



**Universidad Michoacana de
San Nicolás de Hidalgo**



**División de estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Química**

**“Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuros
bimetálicos M*Mo (M* = Fe y Co), soportadas sobre nanotubos de
carbono y su evaluación en remoción de azufre en la reacción de
HDS de 3-metil tiofeno”**

Tesis presentada por:

I.B.Q. Alma Mariela Cisneros Carranza

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el grado
de:**

Maestra en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Asesor:

Doctor en Ciencias Rafael Huirache Acuna

Morelia, Michoacán

Febrero 2015

DEDICATORIA

A mis padres Manuel Cisneros Soto y Ma. Socorro Carranza Carranza, quienes me dieron la vida y han sido los maravillosos artesanos de todo lo que soy al día de hoy.

En memoria de mi abuelo Filemón Carranza Tovar.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por concederme el sueño de investigar y por permitirme las fuerzas, los medios y las personas que me acompañarían y harían posible esto. Por darme la salud, la vida, las fuerzas para no abandonar a pesar de las adversidades normales de la vida y por todo lo que aprendí en este reto, tanto profesional como personalmente.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme incorporarme al programa de maestría.

A CONACYT por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Al Dr. Rafael Huirache por ser aparte de mentor, un magnifico amigo, por confiar en mí y por siempre impulsarme al frente en el aspecto profesional y personal.

A la MC Abril Munro por sus comentarios constructivos con respecto al trabajo presente y por todo su carisma, apoyo y confianza para conmigo.

Al Dr. José Apolinar Cortez y Dr. Marco Antonio Martínez Cinco por su valiosa colaboración en este proyecto y toda la interacción constructiva que de ellos obtuve a lo largo de la maestría.

Al Dr. José Miguel Yacaman y al ICNAM, San Antonio Texas, por participar y aportar demasiado al enriquecimiento del proyecto.

A la Dra. Ekaterina Vinogradova, Dr. Jesús Velázquez y Dr. Eduardo Larios, por apoyarme en las técnicas de caracterización de los materiales, así como involucrarme tan entusiastamente en algunas actividades educativas y por brindarme su amistad.

A Paloma Perry, John Eder Sánchez, Francisco Ruiz y Dulce Romero, por todo el apoyo personal y profesional que me brindaron durante mi estancia.

Al Dr. Arturo Ponce y Diego Alducin por el interés específico en mis materiales y las pruebas tan interesantes que me mostraban posibles de realizarse y las enseñanzas compartidas.

Al Dr. Trino Zepeda y Dr. Gabriel Alonso Núñez por el apoyo en la parte catalítica de dicho proyecto, por todo el cariño, la hospitalidad y el empuje investigativo.

A Francisco Mederos, Elia Pérez, Sandra Ruiz, Tío Martin Carranza, Elvia Domínguez, Elio González, Jesús Martínez, Paulina Gil, Gerardo Landa, Roberto Reyes, Daniel Gil, Angélica Tinoco, Yareli Romero, Diego Zavala, Rosa Damián, Anahí Márquez, Maythe Villalón y Gabriela Guerrero por su apoyo incondicional y por su valiosa amistad.

A mis padres Manuel Cisneros Soto y Ma. Socorro Carranza Carranza por siempre ser parte activa, afectiva, de empuje y de reflexión constante para mi persona. Los amo con todo mi ser.

A mis hermanos Manuel Cisneros Carranza y Víctor Hugo Cisneros Carranza, quienes a su manera, siempre están a mi lado y me ayudan a equilibrar mi ser, siempre puliéndome para que pueda sacar lo mejor de mí. Agradezco infinitamente su existencia y los amo con todo lo que soy.

A Marce Gutiérrez y Jesús Cornelio por todo el apoyo brindado para el arranque y desarrollo de este proyecto, por ser los maravillosos amigos que son, por permitirme crecer de a poco con ellos, y que los desaciertos los convirtieran siempre en una oportunidad de mejora personal, hablando con cariño y sobre todo verdad, gracias por formar parte de mi vida.

A todo el resto de mis amigos que están en lo más profundo de mi corazón, que cada uno de ellos han sido piezas importantes en los momentos precisos para dejarme aprendizajes de vida, que han sido hombros de apoyo en los momentos de prueba, que han celebrado conmigo las alegrías, que me conocen sin necesidad de mucho preámbulo, que cuando he querido abandonar las luchas; me sacan del lodo y me muestran quien soy realmente, sé que sin duda estarán uno a uno aquí en el día de mi presentación y los que no puedan, sé que será por sus múltiples responsabilidades, pero comparto con ellos este peldaño. Quisiera escribir todos los nombres, pero puedo olvidar alguno, además de que debo agradecer a Dios que realmente soy abundante de valiosas y atesorables amistades y creo que ellos más que desear aparezca su nombre aquí, me quieren ver volar alto, y yo hoy quiero decirles, que los amo con todo mi ser, que a la medida de mis limitaciones, tengo mucho corazón para ellos, que he aprendido muchas cosas en este trayecto llamado vida a sus lados, que bendigo su existencia y espero que este viaje juntos nos pueda

permitir más aprendizaje, más alegrías, más pruebas compartidas y salud para lograr lo que anhelamos. Gracias por estar siempre y amar lo que soy, sepan que el sentimiento es recíproco y que son mi más valioso tesoro y que siempre contarán conmigo, que les deseo lo mejor a diario y que espero todo lo que han tenido a bien para mí y los míos les sea triplicado. Gracias por todo queridos amigos.

RESUMEN

“Síntesis y caracterización de nanopartículas de sulfuros bimetálicos M*Mo (M* = Fe y Co), soportadas sobre nanotubos de carbono y su evaluación en remoción de azufre en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno”

Por: Alma Mariela Cisneros Carranza

Febrero del 2015

MC en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

En este trabajo, se aborda la síntesis y caracterización de nanoestructuras de sulfuros bimetálicos de Fe y Co soportadas sobre nanotubos de carbono (NTC) y su evaluación en remoción de azufre, en la reacción de hidrosulfurización (HDS) de 3 metil-tiofeno.

Las nanoestructuras se obtendrán en estas etapas: (1) rocío pirolítico (spray pirolisis) para la síntesis de nanotubos de carbono; (2) método hidrotérmico para la deposición de MoS₂ e incorporación del promotor usando sales precursoras de Fe o Co; (3) Se probaran dichos materiales en HDS.

Se analizará la morfología, estructura y propiedades texturales de los materiales mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Difracción de Rayos X (DRX).

Palabras clave: nanotubos de carbón, hidrosulfuración, 3-metil tiofeno, sulfuros bimetálicos, Fe y Co.

ABSTRACT

"Synthesis and characterization of bimetallic nanoparticles sulfides Mo M * (M * = Fe and Co) supported on carbon nanotubes and its evaluation in sulfur removal in HDS reaction of thiophene 3-methyl"

By: Alma Carranza Mariela Cisneros

February 2015

MC Science in Environmental Engineering

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña

In this work, the synthesis and characterization of bimetallic nanostructures Co and Fe sulfides supported on carbon nanotubes (NTC) and its evaluation in sulfur removal, hydrodesulfurization in the reaction (HDS) of 3-methyl-thiophene addresses.

The nanostructures are obtained in these steps: (1) spray pyrolysis (spray pyrolysis) for the synthesis of carbon nanotubes; (2) hydrothermal method for depositing MoS₂ and incorporation of promoter using Fe or Co precursor salts; (3) such materials will be tested in HDS.

Morphology, structure and textural properties of materials by transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD) were analyzed.

Keywords: carbon nanotubes, hydrodesulfurization, 3-methyl thiophene, bimetallic sulfides, Fe and Co.

LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

Tabla 1. Composición elemental de varios asfaltenos.

Figura 1. Tipos de Nanotubos.

Figura 2. Nanotubos de multicapa (a) y monocapa (b).

Figura 3. Diferentes tipos de estructuras de Nanotubos.

Figura 4. Compuestos de N_2 , O_2 y S en petróleo.

Figura 5. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes sulfuros de metales de transición.

Figura 6. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

Figura 7. Modelo “arista-borde” para sulfuros de metales de transición no promovidos.

Figura 8. La presión como función de la temperatura y del porcentaje de llenado de agua en un recipiente sellado.

Figura 9. A la izquierda: Esquema de autoclave típico utilizado en el laboratorio para síntesis hidrotermal/solvotermal. A la derecha: Imagen de las piezas del autoclave.

Figura 10. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Figura 11. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Figura 12. Diagrama del método de rocío pirolítico.

Figura 13. Mecanismo de la reacción de HDS de 3-metil tiofeno.

Figura 14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

Figura 15. Componentes de un SEM.

Figura 16. Principales componentes del microscopio electrónico de transmisión y comparación con un microscopio fotonico.

Figura 17. Microscopio electrónico de aberración corregida, en UTSA.

Figura 18. Equipo de análisis termogravimétrico del CNYN, Ensenada BC.

Figura 19. Tipos de isothermas de adsorción físico.

Figura 20. Equipo BET, en CNYN, Ensenada BC.

Figura 21. Representación esquemática de la difracción de un material cristalino.

Figura 22. Difractómetro de Rayos X, en UTSA.

Figura 23. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.

Figura 24. Equipo Raman, En UTSA.

Figura 25. Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.

Figura 26. Sistema rocío pirolítico para la obtención de los NTC.

Figura 27. Etapa 1. Purificación de los NTC.

Figura 28. Primer reflujo NTC

Figura 29. Segundo reflujo NTC.

Figura 30. Autoclave en horno listo para reacción.

Figura 31. Rejillas listas para depositarles carbono.

Figura 32. Equipo para depositar carbono.

Figura 33. Esquema del reactor continuo.

Figura 34. XRD NTC/MoS₂-Co

Índice

CAPITULO 1. Introducción	2
1.1 Justificación	4
1.2 Hipótesis.....	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 General	5
1.3.2 Específicos	5
CAPITULO 2. Marco teórico.....	6
2.1 Petróleo	6
2.1.1 Definición de asfáltenos	7
2.1.2 Composición y estructura de los asfáltenos	7
2.2 Nanotubos de carbono.....	8
2.2.1 Clasificación de los nanotubos de carbono	9
2.3 Hidrotatamiento del petróleo.....	12
2.4 Catalizador	15
2.4.1 Componentes de un catalizador.....	15
2.4.2 Tipos de catalizadores	15
2.4.3 Tipos de catalizadores para HDS	15
2.5 Síntesis hidrotérmica de sulfuros metálicos sobre NTC.....	20
2.6 Catalisis.....	23
2.7 Método de rocío pirolítico.....	32
2.8 Tiofeno	33
2.8.1 Síntesis y producción	34
2.8.2 Propiedades.....	35
2.8.3 Reactividad	35
2.8.4 Aplicaciones.....	35
2.8.5 Reacción de 3-metil tiofeno	36
2.9 Técnicas de caracterización.....	37
2.9.1 Microscopia electrónica de transmisión.....	37
2.9.2 Microscopia electrónica de barrido.....	41
2.9.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	42
2.9.4 Microscopia electrónica de aberración corregida	43
2.9.5Análisis termogravimétrico	43

2.9.6 Determinación de la superficie específica	47
2.9.7 Difracción de rayos X	56
2.9.8 Espectroscopia Raman.....	57
Capítulo 3. Metodología experimental.....	61
3.1 Síntesis de NTC.....	61
3.2 Purificación y funcionalización de los NTC	62
3.3 Síntesis de nano-partículas de MoS ₂ con Fe y Co soportadas sobre nanotubos de carbono.	64
3.3.1 Cálculos estequiométricos de las sales precursoras.....	65
3.4 Preparación de rejillas de carbono para caracterización de muestras.	67
3.5 Reacción de HDS de 3-metil tiofeno.	67
Capítulo 4. Resultados	69
4.1 Imágenes TEM	69
4.2 Imágenes HRTEM	70
4.3 Imágenes ARM (Aberración corregida)	70
4.4 XRD	71
4.5 BET	72
4.6 Actividad catalítica	72
Capítulo 5. Conclusiones	76
Recomendaciones	77
Referencias.	78

CAPITULO 1. Introducción

Recientes estudios de contaminación atmosférica demuestran que los compuestos de azufre son los principales contribuyentes en emisiones contaminantes [34].

Estos compuestos organosulfurados son una pequeña pero significativa fracción del crudo (0.04% – 5 % en peso) [35], atendiendo al hecho de que para el año 2010 se prevé que la producción diaria de petróleo sobrepase los 83 millones de barriles [36].

Los compuestos de azufre presentes incluyen tioles, sulfuros y tiofenos, pero los que predominan en las fracciones pesadas del crudo son principalmente tiofenos condensados [37]. Estos, especialmente los Dibenzotiofenos (DBTs), son una clase de compuestos que para el área ambiental son motivo de preocupación, debido a su alta toxicidad biológica, recalcitrancia y persistencia en la biosfera y que al producirse reacciones de combustión generan gases contaminantes en forma de SO_x .

Por esta razón, la industria moderna de la refinación del petróleo ha incrementado su interés en investigación para mejorar la eficiencia de sus procesos de hidrotreamiento (HDT) como lo son: la hidrodeshulfurización (HDS), hidrodeshnitrogenación (HDN), hidrodesharomatización (HDA), hidrodeshoxigenación (HDO), hidrodeshmetalización (HDM) y en reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK), con el objetivo de obtener combustibles de mayor valor agregado, reducir el contenido de contaminantes de azufre, nitrógeno y aromáticos, y cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales

Actualmente se ha reglamentado que el contenido de azufre en diésel y gasolina se contenga en menos de 10 ppm de azufre (ultra bajo azufre). A pesar de que los niveles de azufre impuestos son benéficos desde el punto de vista

ambiental, el lograrlos representará un gran reto, ya que la calidad del petróleo crudo disponible está declinando debido a que cada vez se utiliza un mayor porcentaje de crudos pesados en la elaboración de combustibles. Cabe mencionar que los catalizadores de hidrosulfuración (HDS) han mejorado considerablemente, gracias al conocimiento acumulado de años de investigación. La resolución al problema de obtener combustibles de ultra bajo azufre con cargas de menor calidad, requerirá de un conocimiento profundizado y preciso de la estructura del sitio activo y de su relación con la actividad catalítica. Uno de los procedimientos para la desulfuración profunda, en la cual se basa la propuesta de éste proyecto de investigación, es incrementar la actividad catalítica mediante la formulación de mejores o apropiados catalizadores. Para ello, es muy importante definir el tipo y características del material de soporte y las fases activas que se incorporarán durante la etapa de síntesis. Se conoce por estudios previos que los nano-catalizadores presentan mayor cantidad de sitios activos y mayor área superficial, que determinan su alta actividad en la reacción de hidrosulfuración de compuestos refractarios del petróleo. Estos materiales nano-estructurados presentan la ventaja de que pueden incorporarse a diferentes tipos de soportes catalíticos.

En el presente proyecto de investigación se propone desarrollar catalizadores a base de nanopartículas de sulfuros bimetálicos soportadas sobre nanotubos de carbono. Los estudios se enfocarán también en conocer el comportamiento de los catalizadores en un proceso de hidrosulfuración (HDS), lo que permitirá conocer su eficiencia en remoción de azufre. Para lo cual, los catalizadores serán evaluados en la HDS de 3 metil tiofeno. El desarrollo de los estudios propuestos permitirá obtener información acerca de la estructura, composición y grado de dispersión de los componentes activos para poderlos relacionar con su comportamiento catalítico en el proceso de HDS (remoción de azufre). Lo anterior es importante para profundizar acerca de la naturaleza de los sitios activos presentes y contribuir al desarrollo de mejores catalizadores de HDS, lo que tendrá como consecuencia la disminución de la concentración de azufre en

combustibles y en emisiones en forma de SO_x que provocan contaminación atmosférica.

1.1 Justificación

La necesidad apremiante de resolver problemas de contaminación debido a la calidad del aire, relacionada en gran medida con la calidad de los combustibles utilizados, requiere de estrategias que generen nuevos materiales para disminuir o mantener la cantidad de azufre establecida como mínima para los combustibles. El desarrollar un proyecto que estudie la síntesis y caracterización de sulfuros bimetalicos soportados sobre nanotubos de carbono y probar su actividad catalítica en la HDS de 3 metil tiofeno en un reactor continuo, se presenta como propuesta que permitirá generar conocimiento y quizá una posible solución a la necesidad ya descrita.

1.2 Hipótesis

Los nanotubos de pared múltiple sintetizados, purificados y funcionalizados, generaran los grupos funcionales requeridos (hidroxilos y carboxilos), que permitirán la incorporación de las nanopartículas metálicas, mediante método hidrotérmico asistido por autoclave. Finalmente se espera que el porcentaje de remoción de azufre se vea favorecido por la estructura y dispersión de los sulfuros, mostrando cierta actividad catalítica en HDS de 3 metil tiofeno siendo punto de partida los resultados obtenidos para estudios posteriores, que permitan mejorar el porcentaje de conversión final.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Sintetizar nanopartículas de sulfuros bimetálicos M^*Mo ($M^* = Fe$ y Co) soportadas sobre nanotubos de carbono y estudiar su aplicación en la reacción de HDS (remoción de azufre) de 3 metil tiofeno.

1.3.2 Específicos

- a) Sintetizar los nanotubos de carbono (NTC) utilizando un precursor orgánico (α -pineno) a través del método de rocío pirolítico (spray pirolisis).
- b) Preparar las nanopartículas de MoS_2/NTC usando un método hidrotérmico con la finalidad de lograr un buen recubrimiento de los NTC e incorporar el metal promotor.
- c) Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con el propósito de indagar acerca del grado de dispersión de las partículas metálicas, del tipo de sitio activo, propiedades texturales y propiedades electrónicas de los catalizadores. Lo anterior se llevará a cabo mediante las siguientes caracterizaciones: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).
- d) Preparar los catalizadores en su estado de sulfuros (activación) mediante un tratamiento en atmósfera reductora (H_2/H_2S).
- e) Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción HDS de 3 metil tiofeno. Las cuales se llevarán a cabo en un reactor continuo a las siguientes condiciones: temperaturas de 280 °C, 300 °C, 320 °C y 340 °C, presión atmosférica, 75cm³/min de H_2 , saturador a 22 °C y con los siguientes flujos de 3 metil tiofeno; 2.5 cm³/min, 10 cm³/min, 20 cm³/min, 30 cm³/min y 40 cm³/min

- f) Establecer y explicar la relación entre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores, en base a los resultados que se obtengan mediante las técnicas de caracterización propuestas.

CAPITULO 2. Marco teórico.

2.1 Petróleo

El petróleo en su estado natural es una mezcla de compuestos orgánicos de estructura variada y de pesos moleculares diferentes, lo cual lleva al diseño de métodos de análisis y procesamiento acorde con la complejidad del crudo y considerando los productos que se desean obtener.

Se conoce que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo, deben confluir por lo menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule: una roca permeable, de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca; una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie; el yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos; y debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento. En su estado natural se le atribuye un valor mineral; es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor, como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

En general es posible agrupar los constituyentes del petróleo en cuatro grupos orgánicos bien definidos, a saber: a) saturados, b) aromáticos, c) resinas, y d)

asfaltenos; este conjunto es conocido como SARA. El estudio de la fracción pesada del crudo (asfaltenos) se ha incrementado en los últimos años debido a los problemas que estos representan en los procesos de producción y conversión.

En México existen principalmente tres clases de petróleo: Olmeca, Maya e Istmo. Un crudo se considera pesado o ligero dependiendo de su densidad. Para medir esta cualidad se toma como referencia la escala API. La densidad, la gravedad específica o los grados API (API es la abreviatura de American Petroleum Institute). Denota la relación correspondiente de peso específico y de fluidez de los crudos con respecto al agua. Un crudo se considera pesado cuando tiene una densidad API igual o inferior a 27 grados, y ligero cuando su densidad API supera los 27 grados. El petróleo tipo Maya tiene 20.9 grados API, lo que lo convierte en crudo pesado.

$$\text{API: } (141.5/\text{GE})-131.5$$

Dónde: GE: Gravedad específica.

2.1.1 Definición de asfaltenos

A pesar de la diversidad de criterios que se adoptan al definir los asfaltenos, se ha llegado a un consenso al catalogarlos como la fracción de crudo soluble en tolueno (ó benceno) e insoluble en un exceso de n–alcano (pentano o heptano) [2, 3, 4]. Los asfaltenos están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquílicas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen N, S y O.

2.1.2 Composición y estructura de los asfaltenos

La estructura elemental de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. En la tabla 1 se muestra la composición promedio de asfaltenos de varias partes del mundo, precipitados con n–pentano y n–heptano.

ORIGEN	AGENTE PRECIPITANTE	COMPOSICIÓN (%PESO)					RELACIONES ATÓMICAS			
		C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
CANADA	n - pentano	79,5	8	1,2	3,8	7,5	1,21	0,013	0,036	0,035
	n - heptano	78,4	7,6	1,4	4,6	8	1,16	0,015	0,044	0,038
IRAN	n - pentano	83,4	7,5	1,4	2,3	5	1,07	0,014	0,021	0,022
	n - heptano	84,2	7	1,6	1,4	5,8	1,00	0,016	0,012	0,026
IRAQ	n - pentano	81,7	7,9	0,8	1,1	8,5	1,16	0,008	0,01	0,039
	n - heptano	80,7	7,1	0,9	1,5	9,8	1,06	0,01	0,014	0,046
KUWAIT	n - pentano	82,4	7,9	0,9	1,4	7,4	1,14	0,009	0,014	0,034
	n - heptano	82,0	7,3	1,0	1,9	7,8	1,07	0,01	0,017	0,036

Tabla 1. Composición elemental de varios asfáltenos.

Existe una significativa diferencia de los asfáltenos precipitados con n–heptano respecto a los precipitados con n–pentano, la relación H/C de los primeros es más baja, lo que indica su alto grado de aromaticidad. Las relaciones N/C, O/C y S/C son usualmente más altas en los asfáltenos precipitados con n–heptano, lo que se debe a la alta proporción de heteroátomos en esta fracción.

2.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono son una forma elemental de carbono, como el diamante, el grafito o los fulerenos, siendo los nanotubos de carbono los de mayor estudio actualmente, por sus excepcionales propiedades físicas, térmicas y mecánicas. Debido a su reciente descubrimiento y en la medida que los métodos de síntesis permiten obtenerlos de manera económica y controlada, cada día se exploran nuevas e interesantes aplicaciones que podrían tener estos compuestos en áreas de ciencia y ramas industriales. Así, existe un gran interés de utilizarlos como soportes de nanopartículas catalíticas para un gran número de reacciones

de interés industrial y en las cuales han demostrado ofrecer una mayor capacidad catalítica sobre los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos.

Una capa de grafito es un semi-metal, esto quiere decir que tiene propiedades intermedias entre semiconductores (como la silicona en microchips de computadora, cuando los electrones se mueven con restricciones) y metales (como el cobre utilizado en cables cuando los electrones se mueven sin restricción). Cuando se enrolla una capa de grafito en un nanotubo, además de tener que alinearse los átomos de carbono alrededor de la circunferencia del tubo, también las funciones de onda estilo mecánica cuántica de los electrones se ajustan. Dependiendo de la forma en la que se enrolla, el nanotubo puede comportarse como un semiconductor o un metal.

2.2.1 Clasificación de los nanotubos de carbono

a) Monocapa.

Los nanotubos monocapa o SWNT por sus siglas en inglés (Single-walled nanotubes) están formados por una sola capa de grafito la cual está dispuesta en forma cilíndrica [9]. Son una de las variedades más importantes ya que tienen determinadas propiedades eléctricas que no comparten con otros tipos de nanotubos [9]. Estas propiedades eléctricas de conducción han permitido aplicaciones a nivel de electrónica molecular, como la creación de transistores y puertas lógicas a nivel intramolecular [7].

La estructura SWNT puede ser desarrollada enrollando una capa de grafito con grosor de 1 solo átomo de carbono. Esta lámina se denomina graphene y se expresa por un par de índices “n, m” que forman el "vector quiral". “n” y “m” determinan la disposición de los átomos de carbono sobre la lámina [11]. Dependiendo de estos valores, nos encontraremos con diferentes tipos de nanotubos.

Zigzag si $m = 0$ y si además posee una helicidad de $\phi = 0^\circ$.

Armchair si $n=m$ y si además posee una helicidad de $\phi = 30^\circ$.

Quiral si $n > m > 0$ y si además poseen una helicidad de $0^\circ < \phi < 30^\circ$.

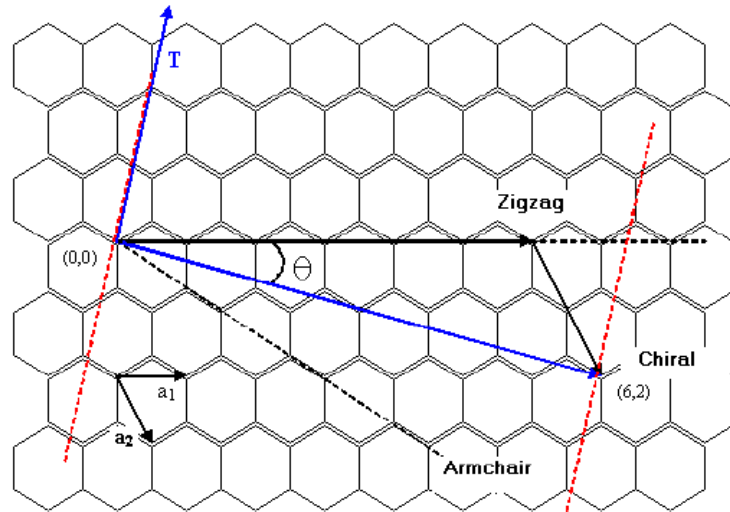


Figura 1. Tipos de nanotubos.

b) Multicapa

Los nanotubos multicapa o MWNT por sus siglas en inglés (Multi-walled nanotubes) están formados por varias capas de carbono, su descripción se torna más compleja y se recurren a distintos modelos para su explicación. Los más comunes son los que se mencionan a continuación:

- » Modelo de la muñeca rusa (*Mamushkas*): tubos concéntricos metidos uno dentro del otro.
- » Modelo del "Pergamino": Una única capa de grafito toma una estructura análoga a la de un pergamino o periódico enrollado [8].

Este tipo de NTC pueden ser obtenidos de manera exitosa mediante Vinil pirrolidona [12]. Estos NTC poseen buena solubilidad en agua y solventes orgánicos. Se espera que con este método los nanotubos puedan ser utilizados para microcircuitos, diodos y transistores, sensores y almacenamiento de hidrógeno. La Figura 2 muestra los NTC de multicapa (A) y los NTC de monocapa (B).

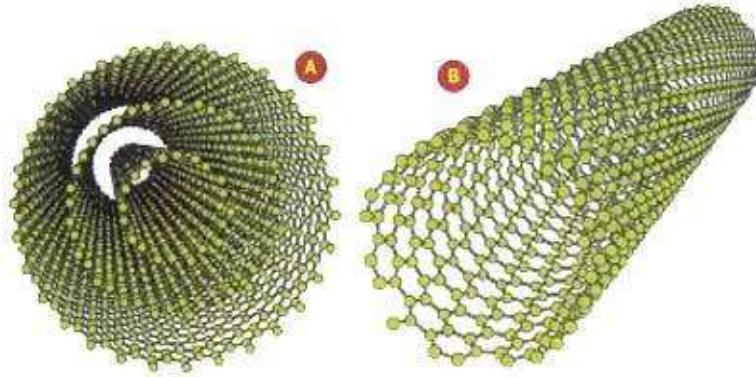


Figura 2. Nanotubos de multicapa (A) y monocapa (B).

c) Doble capa

Los nanotubos doble capa o DWNT por sus siglas en inglés (*Double-walled carbon nanotubes*) son un tipo de nanotubos multicapa muy importante, ya que comparte muchas de las propiedades de los nanotubos monocapa aumentando significativamente su resistencia química.

d) Fullerita

Han sido descubiertos muy recientemente. Es la manifestación sólida de los fulerenos, combinan propiedades propias tanto de los nanotubos como de los fulerenos [11].

En el caso de los nanotubos se genera la siguiente clasificación específica:

- » **Nanotubos Monocapa polimerizados:** *Polymerized single-walled nanotubes* (P-SWNT).- Exhiben una dureza cercana a la del diamante.
- » **Toro:** Dentro de esta clasificación entran los nanotubos que se disponen en forma de toro (es decir, formando una dona).
- » **Nanobud:** Resulta de la unión de un nanotubo con un fullereno y tendría una estructura similar a la obtenida al fusionar una esfera con un cilindro. En la Figura 3 se representan diferentes tipos de nanobuds.

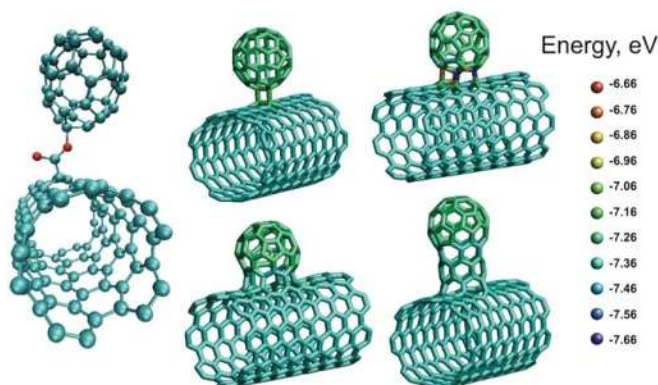


Figura 3. Diferentes tipos de estructuras de Nanobuds.

2.3 Hidrotatamiento del petróleo.

El proceso de refinación del petróleo involucra el hidrotratamiento catalítico (HDT), el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 49 – 197 atmósferas y temperaturas entre 27 y 427 °C), con el fin de lograr la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo, preparar la alimentación para conversiones posteriores y/o mejorar la calidad de productos finales. El HDT puede aplicarse a una gran variedad de corrientes: solventes, destilados (ligeros, medios y pesados), residuos y combustibles.

En el petróleo, los compuestos que contienen azufre son clasificados generalmente en dos tipos:

- Heterocíclicos: Se llama compuestos heterocíclicos a aquellos que, además de carbono e hidrógeno, poseen al menos un átomo de otro elemento (denominado heteroátomo) formando parte del anillo. Algunos de estos compuestos son aquellos que contienen varios tiofenos (uno o varios anillos), y en ocasiones con sustituyentes de tipo alquil o aril.
- No-heterocíclicos: No existe un ciclo o anillo donde el heteroátomo esté presente, más bien se observan como compuestos lineales, ejemplos de ellos son los tioles (mercaptanos, RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR).

Los compuestos nitrogenados son divididos también en dos tipos:

- No heterocíclicos: compuestos derivados de la anilina.
- Heterocíclicos: compuestos como la piridina, quinolinas, acridinas, que están presentes en cantidades mayores y a la vez son más difíciles de tratar.

Algunos ejemplos de los compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre son presentados en la figura 4.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Las moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un grupo alifático o aromático.

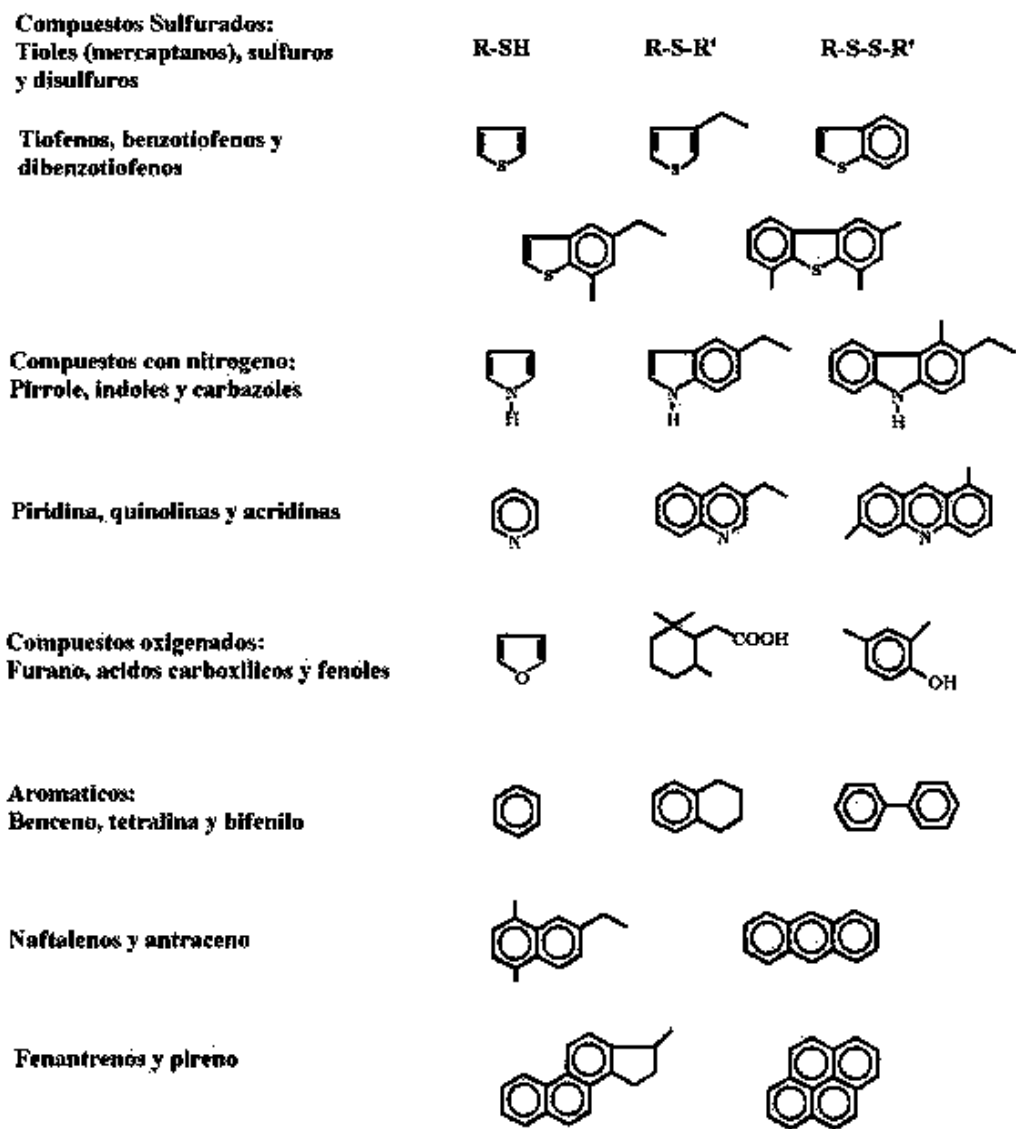


Fig. 4 Compuestos de N₂, O₂ y S en petróleo

El principio en el que se basa la HDS, es que los enlaces C-C y C-H son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto los primeros son atacados más rápidamente por el hidrógeno. Para tener una idea del proceso de hidrodesulfurización, se ha llevado a cabo la HDS de compuestos modelo que sean representativos de las fracciones del petróleo, por ejemplo, el tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno y el 4, 6-dimetildibenzotiofeno. Es importante mencionar que la reactividad de los

compuestos puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción, la complejidad de la molécula y el tipo de catalizador utilizado.

2.4 Catalizador

2.4.1 Componentes de un catalizador

- Agente activo. Es el constituyente primario responsable de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte. Los materiales frecuentemente usados como soportes catalíticos son sólidos porosos con área superficial específica alta (externa e interna).
- Promotor. Las sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador son conocidas como promotores.

Aunque los promotores son adicionados en relativamente pequeñas cantidades su elección es frecuentemente decisiva para propiedades del catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

2.4.2 Tipos de catalizadores

- Catalizadores máxicos (no soportados). Los cuáles están exclusivamente constituidos por sustancias activas. No son utilizados en gran proporción en la industria del petróleo.
- Catalizadores soportados. A diferencia de los anteriores, las especies activas están depositadas sobre el soporte previamente preparado. Este soporte confiere al catalizador su textura, resistencia mecánica y térmica, morfología etc. La mayor parte de los catalizadores utilizados en la industria del petróleo son de este tipo.
- Catalizadores homogéneos. Los reactivos y el catalizador se encuentran dispersos en una sola fase, generalmente líquida.

2.4.3 Tipos de catalizadores para HDS

Para reacciones de hidrosulfuración, los primeros catalizadores empleados fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno

(Mo) soportado en alúmina. Posteriormente el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica.

Generalmente, los metales son dispersados sobre un óxido inorgánico de alta porosidad que funciona como soporte. Cobalto y molibdeno son utilizados como los componentes en forma metálica y alúmina como soporte. La concentración en peso de CoO generalmente es de 3-5% y de 12-20% para el MoO₃. En ocasiones, los elementos Ni y W son utilizados en lugar de Co y Mo, respectivamente. En este caso, los sistemas molibdeno/alúmina y tungsteno/alúmina son la base, y el Co/Ni los promotores. Por tal razón, se han sintetizado diferentes catalizadores combinando los metales base con los promotores; las combinaciones más comunes son de CoMo, NiMo y NiW.

Los sulfuros de metales de transición forman un grupo muy importante de materiales que exhiben propiedades interesantes. Una propiedad química en particular es la habilidad en presencia de hidrógeno de remover azufre de moléculas orgánicas heterocíclicas tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Por tal motivo, la forma activa de los catalizadores utilizados en HDS es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su activación.

La actividad de los sulfuros de metales de transición (SMT) no soportados, ha sido estudiada de manera sistemática, como una función de la posición del metal en la tabla periódica. Para tal efecto usaron como molécula modelo el DBT a una temperatura de 400 °C y altas presiones, obteniendo una curva tal como la que se muestra en la figura 5.

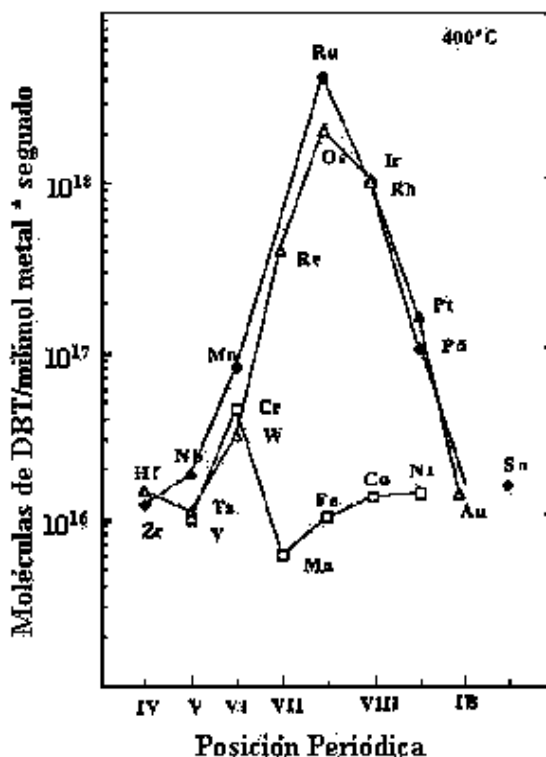
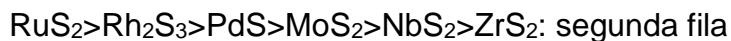


Figura 5. Variación de la actividad de la HDS del DBT para diferentes Sulfuros de metales de transición

Los resultados mostraron que la segunda fila (con carácter 4d) y tercera fila (con carácter 5d) de los SMT son mucho más activas, con un máximo para los sistemas de sulfuros metálicos del grupo VIII B. Sin embargo la primera fila (con carácter 3d) no presentó un comportamiento claro, estos fueron menos activos presentando un mínimo en actividad para el manganeso. Un comportamiento similar fue observado en la HDS del tiofeno con SMT. En resumen el orden de actividad observado fue el siguiente:



El MoS_2 y WS_2 pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente covalente entre ellos (Figura 6), mientras que entre las capas el enlace es principalmente de tipo Van der Waals. Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una

coordinación prismática trigonal de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal y los defectos estructurales son comunes.

La superficie expuesta durante la reacción de HDS de acuerdo al modelo anterior corresponde a una superficie empacada de átomos de azufre, los cuales están compartidos con tres átomos de Mo (W), como se mencionó anteriormente las fuerzas entre las placas de átomos de azufre son de tipo Van der Waals, por esta razón el plano basal no exhibe reactividad, de acuerdo al modelo propuesto por Daage y Chianelli en 1994.

Para n capas de sulfuro de metal, en el modelo ellos sugieren que existen dos tipos de sitios:

- *Sitios arista*: situados en las capas exteriores, adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante como se muestra en la figura 7, en estos sitios puede ocurrir la hidrogenación (HID) y la desulfuración directa (DSD).
- *Sitios borde*: situados en las capas interiores, los cuales no tienen superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

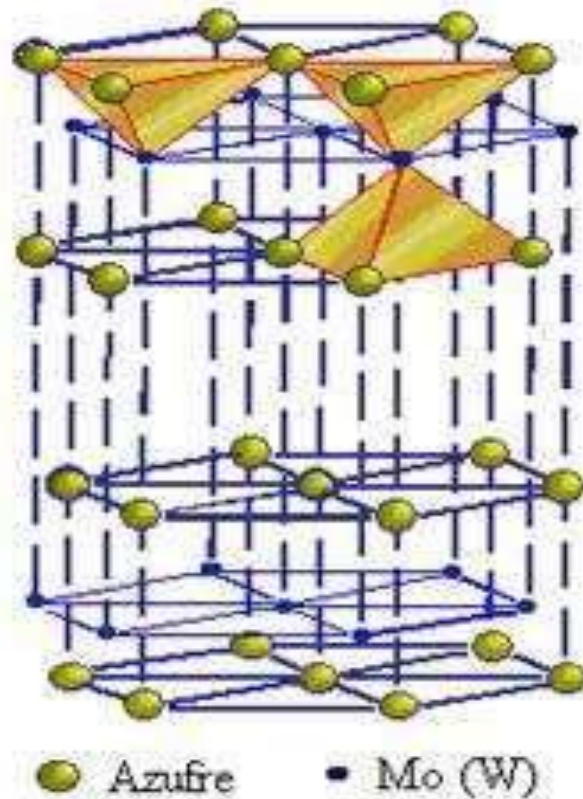


Figura 6. Esquema de la celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W.

En tal estudio, los autores mencionan que el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por tal motivo, este modelo está muy relacionado con la selectividad y actividad, por lo que un parámetro importante a considerar es el apilamiento de las capas de Mo(W)S_2 en la dirección [001].



Figura 7. Modelo "arista-borde" para sulfuros de metales de transición no promovidos.

Una característica importante de la estructura de los SMT para la reacción de HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura.

2.5 Síntesis hidrotérmica de sulfuros metálicos sobre NTC

Es un método para sintetizar las nanopartículas de sulfuro u óxidos metálicos sobre los nanotubos.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de "síntesis hidrotermal"; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros). En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis.

No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nanométricas.

Conceptualmente, la vía hidrotermal se puede definir como la utilización de agua como medio de reacción en un recipiente de reacción sellado cuando la temperatura se eleva por encima de 100. La presión es autógena, es decir que, se auto-desarrolla y no se aplica externamente, se genera para esas condiciones. La presión dentro de la reacción sellada, contiene aumentos dramáticos con la temperatura, también dependerá de otros factores experimentales, tales como el

porcentaje de llenado del recipiente y cualquiera de las sales disueltas como se ilustra en la Figura 8.

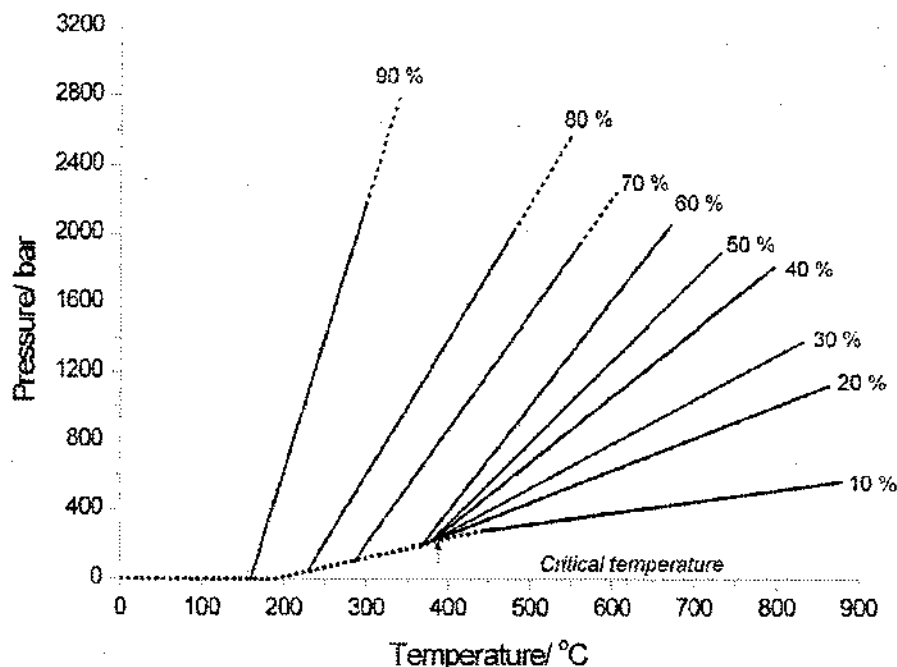


Figura 8. La presión como una función de la temperatura y el Porcentaje de relleno de agua en un recipiente sellado

A mayor porcentaje de llenado permite acceso a las presiones de cientos de atmósferas cuando la temperatura está por debajo del punto crítico del agua, e incluso por debajo de 200.

Una ventaja notable de las condiciones de uso hidrotermales es que tiene efectos significativos en la reactividad de los sólidos inorgánicos y la solubilidad de los diversos compuestos bajo condiciones de presión elevada y temperaturas.

En segundo lugar, la reactividad química de reactivos generalmente insolubles puede ser muy mejorada y una gran cantidad de reacciones en estado sólido lentas pueden iniciarse bajo condiciones hidrotermales, la síntesis hidrotermal suele aplicar mayores temperaturas por encima de 300 y, a menudo se lleva a cabo en el régimen supercrítico. Sin embargo, la ruta de la baja

temperatura (temperatura <250) se aplica por lo general para la síntesis de varios materiales funcionales conocidos e incluso nuevos sólidos.

Debe señalarse que los conceptos plasmados en proceso hidrotérmal ya se han extrapolado a los sistemas no acuosos, y el llamado proceso solvotérmal (Figura 9), se elaboran nanoláminas, nanocables, nanovarillas y nanocintas.

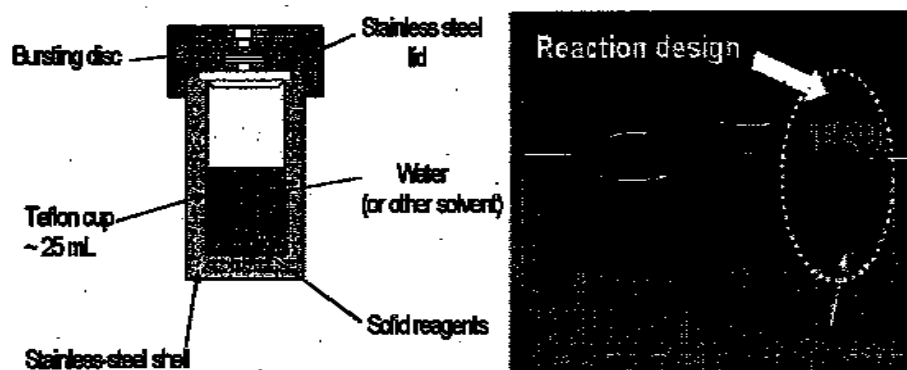


Figura 9. A la izquierda: Esquema de autoclave típico utilizado en el laboratorio para síntesis hidrotérmal/solvotérmal. A la derecha: Imagen de las piezas del autoclave.

2.6 Catalisis.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente in-situ. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la

concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

Para una reacción química del tipo: $A + B \longrightarrow C + D$, la velocidad de la reacción puede representarse como:

$$v = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt}$$

Donde las derivas dA , dB , dC y dD , presentan la variación de la concentración de A, B, C o D respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción $A + B \longrightarrow \text{Productos}$, tenemos que la velocidad; $V = k[A]^p[B]^q$, donde k = constante de proporcionalidad (constante de velocidad), p y q = órdenes parciales de reacción y finalmente $p + q = n$ = orden global de reacción.

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 10).

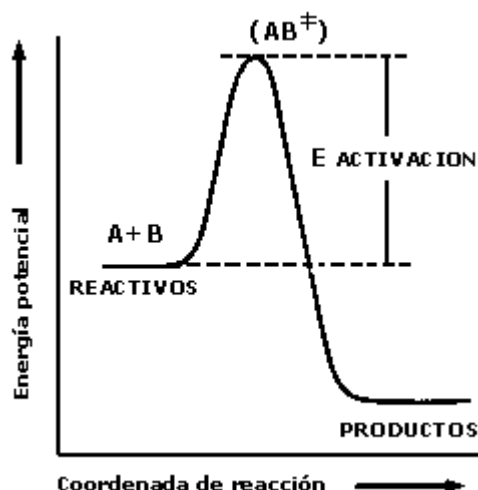


Figura 10. Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" (AB en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina *energía de activación*. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (k). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Dónde: k= Constante de velocidad, k_0 = Factor pre-exponencial, E_a = Energía de activación, R= Constante de los gases ideales y T= Temperatura en grados K.

De la ecuación de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética (E_a) es inversamente exponencial.

El término k_0 o factor pre-exponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría

cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación anterior es mayor que el término pre-exponencial (k_0) siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura anterior se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces exotérmica. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería endotérmica.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador:

- a) Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- b) Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 11).

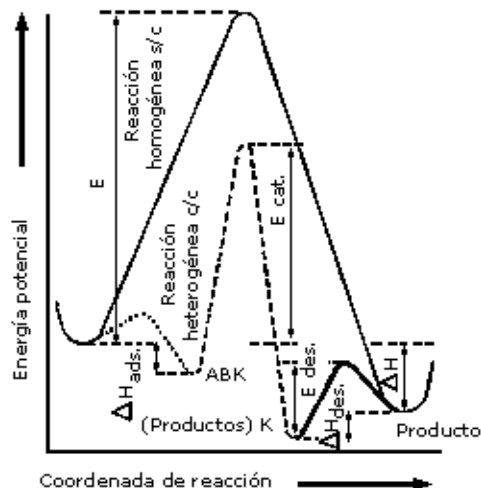
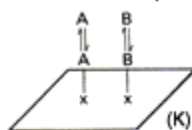


Figura 11. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Podemos analizar el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones (aunque no es la única forma): En la figura 11 la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la figura 10. Al introducir el catalizador (K), A y B interactúan con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reaccionará al suministrarle energía de manera que formará los productos que aún quedan fijos (línea de guiones) sobre la superficie. Para sacar los productos adsorbidos, es necesario otra pequeña energía que nos conduce al estado final productos +K (doble línea). El proceso homogéneo en una sola etapa ha sido substituido por tres etapas que son:

a) Adsorción de reactivos en la superficie catalítica



b) Reacción en superficie

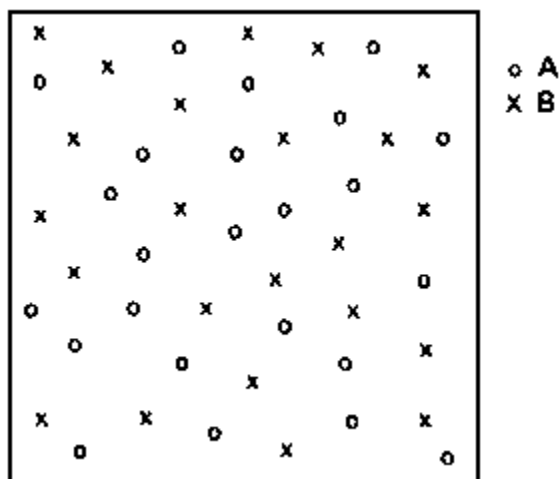


c) Desorción de productos de la superficie



En estos esquemas los signos x representan los "sitios activos" del catalizador.

En el esquema de la figura 11 el aumento en la velocidad de la reacción (número de moléculas de A o B transformadas por unidad de tiempo) es proporcional a la diferencia entre E-Ecat.



La teoría de las colisiones explica que la velocidad de una reacción química es función del número de choques que se efectúan entre las moléculas de reactivos con determinada energía. Imaginemos un recipiente cerrado en el cual introducimos dos gases, A y B, a temperaturas bajas, las moléculas se mezclan homogéneamente en función de sus densidades; así si los dos gases son ligeros,

como N_2 y O_2 la composición será la misma en cualquier punto. Si calentamos este recipiente las moléculas aumentan su energía y en consecuencia se llevarán a cabo un mayor número de choques dentro del recipiente. A una temperatura determinada la fuerza y el número de choques es tal que las moléculas de A y B tenderán a disminuir y a la vez un nuevo tipo de moléculas aparecerán (los productos). El número de moléculas de A y B o las nuevas que aparecen por combinación de A y B están ligadas a través de la estequiometría y el mecanismo de la reacción. Si llamamos a la velocidad de la reacción: $r_A = r_B$, a $[A]$ $[B]$, entonces la velocidad de aparición (o desaparición de A o B) de las nuevas moléculas es función del número de choques entre A y B, los cuales a su vez dependen de la concentración de A y B.

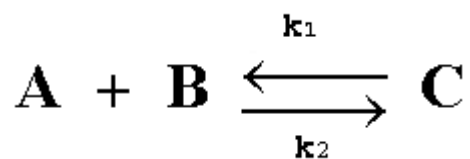
La estequiometría de reacción es el mecanismo de reacción, la secuencia de pasos que determina la reacción.

Si consideramos por simplicidad una reacción catalítica heterogénea, el número de colisiones (Z) en cuestión será el número de colisiones en la unidad de tiempo entre el reactivo y el sitio catalítico o especie catalítica. El número de estas colisiones será mucho menor, aproximadamente 10^{12} veces, que el número de colisiones entre moléculas de reactivo. Este último tiene gran importancia para la reacción no catalizada pero es irrelevante para la transformación catalítica. Así pues, para que la reacción catalítica compita efectivamente con la reacción no catalizada, su término pre-exponencial deberá ser 10^{12} veces más grande, lo cual se compensa con una disminución en la energía de activación de al menos 65 KJ/mol. Esta diferencia de 65 KJ/mol en la energía de activación sólo permite igualar las velocidades de la reacción no catalizada; sin embargo, las diferencias típicas observadas exceden los 100 KJ/mol lo que permite imaginar que el aumento de velocidad es realmente sustancial.

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G_0 > 0$). Esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.

b) Para una reacción en equilibrio,



El catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $K_e = \frac{k_1}{k_2}$. Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (k_2). En un sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.

Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (número de rotación) generalmente es muy elevado (10^{-2} a 10^2 moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios activos.

Adicionalmente, lo que resulta en ocasiones mucho más valioso, es que por acción del catalizador se obtienen productos que no pueden obtenerse de otra forma.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

c) Catálisis enzimática: Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación del CO_2 por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de ciertas enzimas.

2.7 Método de rocío pirolítico.

El método de rocío pirolítico o spray pirolisis consiste en inyectar una mezcla metaloceno/solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción (Figura 12). El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmosfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formaran la base de los nanotubos.



Figura 12. Diagrama del método de rocío pirolítico

Se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales tienen diámetro interior entre 5-10 nm, diámetro exterior entre 60-70 nm, tienen capas múltiples, exhiben módulos de Young de aproximadamente 1200 GPa, fuerza tensil de 150 GPa y densidad aproximada de 2.6 g/cm³. Aguilar et al en 2006 estudiaron el método de spray pirolisis para la obtención de carbono y metaloceno como catalizador.

2.8 Tiofeno

El tiofeno, también comúnmente llamado tiofurano, es un compuesto heterocíclico con la fórmula C₄H₄S. Consta de un anillo de cinco miembros plana, que es aromático como se indica por sus amplias reacciones de sustitución. Relacionado a tiofeno son benzotiofeno y dibenzotiofeno, que contienen el anillo de tiofeno fusionado con uno y dos anillos de benceno, respectivamente. Los compuestos análogos a tiofeno incluyen furano y pirrol.

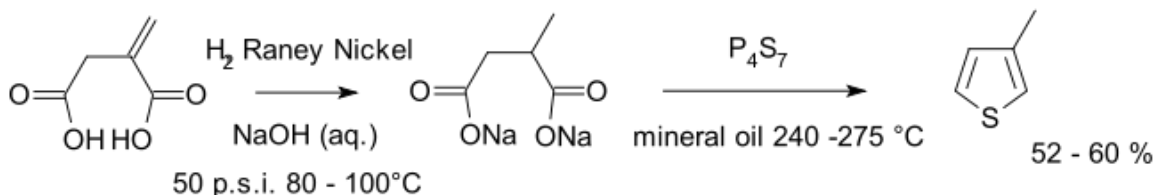
El tiofeno fue descubierto como un contaminante en el benceno. Se observó que isatina forma un colorante azul si se mezcla con ácido sulfúrico y benceno crudo. La formación de la indophenin azul mucho tiempo se creyó que es una reacción con benceno. Victor Meyer fue capaz de aislar la sustancia responsable de esta reacción a partir de benceno. Este nuevo compuesto heterocíclico era tiofeno.

El tiofeno y sus derivados se producen en el petróleo, a veces en concentraciones de hasta 1-3%. El contenido tiofénico de petróleo y el carbón se elimina a través del proceso de hidrodesulfuración. En HDS, la alimentación líquida o gaseosa se hace pasar sobre un catalizador de forma de disulfuro de molibdeno a una presión de H_2 . Tiofeno se someten a hidrogenolisis y se convierte en butano y H_2S . Más frecuentes y más problemática en el petróleo son benzotiofeno y dibenzotiofeno.

2.8.1 Síntesis y producción

Tiofenos surgen de muchas reacciones que implican fuentes de azufre e hidrocarburos, especialmente saturados. Los tiofenos clásicamente se preparan mediante la reacción de 1,4-dicetonas, diésteres, o dicarboxilatos con reactivos de sulfuración tales como P_4S_{10} . Tiofenos especializados pueden ser sintetizados de manera similar por medio de la reacción de Gewald, que implica la condensación de dos ésteres en presencia de azufre elemental. Otro método es la ciclación Volhard-Erdmann, que es una síntesis orgánica de tiofenos de alquilo y de arilo, por ciclación de succinato disódico u otros compuestos 1,4-difuncionales (ácidos γ -oxo, 1,4-dicetonas, ésteres de cloroacetilo sustituidos) con heptasulfuro de fósforo.

Un ejemplo de ciclación de Volhard-Erdmann es la síntesis de 3-metiltiofeno a partir del ácido itacónico:



El tiofeno se produce en una escala de dos millones de kg por año en todo el mundo. La producción implica la reacción en fase de vapor de una fuente de azufre, típicamente disulfuro de carbono, y butanol. Estos reactivos se ponen en contacto con un catalizador de óxido a 500-550 C.

2.8.2 Propiedades

A temperatura ambiente, tiofeno es un líquido incoloro con un leve olor agradable asociado al benceno. La alta reactividad de tiofeno hacia sulfonación es la base para la separación de tiofeno a partir de benceno, que son difíciles de separar por destilación debido a sus puntos de ebullición similares. Al igual que el benceno, tiofeno forma un azeótropo con etanol.

La molécula es plana, el ángulo de enlace en el azufre es alrededor de 93 grados, el ángulo de CCS es de alrededor de 109, y los otros dos carbonos tienen un ángulo de enlace alrededor de 114 grados. Los enlaces CC a los carbonos adyacentes al azufre son aproximadamente 1.34 Å, la longitud del enlace es de alrededor de CS 1.70 Å, y el otro enlace CC es de aproximadamente 1.41 Å.

2.8.3 Reactividad

El tiofeno se considera aromático, aunque los cálculos teóricos sugieren que el grado de aromaticidad es menor que la de benceno. Los "pares de electrones" en azufre están deslocalizados significativamente en el sistema de electrones pi. Como consecuencia de su aromaticidad, tiofeno no exhibe las propiedades observadas para los tioéteres convencionales. Por ejemplo, el átomo de azufre resiste alquilación y oxidación. Sin embargo, se cree que la oxidación de un anillo de tiofeno desempeña un papel crucial en la activación metabólica de diversos fármacos que contienen tiofeno.

Clorometilación y cloroetilación se producen fácilmente en las posiciones 2,5. Reducción del producto clorometil da 2-metil-tiofeno. La hidrólisis seguida por la deshidratación de la especie cloroetil da 2-vinylthiophene.

2.8.4 Aplicaciones

Los tiofenos son compuestos heterocíclicos importantes que son ampliamente utilizados como bloques de construcción en muchos productos agroquímicos y productos farmacéuticos. El anillo de benceno de un compuesto biológicamente activo puede a menudo ser reemplazado por un tiofeno sin pérdida de actividad. Esto se ve en los ejemplos, tales como el lornoxicam AINE, el análogo de tiofeno de piroxicam.

2.8.5 Reacción de 3-metil tiofeno

La reacción de HDS de 3-metil tiofeno generalmente sigue dos rutas paralelas (Figura 13):

- La hidrogenólisis: en donde el azufre del 3 metil-tiofeno es retirado directamente sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto 2-metil butano. A esta ruta se le denomina ruta de desulfuración directa (DSD).
- La hidrogenación (HID): La HDS se realiza después de la hidrogenación de un anillo aromático, en donde el 3-metil tiofeno primeramente es hidrogenado para obtener algunos productos intermedios y finalmente obtener como producto final de la reacción al 2-metil butano. A esta ruta se le denomina ruta de hidrogenación (HID).

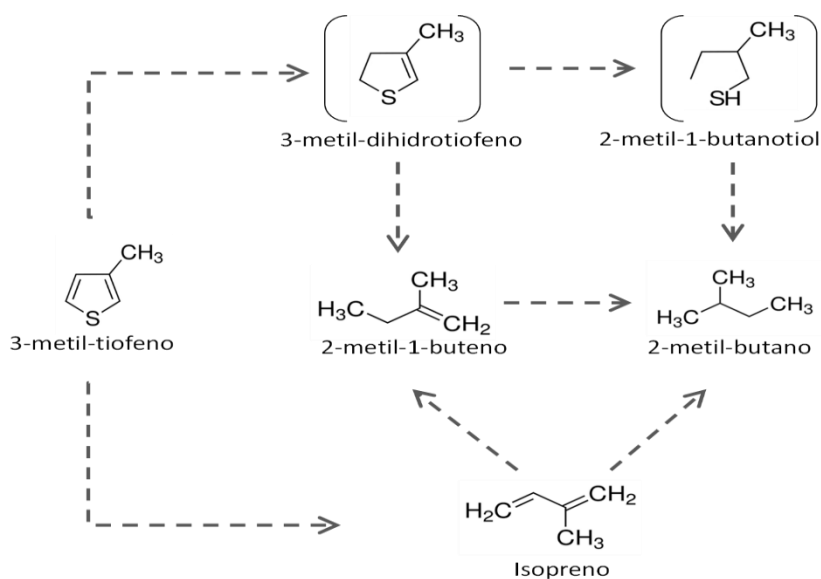


Figura 13. Mecanismo de la reacción de HDS de 3-metil tiofeno

Durante la reacción se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis, pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso (Kabe, *et al.*, 1999).

2.9 Técnicas de caracterización

Las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales sintetizados (NTC/MoS₂, NTC/MoS₂-Fe y NTC/MoS₂-Co) fueron: microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), microscopía electrónica de aberración corregida, análisis termogravimétrico (TGA), determinación de la superficie específica (BET), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman. Dichas técnicas se describen a continuación:

2.9.1 Microscopía electrónica de transmisión

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen, creando una imagen aumentada.

Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se

debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

2.9.1.1 Funcionamiento

Cañón de electrones. De arriba a abajo, el TEM consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB6). Para el caso del tungsteno el filamento puede ser o bien en la forma de una horquilla de pelo o bien pequeño y en forma de púa. Las fuentes de LaB6 utilizan un pequeño monocristal. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje (~120kV para muchas aplicaciones) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Esta extracción de electrones suele reforzarse con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del TEM manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se muevan de acuerdo a la fórmula vectorial $F = (q \cdot v) \times B$ (siendo v el vector velocidad del electrón, B el vector campo magnético y " \times " el producto vectorial). Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. Esta técnica permite el

desplazamiento lateral de los haces de electrones en el TEM, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del TEM.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del TEM. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de las lentes, en particular la de TEM con filtrado energético o EFTEM. Los conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización tal como película. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

Es de apreciar que la configuración de un TEM varía significativamente según su implementación. Así algunos fabricantes usan configuraciones especiales de lentes, tales como en instrumentos corregidos de aberración esférica, en particular en aplicaciones de alto voltaje en TEM de emisión de campo.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película o una retina CCD combinada con una

pantalla de fósforo. Normalmente estos sistemas de visualización pueden ser intercambiados a conveniencia del operador.

Sistema de vacío. Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} a 10^{-8} Pa. La necesidad de esto se debe a dos razones: primero, permitir una diferencia de voltaje entre el cátodo y tierra sin que se produzca un arco voltaico. Segundo, reducir la frecuencia de las colisiones de los electrones con los átomos del aire a niveles despreciables. Ya que el TEM, contrariamente a un CRT, es un sistema que debe permitir la reposición de componentes, la inserción de muestras y, particularmente en modelos antiguos, el cambio de carrete de película, se hace imprescindible la posibilidad de reproducir el vacío regularmente. Por ello los TEMs están equipados con sistemas de bombeo completos y su sellado de vacío no es permanente.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película o una retina CCD combinada con una pantalla de fósforo. Normalmente estos sistemas de visualización pueden ser intercambiados a conveniencia del operador.

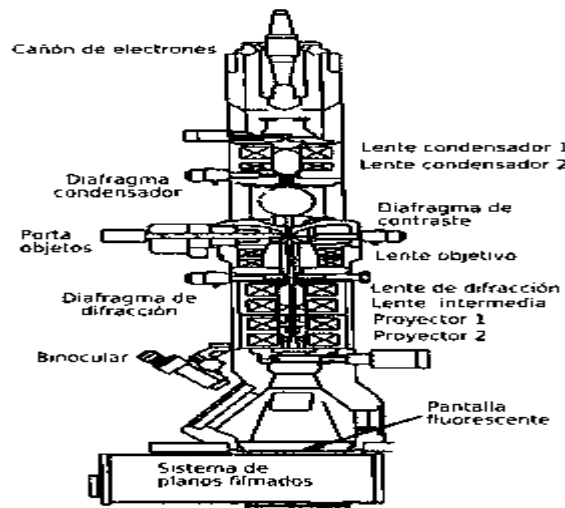


Figura 14. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

2.9.2 Microscopia electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy dispersive Spectrometer) el cual permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas: condensadora, objetivo, (Figura 15) desde unos 25-50 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} Á hasta unos 10^{-10} - 10^{-12} Á. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} Á supone una emisión de 10^{15} e-/seg, mientras que en la definitiva, de 10^{-12} Á, es de 6.106 e-/seg.

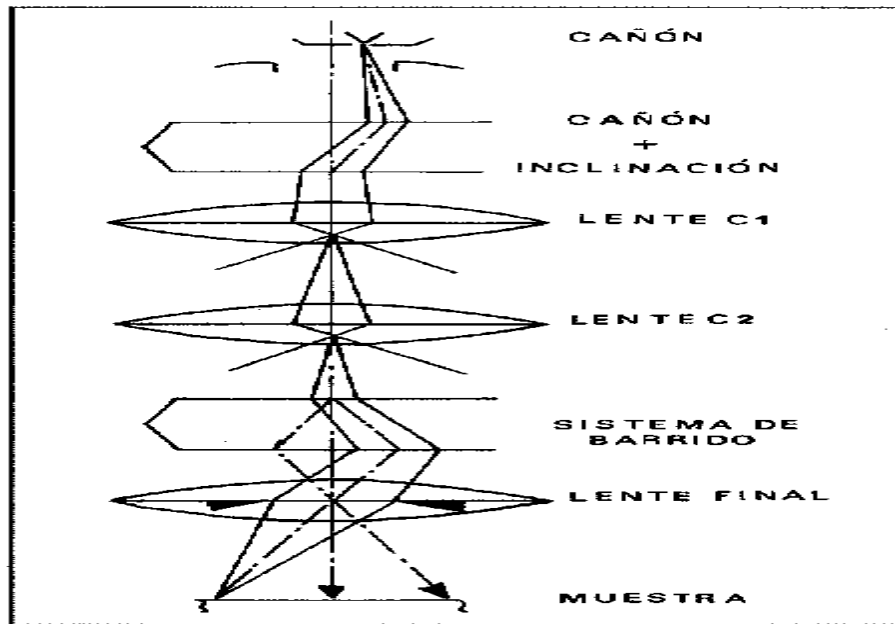


Figura 15. Componentes de un SEM

En el SEM la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o capa delgada de un metal para darle propiedades conductoras a la muestra, posteriormente se barre la muestra con electrones acelerados a través del canon, un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de la muestra.

2.9.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Fue diseñado y construido basándose en los mismos principios que un microscopio fotonico con la diferencia que en vez de usar energía luminosa emplea haces de electrones y reemplaza las lentes ópticas de vidrio por lentes construidos mediante campos electromagnéticos. En la figura 16 se muestran los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión y se esquematiza la diferencia antes mencionada.

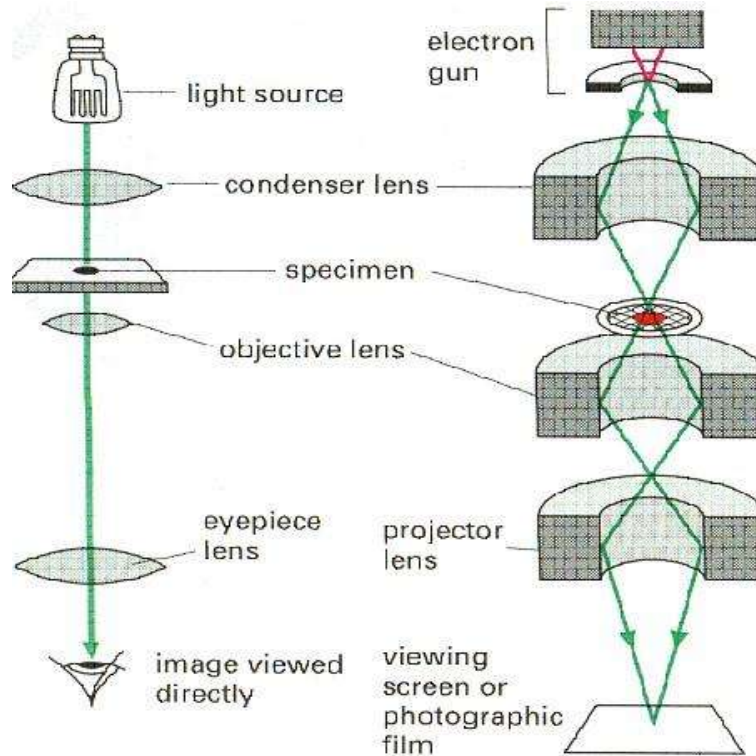


Figura 16. Principales componentes del microscopio electrónico de transmisión y comparación con microscopio fotonico.

Es imprescindible que exista el vacío dentro de la columna metálica pues los electrones son desviados fácilmente si existen en el medio partículas o moléculas suspendidas. Los electrones que atraviesan o son desviados por estructuras del espécimen que poseen escasa o nula densidad llegan a la pantalla fluorescente y estimulan sus partículas.

Aquellos electrones que inciden en estructuras de mayor densidad, son reflejadas o absorbidas, no las atraviesan y dejan zonas de la pantalla sin estimular, por lo tanto en esos lugares no se emite luminosidad. De esta manera se forma la imagen con zonas iluminadas o claras denominadas electronlucidas, y otras oscuras o electrodensas.

2.9.4 Microscopia electrónica de aberración corregida

Componentes del microscopio:

- Cañón: Emisión de campo frío (tipo “Cold FEG”)

- Voltaje de aceleración: de 80 kV a 200 kV. Alineación a 80, 100 y 200 KV
- Resolución en energía a 200 kV: 0,3 eV
- Estabilidad de la Alta Tensión: 0.5 ppm
- Brillo a 200 kV: 1×10^9 A/cm² sr
- Lente Condensadora compuesta de tres lentes con corrector de aberración esférica. El control y alineamiento del corrector está integrado en el software de control del microscopio.
- Apertura de la lente condensadora: Con 8 aperturas de tamaño variable
- Lente Objetivo: Compuesta de dos lentes.
- Resolución: Modo TEM: 0.2 nm y modo STEM: 0.08 nm

Modos de imagen: TEM; Campo claro BF y Campo oscuro DF. STEM: Detector BF, Detector DF, Detector HAADF (anular alto ángulo campo oscuro), Detector BF (anular campo claro), Goniómetro: Eucéntrico con motorización piezoeléctrica.

- Portamuestras de doble inclinación de bajo fondo
- Portamuestras de alto ángulo de inclinación para tomografía

Filtro de imagen por energía

- De última generación con resolución en energía de 0.1 eV con apertura 2,5 mm. Detectores BF/DF. Software de control y adquisición de imágenes y espectros.

Cámara CCD para registro de imagen

- Cámara de 2K x 2K de alta sensibilidad y compatible con el filtro de energía.

Sistema de microanálisis por dispersión de energía

- Detector sin nitrógeno líquido. Área activa de al menos 50 mm² y resolución de 129 eV.

- Software de última generación para la adquisición y manejo de espectros. Mapeado digital de rayos-X. Software de compensación de la deriva del haz electrónico.



Figura 17. Microscopio electrónico de aberración corregida, en UTSA; San Antonio, Texas

2.9.5 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica que mide el cambio de masa de una muestra mientras se somete a un programa de temperatura controlado en una atmosfera definida. Esta técnica se emplea en el estudio de aquellos procesos térmicos que llevan asociados cambios en la masa (descomposición, sublimación, vaporización, oxidación, desorción)

Entre las aplicaciones más importantes del TGA se pueden destacar:

- Estudio de la estabilidad térmica de materiales.
- Análisis de la composición de una muestra (contenido en humedad, volátiles, etc.)
- Determinación de la temperatura de las transformaciones.
- Estudio de la estabilidad oxidativa de materiales.
- Estudio de los perfiles de degradación de polímeros.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Instrumentación.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Las temperaturas máximas de los hornos dependen del material con el que están fabricados, así, un horno de platino puede calentar hasta 1400, uno de rodio hasta 1800 y de wolframio hasta 2800 °C (estudio de explosivos). La temperatura a la que se someten las muestras ha de ser 100 ó 200 °C menores que la temperatura máxima del horno, a efectos de no estropearlo. El calentamiento se produce por medio de resistencias eléctricas, el control de la temperatura mediante uno o varios termopares y el peso se mide con una balanza.



Figura 18. Equipo de análisis termogravimetrico, del CNYN de Ensenada Baja California.

2.9.6 Determinación de la superficie específica

El método BET de adsorción o teoría multimolecular es una teoría matemática para el propósito de describir la adsorción física de las moléculas de gas sobre una superficie sólida y sirve como base para una técnica analítica importante para medir la superficie específica de un material. El método de BET fue desarrollado por Stephen Brunauer , Paul Hugh Emmett y Edward Teller y publicado en 1938 en un artículo titulado "La adsorción de gases en capas multimoleculares" en la Revista de la Sociedad Química Americana, que establece que la superficie está cubierta con un sinfín de capas moleculares superpuestas.

El método de BET se considera una extensión de la teoría de Langmuir , desarrollado por Irving Langmuir en 1916.

Teoría de Langmuir.

La teoría de Langmuir relaciona la fisorción de una sola capa de moléculas de gas, también llamados adsorbatos sobre la superficie del medio sólido bajo presión de gas de temperatura fija. Hay equilibrio de condensación y evaporación de la superficie sólida teniendo en cuenta la formación de una sola capa de moléculas en la superficie.

(A) $\theta = \frac{\alpha p}{1 + (\alpha p)}$; — Donde θ es la fracción de superficie cubierta, p es la presión de gas y una α constante.

La ecuación de Langmuir se basa en los siguientes supuestos:

- Todos los sitios de adsorción en la superficie tienen la misma energía de adsorción para el adsorbato. El sitio de adsorción se define como el área superficial en la que una sola molécula puede adsorber.
- La adsorción de una molécula de adsorbato se produce con independencia de los sitios vecinos.
- La actividad del adsorbato es directamente proporcional a su concentración.
- Adsorbatos forman una monocapa.
- Cada sitio de adsorción puede estar ocupada por sólo una partícula.

Método BET

El método BET es una extensión de la teoría de Langmuir e introduce el concepto de la adsorción multicapa de acuerdo con tres supuestos adicionales:

- Las moléculas de gas se adsorben físicamente sobre la superficie sólida en capas infinitamente.
- Las diferentes capas de adsorción no interactúan.
- La teoría se aplica a todos los niveles de adsorción.

Teoría similar de Langmuir, el método BET requiere tres supuestos mecanismos:

1. La adsorción de la molécula individual de gas sobre la superficie sólida se relaciona con una sola, la adsorción de energía bien definida.
2. La única interacción molecular significativa es que una molécula puede actuar como un solo sitio de adsorción para otra molécula de una nueva capa.
3. La capa más externa es en el equilibrio de adsorción con la fase gas, muestra tasa de desorción y de adsorción similares.
4. El proceso de desorción es cinéticamente limitada, el calor de adsorción debe cederse.

a) Este fenómeno es homogéneo en todas las moléculas de una sola capa.

b) El calor de adsorción en la primera capa es igual a E_1 - calor de adsorción a la superficie sólida.

c) Se supone que las otras capas de adsorción son similares entre sí y pueden ser representados como especies condensadas (fase líquida) por lo que el calor de adsorción de estas capas es el calor de licuefacción.

Ecuación BET

Basado en las simplificaciones es posible desarrollar una nueva ecuación de isoterma para el modelo de múltiples capas derivado de la teoría monocapa [Journal of American Chemical Society, 1938, 60, 309] . Las ecuaciones son capaces de representar no sólo una isoterma experimental, en general los valores medios predichos compatibles para el calor de adsorción y el volumen de gas necesario para completar la primera capa de adsorción sobre un sólido. La ecuación resultante de BET a infinitas capas, se puede expresar por:

$$(1) \quad v = \frac{v_m c p}{(p - p_0)[1 + (c - 1)(p/p_0)]} ; \quad c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

Dónde:

- v es el volumen total de gas adsorbido.
- v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie sólida está completamente cubierto con una monocapa.
- c es la constante de BET.
- p es la presión medida en el estado estacionario.
- p_0 es la presión inicial del sistema.

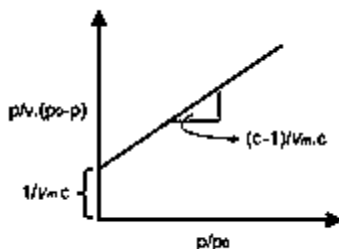
La constante c , como regla tendrá mucho mayor módulo que la unidad y, por lo tanto el isoterma se compone de dos regiones, isoterma a presiones más altas como p se aproxima a 0, la isoterma es convexa al eje del p/p_0 . Para ver la región de baja presión se hace más pequeño y la curva se vuelve cóncava al eje de p/p_0 y p_0 a $p \ll$. La ecuación (1) se reduce a:

$$(2) \quad v = \frac{\left(\frac{v_m c}{p_0} p\right)}{1 + \frac{c}{p_0} p} \equiv \frac{v}{v_m} = \theta = \frac{\alpha p}{1 + (\alpha p)} ; \quad \alpha = \frac{c}{p_0}$$

Para el propósito de la simplificación, la ecuación (1) puede reescribirse como sigue:

$$(3) \quad \frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

De esta manera obtenemos v_m y c desde la gráfica, siendo el primero el volumen de gas requerido para completar una capa de la segunda adsorción y, por definición, $c = \exp [(E_1 - E_2) / RT]$.



Si el número de capas adsorbidas no puede exceder cierto número finito, entonces la ecuación (1) se debe revisar para sólo n términos, y no es infinito. De esta manera se obtiene la ecuación:

$$(4) \quad v = \frac{v_m c x}{(1 - x)} \frac{1 - (n + 1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c - 1)x - c x^{n+1}} ; \quad x = \frac{p}{p_0}$$

Una interpretación posible de n está relacionado con el tamaño de poro, y las irregularidades capilares de un material que limita el número máximo de capas posibles para adsorber la saturación de presión.

La ecuación (4) tiene dos importantes casos límites. Cuando $n = 1$, la expresión resume la ecuación de Langmuir (2) y cuando $n = \infty$ (superficie libre) se resume en la ecuación (1).

Dado que n es un valor característico del material, y el principio desconocido para el uso de la ecuación (4) tiene que ser trazado antes de los valores experimentales de la isoterma a baja presión según la ecuación (3), obteniendo los valores v_m y c de la pendiente y la intersección de la gráfica. Obtenidos los valores se debe utilizar la ecuación (4) y se ajusta para el mejor valor de n .



Área de superficie BET Analizador

El equipo para el análisis de área superficial BET realiza medición de área superficial específica mediante la determinación del volumen de gas adsorbido físicamente en la superficie de la muestra (S. Brunauer et al). El procedimiento experimental utiliza gas de nitrógeno, debido a su facilidad de aislamiento en forma pura y tiene relativamente alta interacción con la mayoría de los sólidos. Debido a que el fenómeno de adsorción física está relacionado con bajas fuerzas moleculares de interacción entre el adsorbato (moléculas de gas) y adsorbentes (superficie sólida de la muestra), las mediciones se llevan a cabo en el dispositivo en la temperatura del nitrógeno líquido para obtener cantidades detectables de adsorción. El análisis se realiza en etapas mediante la adición de cantidades conocidas de presión de nitrógeno (p_0) para el recipiente de la muestra, de modo que diferentes presiones (P) se consiguen en el equilibrio del sistema. Durante el procedimiento, un sensor de presión supervisa la variación de la presión (P) debido a procesos de adsorción. Cuando se alcanza la presión de saturación no se produce aumento de adsorción más independiente de la presión. Después se forman las capas de adsorción, p_0 es igual a la presión de saturación y la muestra se retira de la atmósfera de nitrógeno y se calienta durante la desorción para cuantificación de moléculas de nitrógeno adsorbido al material. Los datos de

presión recogidos se presentan en la forma de isoterma BET, ecuación (1), que relaciona el volumen de gas adsorbido como una función de la presión relativa p_v/p_0 . Hay cinco tipos posibles de isoterma de ser obtenidos (S. Brunauer et al):

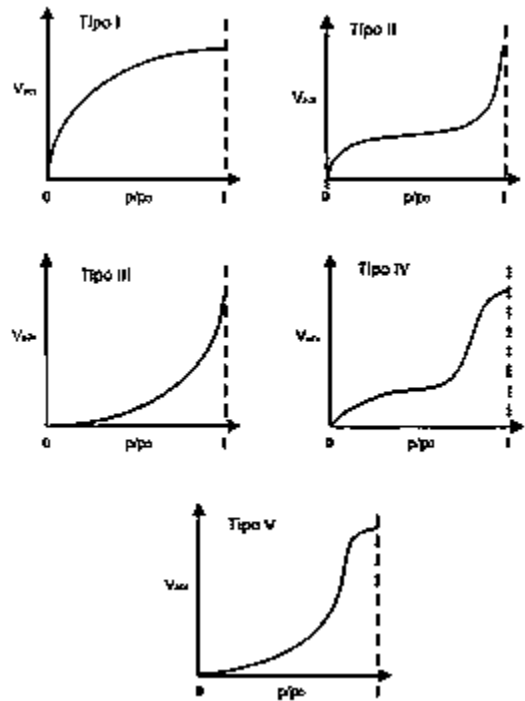


Figura 19. Tipos de isotermas de adsorción física.

Tipos de isoterma de adsorción física

Tipo I. La isoterma de tipo I es una isoterma de pseudo-Langmuir la adsorción se relaciona con una sola o unas pocas capas en la superficie sólida. Una isoterma de tipo I es típico de materiales microporosos, donde los poros superan poco el diámetro molecular del adsorbato. Se obtiene la ecuación I isoterma tipo cuando $n \rightarrow 1$ y $c > 1$.

Tipo II. Este isoterma suele ser el más común que se encuentra en las mediciones de adsorción y no se produce en sistemas porosos. El primer segmento de la curva, cóncavo al eje p/p_0 representa la formación de monocapa adsorbida sobre la superficie, mientras que el segundo segmento, el convexo eje p/p_0 representa la adsorción de múltiples capas en la superficie (el punto de inflexión del isoterma

corresponde a la ocurrencia de la formación completa de la primera capa) -. La ecuación de la isoterma Tipo II se obtiene cuando $c > 1$.

Tipo III. Se produce cuando $c < 1$ y $E_1 < E_I$, o la interacción adsorbato adsorbente es más débil que las interacciones adsorbato adsorbato, con lo que se produce sobre todo la formación de multicapas, sin que se produzca necesariamente formación completa de la primera capa. Dado que no es posible identificar la ocurrencia de formación de la primera capa de adsorción, el método BET no se aplica.

Tipo IV. Se obtiene la isoterma de tipo IV cuando se produce condensación capilar, se observa la formación monocapa seguido por la adsorción de inflexión de múltiples capas y saturación del isoterma. La isoterma de tipo IV es típico para las muestras con poros en el intervalo de macroporos, mesoporos, en el que la formación de adsorción de múltiples capas es posible, pero limita el tamaño de los poros del material. La ecuación de la isoterma de tipo IV se puede expresar por la ecuación (4) ajustado para el mejor valor de n , con $c > 1$.

Tipo V. Las isotermas de tipo V son similares a tipo IV, pero tienen $c < 1$ y, de acuerdo con la isoterma de tipo III, no es posible identificar la ocurrencia de formación de la primera capa de adsorción, por lo que el método BET no se puede aplicar.

El análisis de datos

El análisis de datos se realiza de acuerdo a la ecuación BET (1), donde los parámetros de la ecuación se deben ajustar con el tipo de isoterma del sistema bajo estudio (T. Allen, *de tamaño de partículas Medición - Volumen 2*, Springer, 1996, 2, 39.). Idealmente cinco mediciones en el rango p/p_0 de 0,05 a 0,3 deben ser suficientes para determinar la superficie específica. Con los valores recogidos utilizando la ecuación (3) para trazar un gráfico que debería aproximarse a una línea recta a los valores dentro del rango de p/p_0 seleccionados, cambios no lineales que se producen fuera de este rango se pueden dividir en dos grupos: los casos que cursan con baja adsorción y aquellos con alta adsorción [WC et al], deben ser analizados de forma individual, ya que tienen propiedades únicas para

cada material. Los datos experimentales pueden considerarse aceptable si la pendiente de la línea no es inferior a 0,9975. Como resultado de la ecuación (3) se obtiene la intersección con el eje de ordenadas $1/v_m$ es la pendiente y la curva $(c-1)/v_m c$. Con ambas relaciones pueden determinar v_m y c , siendo el primero el volumen de gas requerido para completar una capa de la segunda adsorción y, el segundo el valor que corresponde a la constante BET. Una vez conocido v_m calcular el área de superficie específica de un material mediante la siguiente ecuación:

$$(5) \quad S = \frac{v_m L_{av} A_{ad}}{M_v}$$

Dónde:

- S es el área de superficie específica.
- v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie sólida está completamente cubierto con una monocapa.
- L_{av} es el número de Avogadro.
- A_{ad} es el área de la sección transversal de una molécula de adsorbato.
- M_v es el volumen ocupado por 1 mol de la molécula de adsorbato.

Procedimiento Experimental

Antes de realizar la prueba de la superficie las muestras deben ser desgasificadas para promover la eliminación completa del agua y otros contaminantes adsorbidos sobre la muestra para asegurar que las mediciones de área de superficie obtenidos durante el análisis sean precisos. Las muestras se desgasifican a bajo vacío y alta temperatura. La temperatura se elige generalmente tan grande como sea posible sin comprometer la ocurrencia de la estructura física de la muestra, con el fin de acortar el tiempo de desgasificación. La muestra mínima necesaria para llevar a cabo con éxito medido en un traje por BET es de 0.5 mg.

Las muestras se colocan en una celda de vidrio y una varilla de vidrio se coloca cerca de la muestra para reducir el espacio muerto dentro de la célula. Las

celdas de las muestras tienen tamaños típicos de 6, 9 y 12 mm y pueden existir así: 6 mm por lo general, de 9mm son para polvo fino de partículas y gránulos más grandes; y de 12 mm para muestras más grandes. Las células se asignan en mantas calefactoras y se conectan a vacío del sistema de puerto para procedimiento de desgasificación.

Después de la desgasificación, la célula se mueve al módulo de análisis y parcialmente sumergido en nitrógeno líquido. El nitrógeno líquido se utiliza para el enfriamiento y mantener a baja temperatura la muestra con el fin de asegurar que en el análisis las interacciones entre las moléculas de gas y la superficie sólida son lo suficientemente fuertes como para ser valores detectables obtenidos de adsorción. El volumen muerto dentro de la celda de muestra debe ser calibrado antes de cada análisis de medidas, para este propósito gas helio se utiliza para un ensayo en blanco, debido a su adsorción de cero en la superficie de la muestra. Después de la calibración del equipo, el adsorbato, en este ejemplo gas nitrógeno, se inyecta en la célula con un pistón de calibración para mediciones.



Figura 20. Equipo BET, en CNYN de Ensenada Baja California.

2.9.7 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales u otros compuestos inorgánicos. Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda en el rango de las distancias interatómicas (0.1-10Å). Este rango los hace aptos para el estudio de materiales cristalinos. Cuando la radiación de rayos X se dirige sobre la muestra, estos se dispersan por los electrones presentes en el material. Si los átomos en el material están organizados en una estructura regular, esta dispersión resulta en un máximo y un mínimo de la intensidad difractada. La señal máxima sigue la Ley de Bragg:

$$N\lambda = 2d\text{sen}(\Theta)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos y Θ es el ángulo de difracción. Durante un análisis de difracción se monitorean las intensidades de los rayos X respecto a los ángulos de incidencia. Cuando la intensidad de los rayos X detectados se grafica en función del ángulo Θ , se obtiene un patrón de difracción de rayos X, el cual es característico para el material de la muestra.

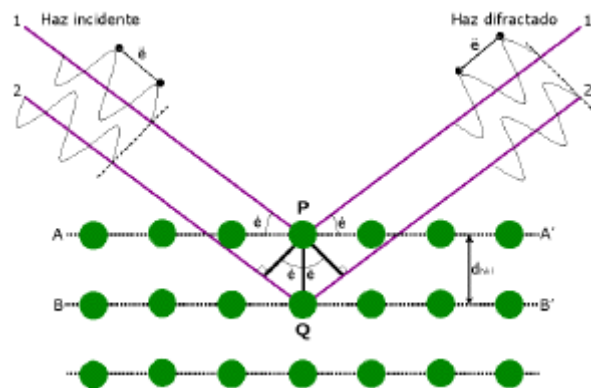


Figura 21. Representación esquemática de la difracción de un material cristalino

En un patrón de rayos X, la posición e intensidad del máximo son características de la estructura cristalográfica y composición atómica del material. En caso de una composición multifase, el patrón resultante es una combinación de los patrones de todas las estructuras presentes. La identificación de fases puede hacerse al comparar patrones de XRD con los patrones de referencia de las sustancias puras.

Características de las muestras que pueden ser caracterizadas.

Las muestras en polvo deberán tener un tamaño de partícula no mayor a 0.1 mm. Las muestras solidas (caso de un metal o algunos minerales), podrán ser analizadas siempre y cuando se presenten como una superficie plana, de preferencia pulida metalográficamente de la cara que se caracterizara. Para el análisis de películas delgadas, las muestras deberán ser completamente planas.



Figura 22. Difractometro de rayos X, UTSA en San Antonio Texas.

2.9.8 Espectroscopia Raman.

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de diferentes maneras:

Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.

Dispersión inelástica. Hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (ν_{int}).

La dispersión de Raman comprende a una fracción muy pequeña de los fotones incididos (aproximadamente una millonésima parte). Podemos esquematizar las tres formas de dispersión en un diagrama de energía. La energía de radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Raleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu_{int})$) en la de Stokes y mayor ($h(\nu_0 + \nu_{int})$) en la anti-Stokes (Figura 23).

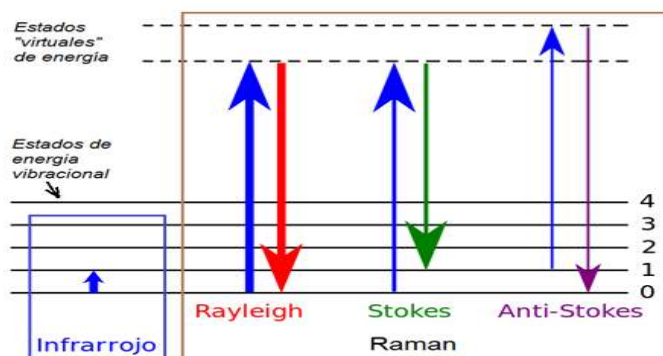


Figura 23. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.

La región espectroscópica en la que se observa el efecto Raman depende de dos factores: la energía de la radiación incidente y la energía de los niveles moleculares involucrados en el desplazamiento.

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias hay un mecanismo que explica la interacción de la

radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Como ya se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto en la espectroscopia de IR como la de Raman se miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias.

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con una potente fuente laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la irradiación, se registra con un espectrómetro adecuado al espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo. Como mucho, las intensidades de las líneas son el 0.001% de la intensidad de la fuente y, en consecuencia, su detección y medición resulta difícil. Una excepción a lo afirmado se produce con las líneas de resonancia Raman, las cuales son considerablemente más intensas.

En espectroscopia Raman normalmente se mide la línea Stokes.

Instrumentación

En un espectro de Raman se analiza la diferencia entre la energía (número de onda) de la radiación incidente y la emitida por lo que es necesario que la fuente sea monocromática, los sistemas laser tienen estas propiedades. Un sistema de espectroscopia de Raman consiste típicamente de las siguientes partes:

- Fuente de radiación (laser).
- Dispositivo colector, detector.
- Espectrografo.

En un espectro de Raman al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la radiación incidida obtenemos un espectro de Raman. La información que podemos obtener de este espectro es referente a la estructura de la molécula estudiada (modos vibracionales), en otras palabras, la diferencia de frecuencia (energía) es característica para cada modo vibracional. En la figura 24 se observa el equipo Micro espectrómetro RAMAN con

líneas de excitación de 632.8, 514.5 y 488 nm que fue el utilizado para realizar las caracterizaciones mediante esta espectroscopia en este trabajo.

Esta espectroscopia tiene muchas ventajas, entre ellas, se puede utilizar para analizar soluciones acuosas debido a la débil respuesta del agua, casi nunca requiere preparación de la muestras, además de que estas pueden encontrarse en diferentes formas (cristales, polvos filamentos de polímeros, muestras líquidas). La técnica no es destructiva y el análisis se realiza en tiempos cortos.



Figura 24. Equipo Raman, UTSA en San Antonio; Texas

Capítulo 3. Metodología experimental

En la figura 25 se muestra un esquema de la metodología desarrollada en este proyecto. Se inicia con la síntesis de los nanotubos de carbono (purificación y funcionalización para incorporar los grupos funcionales que permiten la dispersión de los NTC en agua. Posteriormente se incorpora en ellos los sulfuros bimetálicos en una relación 0.3 molar, asistido por método hidrotérmico en autoclave, una vez obtenidos los catalizadores se caracterizan por todas las técnicas antes descritas y finalmente se prueban en la reacción de HDS de 3-metil tiofeno en un reactor continuo.

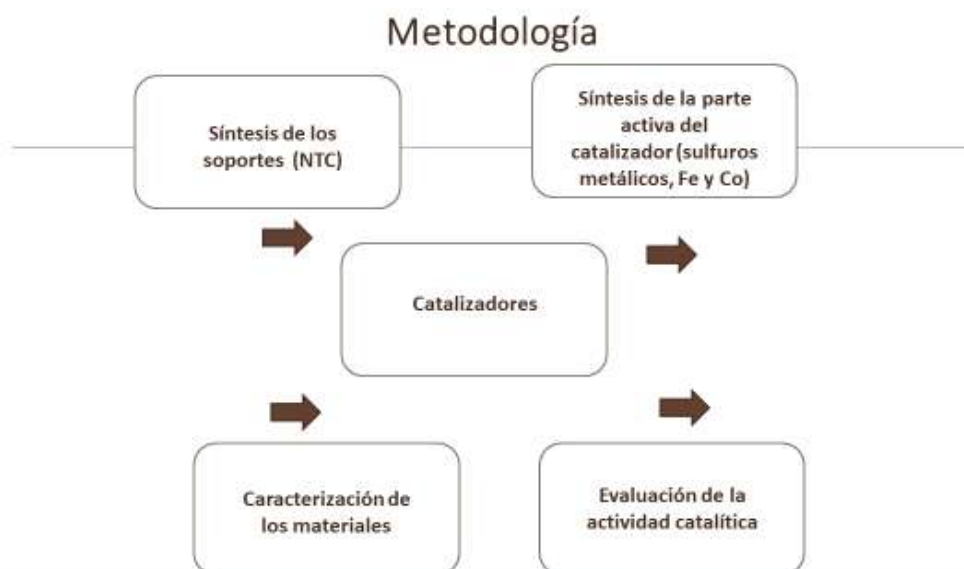


Figura 25. Esquema general de la metodología desarrollada en el proyecto.

3.1 Síntesis de NTC

El equipo para la síntesis de NTC de pared múltiple por rocío pirolítico se muestra en la figura 26. Este método consiste en inyectar una mezcla de un catalizador y una fuente de carbono a través de un vaporizador a un tubo vycor que se encuentra en un horno de reacción (Thermolyne 1200) equipado con un controlador de temperatura de alta precisión ($\pm 1K$). El catalizador es un compuesto que tiene la función de

formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de las nanoestructuras de carbono, en una atmosfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas. Las dimensiones del tubo son 0.9 cm de diámetro interno y 45 cm de longitud.

Los nanotubos de carbono se sintetizaron por el método de rocío pirolítico (spray pyrolysis) a partir de una mezcla nebulizada de alfa-pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, a 800°C, flujo de argón como gas de arrastre de 5 litros por minuto y un tiempo de reacción de aproximadamente 30 minutos.

El horno se enfria bajo flujo de argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. La película de NTC conseguida, se remueve mecánicamente con una espátula adecuada.



Figura 26. Sistema Rocío Pirolítico para la obtención de los NTC

3.2 Purificación y funcionalización de los NTC

Los nanotubos de carbono obtenidos serán tratados con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico para su purificación, que pretende eliminar las partículas de hierro y carbon amorfo presentes en las capas externas de los NTC y la funcionalización superficial con grupos carboxilo, logrando la dispersión en agua.

La purificación y funcionalización de los NTC de pared múltiple se realizó por medio de lixiviación de ácidos, con el fin de generar sitios activos de grupos carboxílicos (-COOH), carbonilos (-C=O) e hidroxilos (-COH) para lograr su dispersión en agua y hacer posible la depositación de las nanopartículas deseadas.

El proceso de purificación y funcionalización se describe a continuación:

Etapa 1: Se pesa 1 gr de NTC y se depositan en un matraz con 100 ml de ácido clorhídrico concentrado, y se ponen en un ultrasonido por un periodo de 4 horas. Después de este tiempo se filtran y se lavan los NTC para quitar el exceso de ácido.



Figura 27. Etapa 1, purificación de los NTC.

Etapa 2: Realizada la etapa 1, los NTC se depositan en un matraz bola y se adicionan 100 ml de ácido nítrico y se lleva a reflujo constante por 8 horas, 80°C y agitación constante (aprox. 350 rpm)



Figura 28. Primer reflujo de NTC

Etapa 3: Concluida la etapa 2, los NTC se filtran y se lavan, para después ponerlos de nuevo a reflujo constante con una mezcla de 60 ml de ácido sulfúrico y 40 ml de ácido nítrico por 4 horas, 80°C y agitación constante (350 rpm). Finalizando esta etapa los NTC se filtran y lavan para posteriormente secarlos en un horno a 200°C.



Figura 29. Segundo reflujo de NTC.

En la figura 11(a) se observa la no dispersión de los NTC recién sintetizados, a comparación de la (b), después de su purificación y funcionalización, se observa completamente la dispersión de los NTC de pared múltiple en agua.

3.3 Síntesis de nano-partículas de MoS₂ con Fe y Co soportadas sobre nanotubos de carbono.

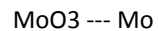
Se utilizó como método hidrotérmico el autoclave para ello cada 0.045 gr eran dispersados en 27 ml de agua desionizada, siendo agregados una vez dispersos 0.035 gr. De MoO₃ y 0.36 gr. KSCN. Finalmente se le agregó la sal precursora del metal Co y Fe (Co(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃), en una relación 0.3 molar. Llevándose a reacción por 24 horas a 180 C en un horno.



Fig. 30 Autoclave en horno listo para reacción

3.3.1 Cálculos estequiométricos de las sales precursoras

Del procedimiento se utilizan 0.135 g MoO₃, 0.045 gr. de soporte y 0.36 gr. KSCN



$$143.94 \text{ --- } 95.94$$

$$0.135 \text{ --- } 0.08998$$

$$0.045 \text{ soporte} + 0.08998 = 0.135 \text{ gr Catalizador --- } 100\%$$

$$0.08998 \text{ --- } 66.65 \% \text{ metal}$$

$$33.35 \% \text{ soporte}$$

Se buscaba un 44.78 % Mo (Yanguang Li et al, MoS₂ Nanoparticles Grown on Graphene: An Advanced Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction)

$$n_{\text{Mo}} = m/\text{PM} = 0.08998/95.94 = 0.000938$$

Si la relación $(\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})) = 0.3$

$$\text{Co} = 0.3 \text{ Co} + 0.3 \text{ Mo}$$

$$\text{Co} - 0.3 \text{ Co} = 0.3 (0.000938)$$

$$0.7 \text{ Co} = 0.00028 \quad \text{Por lo tanto: } n_{\text{Co}} = 0.00028 / 0.7 = 0.000402$$

$$\text{Ahora } m_{\text{Co}} = (n_{\text{Co}})(\text{PM}_{\text{Co}}) = (0.000402)(58.933) = 0.0237 \text{ gr.}$$

Co (NO₃)₂ --- Co

182.939 --- 58.933

0.0735 --- 0.0237

0.045 gr. Soporte + 0.08998 gr. Mo + 0.0237 gr. Co = 0.15868 gr. Catalizador

0.135 gr. Catalizador --- 0.36 gr. KSCN

0.15868 gr. --- 0.4231 gr.

0.15868 gr ---- 100% Mo

0.15868 gr ---- 100% Co

0.08998 gr --- 56.70 % Mo

0.0237 gr --- 14.93 % Co

* Interpolando, se obtienen los siguientes valores de componentes: 0.0464 gr. Mo, 0.01222 gr. Co y 0.01158 gr. Fe y un 28.36% soporte

Para incorporar precursores

MoO₃ ---- Mo

143.937 – 95.94

0.0696 -- 0.0464

Para 85% pureza = 0.080 gr. de Fe(NO₃)₃

Co (NO₃)₂ --- Co

182.939 --- 58.933

0.0380 --- 0.01222

Para 98% pureza = 0.0388 gr. de Co(NO₃)₂

0.045 gr. Soporte + 0.0464 gr. Mo + 0.01222 gr. Co = 0.10362 gr. Catalizador

0.135 gr. Catalizador --- 0.36 gr. KSCN

0.10362 gr. --- 0.27632 gr

Para 99% pureza = 0.2790 gr. de KSCN

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ --- Fe

241.856 --- 55.847

0.0501 --- 0.01158

Para 96% pureza = 0.052 gr. de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

0.045 gr. Soporte + 0.0464 gr. Mo + 0.01158 gr. Fe = 0.10298 gr. Catalizador

0.135 gr. Catalizador --- 0.36 gr. KSCN

0.10298 gr. --- 0.2746 gr

Para 99% pureza = 0.2773 gr. de KSCN

3.4 Preparación de rejillas de carbono para caracterización de muestras.

Colocar una gota de solución fomar en la superficie de un vaso con agua, en la película formada depositar las rejillas y con un papel retirar de la superficie y poner a ambiente a evaporar y se prepara el equipo para depositar C.

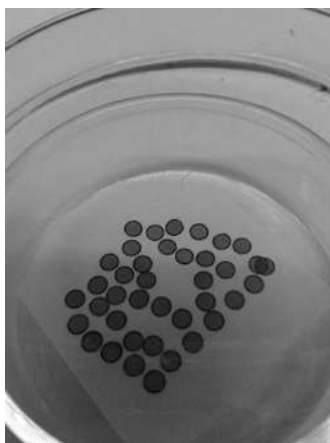


Figura 31. Rejillas listas para depositarles carbono

En el equipo al Carbono se le saca punta a una mitad y a la otra solo limarse. Se fijan los grafitos en el equipo y el papel se fija en un cristal con cinta. Una vez listo se fija el papel en un recipiente sostenido con cinta a la mitad de la distancia del electrodo y se prende bomba de vacío (válvula de la izquierda por 7 min).

Después se abre la válvula de la derecha y se sube manivela. Alrededor de algunos 10 minutos se encenderán los 3 botones de junto a la manivela. Se desmonta el equipo y las rejillas se lavan con cloroformo por 15 veces.



Figura 32. Equipo para depositar carbono

3.5 Reacción de HDS de 3-metil tiofeno

Muestra	Peso del catalizador
NTC/MoS ₂	0.099 gr
NTC/MoS ₂ -Fe	0.1008 gr
NTC/MoS ₂ -Fe	0.0384 gr

Temperatura de reacción (C)	Flujo de 3-metil tiofeno (cm ³ /min)
280	10, 20, 30
300	10, 20, 30
320	10, 20, 30
340	10, 20, 30

Presión atmosférica, flujo de 75 cm³/min de H₂ y el saturador a temperatura de 22-23 C

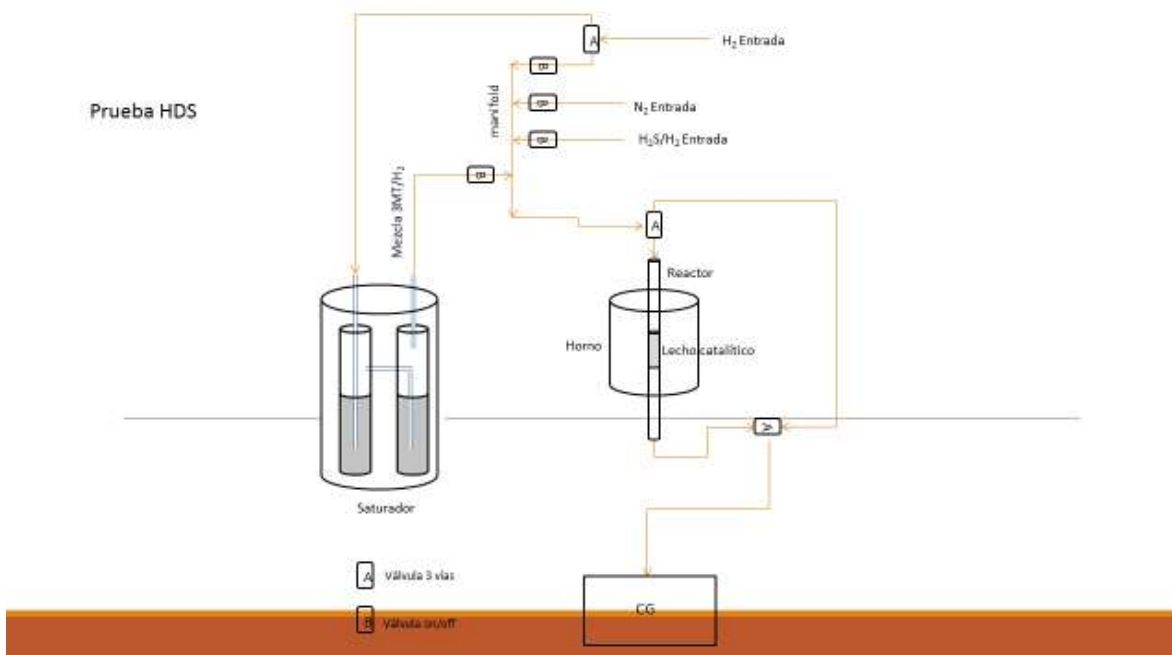
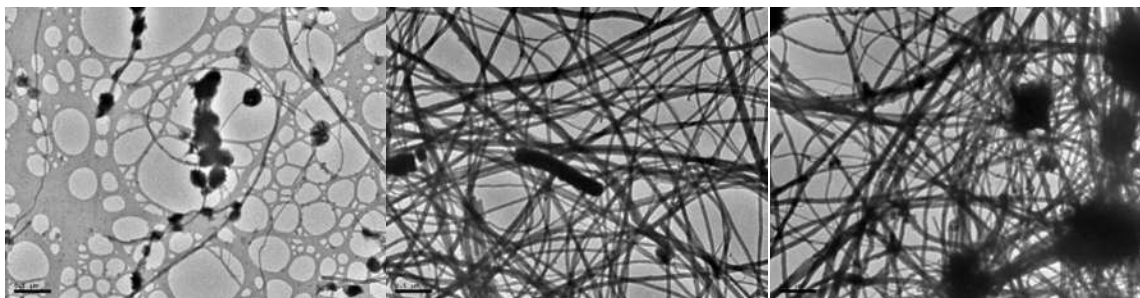


Figura 33. Esquema del reactor continuo

Capítulo 4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados del trabajo, pudiéndose utilizar dicha información para fines comparativos de los tres materiales, así como mediante estos realizar algunas sugerencias posteriores al trabajo o a próximos trabajos.

4.1 Imágenes TEM



a) NTC/MoS₂

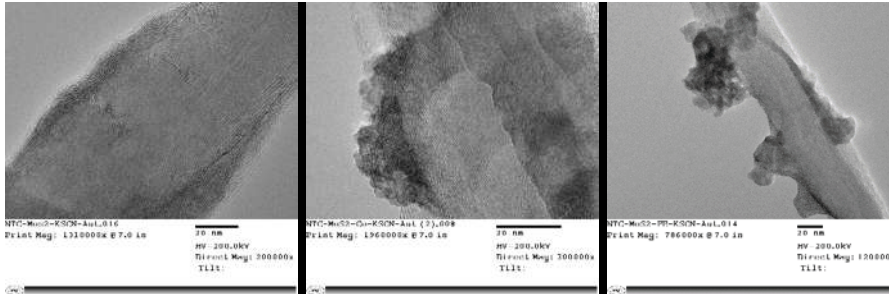
b) NTC/MoS₂-Co

c) NTC/MoS₂-Fe

Se corrobora que se sintetizaron NTC largos y que en el caso de NTC/MoS₂ a) la incorporación de los sulfuros bimetálicos se presenta un poco más uniforme en el NTC aunque la concentración de ellos en los puntos no es constante. En el caso de NTC/MoS₂-Co la concentración de los sulfuros depositados parece mas uniforme, pero no es tan homogénea y al parecer en ese punto enfocado no hay

gran formación de ellos. En el caso NTC/MoS₂-Fe se observa cúmulos de los sulfuros y en algunos puntos segregados.

4.2 Imágenes HRTEM



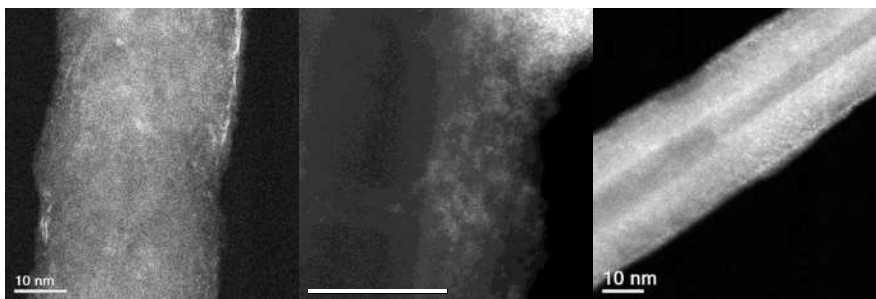
a) NTC/MoS₂

b) NTC/MoS₂-Co

c) NTC/MoS₂-Fe

En estas imágenes podemos observar como para el caso de NTC/MoS₂ pareciera distribuirse en la superficie cubriendo homogéneamente el NTC, mientras que en el caso NTC/MoS₂-Co se observa la depositación no uniforme, a su vez se observa la morfología característica que presenta el MoS₂, para corroborar esto, se midió la distancia interplanar que correspondió a 0.62 nm, que corresponde muy aproximadamente a lo reportado en bibliografía para Mo(W)S₂ en los planos (0,0,2). Y finalmente la imagen NTC/MoS₂-Fe presenta la morfología característica del MoS₂, en este caso mostrando cúmulos en algunas partes del NTC y partes superficiales en las que no se depositan los sulfuros bimetálicos.

4.3 Imágenes ARM (Aberración corregida)



a) NTC/MoS₂

b) NTC/MoS₂-Co

c) NTC/MoS₂-Fe

Se presenta únicamente la imagen de campo oscuro a fin de observar las partículas metálicas, en el caso de NTC/MoS₂ podemos observar que el MoS₂ tiende a notarse en las orillas pero parece cubrirse uniformemente la superficie

con una capa muy delgada de dichos sulfuros, en el caso de NTC/MoS₂-Co se observa como el MoS₂ se deposita mayormente en las orillas y no lo hace de manera uniforme, mientras que en el caso de NTC/MoS₂-Co se deposita en toda la superficie el NTC siendo una capa un poco más gruesa que en el caso de NTC/MoS₂.

4.4 XRD

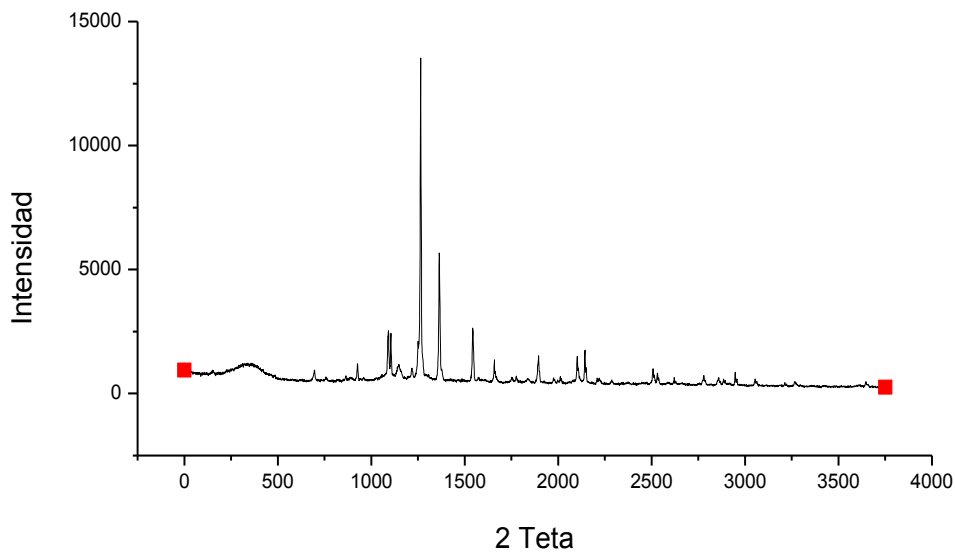


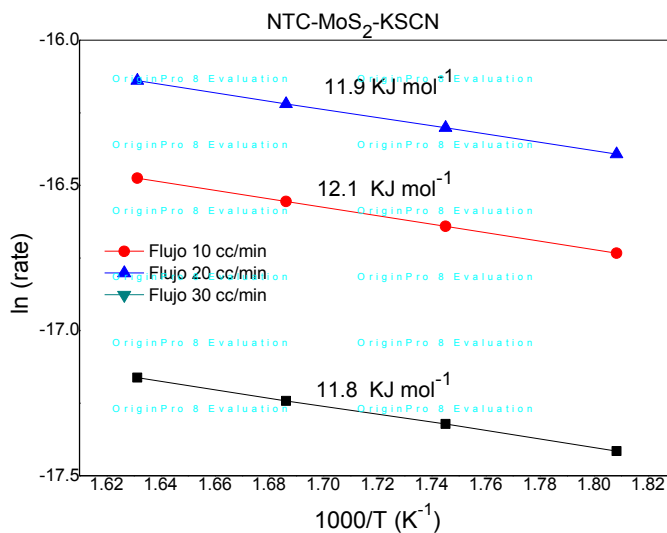
Figura 34. XRD NTC/MoS₂-Co

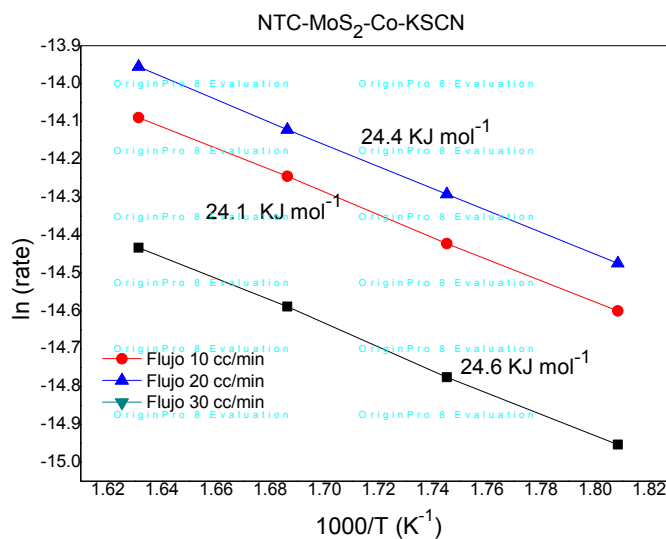
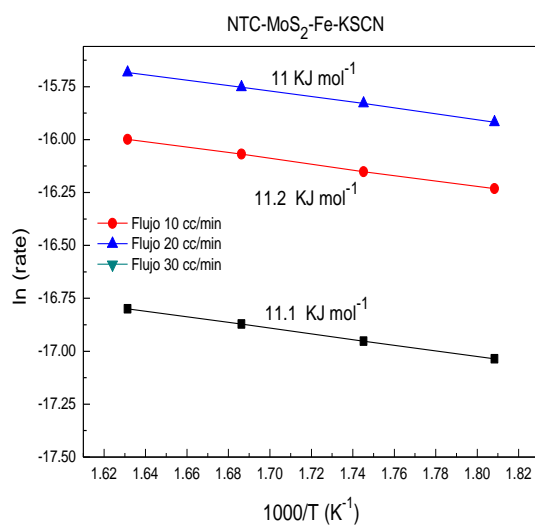
4.5 BET

BET Surface Area Report	
Muestra	Area superficial m ² /g
NTC-MoS ₂ -KSCN	0.5375 ± 0.0076 m ² /g
NTC-MoS ₂ -Fe-KSCN	1.9141 ± 0.0171 m ² /g
NTC-MoS ₂ -Co-KSCN	25.2890 ± 0.0973 m²/g

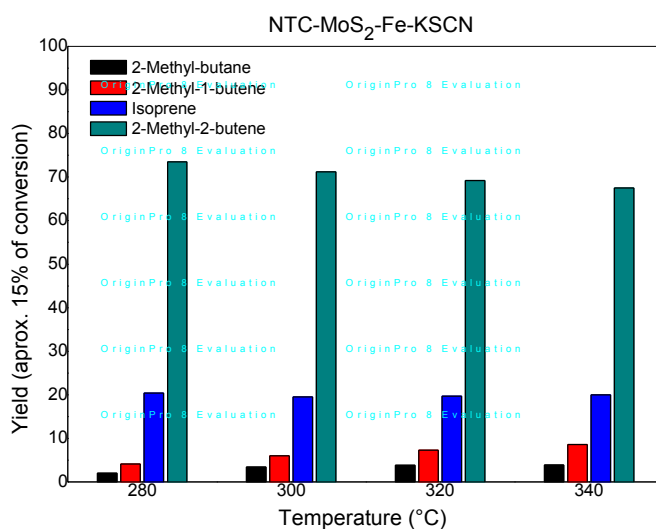
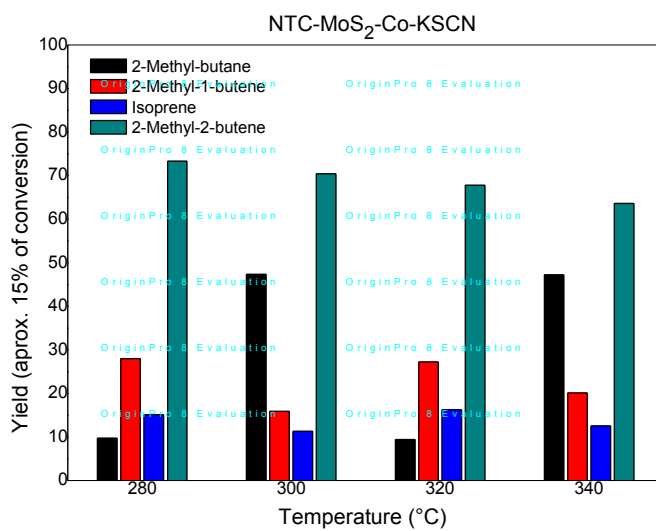
Se observa que la mayor área superficial corresponde al material NTC-MoS₂-Co-KSCN siendo enormemente mayor a los otros dos materiales.

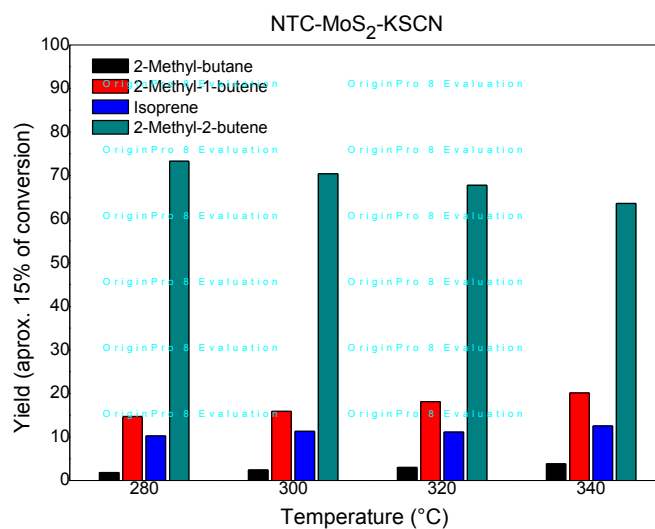
4.6 Actividad catalítica





Las energías de activación son muy uniformes para cada material, cabe solo destacar que la energía de activación más alta es para el material de mayor conversión de 3-metil tiofeno, porque también se puede observar mayor agotamiento de reactivos para la obtención de los subproductos a la largo de la reacción.





En los porcentajes de conversión podemos observar que aunque los tres materiales oscilan en promedio en el 15% de rendimiento global, el material más atractivo y activo en conversión de 3-metil tiofeno en la reacción de HDS es el NTC/MoS₂-Co ya que este presenta una mayor conversión del producto final de la reacción de la molécula modelo emplead, es decir 2-metil butano alcanzando un 50% de conversión a los 300 y 340 C.

Capítulo 5. Conclusiones

1. La morfología más favorable para un rendimiento de conversión importante fue aquella donde los sulfuros se depositaron de manera irregular y generando segregados y aglomeraciones en la mayoría de los campos de enfoque microscópico.
2. En cuanto a la formación de los sulfuros por el método hidrotérmico asistido mediante autoclave, podemos ver que si se logran la formación de cristales, pero no se cuidan los parámetros necesarios para que dichos cristales tengan un tamaño y uniformidad de ser requerido.
3. El material más activo en este caso el NTC/MoS₂-Co representa un punto de partida importante en la generación de información para posteriores trabajos.
4. En lo que respecta al segundo metal del sulfuro, para hacerlo bimetálico, no es muy viable utilizar el Fe y que este se comporta casi igual al material blanco (es decir el sulfuro metálico, NTC/MoS₂)

Recomendaciones

1. Emplear como segundo metal el Ni.
2. Sintetizar los sulfuros bimetalicos en un proceso doble hidrotérmico y de ser posible con agitación constante durante la reacción
3. Probar primero la actividad catalítica de los materiales y del que salga mejor rendimiento de conversión al ser el material estrella, se lo podría sacar bastante información beneficiosa para la investigación.

Referencias.

- [1] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68.
- [2] Lu Wang, Yongna Zhang, Yuliang Zhang, Zongxuan Jiang and Can Li. *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12571 – 12575.
- [3] Yanjiao Yi, Bingsen Zhang, Xin Jin, Lei Wang, Christopher T. Williams, Guang Xiong, Dangsheng Su, Changhai Liang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 351 (2011) 120– 127.
- [4] Karolina Jaroszevska, Marek Lewandowski, Jolanta R. Grzechowiak, Bartłomiej Szyja. *Catalysis Today* 176 (2011) 202– 207.
- [5] M. Breyse, P. Afanasiev, Ch. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- [6] P. J. Li, Y. Chai, X. L. Zhou, Q. F. Zhang, J. L. Wu, *13* (2005) 377.
- [7] B. Yoon, C. M. Wa, *J.A.C.S. communications*, published on web 11/16/2005.
- [8] L.Guczi, G. Stefler, O. Gerszti, Zs. Koppány, Z. Kónya, E. Molnàr, et al, *Journal of Catalysis*, 244, (2006) 24.
- [9] Haiyang Chen, Xichen Zhou, Hongyan Shang, Chenguang Liu, Jieshan Qiu, Fei Wei. *Journal of Natural Gas Chemistry* 13 (2004) 209-217.
- [10] Hong-Yan Shang, Chen-Guang Liu, Rui-Yu Zhao, Ming-Bo Wu, Fei Wei. *Chinese Journal of Chemistry* Vol. 22, Issue 11 (2004) 1250-1256.
- [11] Wenkui Yin, Mei Li, Hongyan Shang, Chenguang Liu, Fei Wei, *Journal of Natural Gas Chemistry* 14 (2005) 163–167.
- [12] Dong, K., Ma, X., Zhang, H. and Lin, G. *Journal of Natural Gas Chemistry* 15(1) 2006 28-37.
- [13] Shang Hongyan, Liu Chenguang, Xu Yongqiang, Qiu Jieshan, Wei Fei. *Fuel Processing Technology* vol. 88 (2) (2007) 117-123.
- [14] I. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy, Nikhil Das, A.K. Dalai, J. Adjaye. *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 187–195.

- [15] Stefan Kasey Sigurdson. Thesis submitted to the College of Graduate Studies & Research, Master of Science Degree in the Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK Canada, December 2009.
- [16] Breyse M., Geantet C., Afanasiev P., Blanchard J., Vrinat M. *Catalysis Today*, 3-13 (2008) 130.
- [17] S. Iijima, *Carbon. Nature*, 354, (1991) 56.
- [18] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, 358, (1992) 220.
- [19] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, *Science*, 273 (1996) 873.
- [20] R. Seidel, G. S. Duesberg, E. Unger, A. P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, J. *Phys. Chem. B* 108 (2004) 1888.
- [21] W. Z. Li, S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, et. al., *Science*, 274 (1996) 1701.
- [22] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Casell, H. Dai, *Science*, 283 (1999) 512.
- [23] A. Aguilar, W. Antunez, G. Alonso, F. Paraguay, F. Espinoza, M. Miki, *Diamond and Related Materials*, 15(9) (2006) 1329.
- [24] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem - Phys. Lett.*, 267(3, 4) (1997) 276.
- [25] B. Q. Wei, R. Vajtai, Y. Jung, J. Ward, R. Zhang, G. Ramanath, et. al., *Nature*, 416, (2002) 495.
- [26] M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takahashi, H. W. Kroto, A. Sarkar, *Carbon*, 33(7) (1995) 873.
- [27] D. Pradhan, M. Sharon, *Materials Science and Engineering B* 96 (2002) 24.
- [28] J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, S. Jiménez-Sandoval and M. Avalos-Borja, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol.8* (2008) 6509–6512.

- [29] A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Pure Appl. Chem.*, 74(9) (2002) 1571.
- [30] M. S. Mohlala, X.Y. Liu, J. M. Robinson, N. J. Coville, *Organometallics*, 24, (2005) 972.
- [31] Pavel Afanasiev, Igor Bezverkhyy, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 129–141.
- [32] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 207.
- [33] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., “Physical Properties of Carbon Nanotubes”, Imperial college press, London, 1998, 74-77.
- [34] VAN HAMME J., AJAY S., OWEN P. Recent Advances in Petroleum Microbiology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 67, 503-549, 2003.
- [35] FEDORAK P., CORP. K., ANDERSON J. Bacterial Transformations of 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophene and Dibenzothiophene. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 3032-3042, 1997.
- [36] GIRIO F., ALVES L., MESQUITA E. Dessulfurizacao Bacteriana de Combustiveis Fósseis. *Biotecnologia Ambiental*. No.62, 3-8, 1999.
- [37] FURUYA T., KIRIMURA K., KINO K., USAMI S. Thermophilic biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives by *Mycobacterium phlei* WU-F1. *Fems Microbiology Letters*. 129-133, 2009.
- [38] Recent advances in hydrothermal syntheses of low dimensional nanoarchitectures. Wei-Tang Yao et al. 2007
- [39] Sulphide catalysts, their properties and applications. Von O. Weisser u. S. Landa. Friedr. Vieweg + Sohn, Braunschweig, und Pergamon Press, Oxford – New York 1973.

- [40] S. Brunauer, *la adsorción de gases y vapores*, Oxford University Press, 1943.
- [41] S. Brunauer, PH Emmet y E. Teller, *Journal of American Chemical Society*, 1938, 60, 309.
- [42] S. Lowell y Joan E. Shields, *Polvo de superficie y porosidad*, Springer, 1991, 4, 14.
- [43] S. Brunauer, LS Deming, WE Deming, y E. Teller, *Revista de la Sociedad Americana de Química*, 1940, 62, 1723.
- [44] S. Lowell y Joan E. Shields, *Polvo de superficie y porosidad*, Springer, 1991, 4, 14.
- [45] Cussler, E.L. (1997). *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 2nd ed
- [46] T. Allen, *de tamaño de partículas Medición - Volumen 2*, Springer, 1996, 2, 39.
- [47] WC y CA Zettlemyer Walker, *The Journal of Physical Chemistry*, 1948, 52, 47.