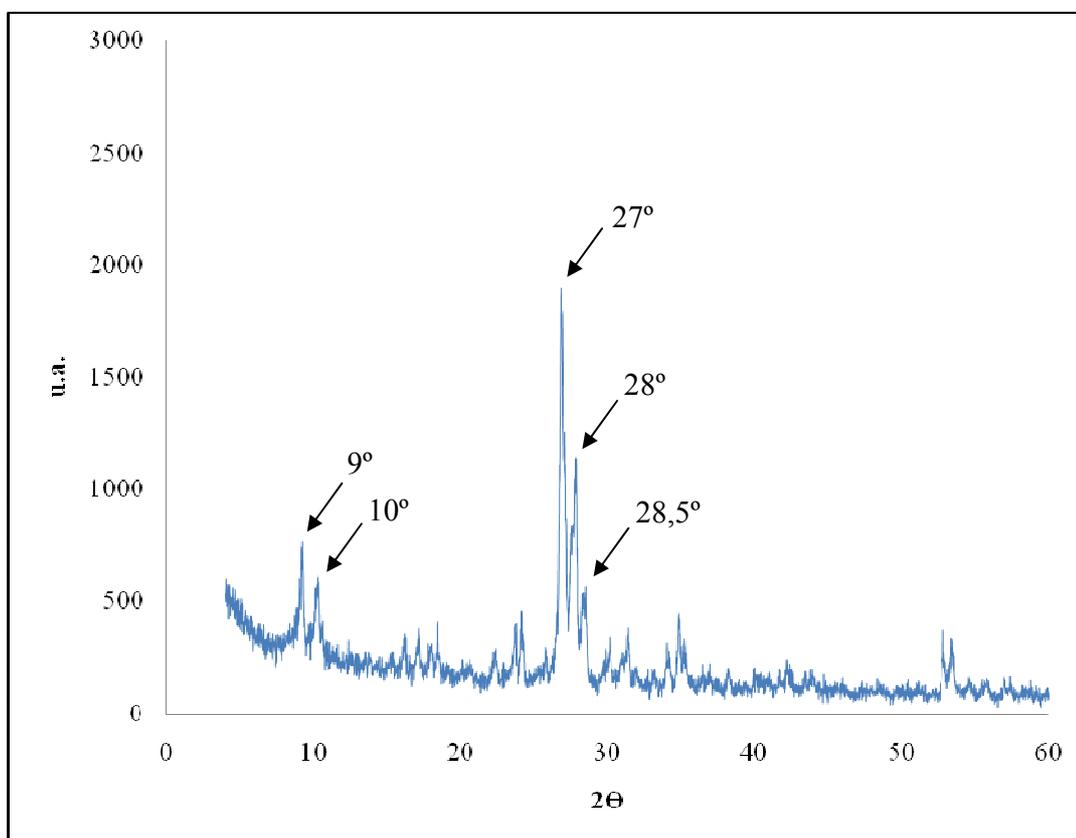
A continuación se presenta el difractograma de la figura 31, para verificar las diferencias de los sólidos al ser sometidos a tratamientos térmicos para llevarlos a su forma protónica.



**Figura 31. Difractograma de rayos X del sólido bimetalico  $X_{Pd}=0,4$  Pt-Pd/H-ZSM-5 Si/Al=34**

En el DRX mostrado a continuación se puede apreciar que los difractogramas mantienen los picos característicos de la estructura de la zeolita ZSM5, es decir que la incorporación de las fases metálicas por el método poliol por calentamiento asistido por microondas es efectivo y reproducible. Además se evidencia que la presencia del Sodio en el sólido Pt-Pd/0,58%Na-ZSM-5 de la figura 30 presenta picos con mayor intensidad que el sólido Pt-Pd/H-ZSM-5 con una misma relación Silicio/Aluminio y relación molar atómica de paladio.

Con la finalidad de comparar los sólidos sódicos y protónicos, se presenta la figura 32 correspondiente al sólido llevado a su forma sódica protónica.



**Figura 32. Diffractograma de rayos X del sólido bimetálico XPd=0,4 Pt-Pd/0,45%Na-H-ZSM-5  
Si/Al=34**

En la siguiente figura correspondiente al sólido Pt-Pd/0,45Na-H-ZSM5 Si/Al=34 con fracción atómica de paladio de 0,4, se puede apreciar que ocurre una disminución de la intensidad en los picos principales, en comparación con los sólidos sódicos y protónicos con la misma relación de Silicio/Aluminio y relación molar atómica de paladio. Esto se puede atribuir al porcentaje de sodio que se encuentra en la muestra y a los procesos de intercambio y calcinación al que se sometió el soporte.

#### 4.2.2 Análisis Químico Elemental y Adsorción Física de Nitrógeno a -196°C.

El análisis químico elemental permitió determinar el porcentajes reales de las fases metálicas (Platino y Paladio) depositadas en los diferentes soportes zeolíticos mediante el método poliol irradiados a una potencia de 358W y por un tiempo de 60 segundos. Los resultados obtenidos mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X se presentan en la tabla 8, donde se muestran los porcentajes de las diferentes fases metálicas soportadas en los soportes zeolíticos de relación Si/Al=17

**Tabla 8. Porcentajes de las diferentes fases metálicas presentes en los diferentes soportes zeolíticos de relación Si/Al=17**

Sólido	Pt%(p/p) exp	Pt% (p/p) teo	Pd% (p/p) exp	Pd% (p/p) teo	X <sub>pd exp</sub>	X <sub>pd teo</sub>
1%Pt/2,55%Na-ZSM-5	1,08	1	-	-	-	-
1%Pt/H-ZSM-5	1,14	1	-	-	-	-
1%Pt/1,12%NaH-ZSM-5	1,29	1	-	-	-	-
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /2,55%Na-ZSM-5	1,29	1	0,25	0,33	0,3	0,4
Pt-Pd <sub>0,7</sub> /2,55%Na-ZSM-5	0,99	1	0,49	1,02	0,5	0,7
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /H-ZSM-5	1,17	1	0,25	0,33	0,3	0,4
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /1,12%NaH-ZSM-5	0,83	1	0,25	0,33	0,4	0,4
Pt-Pd <sub>0,7</sub> /1,12%NaH-ZSM-5	1,08	1	0,84	1,02	0,6	0,7

Aquí se puede apreciar que todos los valores porcentuales del platino son cercanos al valor propuesto teóricamente, lo que demuestra que el método utilizado para la incorporación de este metal en el soporte es efectivo. En los sólidos bimetálicos la fase metálica correspondiente al platino se observan valores experimentales cercanos a los valores teóricos, mientras que los porcentajes del paladio incorporados al soporte zeolítico presentaron valores por debajo a los propuestos teóricamente. Esto puede ser probablemente atribuido a que hubo errores experimentales al preparar la suspensión antes de ser irradiado por el microondas o por alguna dificultad que presenta el paladio al introducirse en el soporte zeolítico. Sin embargo a pesar que los porcentajes de paladio son menores, la relación molar atómica en todos los soportes presentaron valores cercanos a los planteados teóricamente.

En la tabla 9, que se presenta a continuación, se pueden apreciar los porcentajes de las diferentes fases metálicas platino y paladio depositadas en los soportes zeolíticos de relación Si/Al=34.

**Tabla 9. Porcentajes de las diferentes fases metálicas presentes en los diferentes soportes zeolíticos de relación Si/Al=34**

Sólido	Pt%(p/p) Exp.	Pt% (p/p) Teo.	Pd% (p/p) Exp.	Pd% (p/p) Teo.	X <sub>pd exp</sub>	X <sub>pd teo</sub>
1%Pt/0,58%Na-ZSM-5	1,05	1	-	-	-	-
1%Pt/0,45%NaH-ZSM-5	1,34	1	-	-	-	-
0,5%Pd/0,58%Na-ZSM-5	-	-	0,61	0,55	-	-
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /0,58%Na-ZSM-5	0,96	1	0,25	0,33	0,3	0,4
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /H-ZSM-5	1,14	1	0,25	0,37	0,4	0,4
Pt-Pd <sub>0,4</sub> /0,45%NaH-ZSM-5	0,86	1	0,26	0,33	0,3	0,4

En esta tabla se puede observar de igual manera que los valores del porcentaje del platino son cercanos al teórico, y los resultados que presentan una pequeña diferencia se debe a errores experimentales en la preparación y caracterización de estos sólidos. En cuanto a los sólidos bimetálicos, al igual que los soportes de relación Si/Al=17, presentaron resultados similares, en donde la incorporación del paladio a estos soportes se encuentra por debajo de los valores teóricos. Además la fracción molar atómica reportó valores cercanos a los deseados, lo que se traduce que el proceso poliol por calentamiento por microondas utilizado para la incorporación de las fases metálicas al soporte es confiable, efectivo y reproducible.

Adicionalmente, se empleó la técnica de adsorción física de Nitrógeno a -196°C para verificar el área superficial específica (ASE) de los sólidos bimetálicos de relación Si/Al=17 y 34 utilizando el método BET. La tabla 10 muestra los resultados obtenidos.

**Tabla 10. Área superficial específica de los sólidos sintetizados.**

Sólidos	ASE (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (Å)
1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 Si/Al=17	4	0,006	52,59
0,96%Pt-0,25%Pd/0,58%Na-ZSM-5 Si/Al=34	277	0,156	22,57
0,88%Pt-0,26%Pd/0,45%Na-H-ZSM-5 Si/Al=34	84	0,053	25,23

En la tabla 10 se puede observar que los resultados del área superficial específica y volumen de poro, realizados por el método BET, disminuyen considerablemente con respecto al área y el volumen de los soportes sin la fase metálica; solo el sólido con mayor contenido de Si/Al en su forma sódica conserva su área superficial. Esto se puede atribuir a que el etilenglicol utilizado en el proceso poliol se aloja sobre el área del soporte, haciendo que se obstruya los poros del mismo.

#### **4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido con Espectroscopia por Difracción de Rayos X.**

A continuación se presenta la microscopia electrónica de barrido, conjunto con un análisis químico mediante la Espectroscopia por Difracción de Rayos X de los sólidos soportados para complementar los resultados obtenidos por Análisis Químico y verificar que tan disperso esta la fase metálica sobre el soporte.

En la figura 33 se puede observar la Micrografía Electrónica de Barrido con los puntos que se tomaron en la muestra del Análisis químico por Espectroscopia de Difracción de Rayos X del sólido 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5.

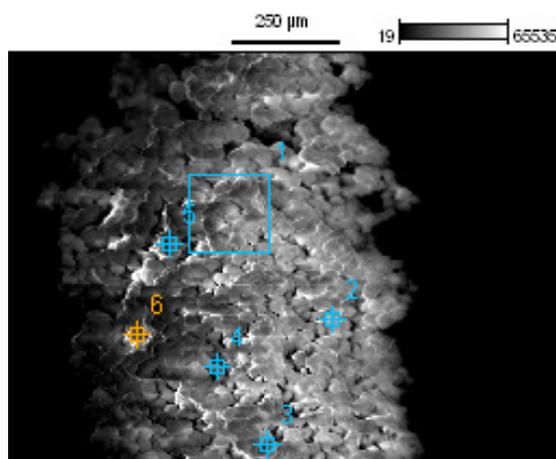


Figura 33. Micrografía Electrónica de Barrido del Sólido 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 de relación Si/Al=34

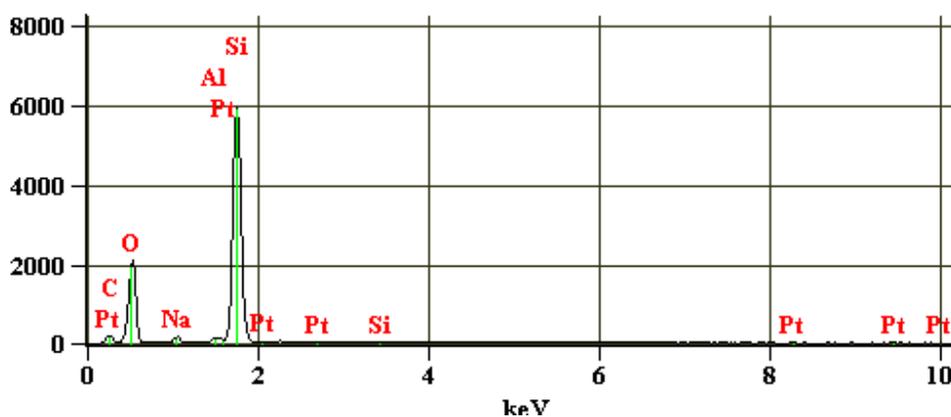


Figura 34. Analisis químico por Espectroscopía de Difracción de Rayos X con respecto al punto 1 de la muestra 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5

En la figura anterior se puede apreciar la presencia del Platino así como del Aluminio, Silicio y Sodio en la superficie del soporte para este punto en particular de la muestra.

**Tabla 11. Presencia de fase metálica en el sólido 1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 de relación  
Si/Al=34**

	Pt%(p/p) Exp.
Punto 1	3,64
Punto 2	1,79
Punto 3	1,97
Punto 4	1,29
Punto 5	1,87
Punto 6	0,80
Promedio	1,89

Para este sólido, en cada punto que se tomó para cada muestra para el análisis químico, se comprobó que se tiene la fase metálica depositada en el soporte. Como es de esperarse, se puede observar lo que se depositó de Platino en el soporte, que se encuentra cercano al valor teórico, lo que demuestra que la presencia de Sodio no afecta la dispersión del metal sobre el mismo. Revisando la tabla 11 en conjunto con la figura 33 se observa que la zona donde se tiene mayor cantidad de metal es el punto 1, y esto debido a que abarca una mayor área en comparación con los otros puntos que se tomó.

Seguidamente se observa en la figura 35 la Micrografía Electrónica de Barrido con los puntos que se seleccionaron para el análisis químico por EDX de dos muestras bimetalicas soportadas sobre la zeolita en su forma sódica y sódica protónica, ambos de Si/Al=17.

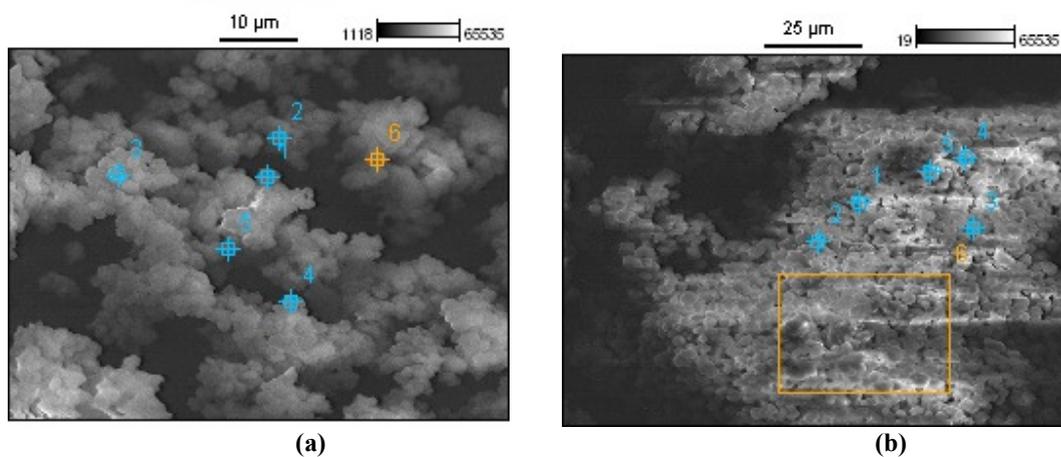


Figura 35. Microscopía Electrónica de Barrido: (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 0,83%Pt-0,25%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.

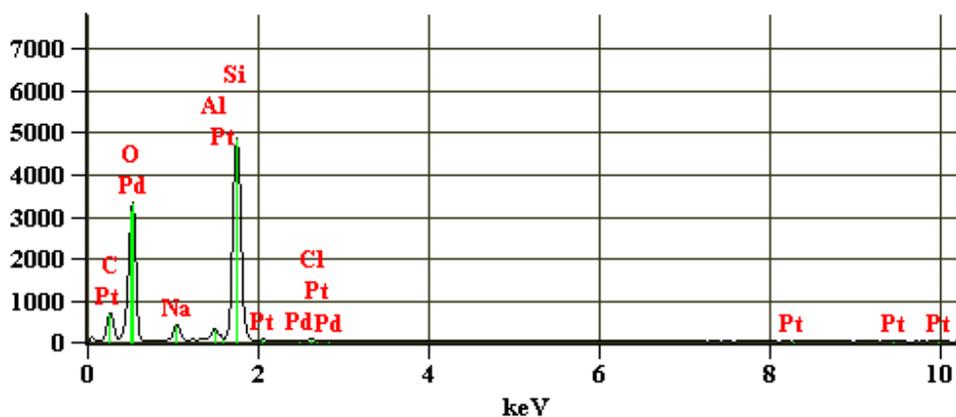


Figura 36. Analisis químico por Espectroscopía de Difracción de Rayos X con respecto al punto 1 de la muestra 1,29%Pt-0,255Pd/2,555Na-ZSM-5

Los porcentajes metálicos de los puntos que se tomaron de ambos sólidos se pueden observar en la tabla 12 mostrada a continuación.

**Tabla 12. Presencia de fase metálica en el sólido: (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,555Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 0,83%Pt-0,25%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.**

	(a)Pt%(p/p) Exp.	(a)Pd%(p/p) Exp.	(b)Pt%(p/p) Exp.	(b)Pd%(p/p) Exp.
Punto 1	1,43	2,16	1,86	1,82
Punto 2	0,79	2,25	0,35	2,66
Punto 3	1,60	1,80	1,67	2,64
Punto 4	0,68	1,03	0,67	1,81
Punto 5	2,51	2,12	1,36	1,96
Punto 6	1,16	1,79	1,23	1,77
Promedio	1,36	1,85	1,19	2,11

Como es de esperarse, para la muestra (a) se puede observar que los valores reportados de Platino son semejantes al valor teórico depositado a la hora de realizar la síntesis, el cual es 1%, mientras que para la muestra (b) si se observa que los valores están un poco más alejados del valor teórico. Esto se atribuye a que este análisis químico es puntual y reporta la composición porcentual de la molécula a la cual se le realice el análisis.

De igual manera ocurre con el Paladio en ambos casos; tanto para la muestra (a) como para la muestra (b) se tienen valores del metal por encima de los valores teóricos. Esto de igual forma se atribuye a que este análisis es reportado por cada molécula que se estudia. Lo interesante de este análisis es que en cualquier punto que se tomó de forma arbitraria, siempre se observó la presencia de los dos metales, pudiéndose inferir que ocurrió una posible aleación entre ellos y es por esto que, en algunos puntos se obtuvieron valores que se encuentra encima de los teóricos.

A continuación se presenta el análisis químico de dos sólidos bimetálicos con una mayor presencia de fase metálica de paladio ( $X_{Pd}=0,7$ ) con la diferencia de que un soporte es sódico y el otro es sódico protónico.

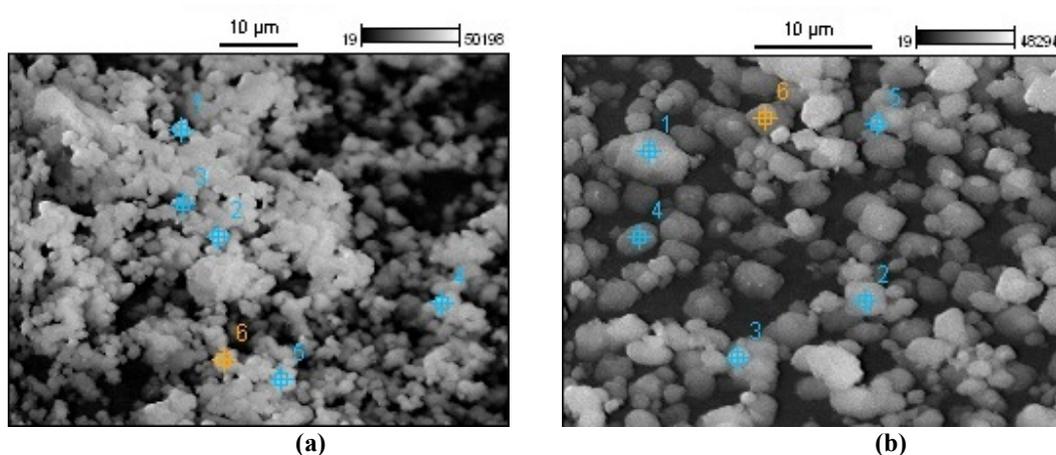


Figura 37. Micrografía Electrónica de Barrido: (a) 1%Pt-0,49%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 1,10%Pt-0,84%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.

Tabla 13. Presencia de fase metálica en el sólido: (a) 1%Pt-0,49%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17. (b) 1,10%Pt-0,84%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5 relación Si/Al=17.

	(a)Pt%(p/p) Exp.	(a)Pd%(p/p) Exp.	(b)Pt%(p/p) Exp.	(b)Pd%(p/p) Exp.
Punto 1	1,44	4,37	0,60	1,92
Punto 2	1,13	5,11	2,54	2,20
Punto 3	1,13	3,76	1,22	2,88
Punto 4	0,97	2,05	1,05	1,25
Punto 5	0,91	4,18	1,46	0,69
Punto 6	1,73	4,16	0,98	2,67
Promedio	1,22	3,94	1,31	1,94

De la misma manera que en los sólidos mostrados en la figura 35, para los sólidos con una mayor fase metálica se puede observar que se tiene depositado Pt y Pd sobre la superficie del soporte. Es bueno destacar que estas imágenes son más nítidas que las de la figura 35, ya que para realizar la microscopia se necesita un metal conductor como el platino o paladio para que se tenga una mejor calidad de imagen. Comparando así la figura 37 con la anterior se puede decir que estos sólidos contienen un mayor contenido de metal y que este se encuentra en la mayoría de la superficie. A su vez podemos decir que al igual que las muestras anteriores, estas

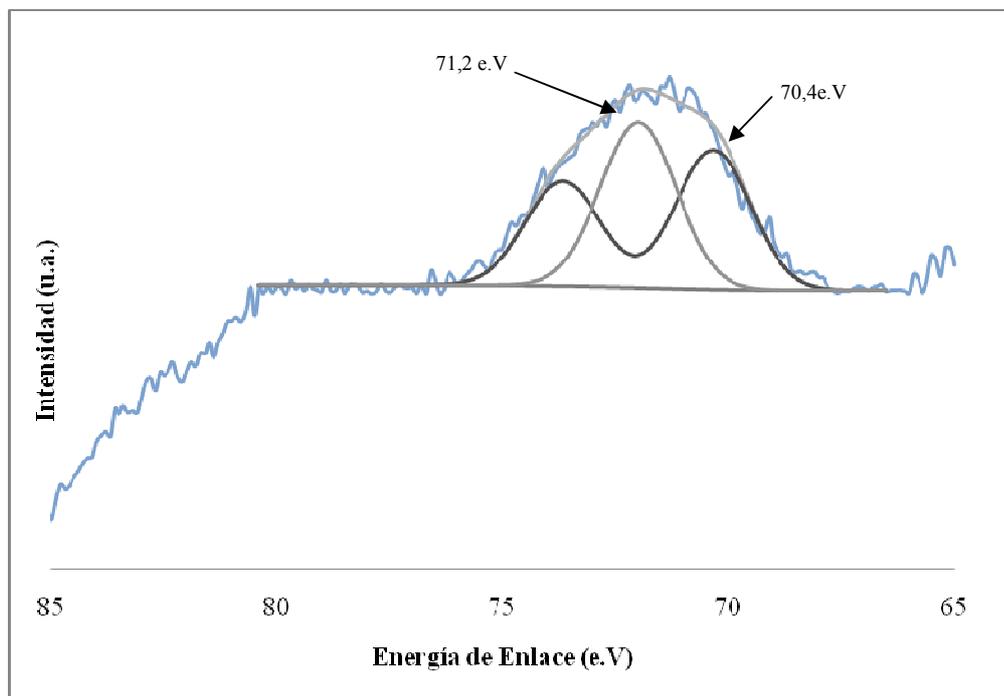
también poseen una posible aleación Pt-Pd, debido a que en cualquier punto donde se tomó el análisis, se observaron ambos metales.

#### **4.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X.**

Esta técnica fue empleada para la caracterización de los sólidos metal soportados 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 sólidos fueron analizados mediante el estudio de las regiones Pt4f y Pd3d. En todos los espectros se tomó como parámetro de referencia la señal del C1s a 284,3 eV, para la corrección de las energías de enlaces de los elementos que se evalúan.

##### **4.2.4.1 Sólidos monometálicos**

La figura que se observa a continuación corresponde al espectro de XPS en la región de Pt4f del sólido monometálico 1,14%Pt/H-ZSM-5.



**Figura 38. Espectro de XPS en la región de Pt4f para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17**

Las dos señales que arrojan el espectro de XPS correspondiente a la región Pt4f luego de ser desconvolucionado se encuentran cercanas a 71e.V. Claramente se puede apreciar la señal de un doblete con una distancia interplanar de 3,33e.V, la cual corresponde al Platino, siendo entonces el pico de 70,4e.V la energía de enlace del Platino en su estado cero Valente, pero un poco desplazada, por lo que se podría decir que dicho sólido contiene el metal en su forma reducida. Por su parte la señal correspondiente a 71,2e.V no puede ser asignada a ningún elemento (Moulder, Stickle, & Sobol, 1992).

En la figura 39 que se muestra a continuación, se observa el espectro de XPS en la región C1s del mismo sólido monometálico.

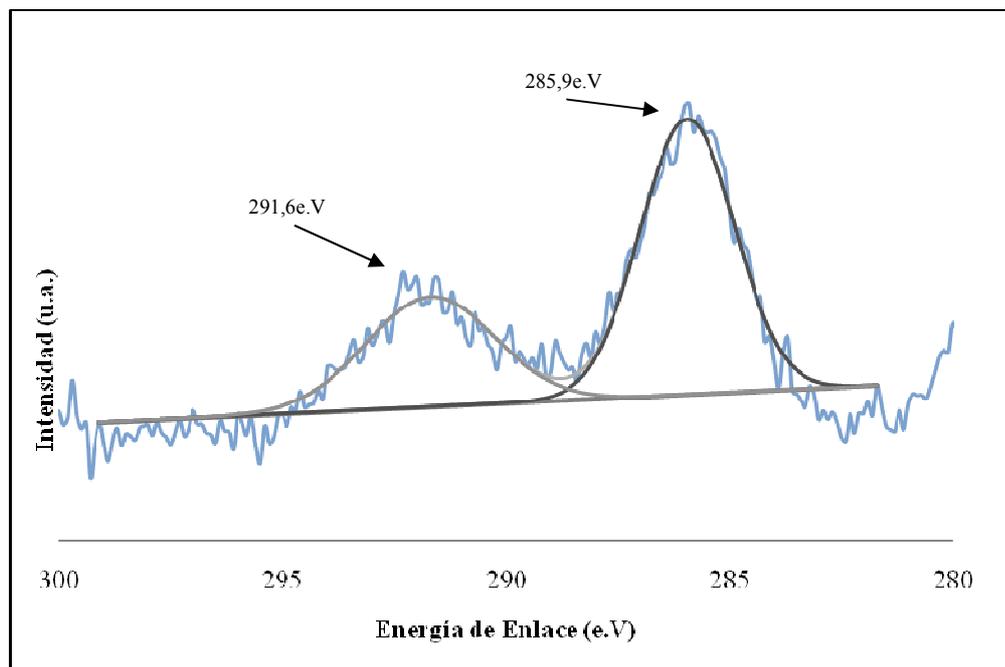


Figura 39. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17

Como puede observarse en el espectro de XPS mostrado anteriormente, se pueden apreciar 2 señales, que se encuentran en 285,9 y 291,6 e.V, las cuales corresponden a especies de carbono oxidadas de tipo carbonilo, que se forman por la utilización del etilenglicol en el momento de preparar los sólidos metal-soportados. Estas especies de carbonos oxidadas se pueden apreciar en el mecanismo del etilenglicol, que actúa como agente reductor (Komareneni, Newalkar, & Katsuki, 2002).

A continuación en la figura 40 se presenta el espectro de XPS desconvolucionado correspondiente a la región del O1s para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM5.

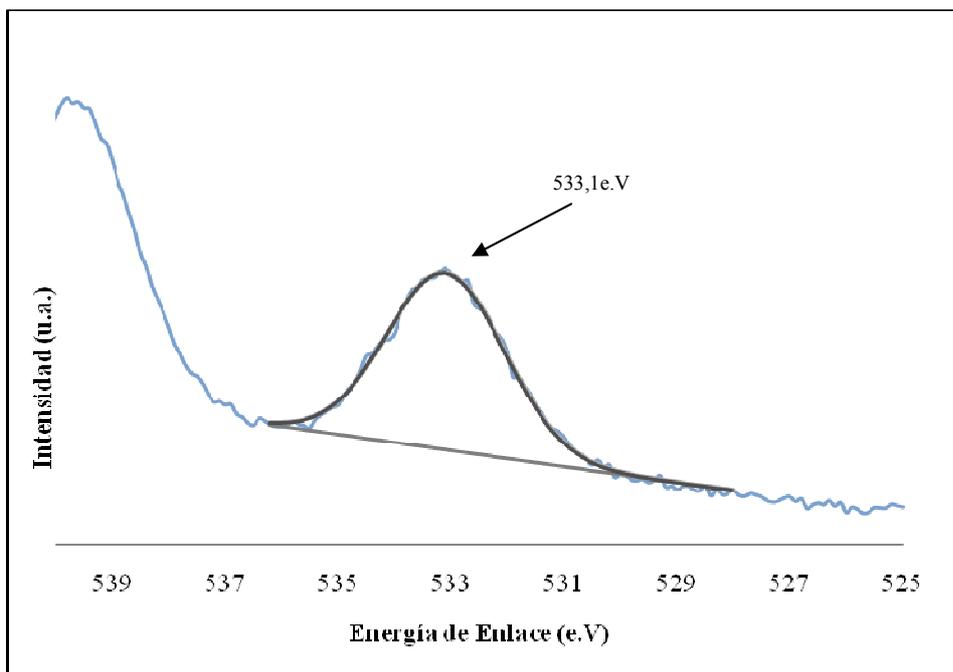
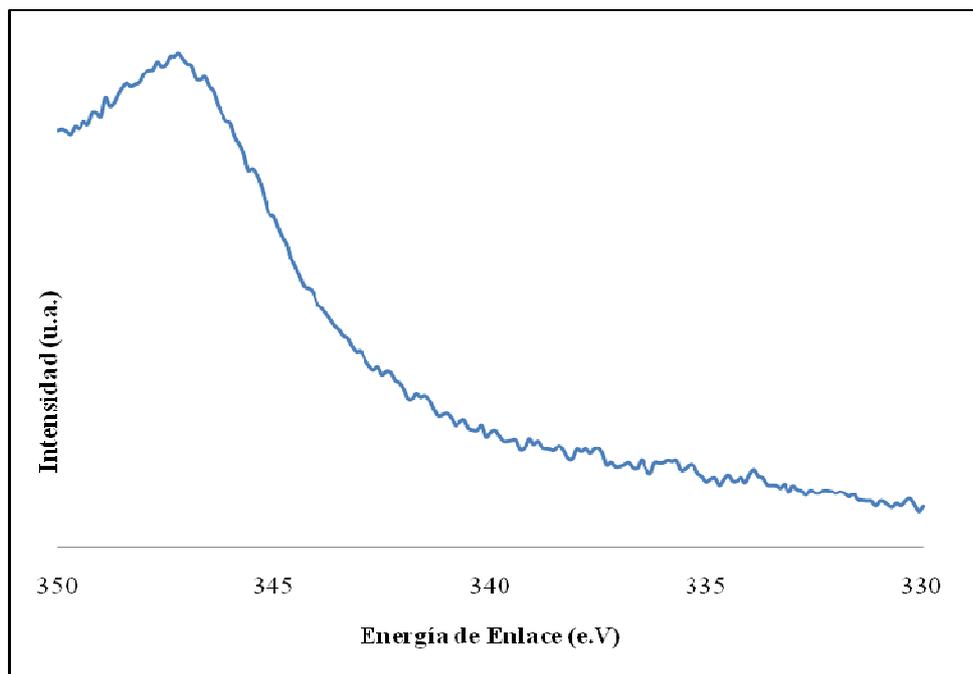


Figura 40. Espectro de XPS en la región de O1s para el sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 relación Si/Al=17

En este espectro de XPS se puede observar la presencia de una señal la cual corresponde al Óxido de Silicio, que tiene una energía de enlace de 533,1e.V, que se forma por el alto contenido de Silicio que poseen los soportes (Moulder, Stickle, & Sobol, 1992).

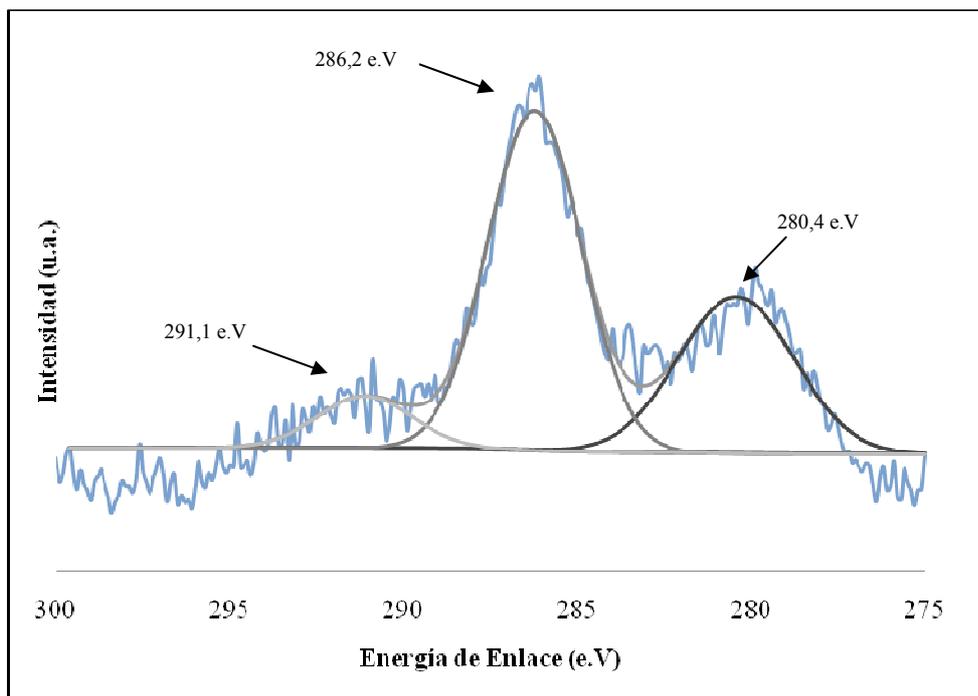
En la figura 41 se observa el espectro correspondiente a la región del Pd3d para el sólido monometálico 0,61%Pd/0,58%Na-ZSM5, irradiado a una potencia de 358 W por un tiempo de 60 segundos.



**Figura 41. Espectro de XPS en la región de Pd3d para el sólido 0,61%Pd/0,58%Na-ZSM-5  
relación Si/Al=34**

En la figura anterior solo se puede observar una señal de ruido y de baja intensidad, que puede ser producto de que el paladio se encuentra en los espacios intracrystalinos del soporte y no puede ser detectado por el equipo, debido a que ésta técnica detecta los estados oxidativos a nivel superficial. Otro motivo para explicar este resultado puede ser que la cantidad de metal presente en el sólido es muy baja y el equipo no la pueda detectar.

Seguidamente se puede observar en la figura 42 el espectro de XPS correspondiente a la región de C1s de este sólido monometálico.



**Figura 42. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 0,61%Pd/0,58%Na-ZSM-5 relación Si/Al=34**

A diferencia de la figura 39, en este espectro de XPS se pueden apreciar 3 señales. La primera a una energía de enlace de 286,2 es atribuida a especies de referencia del C1s, sólo que un poco desplazada, mientras que la segunda y tercera señal que se encuentran a 280,4 y 291,1 eV respectivamente, corresponden a especies de carbono provenientes de la oxidación del etilenglicol durante la etapa de irradiación (Moulder, Stickle, & Sobol, 1992).

El espectro de XPS que se muestra en el gráfico 43 representa la región de O1s del sólido que se encuentra bajo estudio.

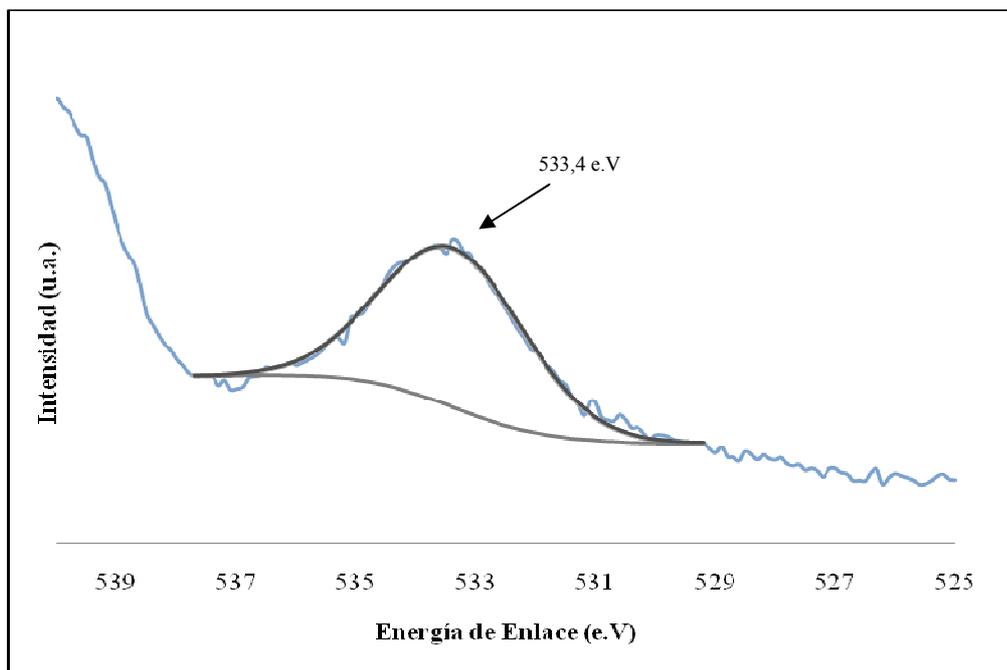


Figura 43. Espectro de XPS en la región de O1s para el sólido 0,61Pd/0,58Na-ZSM-5 relación Si/Al=34

Al igual que en la figura 40, este espectro de XPS muestra la señal correspondiente a la energía de enlace de 533,4e.V, el cual corresponde al Óxido de Silicio, que se forma por la alta presencia de este elemento en la zeolita (Moulder, Stickle, & Sobol, 1992).

#### 4.2.4.2 Sólidos Bimetálicos

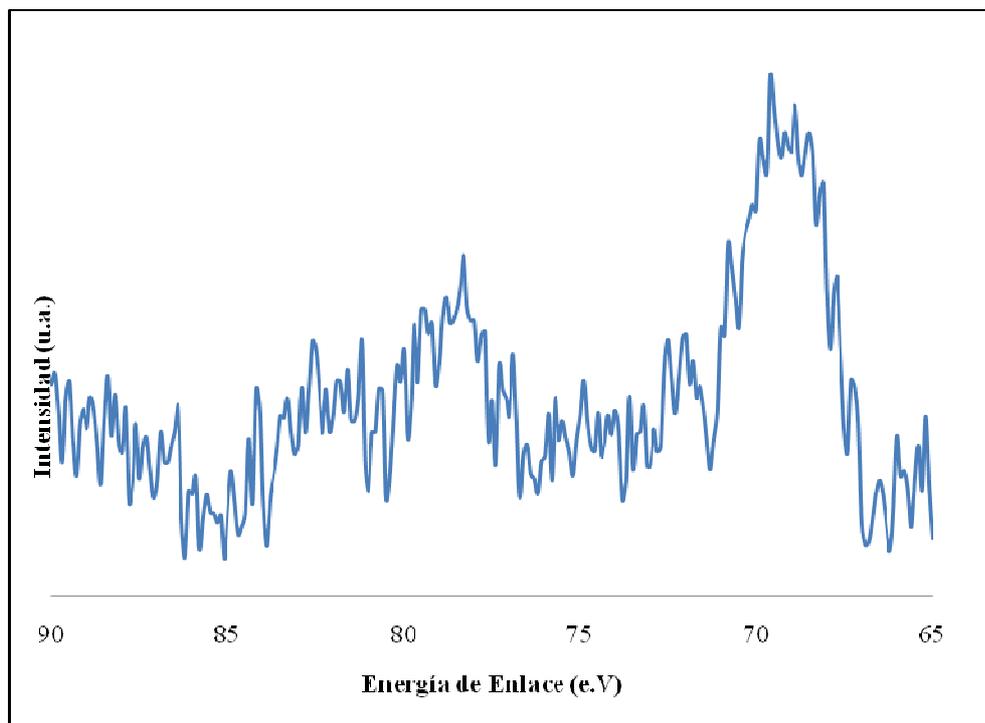
En la figura 44 se observa el espectro de XPS para la señal del Pd3d, correspondiente al sólido bimetálico 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM5 ( $X_{Pd}=0,4$ ), irradiado a 358 W por un tiempo de 60 segundos.



**Figura 44.** Espectro de XPS en la región de Pd3d para el sólido 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17

Como se puede observar en el espectro anterior del sólido Pt-Pd/H-ZSM5 de relación molar  $X_{Pd}=0,4$  se muestra un espectro con señales de ruido bastante importantes y de baja intensidad, en el cual la deconvolución de cualquier señal resulta difícil, debido a la carencia de alguna de las especies presumibles. Esto también se puede atribuir a que este análisis es superficial y la fase metálica se encuentra dentro de la superficie del soporte.

La figura 45 corresponde al espectro de XPS de la región Pt4f para el mismo sólido monometálico.



**Figura 45.** Espectro de XPS en la región de Pt4f para el sólido 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 relación Si/Al=17

Al igual como se observó en la figura 44, en el espectro en la región de Pt4f también se tiene una poca claridad de las señales de las especies que puedan estar presentes, razón por la cual se hace imposible realizar la deconvolución y por lo tanto sumamente difícil de asignar señales a determinadas especies. Como se mencionó anteriormente esta técnica de caracterización es superficial y por tanto no puede detectar los metales que se encuentran dentro de la superficie.

Se muestra a continuación la figura 46, en donde se observa el espectro de XPS de la región C1s.

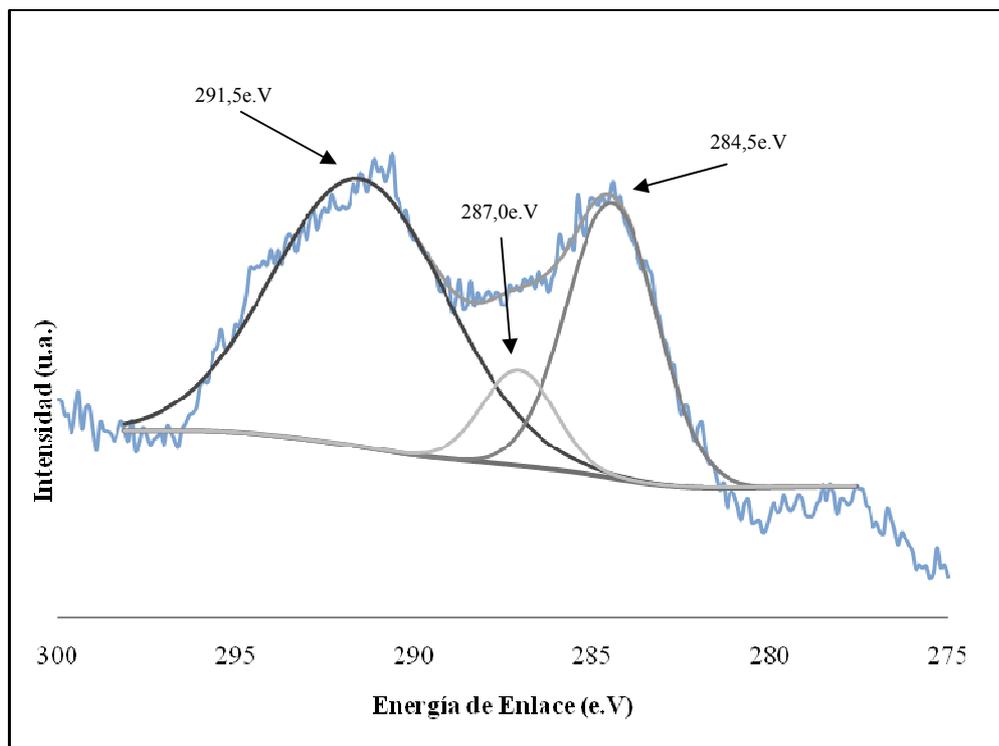


Figura 46. Espectro de XPS en la región de C1s para el sólido 1,29Pt-0,25Pd/2,55Na-ZSM-5 relación Si/Al=17

En el espectro de XPS mostrado anteriormente se pueden observar 3 señales en las cuales la primera (284,5e.V) corresponde a la energía de enlace de referencia del carbono C1s, mientras que las señales sucesivas, que presentan energías de enlace de 287,0 y 291,5e.V pertenecen a carbonos oxidados que se forman a partir de la reacción REDOX que suele darse al emplear el etilenglicol junto con las sales metálicas (Moulder, Stickle, & Sobol, 1992).

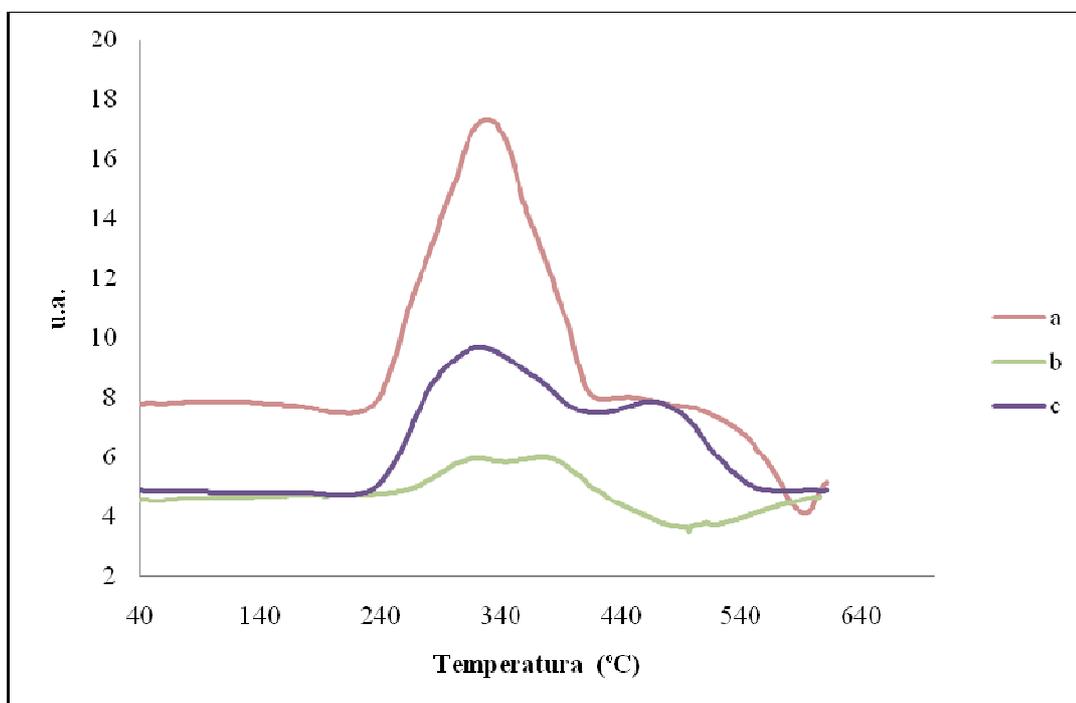
#### 4.2.5 Reducción a Temperatura Programada.

La técnica de caracterización de reducción a temperatura programada (TPR) con Hidrógeno permite determinar la temperatura y el grado de reducción de los diferentes elementos que se encuentren en el sólido. El aumento programado de temperatura es de 10°C/min. Los sólidos que se muestran a continuación se

sintetizaron por el método poliol por calentamiento por microondas, irradiado a 358W y por un tiempo de 60 segundos.

#### 4.2.5.1 Sólidos monometálicos

En la figura 48 se muestran tres gráficos correspondientes a sólidos monometálicos con la incorporación de la fase metálica por el método poliol por irradiación de microondas de 1% de platino en zeolitas ZSM-5 de relación Silicio/Aluminio=17.



**Figura 47. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos monometálicos de relación Si/Al=17 (a)1,08%Pt/2,55%Na-ZSM-5 , (b)1,14%Pt/H-ZSM-5, (c)1,29%Pt/1,22%Na-H-ZSM-5**

En el gráfico (a) correspondiente al sólido 1,1%Pt/2,55%Na-ZSM-5 se puede observar un pico en 330°C el cual corresponde a iones de  $Pt^{2+}$  localizado dentro de los poros de la zeolita, luego otra señal en 530°C que se refiere a iones  $Pt^{2+}$  que se encuentran enlazados a grupos  $Pt-O-Si^{-3}$  (Roldán, Beale, & Sánchez-Sánchez, 2008).

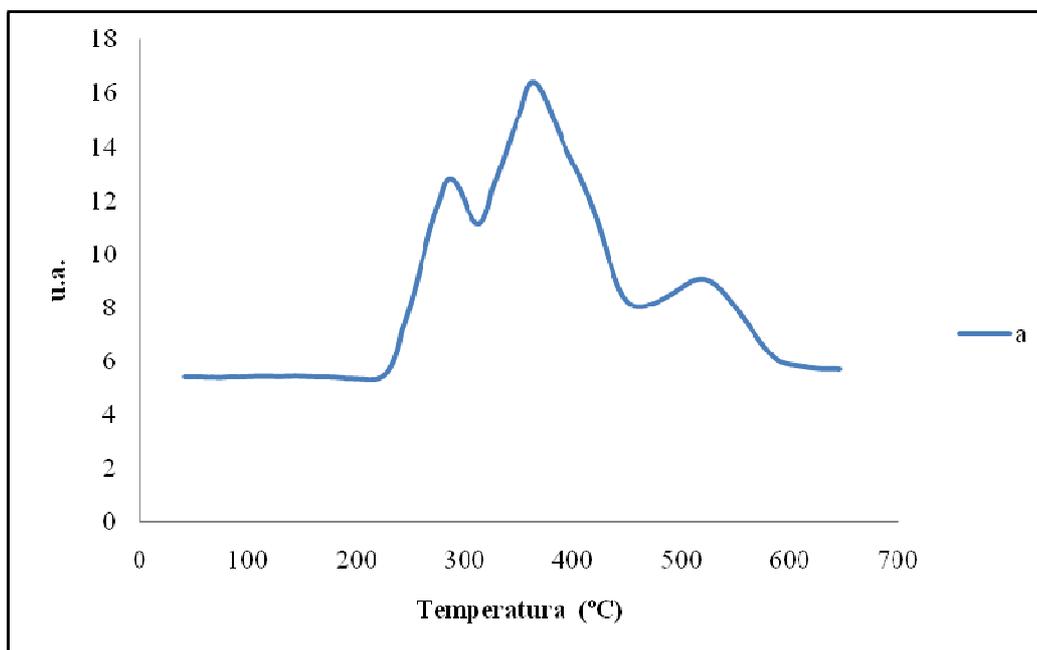
En el sólido 1,1%Pt/H-ZSM-5 representado por el gráfico (b) los picos en 308°C y 360°C corresponde a la presencia de los iones  $Pt^{+2}$  igualmente localizados dentro de los poros de la zeolita, pero se puede observar un menor consumo de hidrogeno, lo que se traduce en la reducibilidad del  $Pt^{+2}$  a  $Pt^0$ ; resultados que están en concordancia con lo obtenido en el espectro de XPS en la región Pt4f del sólido 1,1%Pt/HZSM-5 (Figura ). Finalmente el gráfico (c) del sólido 1,3%Pt/1,22%NaHZSM-5 el cual presenta un comportamiento similar al sólido 1,1%Pt/2,55%NaZSM-5, en donde se observa un pico en 312°C y otro en 470°C; el primero correspondiente a iones  $Pt^{+2}$  que se encuentran dentro de la zeolita por la presencia de cargas de compensación producidos por cargas negativas en la sustitución  $Al^{3+}$  en los lugares de  $Si^{4+}$  en la estructura y el segundo se atribuye a iones  $Pt^{+2}$  que presentan una interacción mas fuerte con el soporte formándose enlaces  $Pt-O-Si^{-3}$ , lo que hace que la reductibilidad de estas especies se dificulte mas en comparación con aquellas que se encuentran en sitios más accesibles (Roldán, Beale, & Sánchez-Sánchez, 2008).

Se puede concluir en la figura anteriormente mostrada que los picos más pronunciados aparecen en un rango de 300 a 340°C; picos que se atribuyen al  $Pt^{+2}$  según lo reportado a lo reportado en la literatura. Como no se observan picos entre 80-180°C, se descarta la presencia de las especies PtO y PtO<sub>2</sub>. Finalmente se muestra un último pico entre 460 a 480°C en el caso de los sólidos 1,1%Pt/2,55%Na-ZSM-5 y 1,3%Pt/1,22%Na-H-ZSM-5, lo cual de acuerdo a lo observado por otros investigadores puede ser atribuido posiblemente a especies  $Pt^{+2}$  localizados en sitios del soporte con una alta densidad de carga negativa, en donde se presentan interacciones mas fuerte con el soporte, lo que hace la reducción de estas especies se dificulte mas en comparación con aquellas que se encuentran en sitios más accesibles (Morales & Rueda, 2007).

Igualmente en los gráficos de TPR se puede observar que los sólidos presentan diferencias en el consumo de hidrogeno, lo que indica que los sólidos tratados con sodio tienden a consumir mayor cantidad de hidrogeno; se puede destacar que este

comportamiento no se encuentra reportado en la literatura. Además se puede decir que el metal se encuentra más expuesto, es decir con una mayor concentración en la superficie del metal en los sólidos tratados con sodio.

El grafico 49 que se muestra a continuación corresponde al sólido monometálico de 1% de platino de relación silicio/aluminio de 34 soportadas en zeolitas ZSM-5.

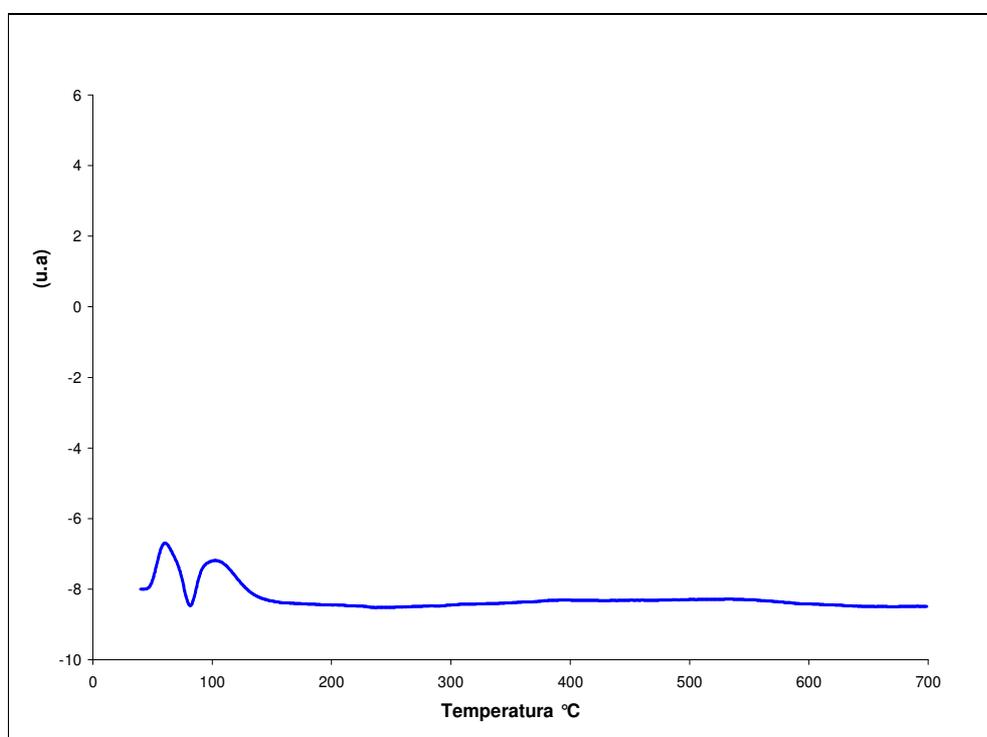


**Figura 48. Reducción a Temperatura Programada de Sólido monometálico con 1% Pt (a)1,34%Pt/0,45%Na-H-ZSM-5 Si/Al=34**

El sólido monometálico de relación Si/Al=34 1,3Pt/0,45%Na-H-ZSM-5, se pueden observar diferentes picos que corresponden a iones  $Pt^{+2}$ . Los Iones  $Pt^{+2}$  que se encuentran situados en los picos de 279°C y 355°C se encuentran dentro de los poros de la zeolita y luego los iones  $Pt^{+2}$  (514°C) presentan una mayor interacción metal-soporte, se encuentran localizados en sitios del soporte con una alta densidad de carga negativa, lo cual hace que estos iones metálicos sean más difíciles de reducir (Roldán, Beale, & Sánchez-Sánchez, 2008).

Al comparar los sólidos monometálicos de diferente relación silicio/aluminio sódicos protónicos, se puede apreciar que el sólido de relación Si/Al=34 presenta un mayor consumo de hidrogeno, o mejor dicho un área bajo la curva mayor que el sólido de relación Si/Al=17.

El gráfico 50 corresponde al sólido monometálico de Pd soportados en zeolita ZSM-5 (Esteves & Maldonado, 2008)



**Figura 49. Reducción a Temperatura Programada de Sólido monometálico de 0,43%Pd/H-ZSM-5. Referencia (Esteves & Maldonado, 2008)**

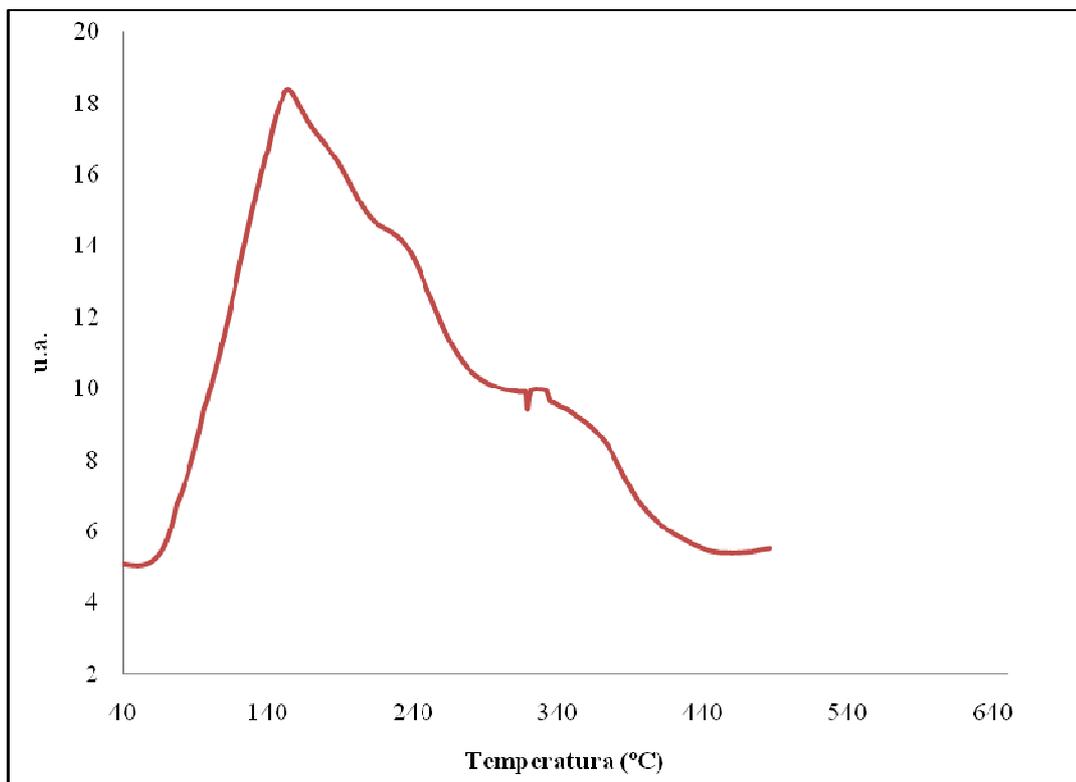
En el perfil de reducción de temperatura programada de el 0,43% Pd/H-ZSM-5 muestra un pico positivo en 65°C y 100°C y uno negativo en 80°C. Este consumo de hidrogeno es en general la reducción de las especies oxidadas de Pd como puede ser especies de paladio (II), mientras que el pico de consumo de hidrógeno que aparece a temperaturas superiores a 100 °C puede ser asignado a especies de PdO (Esteves &

Maldonado, 2008) . Por otro lado el pico negativo se atribuye a la desorción de hidrogeno por la descomposición de las partículas de  $\beta$ -Hidruro previamente desarrollado en los cristales de Pd (Barrios & Arias, 2003).

En las figuras mostradas anteriormente 48, 49 y 50, se espera que el proceso poliol reduzcan totalmente las especies metálicas a su estado cero valente, pero en este caso el paladio y platino no se reducen completamente. Este comportamiento puede deberse al hecho de que en el presente estudio el complejo de paladio y del platino del cual se parte es el Cloruro de Tetraaminopaladio (II) hidratado  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y tetraaminoplatino (II) o complejo Keller  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  , las cuales presentan enlaces bastantes fuertes entre el paladio o platino 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  $P = 358$  wats,  $t = 60$  segundos (Esteves & Maldonado, 2008).

#### 4.2.5.2 Sólidos bimetálicos

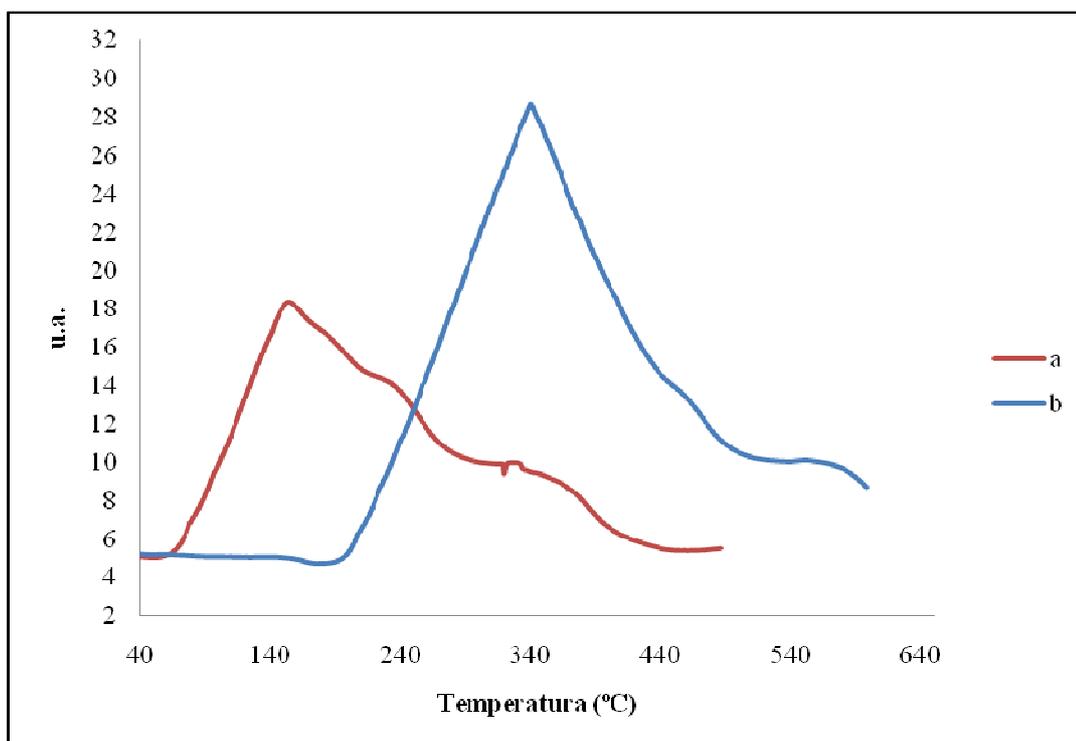
En la figura 51 se presenta reducción de temperatura programada de un solido bimetálico de 1% de platino y bimetálico Pt-Pd de fracción molar atómica  $X_{\text{Pd}}=0,4$  en soportes sódicos de relación silicio/aluminio igual a 17.



**Figura 50. Reducción a Temperatura Programada del Sólidos bimetalítico Pt-Pd con fracción molar  $X_{Pd}=0,4$  1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 de relación Si/Al=17.**

En la figura mostrada anteriormente el sólido bimetalítico de relación molar atómica 0,4 se observan picos pronunciados a una temperatura de 150°C, esto se relaciona con la aleación que presenta el Pd con el Pt, deduciéndose que este pico representa la reducción de  $Pd^{+2}$  a  $Pd^0$  (Ávila & Esparragoza C., 2007) y los picos en 230 y 370°C corresponden a especies de  $Pt^{+2}$  localizados en sitios del soporte con una alta densidad de carga negativa, también a la aleación Pt-Pd y a la interacción que presentan los metales con el sólido. Comparando con el gráfico (a) de la figura 48 que corresponde al sólido monometálico 1%Pt/2,55%Na-ZSM-5 este presenta un pico desplazado en 285°C que se debe a la especie del  $Pt^{+2}$ , este desplazamiento se atribuye a la ausencia del paladio, por lo que a los iones de platino son más difíciles de reducir y luego otro pico de menor intensidad en 500°C que también se debe a otra especie del  $Pt^{+2}$  la cual presenta una mayor interacción que el sólido.

Se muestra en la siguiente figura 52 sólidos bimetalicos Pt-Pd de relación molar atómica  $X_{Pd}=0,4$  en diferentes soportes ZSM-5 de relación Si/Al=17.



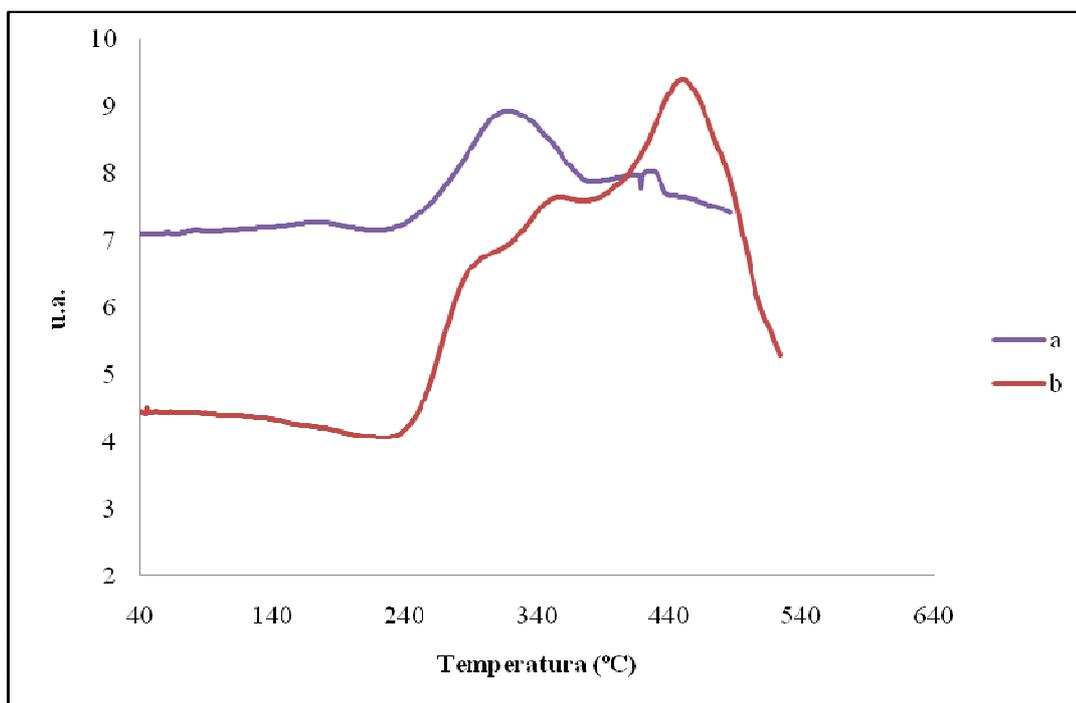
**Figura 51. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos bimetalicos Pt-Pd de relación molar  $X_{Pd}=0,4$  en diferentes soportes de relación Si/Al =17**  
(a)1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5, (b)0,83%Pt-0,25%Pd/1,12%Na-H-ZSM-5

En la figura siguiente se muestran sólidos bimetalicos Pt-Pd con una misma relación Si/Al y fracción molar atómica de paladio en donde se puede destacar para el gráfico (a) un pico de consumo de hidrogeno en 147°C en el que se aprecia la reducción del paladio de  $Pd^{+2}$  a  $Pd^0$  y también la presencia de iones de  $Pt^{+2}$  (Ávila & Esparragoza C., 2007).

De igual forma en el gráfico (b) se observa un pico cercano a 340°C correspondiente a las especies de  $Pt^{+2}$  y se descarta la reducción del paladio a su estado cero valente ya que la aleación del Pt-Pd es más fuerte y de esta manera las especies metálicas se reducen con mayor dificultad, además que poseen una mayor interacción metal-

soporte. Se puede destacar que los sólidos que poseen mayor cantidad de sodio presentan un mayor consumo de hidrogeno.

La figura 55 corresponde a la reducción de temperatura programada de solidos bimetalicos Pt-Pd de relación molar  $X_{Pd}=0,4$  soportados en zeolitas ZSM-5 irradiados 60 segundos, vía calentamiento de microondas.

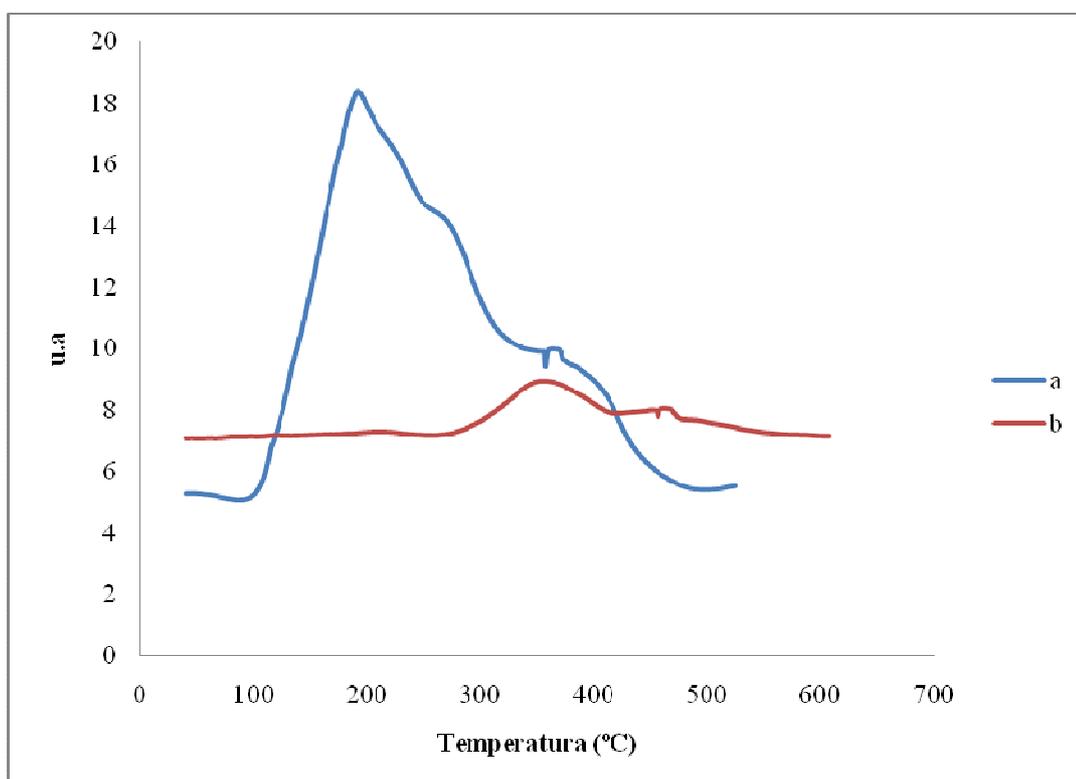


**Figura 52. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos bimetalicos Pt-Pd de relación molar  $X_{Pd}=0,4$  en diferentes soportes (a) 0,96%Pt-0,25%Pd/0,58%Na-ZSM-5 Si/Al =34, (b) 1,14%Pt-0,25%Pd/H-ZSM-5**

Como se puede observar el factor que influye en la temperatura de reducción de las especies Pt y Pd es la cantidad de sodio que posea el soporte zeolítico; en el caso de (a) el sólido reporta picos en 206°C, 355°C y en 446°C, los cuales se asocian: el primero con la reducción del  $Pd^{+2}$  a  $Pd^0$  y con especies de  $Pt^{+2}$ , el segundo a los iones  $Pt^{+2}$  que presenta una interacción con el soporte y el último a una aleación de los metales Pt-Pd.

En el gráfico (b) se aprecian tres picos que son a 248, 350 y 450°C. El desplazamiento de estos picos nos hace ver que los sólidos protónicos proporcionan una mayor afinidad con los metales nobles y posee más sitios para que estos se depositen en ellos. El primer pico al igual que en el caso anterior se corresponde al Pd<sup>0</sup> y los últimos dos picos se deben a la fuerte interacción del Pt-Pd y la posible formación de una aleación entre estos metales.

Por último, el gráfico 54 representa los sólidos bimetalicos de relación molar atómica  $X_{Pd}=0,4$  en soportes con diferente relación silicio/aluminio.



**Figura 53. Reducción a Temperatura Programada de Sólidos Sólidos bimetalicos Pt-Pd de relación molar  $X_{Pd}=0,4$  (a) 1,29%Pt-0,25%Pd/2,55%Na-ZSM-5 Si/Al =17, (b) 0,96%Pt-0,25%Pd/0,58%Na-ZSM-5 Si/Al=34**

En el figura 56 que se mostró anteriormente se ven representados dos sólidos bimetalicos Pt-Pd de diferente relación silicio/aluminio. En el gráfico (a) que corresponde al sólidos de relación silicio/aluminio de 17, se observa un pico en 186°C bastante pronunciado, que se atribuye a la reducción  $\text{Pd}^{+2}$  a  $\text{Pd}^0$ ; este desplazamiento de la temperatura de reducción del paladio se debe a la presencia del Platino que trae como consecuencia la aleación de ambos metales impidiendo que este se pueda reducir (Ávila & Esparragoza C., 2007). Además podemos decir que este alto consumo de hidrogeno también se debe a la presencia de iones  $\text{Pt}^{+2}$  que no pueden ser reducidos y se ven representados en los picos sucesivos que se observan en el gráfico.

Por su parte el gráfico (b) representa el sólido con una relación Si/Al de 34, donde se puede observar un pico cercano a 377°C. En este caso se observa un pico de menor consumo de hidrogeno, que corresponde a los iones de  $\text{Pt}^{+2}$  que se encuentran dentro del espacio intracrystalino, es decir, que presenta una mayor una interacción con el soporte.

## CONCLUSIONES

- EL método de síntesis de los soportes se considera efectivo y reproducible ya que la caracterización fisicoquímica aplicada a los mismos; como lo son: DRX, Espectroscopía Infrarroja y Adsorción Física de Nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ , demostraron que la zeolitas sintetizadas corresponden a una ZSM-5.
- Los soportes analizados por Microscopía Electrónica de Barrido presentaron una morfología definida, observándose que la estructura tridimensional para la zeolita con relación  $\text{Si}/\text{Al}=17$  presentan cristales con un tamaño de aproximadamente  $1,5\ \mu\text{m}$ , mientras que para el soporte con una relación mayor, se obtienen cristales de  $4\ \mu\text{m}$  aproximadamente.
- La Desorción a Temperatura Programada del amoniaco en los soportes estudiados demuestra que el soporte que posee más sitios ácidos fuertes es el de menor relación Silicio/Aluminio.
- Los DRX reportaron que la incorporación de la fase metálica mediante el proceso poliol con calentamiento por microondas no afecta la estructura del soporte zeolítico.
- El proceso poliol se considera un método confiable ya que los porcentajes experimentales de los metales incorporados a la matriz zeolita reportados por el análisis químico son muy cercanos a los valores teóricos fijados.
- Los resultados obtenidos mediante la Microscopia Electrónica de Barrido con EDX sobre los sólidos metal soportados muestran que el método poliol asistido por microondas para la incorporación de la fase metálica en el soporte zeolítico es efectivo, ya que se observó metal en todos los puntos sobre el soporte.
- Los resultados que se obtuvieron mediante del espectro de XPS para la región Pt4f del sólido 1,14%Pt/H-ZSM-5 demostró la reducción del  $\text{Pt}^{+2}$  a  $\text{Pt}^0$
- Los espectros de XPS de los sólidos monometálicos y bimetálicos en la región Pd3d muestran que el Paladio se puede encontrar en los espacios intracrystalinos del soporte zeolítico.

- En el análisis Reducción a Temperatura Programada se pudo verificar que el Pt se reduce más fácil en presencia de Pd para el soporte en su forma sódica.
- Los resultados de los TPR de los sólidos protónicos presentan una mayor afinidad con los metales nobles Pt y Pd, ya que se presentan una mayor interacción de los metales con el soporte.

### RECOMENDACIONES

- Caracterizar los sólidos metal soportados mediante una Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para conocer la dispersión de las fases metálicas sobre los soportes.
- Evaluar la actividad catalítica que pueden tener estos sólidos metal soportados mediante la reacción de hidrogenación de tolueno.
- Realizar una prueba de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido del  $^{13}\text{C}$  a los sólidos metal soportados para poder verificar la presencia de complejos que puedan formarse con el etilenglicol.
- Caracterizar las suspensiones metálicas que se obtienen, para verificar si existe un cambio en el estado de oxidación de los elementos presentes.

### Bibliografía

- Ávila, R., & Esparragoza C., M. A. (2007). *Estudio de la Transformación del Tolueno sobre Catalizadores Bimetálicos Bifuncionales del tipo Pt-Pd/H-Y y Pt-Mo/H-Y*. Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Caracas.
- Barrios, V., & Arias, P. L. (2003). Hydrodesulfurization and hydrogenation of model compounds on silica–alumina supported bimetallic systems. *Fuel*, 82 (5), 501-509.
- Bonet, F., & Guregeon, S. (2003). Synthesis and characterization of bimetallic Ni–Cu particles. *Jornal of solid Chemistry*, 172 (1), 111-115.
- Borges, P., & Díaz, K. (2003). *Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-zeolita en la transformación de acetona*.
- Bosch, P., & Shifter, I. (1997). *La zeolita una piedra que hierve*. Mexico: la ciencia para Todos.
- Cardozo, D. (1995 ). Segundo curso Iberoamericano sobre Peneiras moleculares. *CYTED*. San Carlos, Brasil.
- Chavez, M., & Perez, J. (2000). *Estudio de la transformación del metilciclohexeno sobre catalizadores bifuncionales de moderada fuerza ácida*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería UCV, Caracas.
- Chen, W., & Zhao, J. (2005). Microwave heated polyol synthesis of carbon nanotubes supported Pt nanoparticles for methanol electrooxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 91 (1), 124-129.
- Cid, R. (1993). Tamices moleculares. Primer Curso Iberoamericano. *Catalisis bifuncional. Catalisis con tamices moleculares*. CYTED .
- Cundy, C., & Cox, P. (2003). The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem Rev*, 103, 663.
- Diaz, Y. (2002). *Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZSM-5*. Trabajo especial de Grado, UCV, Facultad de Ingeniería, Caracas.

Esteves, A., & Maldonado, J. D. (2008). *Síntesis de catalizadores bifuncionales y bimetálicos Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 por reducción química asistida por microondas*. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Caracas.

Franco, M. (1993). *Síntesis de Tamices Moleculares de Poro grande: Zeolita y Zeotipos*. Tesis Doctoral, Madrid.

Fuentes, S., & Díaz, G. (1997). *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?* México: La Ciencia para Todos.

García, L. (1999). *Actividad y selectividad de zeolitas MFI en el Craqueo catalítico de moléculas modelos*. Trabajo especial de Grado, UCV, Facultad de Ingeniería.

Geng, D., & Tang, Z. (2005). *Mater Lett*, 59, 1567.

Gianetto, G., & Montes, A. (2000). *Zeolitas: Caracterización, propiedades y aplicaciones industriales*. Venezuela: Innovación Tecnológica.

Giannetto, G. (1975). *Hydroisomerisation et hydrocraquage du n-heptane sur Catalyseurs Platine - Zeolithes: Facteurs Determinant L' Activité et la Sélectivité*. Tesis Doctoral, Universidad de Poitiers, Francia.

Giannetto, G. (1993). Tamices moleculares. *Catalizadores bifuncionales a base de zeolita*. CYTED.

Gómez, J. (2001). *Síntesis, Caracterización y aplicaciones catalíticas de Zeolitas Básicas*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

Gonzalez, A. (1999). *Hidrogenación de n-octeno sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt/H-Beta y Pt-Cu/Hy*. Trabajo Especial de Grado, UCV.

Guth, J., & Caullet, P. (1986). Mise au point synthèse des zéolites. Perspectives d'avenir. Zeolite synthesis and future prospects. *Journal de Chimie Physique*, 83 (3), 155-175.

Hai-Tao, Z., & Can-Ying, Z. (2004). Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of cristal Growth*, 270 (3), 722-728.

[http:// Goliat.inrs-ener.quebec.ca](http://Goliat.inrs-ener.quebec.ca). (s.f.).

<Http://www.chem.tutori-u.ac.jp/niwa/katada/OMC5>. (s.f.).

- Imbert, F., & González Cortes, J. (2000). *Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes*. Mérida: CYTED.
- Kech, T. (2007). *Sensors and Actuators* , 338.
- Komareneni, S., Newalkar, B., & Katsuki, H. (2002). Microwave–polyol process for metal nanophases. *Langmuir* , 18, 1025-1032.
- Ling, X., & Wu, S. (2007). *Synthesis, characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite catalyst and its catalytic performance for phenol tert-butylation reaction*. Changchun: Catalysis Communication.
- Liu, Z., Lee, J., Ham, M., & Chem, L. (2002). *Mater Chem* , 12, 2453.
- Lopez, L., & Correa, G. (2006). *Caracterización de catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de n-butanos influencia en la actividad y selectividad*. Trabajo especial de grado, UCV, Facultad de Ingeniería.
- Mancier, V., & Daltin, A. (2008). Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry* , 15 (3), 157-163.
- Masaharu, & Hashimoto. (2004). Synthesis of gold nanorods and nanowires by a microwave–polyol method. *Material letters* , 58, 2326-2330.
- Mediavilla, M. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H(Ga)ZSM5 de relación Si/Ga variable*. Trabajo de Ascenso. UCV, Facultad de Ingeniería, Caracas.
- Melo, L. (2002). *Estudio de la transformación de la acetona a metil Isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5*. Trabajo de Ascenso, UCV, Facultad de Ingeniería, Caracas.
- Melo, L. (1994). *Transformación selectiva de l'acetona en metylisobutylcetone sur des catalyseures Pt et Pd/H-ZSM-5*. Tesis Doctoral en Química Aplicada.
- Mendes, J. (2008). *Caracterización de catalizadores Pd y Pd-Sn soportados en Sílice*. Instituto de Superficies y Catálisis, Universidad del Zulia, Maracaibo.
- Miyazaki, A., & Balint, I. (2001). Preparation of Ru Nanoparticles Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Novel Catalytic Activity for Ammonia Synthesis. *Journal of Catalysis* , 204, 364.

- Morales, H., & Rueda, E. (2007). *Síntesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas*. UCV, Facultad de Ingeniería, Caracas.
- Moulder, J., Stickle, W. F., & Sobol, P. E. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota, E.E.U.U: Perkin-Elmer Corporation.
- Nazareno, J. (2002). *Gestión del movimiento de Tierras y aprovechamiento de las zeolitas naturales existentes en el parque tecnológico del Campus- Epsol*. Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Ecuador.
- Orellana, F., Plaza de los Reyes, J., & Urizar, S. (2000). Catalizadores Ru/SiO<sub>2</sub> y Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por sol-gel para hidrogenación de tolueno. *Bol. Soc. Chil. Quím* , 45 (3).
- Patel, J., & Kapoor, J. (2005). Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating. *Journal of Chemical Science* , 117, 311.
- Rolando, R. (1988). *Física Química de las Zeolitas*. La Habana: Canic- mes.
- Roldán, R., Beale, A. M., & Sánchez-Sánchez, M. (2008). Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes. *Journal of Catalysis* , 254 (1), 12-26.
- Romero, T. (2006). *Introducción a la catálisis*. UCV, Escuela de Ingeniería Química.
- Skoog, D., & West, D. (1994). *Análisis Instrumental* (2º ed.). México: Nueva editorial Interamericana.
- Tang, Z., & Greng, D. (2005). A simple solution-phase reduction method for the synthesis of shape-controlled platinum nanoparticles. *Materials Letters* , 59 (12), 1567-1570.
- Treacy, M. y. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the structure Commission of the International Zeolite Association. *Fourth Revised Edition* .
- Ungureanu, A., Royer, S., & Hoang, T. V. (17 de Mayo de 2005). Aldol condensation of aldehydes over semicrystalline zeolitic-mesoporous UL-ZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials* , 283-296.
- Valverde, J. (1991). *Alquilación de Tolueno con metanol mediante Catalizadores de zeolita ZSM-5 modificados*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

Vitale, G. (2002). *Difracción de rayos X de muestras en polvo en Primera escuela Iberoamericano sobre preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores*. Isla de Margarita.

Wu, S., & Chen, D. (2003). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science* , 259 (2), 282-286.

Yunes, S. (2000). *Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes*. Mérida, Venezuela: CYTED.

Zeng, & Lee. (2006). Activities of Pt/C catalysts prepared by low temperature chemical reduction methods. *Applied Catalysis A: General* , 99.

Zhaolin, & Liang. (2006). Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications* , 8 (1), 83-90.

Zhaolin, L., & YiLing, X. (2007). Pt and PtRu nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources* , 167 (2), 272-280.

## ANEXOS

### ANEXO A. Cálculo de la Relación Si/Al y de la Fórmula de Malla

La suma de los átomos de silicio y aluminio estructural por celda unitaria en la zeolita ZSM-5 es 96, y mediante el análisis químico elemental realizado a el soporte zeolítico se puede obtener la relación Si/Al. De igual manera, determinar la fórmula de malla por celda unitaria.

Cálculo de la relación Si/Al:

$$C(\text{mol/lt}) = \frac{C(\text{ppm}) \cdot 0,101\text{mg} \cdot 1 \times 10^{-3}(\text{g/mg})}{0,1\text{lt} \cdot PM(\text{g/mol})}$$

- Para el Si:

$$C(\text{mol/lt}) = \frac{947120\text{ppm} \cdot 0,101\text{mg} \cdot 1 \times 10^{-3}(\text{g/mg})}{0,1\text{lt} \cdot 28,06 \text{ g/mol}} = 34,09\text{mol/lt}$$

- Para el Al:

$$C(\text{mol/lt}) = \frac{52880\text{ppm} \cdot 0,101\text{mg} \cdot 1 \times 10^{-3}(\text{g/mg})}{0,1\text{lt} \cdot 26,98 \text{ g/mol}} = 1,98\text{mol/lt}$$

La relación Si/Al para el sólido sintetizado es:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{C_{Si}(\text{mol/lt})}{C_{Al}(\text{mol/lt})} = \frac{34,09\text{mol/lt}}{1,98\text{mol/lt}} = 17,22$$

Si + Al = 96 y Si/Al=17,22

Al(c.u) = 5,26 y Si(c.u)=90,73

Como lo indican los resultados obtenidos por análisis químico tabla N° 20, existe una porción de iones  $\text{Na}^+$  en la estructura zeolítica, indicando que el sólido no se encuentra totalmente en su forma protónica. Por ello se determinan el número de

átomos de H<sup>+</sup> y de Na<sup>+</sup> presente por celda unitaria en el soporte zeolítico, a través de las siguientes fórmulas:

- En el caso del Na<sup>+</sup>:

$$C(\text{mol/lt}) = \frac{2200 \text{ ppm} \cdot 0,101 \text{ mg} \cdot 1 \times 10^{-3} (\text{g/mg})}{0,1 \text{ lt} \cdot 22,19 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol/lt}$$

La muestra de zeolita analizada es disuelta en 100 ml de solución de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), la cantidad de moles presentes en la solución es de:

$$\text{Moles de Na}^+ = 0,1 \text{ mol/lt} \cdot 0,1 \text{ lt} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

El número de átomos de sodio presentes en la estructura son:

$$\text{N}^\circ \text{ de átomos de Na}^+ = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 6,028 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$\text{Moles de Al} = \frac{1,97 \text{ mol}}{\text{lt}} \cdot 0,1 \text{ lt} = 0,19 \text{ mol} = \text{Moles de H}^+ (\text{teóricos})$$

$$\begin{aligned} \text{N}^\circ \text{ de átomos de H}^+ (\text{teóricos}) &= 0,19 \text{ mol} \cdot \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} \\ &= 1,192 \times 10^{23} \text{ átomos} \end{aligned}$$

El porcentaje de sitios que contienen sodio es:

$$\% \text{ Na} = \frac{\text{átomos Na}^+}{\text{átomos H}^+} \times 100\% = \frac{6,028 \times 10^{21} \text{ átomos}}{1,192 \times 10^{23} \text{ átomos}} \times 100\% = 5,06\%$$

El número de Na<sup>+</sup> por celda unitaria:

$$\text{Na}^+(\text{c.u.}) = \frac{5,06\% \cdot 5,26(\text{Alxc.u.})}{100\%} = 0,266(\text{Na}^+\text{xc.u.})$$

Finalmente el número de H<sup>+</sup> por celda unitaria es:

$$\text{H}^+(\text{c.u.}) = \text{átomos}(\text{Alxc.u.}) - \text{átomos}(\text{Naxc.u.}) = 5,26 - 0,266 = 5(\text{H}^+\text{xc.u.})$$

La fórmula de malla de la zeolita es:



### ANEXO B. Método de preparación de la Zeolita ZSM-5 de acuerdo al Método de Guth y Caullet

Se preparó una solución de sílice coloidal Ludox AS-40, S1. Esta se preparó primero pesando 60 g SiO<sub>2</sub> al 40% y luego se agregó 125g de agua destilada

$$40 \text{ gr Ludox}(40) \times \text{Ludox al } 40\% = \text{g de SiO}_2$$

$$40 \text{ g} \times 0,4 = 16 \text{ g de SiO}_2 \quad (1)$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{PM_{\text{SiO}_2}}$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{16 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 0,2667 \text{ mol SiO}_2 = n_{\text{Si}} \quad (2)$$

La solución S2 se preparó disolviendo 1,295g de aluminio de Sodio en polvo (composición química en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 49,1% en peso) con 4,355g de NaOH en 150ml de agua destilada, para obtener un gel de síntesis con una relación de Si/Al=20.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 20 \rightarrow \frac{0,2667}{\text{Al}} = 20 \rightarrow \text{Al} = \frac{0,2667}{20} = 0,01334 \text{ mol} \quad (3)$$

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\eta_{\text{Al}}}{2} = \frac{0,01334}{2} = 6,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad (4)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 6,667 \cdot 10^{-3} \times 102 \text{ g/mol} = 0,68 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \quad (5)$$

La mezcla de Aluminato contiene 49,1% del mismo, entonces:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,6801 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{0,525} = 1,295$$

Para obtener las relaciones de Si/Al de 34 se procedió de la misma manera.

Se preparo una solución S3 con Bromuro de tetrapropilamonio disuelto en 10g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% en 155g de agua.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} \rightarrow \frac{10g}{184 \frac{g}{ml}} = 5,43ml \quad (6)$$

### ANEXO C. Cálculo para el intercambio de los soportes con sodio

Para este cálculo, sólo se toma en cuenta la estructura del soporte, ya que el sodio es intercambiado por los protones de la zeolita. La suma de los átomos de Si y Al en la estructura de la zeolita H[Al]ZSM5 por celda unitaria es 96 y mediante la relación Si/Al=17, se obtiene la fórmula de la celda unitaria; suponiendo que la zeolita está totalmente deshidratada y completamente protónica.

$$\text{N}^{\circ} \text{ de átomos de Al} = 6 \text{ mol Al} \cdot \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos Al}}{1 \text{ mol}} = 3,01 \times 10^{24} \text{ átomos}$$

Teóricamente se supone que el número de átomos de aluminio presentes en la zeolita es igual al número de átomos de sodio, ya que compensan las cargas negativas del sólido:

$$\text{N}^{\circ} \text{ de átomos de Na}^+ = 3,01 \times 10^{24} \text{ átomos}$$

Para intercambiar el 50% de los sitios ácidos presentes se tiene:

$$0,5 \cdot \left( 3,01 \times 10^{24} \text{ átomos Na}^+ \cdot \frac{1 \text{ mol Na}^+}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos Na}^+} \right) = 2,5 \text{ mol Na}^+$$

La fuente utilizada de sodio para el intercambio es Nitrato de Sodio (NaNO<sub>3</sub>), por lo tanto:

$$\frac{\text{moles NaNO}_3}{\text{moles Na}} = 1 \rightarrow \text{moles de NaNO}_3 = 2,5 \text{ moles}$$

$$\text{masa de NaNO}_3 = \text{moles de NaNO}_3 \cdot PM = 2,5 \text{ moles} \cdot 85 \text{ g/mol} = 212,5 \text{ g}$$

Suponiendo que se tiene un mol de celda unitaria:

$M_{\text{zeolita}} = 5763 \text{ g/mol}$

Masa en una celda unitaria de zeolita =  $5763 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ mol} = 5763 \text{ g}$

Para realizar el intercambio se fija la masa de zeolita que se pone en contacto con la solución de  $\text{NaNO}_3$ , esto con el fin de determinar la cantidad de  $\text{NaNO}_3$  necesario para el intercambio:

$$m_{\text{NaNO}_3} = m_{\text{zeolita}} \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ g/mg} \cdot \frac{212,5 \text{ g NaNO}_3}{M_{\text{zeolita}}}$$

$$m_{\text{NaNO}_3} = 2500 \text{ mg} \cdot \frac{1 \times 10^{-3} \text{ g}}{\text{mg}} \cdot \frac{212,5 \text{ g NaNO}_3}{5763 \text{ g}} = 0,0921 \text{ g}$$

La cantidad de masa de  $\text{NaNO}_3$ , se disuelve en 50 ml de agua.

**ANEXO D. Cálculo tipo para la preparación de los sólidos metal soportados de  
Pt-Pd**

$$m_{sal} = \left( \frac{0,5 \times 1\%}{100 - 1\%} \right) \times \frac{M_{sal}}{MPt}$$

$$m_{sal} = \left( \frac{0,5 \times 1\%}{100 - 1\%} \right) \times \frac{334,12 \text{ gr/mol}}{195,08 \text{ gr/mol}}$$

$$m_{sal} = 2,48 \cdot 10^{-3}$$

$$Nat Pt = \left( \frac{m_{sal} \times Pt\%}{100 - Pt\%} \right) \times \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{MPt \times 1molPt}$$

$$Nat Pt = \left( \frac{0,5 \times 1\%}{100 - 1\%} \right) \times \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{195,08 \text{ gr/mol} \times 1molPt}$$

$$Nat Pt = 1,40 \times 10^{19}$$

Dejando constante el platino en un 1% y con una fracción molar atómica  $X_{Pd}=0,4$  calculamos el numero de atomos de paladio

$$X_{Pd} = \frac{Nat Pd}{Nat Pd + Nat Pt}$$

Despejando el número de atomos de Paladio

$$NatPd = \frac{Nat Pt \times X_{Pd}}{1 + X_{Pd}}$$

$$NatPd = \frac{1,40 \times 10^{19} \times 0,4}{1 + 0,4}$$

$$NatPd = 9,36 \times 10^{18}$$

$$molal Pd = \frac{1 mol at \times Nat Pd}{6,023 \times 10^{23}}$$

$$molal Pd = 1,55 \times 10^{-5}$$

Se calcula la cantidad de sal de Paladio que se va a necesita.

$$m_{salPd} = molal Pd \times \left( \frac{1 mol sal}{1 mol Pd} \right) \times \left( \frac{M_{sal}}{1 mol Sal} \right)$$

$$m_{salPd} = 1,55 \times 10^{-5} mol Pd \times \left( \frac{1 mol sal}{1 mol Pd} \right) \times \left( \frac{245,43 gr/mol}{1 mol Sal} \right)$$

$$m_{salPd} = 3,81 \times 10^{-3} gr$$