

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN FÍSICA DE MATERIALES**

Sistemas Bimetálicos de Cu-Fe/Mordenita con Capacidad Potencial como
Catalizador para la Reducción de NO

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Ana Linda Misquez Mercado

Ensenada, Baja California, México, 2012.

TESIS DEFENDIDA POR
Ana Linda Misquez Mercado
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Co-director del Comité

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga
Co-director del Comité

Dr. Vitalii Petranovskii
Miembro del Comité

Dr. David Salazar Miranda
Miembro del Comité

Dr. Andrey Simakov
Miembro del Comité

Dra. Laura Viana Castrillón
*Coordinador del programa de posgrado
Física de Materiales*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales
Director de Estudios de Posgrado

9 de Marzo de 2012

RESUMEN de la tesis de **Ana Linda Misquez Mercado**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Física de Materiales. Ensenada, Baja California, México, Marzo 2012.

Sistemas Bimetálicos de Cu-Fe/Mordenita con Capacidad Potencial como Catalizador para la Reducción de NO

Resumen aprobado por:

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza
Co-director, CNyN - UNAM

Dr. Inocente Rodríguez Iznaga
Co-Director, IMRE - UH

En este trabajo se presenta un estudio sobre la síntesis, caracterización y actividad catalítica en la reacción de reducción de NO de sistemas bimetálicos de Cu-Fe/mordenita, obtenidos por el método de intercambio iónico en disolución acuosa. Los intercambios iónicos se realizaron de modo *simultáneo* (con disoluciones mixtas de Cu^{2+} - Fe^{2+}) y *sucesivo* (incorporando primero un catión y luego el otro). Los resultados mostraron que el intercambio iónico entre los cationes Cu^{2+} y Fe^{2+} en esta mordenita tiene un marcado carácter reversible, manifestado por el remplazo de hierro y cobre en las formas monometálicas, según corresponda, para obtener las formas bimetálicas. Dependiendo del orden de intercambio *sucesivo* practicado, en los sistemas bimetálicos predomina el porcentaje del metal que se intercambiò en segundo orden. El intercambio de los cationes Cu^{2+} y Fe^{2+} , realizado de forma *simultánea* con las disoluciones mixtas de estos cationes para obtener las formas bimetálicas, se favorece con el incremento de la fracción de volumen de la correspondiente disolución intercambiadora de cada catión. Todas las muestras monometálicas y bimetálicas de esta mordenita intercambiadas con cationes del cobre y hierro poseen un área superficial mayor que el área de la mordenita de partida no intercambiada. Los sistemas bimetálicos poseen una menor temperatura para la descomposición del 50 % de NO que el sistema monometálico Cu/MOR, indicando que la incorporación de hierro favorece la formación sitios activos para la catálisis a una menor temperatura y que la actividad catalítica es mayor en los sistemas bimetálicos. Los estudios de UV-vis y TPD indican la existencia de diferentes sitios para estabilizar el NO en la superficie de estos sistemas catalizadores. El comportamiento de la actividad catalítica sugiere la existencia de diferentes sitios activos para la catálisis, siendo asociada su mayor actividad a la presencia de cúmulos de iones de cobre y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros. La mayor actividad catalítica, con altos y estables porcentajes de conversión de NO para todo el intervalo de temperatura, corresponde a los sistemas bimetálicos obtenidos por intercambios sucesivos donde el Cu^{2+} fue incorporado como segundo catión, después del Fe^{2+} .

Palabras Clave: mordenita, intercambio iónico, cobre, hierro, reducción de NO.

ABSTRACT of the thesis presented by **Ana Linda Misquez Mercado** as a partial requirement to obtain the MASTER OF SCIENCE degree in Physics of Materials. Ensenada, Baja California, México marzo y 2012.

Bimetallic Systems Capable of Cu-Fe/Mordenite Potential as a Catalyst for the Reduction of NO

This paper presents a study on the synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction reaction of NO bimetallic systems Cu/Fe/mordenite, obtained by the method of ion exchange in aqueous solution. The ionic exchanges were performed simultaneously (with mixed solutions of Cu^{2+} - Fe^{2+}) and successive (incorporating a cation first and then the other). The results showed that the ion exchange between the cation Cu^{2+} and Fe^{2+} in this mordenite is markedly reversible, manifested by the replacement of iron and copper monometallic forms, as applicable, for bimetallic forms. Depending on the order of successive exchange practiced in bimetallic systems dominates the percentage of metal that was exchanged in the second order. The exchange of cations Cu^{2+} , Fe^{2+} performed simultaneously with the mixed solutions of these cations to obtain bimetallic forms, is favored with increasing volume fraction of the appropriate dilution of each cation-exchange. All samples monometallic and bimetallic this mordenite exchanged with cations of copper and iron have a larger surface area than the area of the starting mordenite not exchanged. Bimetallic systems have a lower temperature for the decomposition of 50 % of NO than the monometallic MORCu system, indicating that the incorporation of iron promotes the formation active sites for catalysis to a lower temperature and that the catalytic activity is higher in the bimetallic systems. Studies UV-vis and TPD indicate the existence of different locations to stabilize sites the NO in the surface of these catalyst systems. The behavior of the catalytic activity suggests the existence of different active sites for catalysis, being associated with its relatively high activity to the presence of copper ion clusters and Cu-O-Fe species, possibly in the form of dimers. The higher catalytic activity, with high and stable rates of conversion of NO to the entire temperature range, corresponding to bimetallic systems obtained by successive exchanges where the Cu^{2+} was incorporated as a second cation, after Fe^{2+} .

Keywords: mordenite, ion exchange, copper, iron, NO reduction.

Dedicatorias

A DIOS porque guía mi camino.

A mi esposo Francisco, a mi madre Raquel y a mi hija Anamaria. Por su apoyo incondicional en el camino a la realización de esta maestría.

A mis hermanos Gonzalo y Araceli, que aunque están lejos, siempre están en mi corazón.

A ti papá, que en donde te encuentres estas con nosotros.

Agradecimientos

Dr. Felipe Castellón, Dr. Inocente Rodríguez, Dr. Andrey Simakov, Dr. Vitalii Petranovskii, Dr. David Salazar, por el apoyo incondicional y tiempo dedicado para la realización de este trabajo.

Por el apoyo técnico, Luis Gradilla, Israel Gradilla, Víctor García Gradilla, Eric Flores, Mario Vega, Ana Patrón, Citlali Martínez, Juan Peralta, Margot Sainz, Alex Tiznado, Enrique Medina y a todo el personal administrativo del CNyN. Un agradecimiento especial María Isabel Pérez Montfort por la revisión del manuscrito.

A mis amigos y compañeros, que de alguna manera me brindaron su apoyo en la realización de este trabajo.

CONACYT, por el apoyo económico en mi estudio de maestría para la realización de esta investigación, con número de beca 327806 y un proyecto de investigación con número de proyecto 50547.

CICESE por brindar la oportunidad de estudiar la maestría.

PAPIIT proyectos IN110208 e IN207511 por todo el apoyo para la realización de este trabajo.

CNYN por las facilidades prestadas en la realización de esta maestría.

UABC por darme la oportunidad de seguirme superando.

CONTENIDO

	Página
Resumen en español	i
Resumen en Ingles	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Contenido	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tablas	x
Capítulo I Introducción	1
I.1. Catálisis.....	1
I.2. Las zeolitas	4
I.2.1. Estructura y composición de las zeolitas.....	5
I.2.2. Propiedades de las zeolitas.....	6
I.2.3. Intercambio iónico en zeolitas	7
I.2.4 Mordenita	8
I.2.5 Sitios de intercambio iónico de la mordenita	9
I.3. El cobre	11
I.4. El Hierro	13
I.5. Antecedentes	14
I.5.1. Zeolitas modificadas con cobre y hierro	14
I.5.2. Reducción de NOx	16
I.6. Hipótesis	21
I.7. Objetivos	21
I.7.1. Objetivo general	21
I.7.2. Objetivos específicos.....	21
Capítulo II Material y métodos	22
II.1. Muestras y generalidades de su preparación.....	22
II.1.1 Preparación de las muestras por intercambio iónico.....	23
II.1.2. Nomenclatura de las muestras.....	25
II.2. Técnicas de caracterización.....	27
II.2.1. Composición química elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)	27
II.2.2. Composición química elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP)	29
II.2.3. Estados electrónicos por espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-vis (UV-vis).....	31
II.2.4. Medida de área superficial (BET)	34
II.2.5. Desorción a temperatura programada (TPD)	38
II.2.6. Actividad catalítica.....	40

CONTENIDO (continuación)

Capítulo III Resultados y discusión	43
III.1. Composición química elemental de las muestras intercambiadas.....	43
III.2. Estados electrónicos por reflectancia difusa de UV-vis de las muestras	47
III.3. Medida de área superficial (BET).....	51
III 4. Actividad catalítica	52
III.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD)	56
III.4.2 Estados electrónicos por reflectancia difusa de UV-vis de las muestras después de actividad catalítica (DA) y después de TPD.....	58
Capítulo IV Conclusiones	64
Recomendaciones	65
Bibliografía	66

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1: Estructura típica de las zeolitas. A) Atómica, B) Tetraédrica y C) Cristalina.....	5
Figura 2: Estructura de las cavidades de la mordenita, anillo de 12 miembros de 7 y 6.5Å. Anillo de 8 miembros de 5.7 y 2.6. Å.....	9
Figura 3: Estructura de la mordenita en la que se indican los sitios de intercambio.	10
Figura 4: Dependencia de la conversión de NO con respecto al contenido de hierro a 275 °C.....	15
Figura 5: Gráficas de actividad catalítica de reducción de NO en presencia de propeno y CO en zeolita tipo mordenita (M13) modificadas con cobre y sistemas bimetalicos Cu-Zn con diferentes relaciones Cu/Zn. % Cu: M13 Cu > M13 CuZn (3:1) > M13 CuZn (1:1) > M13 CuZn (1:3). % Zn: M13 CuZn (3:1) < M13 CuZn (1:1) < M13 CuZn (1:3).....	20
Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores.....	23
Figura 7: Esquema de los componentes del microscopio electrónico de barrido..	28
Figura 8: Esquema del equipo de ICP.	30
Figura 9. Accesorio de degasificación Micromeritics.....	36
Figura 10: Equipo de adsorción de nitrógeno Micromeritics.	36
Figura 11: Esquema del reactor en la configuración de TPD.....	39
Figura 12: Procedimiento del tratamiento de las muestras para el análisis de TPD.	40
Figura 13: Esquema del reactor en la configuración en conversión de NO.	41
Figura 14: Espectro de UV-vis de MOR 13 intercambiada con ácido.	48
Figura 15: Espectro de UV-vis de muestras monometálicas intercambiadas con cobre y de hierro (Cu ²⁺ y Fe ²⁺).....	49

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura 16: Espectro de UV-vis de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.....	49
Figura 17: Espectro de Uv-vis de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.	49
Figura 18: Espectro de UV-vis de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.....	50
Figura 19: Espectro de UV-vis de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.....	50
Figura 20: Conversión de NO de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.....	54
Figura 21: Conversión de NO de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.....	54
Figura 22: Conversión de NO de cobre (Cu^{2+});muestras con intercambio sucesivo.	54
Figura 23: Conversión de NO de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.	55
Figura 24. Variación de las temperaturas para la descomposición del 50 % de NO Vs la relación de % de Cu /Fe (o %Cu y %Fe en MORCu y MORFe, respectivamente) en las muestras.	56
Figura 25: Metodología para la obtención de la relación de (mol NO/molCu), (mol NO/molFe) y (mol NO/ mol Cu+ Fe).....	57
Figura 26: Espectro de UV-vis de MORCu, MOR Fe (Cu^{2+} y Fe^{2+}) después de actividad catalítica (DA).	58
Figura 27: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu^{2+}) después de actividad catalítica (DA); muestras con intercambio simultáneo (DA).	58
Figura 28: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu^{2+}) (DA); muestras con intercambio sucesivo (DA).....	59
Figura 29: Espectro de UV-vis de MORFe (Fe^{2+}) (DA); muestras con intercambio simultáneo (DA).	60

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura 30: Espectro de UV-vis de MORFe (Fe ²⁺) (DA); muestras con intercambio sucesivo (DA).....	60
Figura 31: Espectro de UV-vis de MORCu, MORFe (Cu ²⁺ y Fe ²⁺) después de TPD.	61
Figura 32: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu ²⁺); muestras con intercambio simultáneo después TPD.	61
Figura 33: Espectro de Uv-vis de Cu ²⁺ después de TPD; muestras con intercambio sucesivas después de TPD.....	62
Figura 34: Espectro de UV-vis de Fe ²⁺ después de TPD; muestras con intercambio simultáneo después de TPD.	62
Figura 35: Espectro de UV-vis de Fe ²⁺ después de TPD; muestras con intercambio sucesivo después de TPD.	63

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras monometálicas. También son incluidas la mordenita de partida (MOR) y la mordenita tratada con una disolución ácida (MOR-I.I ácido).	44
Tabla II: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio simultáneo con diferentes relaciones de volúmenes de las disoluciones de cobre y de hierro. Los números al lado de Cu y Fe indican las partes de volúmenes usados.....	44
Tabla III: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio sucesivo.	45
Tabla IV: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras monometálicas.	45
Tabla V: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio simultáneo, con diferentes relaciones de volúmenes de las disoluciones de cobre y de hierro.....	45
Tabla VI: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio sucesivo de los cationes.....	45
Tabla VII: Área superficial de las muestras en m ² /g.....	51
Tabla VIII: Temperatura de conversión de NO al 50%.....	55
Tabla IX: Moles de NO por el contenido de moles de metal.	57

Capítulo I

Introducción

I.1. Catálisis

A través de los años, el hombre ha utilizado la ciencia para innovar y al mismo tiempo facilitarse la vida. Por este motivo, durante las últimas décadas, el ser humano ha puesto especial interés en el estudio de la *Ciencia de los materiales*. La Ciencia de los materiales se encarga de investigar, entender y mejorar las propiedades de los materiales como los ferroeléctricos, ópticos y catalíticos, entre otros.

La *catálisis* es un fenómeno en el que se acelera una reacción mediante el uso de una sustancia externa llamada catalizador, que se recupera íntegramente al final de la reacción (Smith, 1986). Etimológicamente, catálisis proviene del griego *kata* que significa disminución y *lysis* que significa romper. Catálisis agrupa al conjunto de procedimientos que permiten que transcurra la velocidad en una reacción *in-situ*. Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la cinética química (Fuentes y Díaz, 1995).

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas, tomando en cuenta el mecanismo al nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción se traduce como la velocidad con la que un sistema produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales en su conjunto constituyen un *mecanismo de reacción*. La velocidad de reacción 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 (Fuentes y Díaz, 1995). Según el estado de agregación de las sustancias participantes, las reacciones químicas se clasifican en homogéneas y heterogéneas. Son homogéneas, cuando todas las sustancias están en una sola fase, y heterogéneas, cuando las sustancias que intervienen en diferentes fases. La catálisis enzimática, ocurre a través de una sustancia orgánica que generalmente contiene una proteína con un coloide liofílico.

Se entiende por catálisis el conjunto de procesos a través de los cuales se incrementa la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio; lo anterior se logra mediante el empleo de un agente externo conocido como catalizador, el cual cumplirá con la función de modificar la velocidad de reacción, estableciendo nuevas rutas o mecanismos de reacción. Las principales características que distinguen a un catalizador son: a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles. b) Para una reacción en equilibrio el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio. c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador y un efecto orientador. d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado (Fuentes y Díaz, 1995).

Para que las reacciones químicas se lleven a cabo, se necesita cierta cantidad de energía (energía de activación E_a), por lo que el efecto de los catalizadores modifica el mecanismo de la reacción que, en consecuencia, disminuirá la energía de activación en la reacción de estudio (Fuentes y Díaz, 1995). Visto de otra forma, el catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse; la catálisis serán los pasos por los cuales se lleva a cabo la reacción (Raymond Chang, 1997).

La catálisis existe en la naturaleza; desde el punto de vista bioquímico, este tipo de reacciones ocurren en la respiración y en el metabolismo de los seres vivos. El hombre ha utilizado la catálisis desde 5000 A.C. cuando se inició la fermentación de la uva, en la cual una enzima es el catalizador que transforma selectivamente

los azúcares en alcohol. Más adelante, en la edad media, los alquimistas llevaron a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico. Sin embargo, fue solo hasta principios del siglo XIX cuando se iniciaron estudios más formales, que contribuyeron a su desarrollo. En 1920, apareció el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la “punta del iceberg” de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras. A partir de 1939 y durante la Segunda Guerra Mundial, comenzó la explotación masiva de los recursos petroleros, y el crecimiento de esta industria estuvo ligado al desarrollo de catalizadores.

A través del tiempo, los catalizadores han sido mejorados; actualmente, el proceso de catálisis más utilizado ocurre en la refinación del petróleo. Se considera que el 90 % de los procesos de transformación química del petróleo, son catalíticos (Fuentes y Díaz, 1995). Por tal motivo, es importante la búsqueda y estudio de nuevos catalizadores con materiales más económicos que operen en condiciones óptimas para diferentes aplicaciones, por ejemplo para la reducción de gases nocivos para el medio ambiente, como los óxidos de nitrógeno (NOx).

Las zeolitas han sido materiales claves en el desarrollo de la Ciencia de materiales y la catálisis. La estructura cristalina bien definida de las zeolitas, formada por poros, canales y cavidades, ha permitido que se usen en matrices para soportar diferentes especies iónicas, moleculares, metálicas, etc. para el desarrollo de materiales de interés en la catálisis y otros importantes campos. Debido a su estructura justifica su capacidad para desprender agua de manera continua a medida que se les calienta a temperaturas relativamente bajas, dejando intacta la estructura del material. Por otra parte, la zeolita deshidratada puede rehidratarse fácilmente simplemente sumergiéndola en agua o con la humedad del medio ambiente. Por estas propiedades, las zeolitas suelen emplearse como desecantes en la eliminación de agua en hidrocarburos.

Por otra parte, en función del tamaño de los canales, las zeolitas son capaces de absorber diferentes moléculas, por lo que resultan muy apropiadas como tamices moleculares. Igualmente, son empleadas por sus propiedades de intercambio catiónico, por ejemplo, para reducir el contenido de Ca^{2+} en el agua (Roque y Malherbe, 1988).

Encontrar o diseñar catalizadores con mejor rendimiento implica ganancias en el ámbito científico y tecnológico. Al obtener mejoras en diferentes metales se podrán desarrollar nuevas líneas tecnológicas para la producción de catalizadores, lo que podría traducirse en un aumento considerable de ingresos económicos y de competitividad en esta era de globalización.

I.2. Las zeolitas

Desde hace algunas décadas, las investigaciones sobre las zeolitas se han incrementado de manera importante, como lo demuestran la gran cantidad de artículos, patentes y libros que sobre ellas se publican anualmente. Los materiales zeolíticos se utilizan como suavizantes de agua, en detergentes, como catalizadores, como adsorbentes, para mejorar las características de suelos al controlar el pH, la humedad y el mal olor de los abonos, entre otras aplicaciones. Sin embargo, su campo de aplicación puede ser aún más amplio, ya que se pueden aprovechar sus propiedades de intercambio iónico y sus propiedades superficiales una vez modificadas, así como su selectividad, para el tratamiento de las aguas de desecho que contengan isótopos radiactivos, metales pesados, compuestos orgánicos (derivados del benceno) o microorganismos patógenos (Bosch y Schifter, 1997).

I.2.1. Estructura y composición de las zeolitas

En 1757, Cronstedt descubrió el mineral estilbita. Éste perdió agua cuando se calentó con una llama de soplete, un proceso ahora conocido como "intumescencia". Él llamó a dicho mineral "zeolita", del griego "zeo", hervir y "lithos" piedra, ya que muchas zeolitas parecen hervir cuando se calientan. Las zeolitas se consideran actualmente como uno de los grupos de minerales más abundantes sobre la tierra (Bosch y Schifter, 1997).

Hasta ahora se han descubierto cerca de 40 especies de zeolitas naturales. La síntesis de zeolitas se conoce desde 1862, aunque fue solo hasta los años cuarenta del siglo XX, con la disponibilidad de la técnica de difracción de rayos X, que los productos sintéticos se pudieron identificar totalmente (Bosch y Schifter, 1997).

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos, constituidos por una armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$ conectados el uno al otro en las esquinas por medio de átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 1.

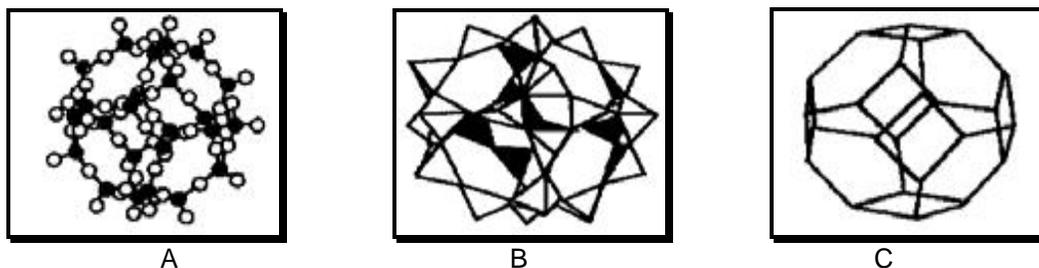


Figura 1: Estructura típica de las zeolitas. A) Atómica, B) Tetraédrica y C) Cristalina.

De esta manera, su unidad estructural básica o "unidad primaria de construcción" es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si o Al (Bosch y Schifter, 1997).

Los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{-5}$ introducen cargas negativas en la estructura, las cuales se neutralizan con cationes de compensación de carga, intercambiables con libertad de movimiento que generalmente son de elementos alcalinos y alcalino-térreos (comúnmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}). Estos cationes junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos (Bosch y Schifter, 1997).

La estructura de una zeolita presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en las cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande, entre 500 y 1000 m^2/g , con relación a su superficie externa. Sin embargo, esta superficie es poco accesible para los contaminantes de tipo macromolecular (Bosch y Schifter, 1997).

I.2.2. Propiedades de las zeolitas

Una de las características principales de las zeolitas es la microporosidad y estructura abierta que les permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia está limitada por el diámetro de los poros de la zeolita, ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor, el cual varía de una zeolita a otra. Algunas propiedades importantes de las zeolitas son: el diámetro de poro de 2-12 Å, el diámetro de las cavidades de 6-12 Å y la superficie interna de 500-1000 m^2/g (Bosch y Schifter, 1997).

Otras propiedades fisicoquímicas generales de las zeolitas generadas por su estructura abierta son:

- Adsorción de gases
- Intercambio iónico

- Alto grado de hidratación
- Baja densidad
- Selectividad de canales moleculares
- Estabilidad térmica
- Acidez
- Actividad catalítica selectiva

I.2.3. Intercambio iónico en zeolitas

El intercambio iónico tiene como principio la propiedad que presentan algunos compuestos de ceder un ión, el cual se sustituye por otro del medio en donde sucede el fenómeno. Este principio fue estudiado por Thompson y Way (1850-1854) cuando estudiaron las relaciones entre el suelo y las plantas. Encontraron que los responsables del intercambio iónico eran los aluminatos de sílice que se encuentran en el suelo. El intercambio iónico se ha llevado a escala industrial, aplicándose en el ablandamiento de agua con zeolitas naturales y sintéticas (Guzmán, Zamudio, Polanco y Ulloa, 2001).

El comportamiento del intercambio iónico en una zeolita depende de:

- a) La topología de la red
- b) El tamaño del ión y su carga
- c) La densidad de carga de la zeolita
- d) La concentración del electrolito en solución

Para un intercambio iónico binario en el que se involucran los iones A^{XA+} y B^{XB+} la reacción química se puede expresar de la siguiente forma:



Donde:

X_A y X_B son las cargas de los cationes de intercambio A y B

z y s corresponden a los cationes en el material sólido (zeolita) y en solución, respectivamente.

El equilibrio de intercambio binario se describe mediante isothermas de intercambio, las cuales se construyen al graficar la concentración en el equilibrio del ion que se intercambia y que se encuentra en solución, como una función de la concentración en el equilibrio de este mismo ión en la zeolita, para una temperatura constante (Bosch y Schifter, 1997).

El comportamiento del intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores que determinan la selectividad. Algunos de ellos son:

- a) Naturaleza de los cationes: tamaño, carga iónica, forma
- b) Temperatura
- c) Concentración de los cationes en solución
- d) Aniones asociados con los cationes en solución
- e) Estructura de la zeolita-topología de la red, densidad de carga de la red
- f) El solvente (la mayor parte de los intercambios se hacen en solución acuosa, también pueden ser en solventes orgánicos) (Bosch y Schifter, 1997)

I.2.4 Mordenita

Diversos estudios han mostrado que la mordenita es un material catalítico versátil; sus cualidades de adsorción y difusión son algunas de las propiedades que probablemente determinan su actividad catalítica.

La estructura de la mordenita consiste en cadenas de tetraedros de (AlO_4) y (SiO_4) enlazados por los átomos de oxígeno que comparten dichos tetraedros. Cada

tetraedro pertenece a uno o más anillos de cinco miembros en el esqueleto del aluminosilicato. La mordenita es una zeolita pentasil cuyas unidades de construcción secundarias (unidades pentasil) están vinculadas para formar columnas paralelas. Esta zeolita tiene una estructura que se caracteriza por la presencia de dos canales principales (Figura 2), uno de 12 miembros con una cavidad libre de 6.5 x 7 Å, y otra cavidad de 8 miembros con una ventana de entrada de 2.6 x 5.7 Å (Hernández M. A., et al, 2010). La composición química de su celda unitaria se representa mediante la fórmula siguiente:

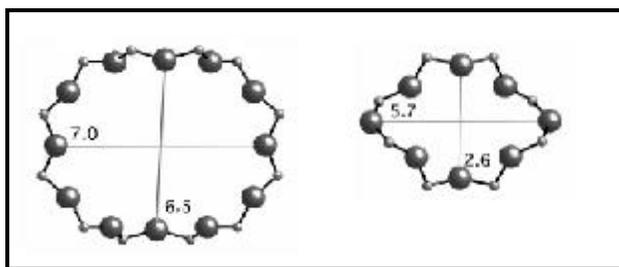


Figura 2: Estructura de las cavidades de la mordenita, anillo de 12 miembros de 7 y 6.5Å. Anillo de 8 miembros de 5.7 y 2.6. Å.

1.2.5 Sitios de intercambio iónico de la mordenita

Los cationes del enrejado son de importancia capital para las propiedades catalíticas de la zeolita y, por lo tanto, para el proceso de intercambio iónico. El enrejado cristalino de las zeolitas provee de varios conjuntos de sitios cristalográficamente idénticos que forman sub-redes de sitios catiónicos equivalentes para los cationes intercambiables. Los cationes se distribuyen en estas sub-redes, buscando llegar a un estado de mínima energía; la distribución es tal que la carga del enrejado aniónico queda balanceada cuando aún quedan muchos sitios catiónicos estructurales libres. Esto provoca que la temperatura

pueda cambiar la distribución de cationes; que por la presencia de un campo eléctrico se provoque una corriente catiónica y también que el momento dipolo total por cavidad, formado por los dipolos catión–carga negativa del enrejado aniónico, cambie como resultado de estos movimientos, lo cual da lugar a la polarización catiónica de la zeolita (Roque R. y Malherbe, 1988).

En el estudio de la relajación de una zeolita Na-mordenita con relación molar igual a 13 (MOR 13) caracterizó los sitios de intercambio de esta zeolita por su valor energético. También comparó y clasificó los tres sitios más activos (los menos energéticos) como el sitio VI que es menos energético que el sitio IV y éste, a su vez, menos energético que el sitio I. Estos sitios pueden observarse en la figura 3 de la estructura de la Na-mordenita (MOR 13). En estos sitios los cationes (Na^+) pueden coordinarse con oxígenos del enrejado cristalino de la mordenita y/o con moléculas de agua (Devautour S. et al, 1999).

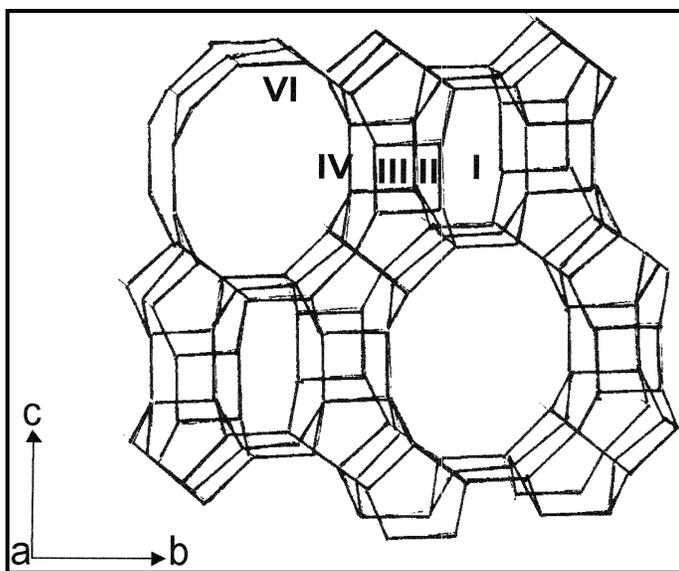


Figura 3: Estructura de la mordenita en la que se indican los sitios de intercambio.

I.3. El cobre

El cobre (Cu) es un elemento químico que posee número atómico 29 y una masa atómica de 63.54 u.m.a. Es un metal de transición que posee una tonalidad rojiza. Junto con la plata y el oro, estos tres metales forman el llamado grupo o familia del cobre (Cotton y Wilkinson, 1980).

En sus propiedades físicas se encuentra la capacidad de ser un gran conductor de la electricidad y la ductilidad. Debido a estas dos importantes características, se trata de una materia prima ideal para fabricar cables eléctricos. Se calcula que, en años recientes, el cobre fue utilizado en cantidades mayores a veinte millones de toneladas. Debido a las aleaciones que es capaz de formar esto, sus aplicaciones técnicas son muy numerosas (Cotton y Wilkinson, 1980).

El cobre se oxida superficialmente en presencia de oxígeno. Calentando al rojo al rojo vivo, el cobre reacciona con oxígeno para producir CuO y a mayor temperatura Cu₂O. Con azufre se obtiene Cu₂S o una forma no estequiométrica de esta fase. Es atacado por los halógenos, pero en ausencia de aire no lo afectan los ácidos diluidos no oxidantes y no complejantes. En presencia de oxígeno, el cobre se disuelve fácilmente en ácido nítrico y en ácido sulfúrico. También es soluble en disoluciones de amoníaco y de cianuro de potasio (Cotton y Wilkinson, 1980).

Los potenciales de ionización son 7.72 eV para el Cu²⁺ y 20.2 eV para el Cu³⁺. Los compuestos más estables son los que tienen Cu²⁺; esto debe atribuirse a la liberación de energía durante los procesos de hidratación o de formación de redes cristalinas (energía reticular), en virtud del tamaño relativamente pequeño del ión, de su carga relativamente alta y de su falta de simetría.

La estabilidad de los iones Cu¹⁺ (cuproso) y Cu²⁺ (cúprico) se puede deducir de los valores de los potenciales de electrodos o de redox: Cu⁺/Cu⁰; E^o= 0.52 V,

$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, $E^{\circ} = 0.153 \text{ V}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\circ}$, $E^{\circ} = 0.34 \text{ V}$. La constante de equilibrio molar correspondiente al proceso $\text{Cu}^{\circ} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^{1+}$ tiene un valor de 10^{-6} , lo que indica que el ión cuproso sólo puede existir en disoluciones acuosas cuando su concentración es extraordinariamente pequeña o en forma de compuestos complejos.

El ión cuproso (Cu^{1+}) posee la estructura electrónica $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$; en consecuencia sus compuestos son diamagnéticos e incoloros, excepto cuando el color proviene del anión o de bandas de transferencia de carga, que es la transición electrónica entre dos orbitales moleculares que se encuentran fuertemente acoplados (Cotton y Wilkinson, 1980).

Se reporta que las especies de Cu^+ están entre las más selectivas para reducir los NO_x a nitrógeno molecular N_2 . Estos procesos son sensibles al tipo de partículas metálicas soportadas en la zeolita. La aplicación combinada de intercambio iónico y la reducción térmica en flujo de hidrógeno son los métodos más comunes usados para la modificación de la zeolita y la implementación de nuevas especies (Rodríguez, 2007).

En un estudio de la influencia del agente reductor en la reacción de reducción de NO_x en Cu-ZSM-5, se realizan una gama de éteres, alcoholes y alcanos. Estos se comportaron como agentes reductores de NO_x en CuZSM-5. La naturaleza del agente reductor determina el grado de reducción de NO_x . El metanol es prácticamente inactivo, mientras que los diferentes éteres y alcoholes muestran alta conversión de NO_x . En conclusión, un enlace C-C es el agente reductor necesario para la reacción de reducción de NO_x en Cu-ZSM-5, por lo que la ausencia de este vínculo explica su baja actividad en la reducción de NO_x en catalizadores (Erkfeldt et al, 2011).

Por otro lado, los sistemas preparados con zeolita y cobre para la reducción de NO_x, son más activos a temperaturas bajas ($\leq 350^{\circ}\text{C}$), mientras que Fe-zeolita son más activos a temperaturas altas ($\geq 400^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, en los sistemas Cu/Fe de cargas iguales, donde se tiene Fe (33 %) y Cu (67%) se alcanza la máxima conversión de NO_x a un amplio intervalo de temperaturas (Pranit et al, 2012).

I.4. El Hierro

El hierro es el elemento químico con número atómico 26, masa atómica 55.6 u.m.a. y una configuración electrónica [Ar] 4s²3d⁶. El hierro es un metal maleable, de color gris plateado y presenta propiedades magnéticas y ferromagnéticas a temperatura ambiente y presión atmosférica (Cotton y Wilkinson, 1980).

Al igual que otros muchos metales de transición de la “zona media” de la tabla periódica, el hierro tiene varios *estados de oxidación* posibles, es decir, puede ser estable ya sea ganando o perdiendo. Los dos estados de oxidación más comunes son 2+ y 3+, es decir, que el hierro alcanza la estabilidad librándose de dos o de tres electrones (si es que encuentra átomos a su alrededor dispuestos a aceptar esos electrones). Esto sucede debido a su configuración electrónica con terminación 3d, la cual presenta orbitales vacíos que permiten la transferencia de electrones en el mismo orbital 3d. Esto representa en la movilidad de los electrones d-d, permitiendo la formación de (Fe²⁺) o (Fe³⁺) o de otras especies de este metal.

En la corteza terrestre, además de ser el elemento más abundante, prácticamente todo el hierro existe combinado con oxígeno, en forma de óxidos de hierro. Los dos más comunes son el óxido de hierro (II), FeO, y el óxido de hierro (III), Fe₂O₃, también conocidos como óxido ferroso y óxido férrico respectivamente.

El hierro se funde a 1528°C y no es muy duro, pero si es particularmente reactivo. En el aire húmedo se oxida rápidamente dando un óxido hidratado que no lo protege, si no que se desprende exponiendo nuevas superficies a la oxidación. El metal se disuelve rápidamente en ácidos minerales. En ausencia de aire y con ácidos no oxidantes se obtiene Fe^{2+} . Si hay aire o si se emplea ácido nítrico diluido y caliente, parte del hierro pasa a ser Fe^{+3} .

Los compuestos del hierro pueden estudiarse mediante cierto tipo de espectroscopia de resonancia nuclear basada en un fenómeno conocido con el nombre de Mössbauer (Cotton y Wilkinson, 1980).

I.5. Antecedentes

I.5.1. Zeolitas modificadas con cobre y hierro

Los materiales conocidos como zeolitas, son aluminosilicatos porosos. Estos materiales están estructurados por redes cristalinas de Si y Al que encierran canales y cavidades en su estructura. El acceso al interior de esta estructura es posible para diferentes especies químicas (iones y moléculas) de tamaño no superior al diámetro de sus poros. Una de las aplicaciones más relevantes de las zeolitas han sido como catalizadores, en vista de que pueden variar las especies químicas intercambiadas (Novaro, 1997).

Para el desarrollo de los catalizadores zeolíticos se aprovecha la estructura porosa de estos materiales, que funciona como criba molecular, y su propiedad de intercambiar cationes, para modificar esta estructura con especies metálicas (ejemplos iones, clusters y nanopartículas) que muestren propiedades catalíticas específicas. Los catalizadores metálicos soportados con zeolitas intercambiadas

con metales como cobre, zinc y hierro, entre otros, poseen importantes propiedades catalíticas en procesos como la descomposición de gases nocivos, por ejemplo, descomposición reductora de NO_x hasta nitrógeno molecular.

Por otro lado, estudiaron la actividad catalítica de zeolitas intercambiadas con Fe, las cuales se conocen por ser catalizadores promotores de reacciones de reducción de óxido de nitrógeno con amoníaco (SCR). Se investigó la actividad catalítica de catalizadores de Fe-BEA (BEA es una zeolita sintética) y se comparó con otras que contienen hierro como ZSM-5 y ZSM-12, usando como promotor el amoníaco. Se preparó una serie de catalizadores Fe-BEA mediante diversos métodos. La concentración de hierro del 3% en peso de BEA mostró la actividad máxima en comparación con otras ya estudiadas (figura 4). Las zeolitas con hierro, especialmente Fe-BEA, aún pueden ser mejoradas. Debido a su alta actividad con respecto a otras, podrían tener el potencial de eliminación de NO_x , una de las aplicaciones que se espera darles en el futuro (Mette Frey *et al.* 2009).

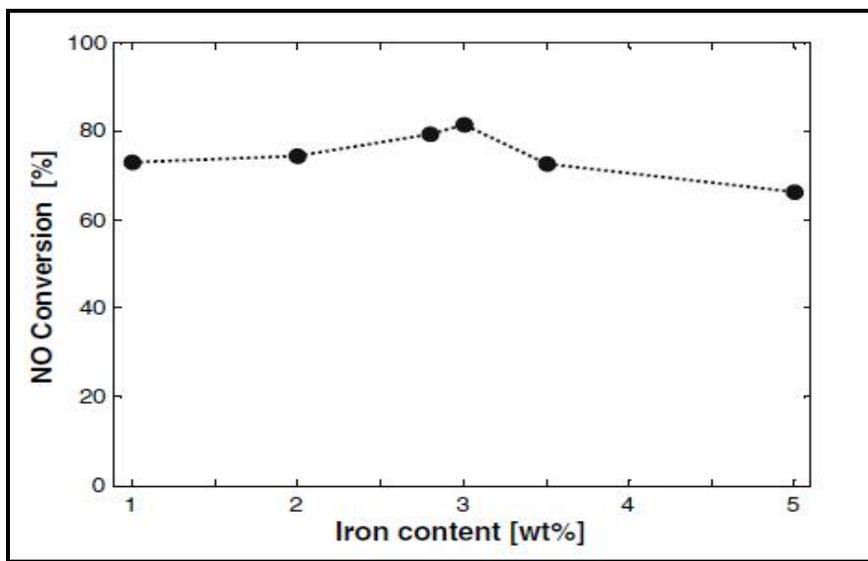


Figura 4: Dependencia de la conversión de NO con respecto al contenido de hierro a 275 °C.

Además, las zeolitas beta y mordenita sintetizadas en dos etapas: hidrotérmica y de cristalización. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X,

microscopía electrónica de barrido (SEM), área superficial por adsorción de N_2 , desorción térmica programada de amoníaco, NH_3 -TPD y espectroscopía infrarroja *in situ*. El estudio muestra que el compuesto tiene microporos y mesoporos en su estructura. Además, analizaron la relación de sitios ácidos de Lewis y Brønsted por medio de NH_3 -TPD. Cuando estos sitios se controlan mediante el cambio de la alcalinidad en el segundo paso de la síntesis, la conversión de los compuestos de metanol por el catalizador alcanza un 90 % y la selectividad hacia dimetiléter se mantiene casi al 100% después de reaccionar a 548 K, durante 72 h (Jiajun Zheng *et al.* 2009).

Se estudió el intercambio de iones de hierro en diferentes zeolitas como la mordenita, FER, MFI, Y y LTL se ha empleado en un intervalo de 400 a 800°C. Se encontró que la mordenita intercambiada con iones de hierro fue la más activa catalíticamente a 473 K (200 °C) para la reacción de reducción de óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular, en presencia de etano en una atmósfera oxidante. El orden de actividad catalítica encontrado fue el siguiente: MOR>FER>MIF>Y>LTL, lo que significa que la actividad del catalizador depende de la estructura de la zeolita y del nivel de intercambio. Esto muestra que el método de intercambio iónico es relevante en la cantidad de especies metálicas intercambiadas (Shinya Sato *et al.* 1992).

Por otra parte, observaron la formación de diferentes complejos de adsorción de superficie para los NO_x en catalizadores de Cu y de Fe en la reacción de reducción selectiva de NO a N_2 en presencia de NH_3 (Fedeyko *et al.*, 2010).

1.5.2. Reducción de NO_x

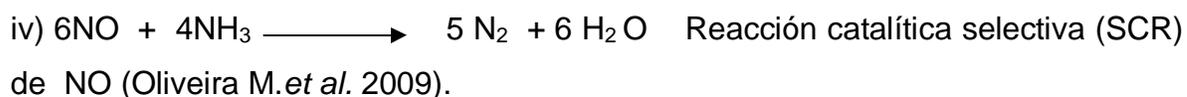
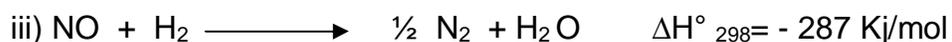
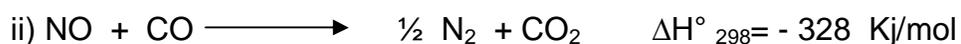
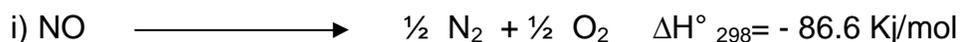
La reacción de reducción de NO_x usando zeolitas y metales de transición han sido objeto de estudio por diversos en diferentes tipos de sistemas multimetálicos, por las aplicaciones que se les puede dar.

Recientemente, revisaron las diferentes fuentes de emisiones de NO y sus efectos nocivos para el medio ambiente. Este estudio incluyó el análisis de los avances y el desarrollo de diversos catalizadores para eliminar NO_x de los gases de escape y de la descomposición de los hidrocarburos. Asimismo, analizó la importancia de comprender el mecanismo de reacción de la descomposición y reducción de NO en presencia de un ión metálico. Como resultado de este trabajo se revisó la legislación existente en varios países con respecto a las emisiones de óxidos de nitrógeno., y de esta manera percibir mejor la problemática, además de buscar soluciones (Sounak Roy *et al.* 2009).

Además, se sintetizaron catalizadores de cobre intercambiado con zeolitas (mordenita) para la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular en vehículos diesel. Como sustancias precursoras utilizaron amoniaco en presencia de agua, y dióxido de azufre. Aplicaron sus datos a un sistema de simulación para predecir la eficiencia de conversión de NO. Se usaron tres catalizadores para esta reducción: un catalizador comercial (CATCO) y dos catalizadores propuestos como Cu-MOR (mordenita intercambiada con cobre) y Cu-ZSM5 (zeolita sintética intercambiada con cobre). Estos datos experimentales se integraron en un modelo numérico para la simulación de la conversión de los NO_x en un vehículo diesel. Al hacer la comparación se obtuvo coherencia entre los datos experimentales y los datos obtenidos en la simulación; por lo tanto, este objeto comparativo teórico-experimental es un instrumento poderoso para la simulación de catalizadores en el estudio de las emisiones de gases de los vehículos diesel. Se evaluaron los datos experimentales y la temperatura en el intervalo de 300 a 400°C se consideran bajas (Oliveira M.*et al.* 2009).

Son varios los desafíos que se enfrentan al tratar de resolver el problema de la contaminación de NO con sistemas catalíticos; entre ellos podemos señalar la selectividad de las zeolitas, operatividad, temperatura y envenenamiento del

catalizador. Por lo tanto, se necesitan investigar los mecanismos de descomposición y reducción de los NO_x presentes en diferentes condiciones. Un aspecto fundamental que se debe considerar son las reacciones de reducción del óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular que se muestran a continuación:



Se analizó, la reactividad del óxido de nitrógeno sobre zeolitas sintéticas intercambiadas con especies de hierro (Fe-ZSM-11 y Fe-MFI) y analizaron los sitios catalíticos activos por la técnica de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Las muestras preparadas por el método sol-gel de diferentes concentraciones de Fe, mostraron diferente actividad y selectividad en la reducción del óxido de nitrógeno a nitrógeno molecular. Reportaron que la Fe-MFI es más activa que la Fe-ZSM-11, debido a que en la Fe-MFI existe mayor cantidad de productos intermedios que favorecen esta actividad catalítica (Beltramone y Anunziata, 2004).

Además, se estudió los diferentes tipos de zeolitas para la reacción de reducción de reducción de NO_x en presencia de propeno en la adsorción y desorción en exceso de oxígeno, se realizó un comparativo de zeolitas no ácidas NaY y ácidas H-Beta y H-ZSM-5, con diferentes relaciones Si/Al, soportadas por el método de depósito-precipitación con oro. Se reporta que Au/Na-Y juega un papel importante en la oxidación a CO₂. También el papel de la acidez Brønsted en Au/H-Beta y Au/H-ZSM-5 está en la oxidación de NO_x hacia diversos intermedios (Sobczak Izabela et al, 2011).

Por otro lado, se investigó el efecto del cerio en la selectividad catalítica de la reducción de NOx con metano con catalizadores de paladio/mordenita en presencia de oxígeno y agua, se estudió la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores Pd/H-MOR y Ce-Pd/H-MOR, con (5%) de agua y (4.1%) de oxígeno. Al caracterizar estos catalizadores por FTIR, se mostró que la pérdida de conversión de NOx en presencia de agua se debía a una concentración decreciente de Pd²⁺; este comportamiento fue modificado por la adición de cerio (Ce). La adición de cerio bajo condiciones húmedas mostró que el catalizador Ce-Pd/H-MOR es muy activo ($X_{NO} = 76\%$ a 550°C), selectivo (100 % de N₂) y estable (Costilla I. *et al*, 2011).

Además, se estudiaron los procesos de intercambio iónico y la subsecuente reducción del ión Cu²⁺ en clinoptilolita natural a diferentes temperaturas. El estudio del intercambio iónico incluyó la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de este proceso. Se demostró que, al aumentar la temperatura, incrementa la difusión externa, mientras que el incremento del coeficiente de difusión interna es discreto. Con lo anterior, se sugiere que, además del intercambio iónico, deben llevarse a cabo otros procesos, como la precipitación de la fase de baja solubilidad y adsorción de sal, que causan limitaciones en la difusión interna de Cu²⁺. También se reportó que el mecanismo de reducción del ión Cu²⁺ es complejo e indirecto y que están presentes estados intermedios entre Cu²⁺ y Cu⁰. Los resultados ponen de manifiesto la importancia del estudio del proceso de intercambio iónico, previo a la reducción de los iones, que puede ir acompañado de otros procesos como la precipitación, donde el catión de interés se encuentra en una fase poco soluble y no como un catión con libertad de movimiento (I.Rodríguez *et al*. 2007).

Recientemente, se estudió las propiedades catalíticas de sistemas bimetálicos Cu-Zn en zeolita mordenita (Cu-Zn/MOR) y encontró la presencia de diferentes especies de cobre (cationes, cúmulos y Cu⁰), cuyo contenido se modifica por la

presencia de zinc. Los cúmulos de iones de cobre resultaron ser las especies más activas catalíticamente para reducir NO por estos sistemas bimetalicos. La actividad catalítica de los sistemas bimetalicos aumenta con un incremento del contenido de cobre. La presencia de zinc promueve la formación de nuevas especies de cobre que favorecen la reducción del NO a altas temperaturas. En la figura 5 se puede ver claramente que la conversión catalítica de NO a N₂ en presencia de propeno (C₃H₆) y monóxido de carbono (CO) es mayor cuando se realiza con catalizadores bimetalicos Cu-Zn/MOR que con el catalizador monometálico Cu-MOR.

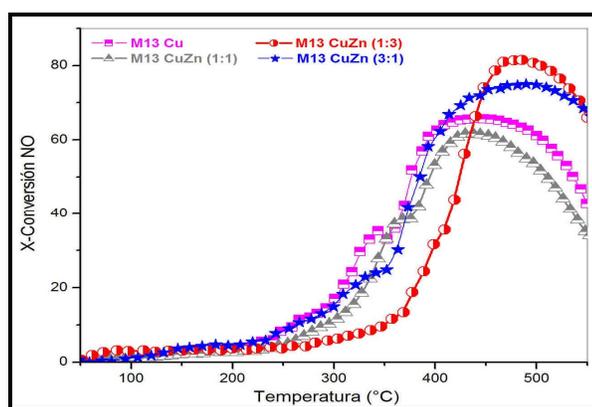


Figura 5: Gráficas de actividad catalítica de reducción de NO en presencia de propeno y CO en zeolita tipo mordenita (M13) modificadas con cobre y sistemas bimetalicos Cu-Zn con diferentes relaciones Cu/Zn. % Cu: M13 Cu > M13 CuZn (3:1) > M13 CuZn (1:1) > M13 CuZn (1:3). % Zn: M13 CuZn (3:1) < M13 CuZn (1:1) < M13 CuZn (1:3).

La reducción catalítica selectiva se ha llevado a cabo sobre soportes con zeolitas que contienen protones (H-zeolita), lo que sugiere que hay una relación entre la acidez de la zeolita y la actividad para la reducción catalítica selectiva de NO_x. Algunos autores sostienen que los catalizadores zeolíticos más activos se asocian a soportes altamente ácidos, como la mordenita. De tal manera, que la reducción catalítica selectiva del NO_x requiere dos condiciones, sitios ácidos y presencia de iones metálicos (Evangelista H., 2009).

I.6. Hipótesis

La incorporación de especies químicas de hierro en la mordenita modificada con cobre, promoverá la formación de sistemas bimetálicos Cu-Fe/Mordenita, donde se generarán nuevas especies de cobre cuyas propiedades electrónicas y de actividad catalítica selectiva optimizarán la reducción de NO a N₂.

I.7. Objetivos

I.7.1. Objetivo general

Preparación de sistemas bimetálicos Cu-Fe/Mordenita mediante procesos de intercambio iónico en fase acuosa, variando el contenido de cobre y de hierro así como su orden de intercambio, para estudiar si la interacción de estos metales en el sistema bimetálico genera nuevas especies de cobre.

I.7.2. Objetivos específicos

- Preparar sistemas bimetálicos Cu-Fe/Mordenita a partir de procesos de intercambio iónico en fase acuosa.
- Determinar cómo influyen el orden de intercambio de los metales, la relación de volúmenes de las soluciones metálicas, los meq de cada metal y su orden de intercambio sobre el cobre del sistema Cu-Fe/Mordenita.
- Determinar la actividad catalítica del sistema Cu-Fe/Mordenita en la reducción de NO a N₂ en presencia de propeno para identificar las especies de cobre que se obtuvieron.

Capítulo II

Material y métodos

II.1. Muestras y generalidades de su preparación

La zeolita que se usó en este estudio fue mordenita sintética comercial (Zeolyst), con relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 13. Esta mordenita (MOR) está en forma sódica (Na-MOR) y posee un 6.5 % en peso de Na_2O y un área superficial de 425 m^2/g .

Se sometió la mordenita (MOR) a procesos de intercambio iónico en fase acuosa con los cationes Cu^{2+} , Fe^{2+} y/o Fe^{3+} para obtener muestras intercambiadas con un solo catión (monometálicas) y con dos cationes (bimetálicas). De esta manera, se obtuvieron sistemas monometálicos de Cu/MOR y Fe/MOR, así como sistemas bimetalicos de Cu-Fe/MOR y Fe-Cu/MOR. Estos sistemas se caracterizaron con diferentes técnicas y pruebas catalíticas.

La figura 6 muestra el procedimiento de síntesis de muestras monometálicas y bimetalicas. Es importante mencionar que tanto para la obtención de las muestras monometálicas de Fe^{2+} , Cu^{2+} como las bimetalicas se procedió de la misma manera, pero en el caso de las muestras que se sintetizaron con hierro se ajustó el pH de las disoluciones intercambiadas a 2 unidades.

Las muestras bimetalicas se obtuvieron mediante dos tipos de intercambio iónico: *simultáneo*, con disoluciones mixtas de estos cationes, y *sucesivo*, que consistió en intercambiar la MOR primero con un catión y luego con otro, bajo las mismas condiciones. Se estudió cómo influyen el orden de intercambio iónico y la relación

de volúmenes de las disoluciones intercambiadoras de hierro y cobre en la síntesis de estos sistemas bimetálicos catiónicos.

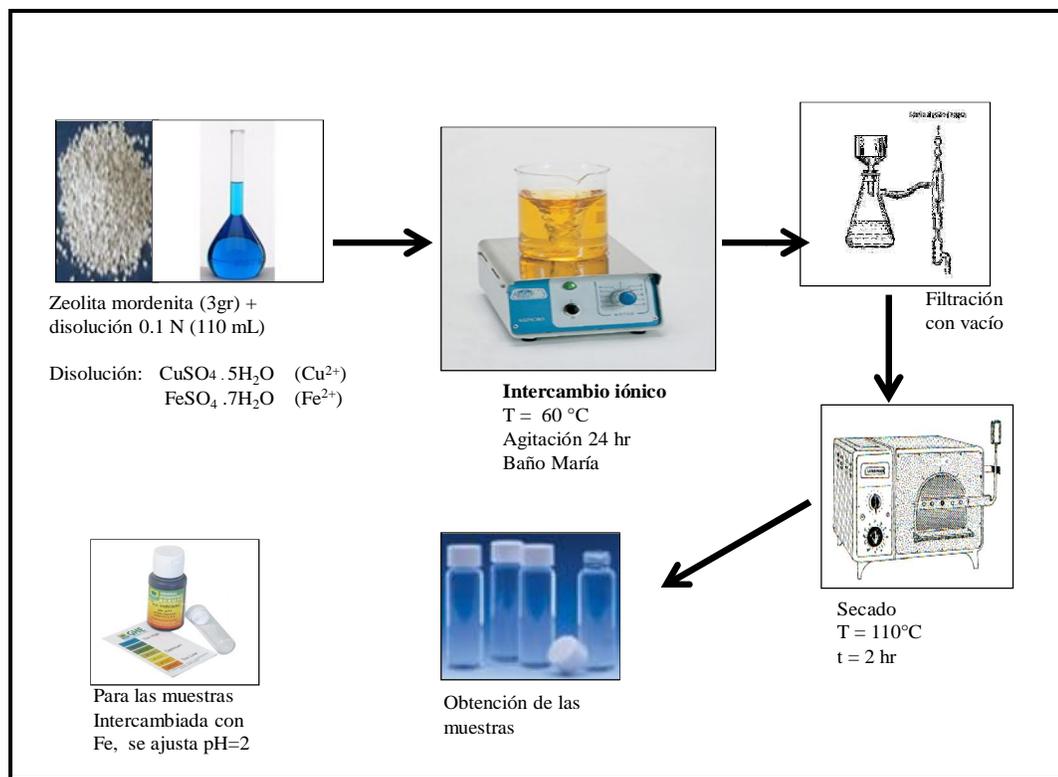


Figura 6. Diagrama de flujo de la síntesis de los catalizadores.

II.1.1 Preparación de las muestras por intercambio iónico

Las muestras de mordenita se sometieron a intercambio iónico con disoluciones de sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1N, disoluciones de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0.1N y nitrato férrico ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.1 N. También mezclas de estas disoluciones. Para realizar el intercambio iónico se mezclaron 3g de zeolita con un volumen total de 110 mL de las disoluciones de las sales metálicas. El intercambio iónico fue realizado a 60°C en baño María durante 24 h aplicando agitación. Mediante el intercambio iónico se obtuvieron sistemas monometálicos catiónicos de Cu/mordenita y Fe/mordenita, así como sistemas

bimetálicos de Cu-Fe/mordenita y Fe-Cu/mordenita. Para obtener los sistemas bimetalicos se aplicó el primer procedimiento de intercambio iónico *simultáneo*, que consistió en: se preparó mordenita con disolución de cobre y disolución de hierro con diferente relación de volúmenes. Las relaciones de volumen descritas a continuación.

Las relaciones de volúmenes de disoluciones de Cu^{2+} y de Fe^{2+} usadas en procedimiento de intercambio *simultáneo* fueron:

- a) 4:1 - cuatro partes de disolución de Cu^{2+} y una parte de la disolución de Fe^{2+} .
- b) 2:1- dos partes de disolución de Cu^{2+} y una parte de la disolución de Fe^{2+} .
- c) 1:1- una parte de disolución de Cu^{2+} y una parte de la disolución de Fe^{2+} .
- d) 1:2- una parte de disolución de Cu^{2+} y dos partes de la disolución de Fe^{2+} .
- e) 1:4- una parte de disolución de Cu^{2+} y cuatro partes de la disolución de Fe^{2+} .

El procedimiento de intercambio *sucesivo* consistió en obtener primeramente muestras monometálicas de Cu^{2+} (MORCu) y de Fe^{2+} (MORFe), las cuales fueron luego sometidas a intercambio iónico con disoluciones de Cu^{2+} y de Fe^{2+} , respectivamente, para así obtener finalmente muestras bimetalicas de cobre-hierro y hierro-cobre.

La relación usada en este intercambio fue calculada con los miliequivalentes de los metales en la disolución de Cu^{2+} , primero, y de Fe^{2+} posteriormente, así, como el intercambio primero con Fe^{2+} y después con cobre Cu^{2+} . Los procedimientos de intercambio *sucesivo* fueron de la siguiente manera:

- a) CuMFe_ Un miliequivalente en la disolución de Cu^{2+} y 0.8 miliequivalentes en la disolución de Fe^{2+} (más miliequivalentes de cobre que de hierro).
- b) CuIFe_ 0.9 miliequivalente en la disolución de Cu^{2+} y 0.9 miliequivalentes en la disolución de Fe^{2+} (igual cantidad de miliequivalentes de cobre que de hierro).

- c) CuFeM_ 0.8 miliequivalente en la disolución de Cu^{2+} y 1 miliequivalentes en la disolución de Fe^{2+} (más miliequivalentes de hierro que de cobre).
- d) FeMCu_. Un miliequivalente en la disolución de Fe^{2+} y 0.8 miliequivalentes en la disolución de Cu^{2+} (más miliequivalentes de hierro que de cobre).
- e) FeICu_ 0.9 miliequivalente en la disolución de Fe^{2+} y 0.9 miliequivalentes en la disolución de Cu^{2+} (igual cantidad de miliequivalentes de hierro que de cobre).
- f) FeCuM_ 0.8 miliequivalente en la disolución de Fe^{2+} y 1 miliequivalentes en la disolución de Cu^{2+} (más miliequivalentes de cobre que de hierro).

Para la obtención de las muestras intercambiadas con hierro, previo al intercambio iónico, se ajustó el pH de las disoluciones a 2, usando disolución de ácido sulfúrico 6M. Adicionalmente, con fines comparativos, se preparó una muestra que no fue sometida a este proceso de ajuste de pH.

Después de los intercambios realizados, todas las muestras se filtraron y se secaron en una estufa a 110°C durante 2 h, quedando listas para su posterior estudio. Todas las muestras objeto de estudio se caracterizaron con las técnicas y pruebas catalíticas descritas en la sección II.2.

II.1.2. Nomenclatura de las muestras

Las muestras se etiquetaron de acuerdo con el tipo y el orden de intercambio realizado: monometálico y bimetálico (simultáneo y sucesivo) como se muestra a continuación:

Intercambio iónico de muestras monometálicas.

- **MORCu** (*MOR intercambiada con Cu^{2+}*).
- **MORFe** (*MOR intercambiada con Fe^{2+}*).
- **MORFe3** (*MOR intercambiada con Fe^{3+}*)

- **MORI. I. ácido** (*MOR intercambiada con H_3O^+*)
- **MORFe Sácido** (*MOR intercambiada con Fe^{2+} , sin adición de ácido a la disolución para ajuste de pH*)

Intercambio iónico simultáneo de muestras bimetálicas:

- **MORCu4Fe1**
- **MORCu2Fe1**
- **MORCu1Fe1**
- **MORCu1Fe2**
- **MORCu1Fe4**

Las muestras fueron preparadas por intercambio mixto con Cu^{2+} - Fe^{2+} . Los números a continuación de Cu y Fe indican las relaciones de volúmenes de las disoluciones intercambiadoras mixtas de Cu^{2+} - Fe^{2+} usadas, según fue detallado en la sección II.1.1.

Intercambio iónico sucesivo de muestras bimetálicas:

- **MORCuMFe** (*MOR intercambiada con Cu^{2+} y después con Fe^{2+}*)
- **MORCuIFe** (*MOR intercambiada con Cu^{2+} y después con Fe^{2+}*)
- **MORCuFeM** (*MOR intercambiada con Cu^{2+} y después con Fe^{2+}*)

Intercambios iónicos sucesivos de muestras bimetálicas:

- **MORFeMCu** (*MOR intercambiada con Fe^{2+} y después Cu^{2+}*)
- **MORFeICu** (*MOR intercambiada con Fe^{2+} y después con Cu^{2+}*)
- **MORFeCuM** (*MOR intercambiada con Fe^{2+} y después con Cu^{2+}*)

En esta nomenclatura, la **M** posterior al símbolo del metal (MORCuFeM) indica que se intercambió una menor cantidad del equivalente de este metal, anterior al símbolo del metal (MORCuMFe) **M** indica que se intercambió una mayor cantidad de equivalentes de este metal y la **I** (MORCuIFe) significa que fue intercambio con el mismo número de equivalentes de ambos metales.

II.2. Técnicas de caracterización

A continuación exponemos las técnicas empleadas para las diferentes caracterizaciones realizadas en este estudio.

II.2.1. Composición química elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Uno de los principales aspectos es tener en cuenta las diferentes muestras de zeolita es su composición química elemental. Esto permite conocer aspectos cruciales para la caracterización de las muestras e interpretación de los resultados, tales como el porcentaje de los metales incorporados en la mordenita y el monto de cationes intercambiados. Ésta es de importancia en muchos aspectos de la síntesis, caracterización y aplicación de estos materiales. Esta información se usa para verificar las formulaciones de la síntesis, la relación Si/Al, la concentración de catión(es), el porcentaje de intercambio del ión, y la presencia de impurezas.

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica de análisis de superficie que permite ver la morfología y topografía de los materiales. Esta técnica consiste en enviar un haz de electrones con energía de entre 5 y 30 KeV que incide sobre la muestra y mediante un detector se analiza el resultado de la interacción entre la muestra y la radiación incidente.

En este trabajo de investigación se identificaron los elementos presentes en cada una de las muestras mediante un análisis EDS (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X). El equipo que se utilizó para realizar este análisis fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-5300 integrado con un analizador de energía por dispersión de electrones Thermonoran, modelo

SuperDry II con ventana para la detección de elementos ligeros. La diferencia de potencial utilizada fue de 25kV del haz de electrones, utilizando un filamento de tungsteno. La presión de operación del equipo fue de 1×10^{-5} Torr. Las muestras fueron adheridas a una cinta de grafito que anteriormente fue colocada en un porta-muestra.

En la figura 7 se muestran las partes que componen al SEM. El cañón genera un haz de electrones acelerados que se enfocan por las lentes magnéticas. Éstas forman una sonda que se mueve sobre la muestra realizando un barrido punto por punto en las direcciones X e Y. La sonda es desviada por un sistema de bobinas controladas con un circuito rastreador de barrido; éste se encuentra en sincronía con el haz de electrones del tubo de rayos catódicos (pantalla). La intensidad de los puntos brillantes en la pantalla es función de la cantidad de electrones capturados por el detector. La amplificación de la imagen se determina por el tamaño relativo de la zona rastreada por la pantalla.

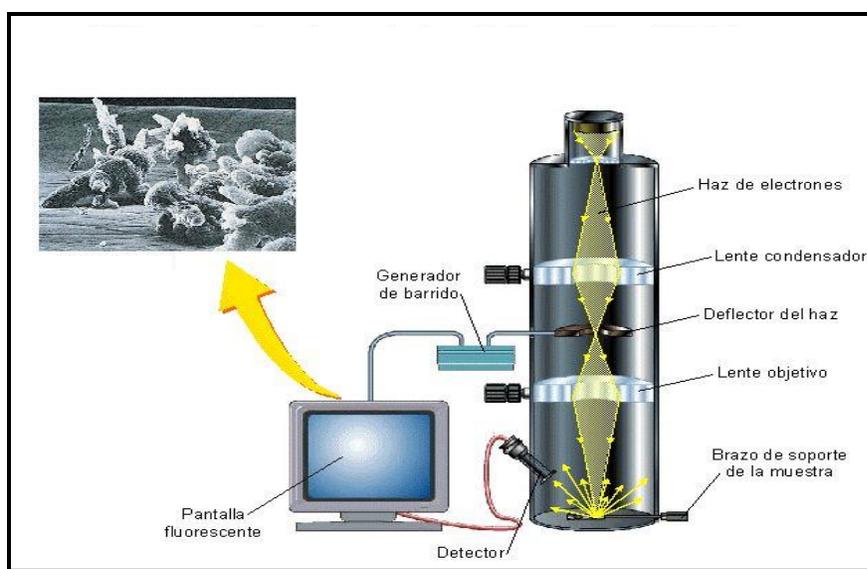


Figura 7: Esquema de los componentes del microscopio electrónico de barrido.

Esta técnica fue utilizada para realizar un análisis elemental de las muestras obtenidas por EDS.

II.2.2. Composición química elemental por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP)

La técnica de espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP), se utiliza para determinaciones cuantitativas de los porcentajes en peso de los elementos presentes en las muestras de zeolitas intercambiadas. Esta técnica permite reafirmar y complementar los resultados obtenidos con los análisis EDS y cuantificar la cantidad de catión intercambiado (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

La técnica de ICP se basa en la evaporación, disociación, ionización y excitación de los diferentes elementos químicos de una muestra en el interior de un plasma. Durante el proceso de relajamiento a los átomos neutros e iones en el interior del plasma se producen emisiones de radiación electromagnética en la zona de ultravioleta visible (UV-vis). Estas radiaciones, características de cada elemento, se separan en función de su longitud de onda y al final se mide su intensidad. La sección de la longitud de onda permite determinar al metal cualitativamente, mientras que la intensidad de la radiación emitida nos proporciona la información para cuantificarlo (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Por definición, un plasma es un gas ionizado conductor de electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración en ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón empleado frecuentemente en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también estén presentes en menos cantidad. Una vez que se han formado los iones de argón en un plasma, son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente; la temperatura puede llegar hasta 10,000 K.

Para el análisis de las muestras preparadas se aplicó un tratamiento previo, debido a que las muestras eran sólidas y para dicho análisis se requieren fases líquidas. Las muestras se diluyeron mediante un tratamiento ácido de la siguiente forma: se añadieron a 0.05 g de la muestra 2 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de ácido fluorhídrico concentrado. Se colocó la mezcla en una estufa a 40°C durante 24 h; después de este tiempo se agregaron a cada muestra 40 mL de ácido bórico al 2 % P/V. Posteriormente, se colocaron nuevamente las muestras dentro de la estufa por 5 h más. Después de este tratamiento, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente para ser analizadas (figura 8).

En este estudio la muestra se introduce mediante un nebulizador a un plasma producido con argón. Al entrar en contacto con el plasma se ioniza la muestra y emitió posteriormente un espectro. Se registró la concentración de los distintos elementos en partes por millón (ppm).

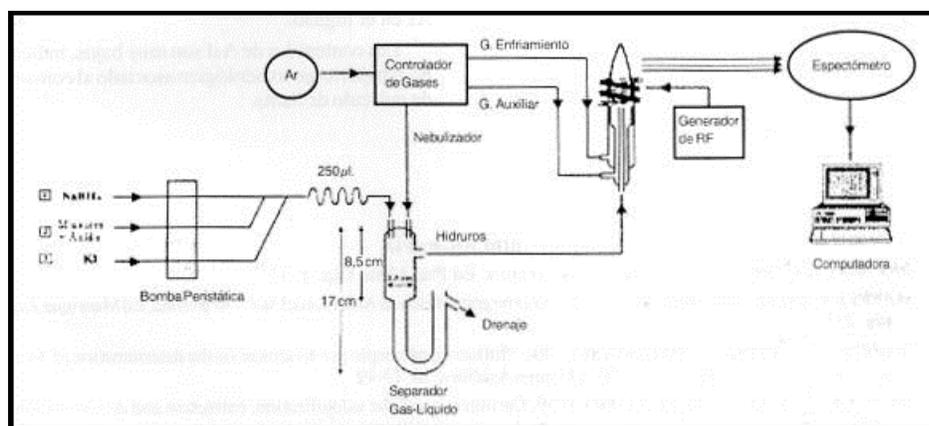


Figura 8: Esquema del equipo de ICP.

El equipo utilizado de ICP fue Varian Liberty 110, Las condiciones en las que operó el equipo fueron 150KPa de presión de argón para la producción del plasma, la temperatura del plasma estimada fue 1500°C, tiempo de estabilización del equipo 15 s, velocidad de la bomba para inyectar la muestra a 25 rpm con un

diámetro interno de tubería de 2 mm, tiempo de análisis 10 s, y tiempo para limpieza de líneas de inyección de la muestras 30 s.

Los resultados obtenidos por la técnica ICP son en partes por millón (ppm) de los metales presentes en las muestras como Fe y Cu; sin embargo, para este estudio fue conveniente convertir este valor en porcentaje en peso (%).

II.2.3. Estados electrónicos por espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-vis (UV-vis)

La espectroscopía de reflectancia difusa en la región de UV-vis (UV-vis) se usó en este trabajo para el estudio cualitativo de las muestras de zeolitas, la detección de las especies catiónicas intercambiadas en la zeolita y su número de oxidación o estado electrónico. El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro CARY/5E Varian, equipado con una cámara de reflectancia difusa (Harrick Scientific). Los espectros de adsorción se obtuvieron usando un blanco de referencia de PTFE (teflón) halon de la marca Varian.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los picos de enlace de las especies en estudio. La espectroscopía de absorción molecular es, por lo tanto, válida para identificar grupos funcionales en una molécula. Más relevante, sin embargo, son las aplicaciones de la espectroscopía de absorción ultravioleta y visible en la determinación cuantitativa de compuestos que contienen grupos absorbentes. Es importante mencionar que hay tres tipos de transiciones electrónicas y que se clasifican las especies absorbentes sobre esta base. Estas transiciones son: electrones π , σ y n ; electrones d y f ; y electrones de transferencia de carga (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Las especies absorbentes que contienen electrones π , σ y n incluyen iones y moléculas orgánicas, así como algunos iones inorgánicos. Los orbitales moleculares asociados a los enlaces sencillos se designan como enlaces sigma σ y los electrones correspondientes se designan σ también. La distribución de la densidad de carga d de un orbital sigma es rotacional simétricamente alrededor del eje del enlace. El doble enlace en una molécula que contiene dos tipos de orbitales moleculares; está formado por un orbital sigma (σ) que corresponde a un par de electrones enlazados y un orbital molecular pi (π) asociado con el otro par. Los orbitales pi (π) se forman por el solapamiento paralelo de orbitales p . Su distribución de carga se caracteriza por un plano nodal (una región de baja densidad de carga) a lo largo del eje del enlace y una densidad máxima en la región superior e inferior del plano. Existen distribuciones de densidad de carga de los orbitales sigma y pi antienlazantes: estos orbitales se designan σ^* y π^* (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Además de los electrones σ y π , muchas moléculas contienen electrones no enlazados: estos electrones, que no participan en ningún enlace, se designan con el símbolo n . La energía de los distintos tipos de orbitales moleculares difiere significativamente. Con frecuencia, el nivel de energía de un electrón no enlazante se encuentra entre niveles de energía de los orbitales π y σ enlazantes y antienlazantes. Las transiciones electrónicas entre los distintos niveles de energía se pueden producir por absorción de radiación (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

La absorción en la que participan los electrones d y f ; la mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región ultravioleta o visible del espectro. Para la serie de lantánidos y actínidos, los procesos de absorción son el resultado de las transiciones electrónica de los electrones $4f$ y $5f$; para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los electrones responsables son los $3d$ y $4d$ (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Para absorción por los elementos de la primera y la segunda serie de los metales de transición. Los iones y complejos de los 18 elementos de las dos series de transición tienden a absorber radiación visible en uno, si no en todos, sus estados de oxidación. Sin embargo, las bandas de absorción son, con frecuencia, anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno. Un ejemplo del efecto del entorno se encuentra en el color azul pálido del ión cobre (II) acuoso y el color azul, mucho más oscuro, del complejo del cobre con amoníaco (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

La serie de los metales de transición se caracteriza por tener 5 cinco orbitales *d* parcialmente ocupados (*3d* en la primera serie y *4d* en la segunda), cada uno de ellos capaces de alojar a un par de electrones. Las características espectrales de los metales de transición suponen transiciones entre los distintos niveles de energía de estos orbitales *d* (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Absorción por transferencia de carga. Desde el punto de vista analítico, las especies que presentan absorción por transferencia de carga tienen particular importancia, ya que sus coeficientes de extinción molares son muy altos. Así, estos complejos proporcionan unos medios de muy elevada sensibilidad para la detección y determinación de especies absorbentes. Muchos complejos inorgánicos presentan absorción por transferencia de carga. Un ejemplo de tales complejos influyen el complejo fenólico y el complejo tiocianato con el hierro (III), el complejo de o-fenantrolina de hierro (II), el complejo de yoduro de yodo molecular y el complejo ferro/ferricianuro responsable del color azul de Prusia, debido a que influye los espectros de estos tres complejos (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Para que un complejo presente un espectro de transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga características de donante de electrones y el otro componente tenga propiedades de receptor de electrones. La

absorción de la radiación implica, entonces, la transferencia de un electrón desde el donante hasta un orbital que esté en gran parte asociado con el receptor. Como consecuencia, el estado excitado es el resultado de un proceso tipo óxido/reducción interno (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Un ejemplo bien conocido de absorción por transferencia de carga se observa en el complejo hierro (III)/tiocianato. La absorción de un fotón da lugar a la transferencia de un electrón del ión tiocianato a un orbital asociado con el hierro (III). El producto es, por tanto, una especie excitada formada predominantemente por el ión hierro (II) y el radical neutro tiocianato. Como en otros tipos de excitación electrónica, el electrón, bajo condiciones normales, tras un breve período, vuelve a su estado original. Sin embargo, ocasionalmente puede tener lugar la disociación del complejo excitado, originando productos de óxido/reducción fotoquímica (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

En la mayoría de los complejos de transferencia de carga que incluyen un ión metálico, el metal actúa como receptor de electrones. Una excepción es el complejo de o-fenantrolina con el hierro (II) o el cobre (I), donde el ligando es el receptor y el ión metálico es el donante (Skoog, Holler y Nieman, 1992).

Los estados electrónicos de las diferentes especies del cobre y de hierro se obtuvieron por UV-vis en el modo de reflectancia difusa.

II.2.4. Medida de área superficial (BET)

Una de las cualidades de los materiales porosos, como las zeolitas que se evalúa, es su área superficial, debido a su incidencia directa en propiedades tan importantes como su capacidad de adsorción y actividad catalítica. Tal medición fue practicada a las muestras de zeolitas objeto de estudio, lo que permite ganar información para explicar sus actividades catalíticas.

La ecuación de Langmuir es el resultado de un planteamiento cinético general de las reacciones de superficie, suponiendo que la superficie de los sólidos adsorbentes es energéticamente homogéneo y que en ella hay un número definido de centros de adsorción energéticamente iguales, cada uno de los cuales puede adsorber una molécula de un gas perfecto mediante un enlace físico o químico, suficientemente fuerte para impedir su desplazamiento, hasta llegar a formar una sola monocapa localizada de moléculas adsorbidas entre las que no hay interacciones laterales) encontraron una ecuación de centros iguales energéticamente; en la actualidad se le conoce como la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller) con la que se determina la medida del área superficial.

La teoría polimolecular de BET parte de las siguientes suposiciones:

- a) Sobre la superficie del adsorbente existe un determinado número de centros energéticamente iguales.
- b) No se toman en cuenta las interacciones sobre las moléculas adsorbidas en la primera, segunda, etc., capas.
- c) Cada molécula de la primera capa representa un centro posible de adsorción para la formación de la segunda capa; cada molécula de la segunda capa representa un centro posible para la formación de la tercera y así sucesivamente.

Las isothermas experimentales de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K se utilizan como estándares para medir el área superficial. Para la interpretación y estudio de las isothermas se recomienda utilizar las ecuaciones de BET. El tramo de bajas presiones de las isothermas correspondientes al recubrimiento de la primera monocapa, permite calcular el área superficial del adsorbente, suponiendo que el área de la molécula de nitrógeno N_2 es de 0.162 nm^2 , así como la distribución del tamaño de microporos. Por otra parte, en el tramo de altas

presiones de esa misma isoterma, mediante la ecuación de Kelvin, se puede calcular la distribución de tamaños de poros de mayor tamaño.



Figura 9. Accesorio de degasificación Micromeritics.

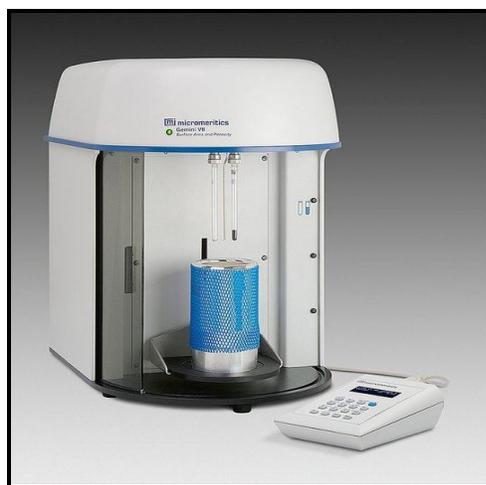


Figura 10: Equipo de adsorción de nitrógeno Micromeritics.

Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 350°C por 12 h antes de ser sometidas al análisis de área superficial. El equipo utilizado fue un FlowPrep 060 degasser (micromeritics). El degasificador (figura 9), permite llevar a

cabo el calentamiento de las muestras mientras se inyecta un flujo de gas inerte (Ar). Con este tratamiento se desorben los contaminantes de la superficie de las muestras y con el gas inerte se arrastran fuera del tubo que contiene la muestra.

Se utilizó el Micromeritics Gemini 2360, que muestra la figura 10 para medir el área superficial de las muestras preparadas. Este medidor utiliza relaciones de las presiones parciales de nitrógeno gaseoso para la medición.

Para el cálculo del área superficial se utiliza una ecuación 3 que relaciona el volumen de gas adsorbido por la muestras y el área superficial, se expresa el resultado en m^2/g .

$$S = a_m W_m N_A \quad (3)$$

Donde S es el área superficial, a_m es la capacidad de la monocapa (mol/g), W_m es la superficie que ocupa una molécula en la monocapa y N_A es el número de Avogadro.

El análisis toma como referencia un tubo al vacío igual al que contiene la muestra. Los dos tubos se inyectan al mismo tiempo con un flujo de gas nitrógeno; la adsorción se mide a diferentes presiones generadas por una bomba de vacío que se encuentra conectada al analizador. El gas se condensa a la temperatura del nitrógeno líquido que se encuentra en un vaso térmico se colocan los tubos antes mencionados. Y con programación previa de las condiciones y peso de la muestras, el analizador envía los resultados directamente a una impresora, donde se tiene los 5 puntos de las presiones parciales que se midió de referencia y el área superficial de la muestras analizadas.

El área superficial de las muestras obtenidas fue determinada por la técnica de adsorción de N_2 y usando las ecuaciones de BET.

II.2.5. Desorción a temperatura programada (TPD)

Esta técnica consiste en lograr, por aumento de la temperatura, detección de los gases adsorbido en un sólido. En principio, dicho aumento puede ser cualquier función del tiempo, pero comúnmente se recurre a una relación lineal: la temperatura aumenta directamente proporcional al tiempo. La desorción por aumento de la temperatura permite en determinar la energía de activación de desorción y con ello estimar la naturaleza y variedad de sitios activos en el sólido.

Para determinar la cantidad desorbida se sigue la variación de presión al producirse la desorción o se arrastra el gas desorbido con un gas inerte. Este método (TPD) es el más conocido y usado. Consiste en hacer circular por un reactor, donde se encuentra el sólido con el gas adsorbido, un flujo de gas inerte transportador mientras la temperatura aumenta. La desorción ocurre a cierta temperatura, el adsorbato pasa al gas transportador y se analiza en un detector apropiado como el de conductividad térmica. Se logra así un máximo en el registrador correspondiente a la cantidad desorbida. Cuando hay varios tipos de sitios activos, cada uno genera una máximo (Droguett, 1983).

Este análisis se realizó con un reactor de **U** en un equipo CAI con un analizador de gases ZRE GAS ANALYZER a temperatura programada, en la cual la desorción se lleva a cabo al monitorearla mientras la temperatura aumenta al igual que el tiempo. Se colocaron aproximadamente 0.100 g del catalizador en un reactor tupo U al cual inicialmente se aplicó un tratamiento térmico con oxígeno (O_2/N_2) con un flujo de 48.2 mL/min para eliminar humedad e impurezas, usando una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$ e iniciando a temperatura de $19^\circ C$ hasta $500^\circ C$. Posteriormente, se pasó, un flujo de nitrógeno (N_2) de 50 mL/min, luego se pasa una mezcla de nitrógeno (N_2) - óxido de nitrógeno (NO/N_2) con un flujo de 15 mL/min, dejando que el catalizador adsorbiera esta mezcla hasta el punto de saturación. Por último, se programó la rampa de adsorción de temperatura desde

la temperatura de 19°C hasta 500°C. El esquema del procedimiento se muestra en la figura 11. Esta técnica dio como resultado las posibles especies de los catalizadores al desorber óxido de nitrógeno (NO/N₂). Con ello se graficaron los resultados y se valoraron posibles especies que estuvieran presentes en los distintos catalizadores (la figura 12).

Esquema de la configuración del reactor (TPD)

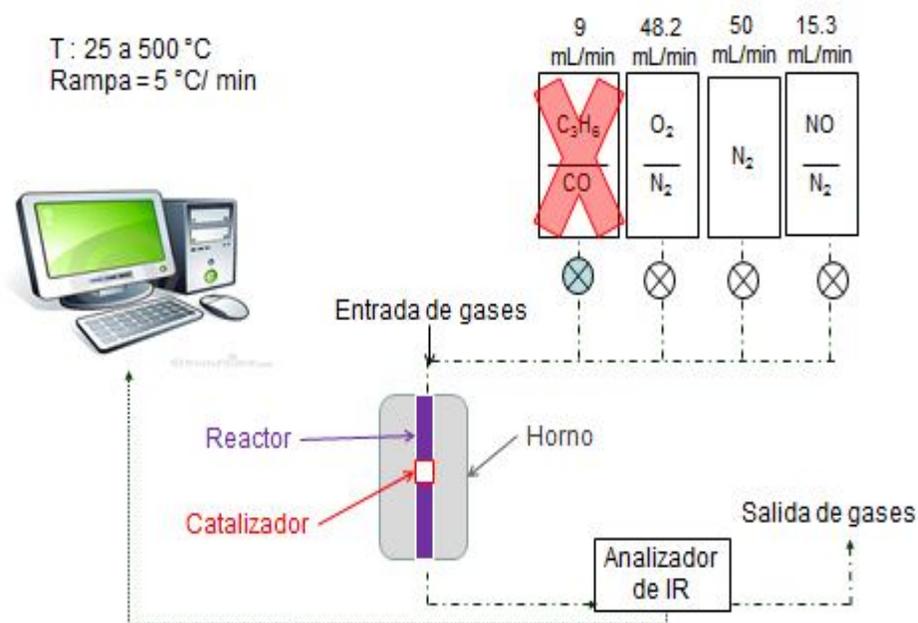


Figura 11: Esquema del reactor en la configuración de TPD.

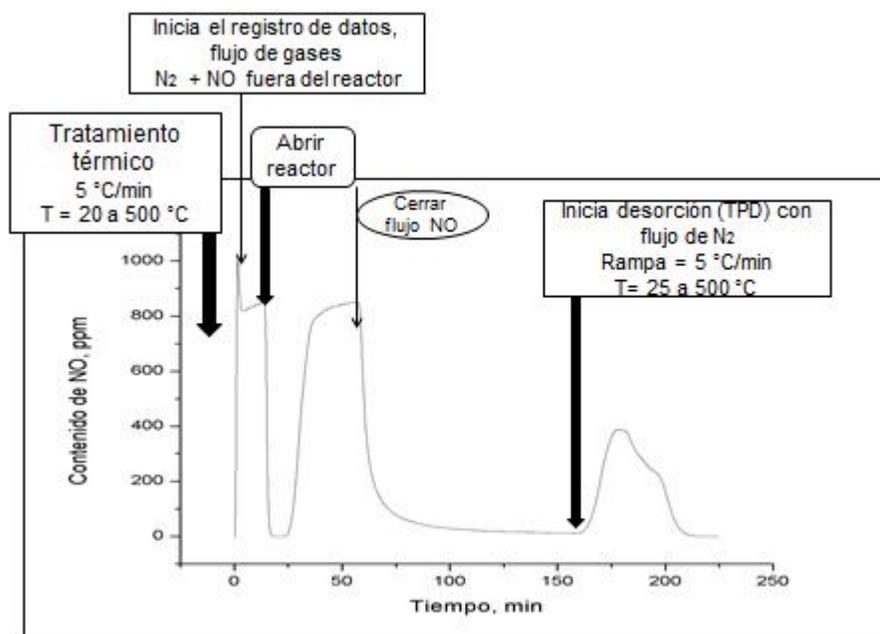


Figura 12: Procedimiento del tratamiento de las muestras para el análisis de TPD.

La determinación de las especies adsorbidas en la superficie de los materiales sintetizados, al desorción de NO con respecto al tiempo y la temperatura se obtuvieron usando la técnica de TPD.

II.2.6. Actividad catalítica

Se determinó la actividad catalítica de las muestras bimetalicas y monometalicas de MOR como catalizadores en la reacción de reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno molecular.

Se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U, un horno y un termopar para medir la temperatura. La salida de los gases se conectó a un analizador de flujo de marca CAI ZRE ANALYZER.

Para obtener los perfiles de actividad catalítica se colocaron colocar ~0.100 g de las muestras en el reactor y se sometieron a un tratamiento térmico con un flujo de 48.2 mL/min de oxígeno, usando como gas de arrastre nitrógeno (O₂/N₂) con una

rampa de calentamiento de 5°C/min desde una temperatura de 19°C hasta 500°C. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de 50 mL/min de N₂ para limpiar la superficie del catalizador. Después se hizo la mezcla de gases y se registra el flujo. En este momento se cambió la válvula para que el flujo de gases pasara fuera del reactor. Ya lista la mezcla de (9 mL/min C₃H₆/CO), (15 mL/min NO/N₂) y (48.2 mL/min O₂/N₂) se cambió la válvula para que el flujo de gases pasara por el reactor y la muestra; se estabilizó el flujo de gases dentro del reactor e iniciamos la reacción para determinar la actividad catalítica con una rampa de calentamiento de 5°C/ min desde 19°C hasta 500°C (figura 13).

Actividad Catalítica

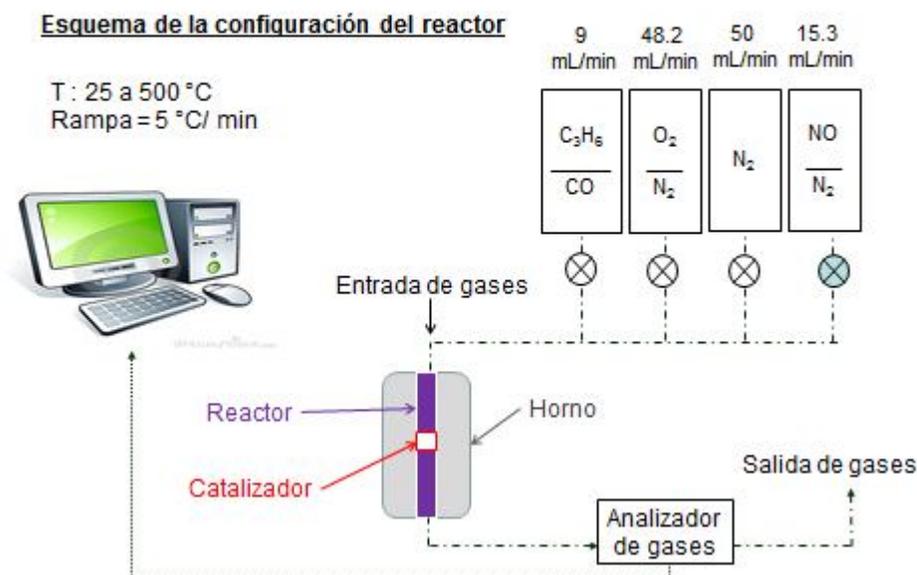


Figura 13: Esquema del reactor en la configuración en conversión de NO.

Actividad catalítica se refiere a la acción del catalizador de acelerar la reacción. Comúnmente la eficacia del catalizador se atribuye a puntos o sitios de la superficie que tienen la capacidad de incrementar la velocidad de reacción,

llamados centros o sitios activos. Sin embargo, no es trivial definir con claridad la naturaleza y el funcionamiento de tales centros.

La aplicación de la física de los sólidos a los fenómenos catalíticos heterogéneos ha permitido interpretar muchos mecanismos y comportamientos de difícil explicación, e igualmente definir los llamados factores geométricos y electrónicos como causas inmediatas y fundamentales de la actividad catalítica (Droguett, 1983).

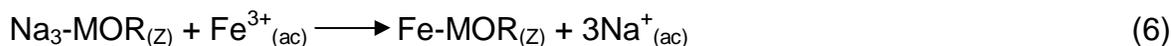
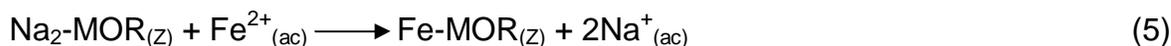
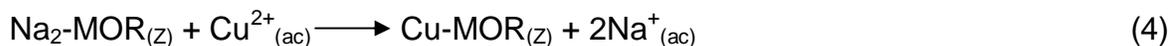
La actividad catalítica fue usada en la reacción de reducción de NO a N₂ en presencia de monóxido de carbono (CO) y propeno (C₃H₆) con exceso de oxígeno en las diferentes muestras de catalizadores sintetizados en este trabajo.

Capítulo III

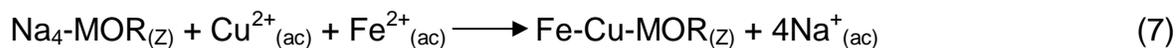
Resultados y discusión

III.1. Composición química elemental de las muestras intercambiadas

Para determinar la composición química elemental de las muestras de mordenita se emplearon las técnicas de espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP). En las Tablas I, II, III, IV, V y VI se muestran los resultados obtenidos, para los sistemas monometálicos y bimetálicos catiónicos de cobre y/o hierro en la mordenita. Se puede observar que los resultados de composición química obtenida por ambas técnicas son muy similares. Además, que los porcentajes de ambos metales incorporados en las muestras de mordenita son significativos. Esta incorporación es resultado de un intercambio iónico entre los cationes de compensación de la fase mordenita y los cationes presentes en las disoluciones acuosas (Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+}). Las ecuaciones de reacción 4, 5 y 6 muestran los procesos de intercambio que tienen lugar durante la obtención de las muestras monometálicas catiónicas de Cu-mordenita y Fe-mordenita.



Se emplea un procedimiento de intercambio *simultáneo*, mostrados en las ecuaciones de reacción 7 y 8.



En el caso de los procesos de intercambio iónico que tienen lugar durante la obtención de las muestras bimetálicas catiónicas de Cu-Fe/mordenita y Fe-Cu/mordenita, aplicando un procedimiento de intercambio *sucesivo* sólo se producen intercambios parciales de los cationes. En este proceso, las muestras monometálicas (ver ecuaciones de reacción 4, 5 y 6) son sometidas a intercambio iónico con un catión diferente. Este intercambio permite obtener los sistemas catiónico bimetálicos según muestran las ecuaciones de reacción 9, 10 y 11.

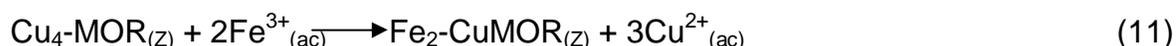
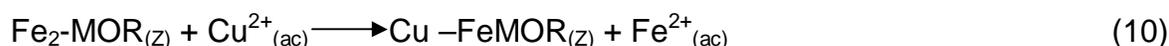
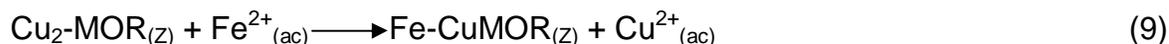


Tabla I: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras monometálicas. También son incluidas la mordenita de partida (MOR) y la mordenita tratada con una disolución ácida (MOR-II ácido).

Muestra	% Na	% Si	% O	% Al	% Cu	% Fe
MOR	2.45	41.57	51.87	4.11		
MOR II ácido	1.41	42.39	52.28	3.93		
MORCu	1.40	40.18	50.79	4.67	2.98	
MORFe	1.48	40.82	51.27	3.99		2.44
MOR-S ácidoFe	1.70	40.18	50.97	4.24		2.91
MORFe ₃	1.08	40.64	51.00	3.70		3.57

Tabla II: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio simultáneo con diferentes relaciones de volúmenes de las disoluciones de cobre y de hierro. Los números al lado de Cu y Fe indican las partes de volúmenes usados.

Muestra	% Na	% Si	% O	% Al	% Cu	% Fe
MORCu4Fe1	1.30	40.88	50.86	3.74	2.63	0.58
MORCu2Fe1	1.50	40.75	51.02	3.99	1.65	1.10
MORCu1Fe1	1.56	40.68	51.00	4.04	1.63	1.09
MORCu1Fe2	1.30	40.85	51.11	3.89	1.06	1.79
Cu1Fe4MOR	1.41	40.64	51.08	4.05	0.80	2.02

Tabla III: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por EDS, para las muestras bimetalicas obtenidas por intercambio sucesivo.

Muestra	% Na	% Si	% O	% Al	% Cu	% Fe
MORCuMFe	1.15	40.69	51.03	3.99	1.16	1.98
MORCuIFe	1.11	40.65	50.98	3.95	1.15	2.15
MORCuFeM	1.02	40.92	51.16	3.89	0.79	2.22
MORFeMCu	1.20	40.89	50.91	3.78	2.37	0.86
MORFeICu	1.01	40.66	50.96	4.23	2.34	0.79
MORFeCuM	0.97	41.62	51.32	3.58	2.10	0.40

Tabla IV: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras monometalicas.

Muestras	% Si	% Al	% Na	% Cu	% Fe	% O*
MOR l.l ácido	41.31	6.63	2.16	0	0	49.9
MORCu	39.03	6.47	1.80	2.24	0	50.46
MORFe	39.29	6.10	1.65	0	1.7	51.26
MORFeSácido	41.22	6.54	1.77	0	2.32	48.15
MORFe3	35.01	5.86	1.03	0	2.7	55.4

*El % de oxígeno se determina por diferencia.

Tabla V: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras bimetalicas obtenidas por intercambio simultáneo, con diferentes relaciones de volúmenes de las disoluciones de cobre y de hierro.

Muestra	% Si	% Al	% Na	% Cu	% Fe	% O*
MORCu4Fe1	41.91	6.02	1.38	1.49	0.36	48.84
MORCu2Fe1	36.9	5.64	1.47	1.26	0.58	45.85
MORCu1Fe1	42.91	6.56	1.72	1.14	0.84	46.83
MORCu1Fe2	41.49	6.04	1.39	0.69	1.11	49.28
MORCu1Fe4	49.77	7.44	1.67	0.57	1.78	38.77

*El % de oxígeno se determina por diferencia.

Tabla VI: Composición química elemental en porcentaje en peso (%), determinada por ICP, para las muestras bimetalicas obtenidas por intercambio sucesivo de los cationes.

Muestra	% Si	% Al	% Na	% Cu	% Fe	% O*
MORCuMFe	41.28	6.35	1.33	0.68	1.51	48.8
MORCuIFe	40.69	6.29	1.16	0.51	1.57	49.7
MORCuFeM	43.49	6.52	1.16	0.45	1.67	46.7
MORFeMCu	41.72	5.89	1.35	1.35	0.62	49.0
MORFeICu	43.46	5.83	1.18	1.40	0.41	47.7
MORFeCuM	40.68	5.11	1.02	1.61	0.245	51.3

*El % de oxígeno se determina por diferencia.

Los resultados del intercambio iónico *simultáneo* de los cationes (Cu^{2+} y de Fe^{2+}) se muestran en las Tablas III y VI, indican que este tipo de intercambio se favorece con el incremento de la fracción de volumen de la correspondiente disolución. Así, el porcentaje de estos metales incorporado en la mordenita depende de la relación de volúmenes de las disoluciones de cobre-hierro que se intercambia *simultáneamente*, tal como ilustran los resultados de las muestras bimetalicas $\text{Cu}_4\text{Fe}_1\text{MOR}$ y la muestra $\text{Cu}_1\text{Fe}_4\text{MOR}$. En consecuencia, la mordenita retiene un mayor porcentaje del catión que interviene en el intercambio con el mayor volumen de su disolución. Este comportamiento del intercambio responde a que al incrementar el volumen de una de las disoluciones de uno de estos cationes que conforman la disolución mixta de volumen total constante de ambos cationes, aumenta la concentración del correspondiente catión en tal disolución. En el caso de la muestra intercambiada con igual relación de volúmenes de las disoluciones de ambos cationes, los resultados (Tablas II y VI) muestran que el porcentaje de cobre intercambiado y retenido en la mordenita es ligeramente superior al de hierro, sugiriendo así una mayor selectividad de la mordenita por los cationes cobre (Cu^{2+}) que los cationes del hierro (Fe^{2+}). Sin embargo, tal resultado no puede ser tomado como prueba irrefutable de una mayor selectividad de esta zeolita por los cationes Cu^{2+} ya que esta selectividad no es puesta de manifiesto en el intercambio *sucesivo* que son discutidos a continuación.

Por su parte, los resultados del intercambio iónico *sucesivo* mostrados en las Tablas IV y VII ponen de manifiesto que el intercambio que tiene lugar entre el cobre (Cu^{2+}) y los cationes de hierro (Fe^{2+}) en esta mordenita tienen un marcado carácter reversible, que es manifestado con los montos reemplazados de Cu y de Fe en las formas monometálicas para formar las formas bimetalicas (ver ecuaciones de reacción 9, 10 y 11). Se puede apreciar que dependiendo del orden de intercambio practicado, primero cobre y/o luego hierro, quien predomina es el porcentaje del metal que se intercambi6 en segundo orden.

Estos tipos de intercambio iónico, sucesivo y simultáneo, así como el carácter reversible del intercambio, permite obtener formas bimetalicas catiónicas intercambiadas de estos cationes en la mordenita, con diferentes contenidos de estos elementos (Cu y de Fe) y órdenes de intercambio.

III.2. Estados electrónicos por reflectancia difusa de UV-vis de las muestras

La técnica de UV-vis, se seleccionó para obtener evidencia de que con los intercambios iónicos realizados se logró incorporar los cationes de Cu^{2+} y del hierro (Fe^{2+}) dentro de la zeolita mordenita. Tales evidencias son mostradas a través de los espectros de las figuras 14 - 19, donde se observa la presencia de bandas de absorción asociadas a estos cationes. Así, la banda observada centrada a 800 nm está asociada al Cu^{2+} y corresponde a una transición ($d-d$) de spin mantenido ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_g$ para estos cationes. La banda ~ 220 nm está asociada con trasferencias de cargas complejas debido a la interacción entre el enrejado zeolítico de la mordenita y los cationes de compensación, según corresponda la muestra (Cu^{2+} , Fe^{2+}).

La banda observada a ~ 260 nm ha sido asociada a las especies iónicas de hierro como lo reporta algunos autores, siendo asociadas a transiciones $d-d$ de especies iónicas del hierro y transferencias complejas de cargas. Fabrizioli P. et al, 2002, reporta la evidencia de las transiciones $d-d$ de hierro (Fe^{3+}) en la región 220 y 250 nm, al trabajar con catalizadores a base de óxidos de hierro en matrices de sílica. También en la región 350, 405 y 460-475 antes de calcinar los catalizadores aparece esta transición $d-d$ del hierro. Además, se observan que en los catalizadores después de calcinarlos aparecen transiciones $d-d$ de hierro en la región de 450-460 nm. De igual forma se asocia la aparición de la banda $d-d$ en la región 415, 520 y 740 nm para el hierro (Fe^{3+}) a la presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3). Dung D T. et al, 2010, reportan que en el espectro de UV-vis para el estudio del TiO_2 dopado con hierro, tienen evidencia de una señal en ~ 400 nm, lo

anterior se atribuye a la presencia de hierro, sin embargo, se muestra una desplazamiento hacia el rojo (404 - 407nm) ésto debido al aumento de contenido de hierro dopado con TiO_2 , los resultado hacen referencia al artículo citado por Carretin, 2007, reporta que el desplazamiento puede ser atribuido debido a la transferencia de carga de los electrones 3d de (Fe^{3+}) en la matriz del TiO_2 .

Los espectros de la muestra monometálica de Cu^{2+} comparada con los espectros de las muestras bimetálicas (figuras 16 y 17) intercambiadas simultáneamente y sucesivamente, dan evidencia de un sólo tipo de especie metálica de cobre, que corresponde a los cationes Cu^{2+} . De igual modo, sólo muestran una banda asociada a las especies catiónicas de hierro (Fe^{2+}), la banda ~ 260 nm. Se puede observar que la intensidad de las bandas incrementa en correspondencia con el aumento del porcentaje de estos metales, según corresponda.

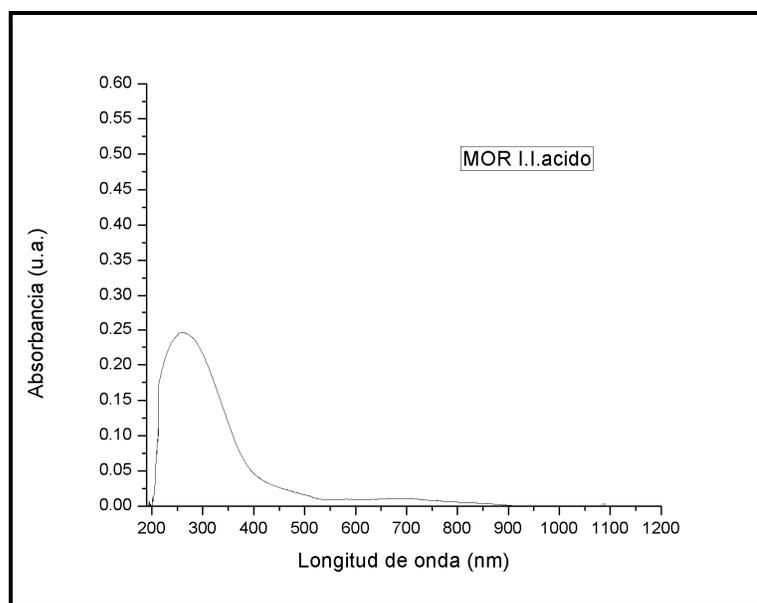


Figura 14: Espectro de UV-vis de MOR 13 intercambiada con ácido.

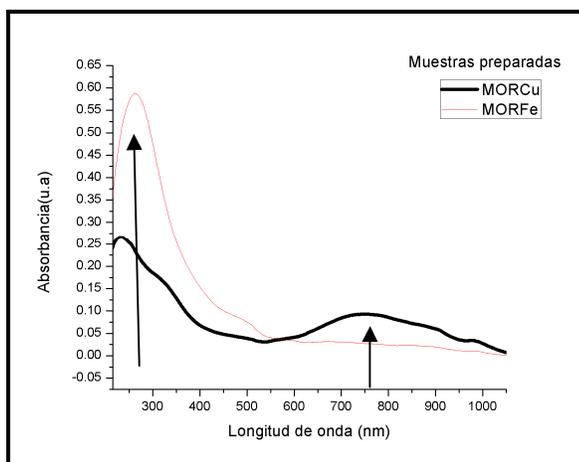


Figura 15: Espectro de UV-vis de muestras monometálicas intercambiadas con cobre y de hierro (Cu^{2+} y Fe^{2+}).

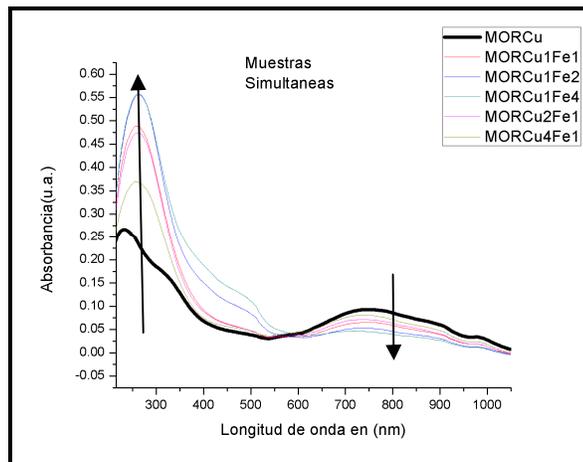


Figura 16: Espectro de UV-vis de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.

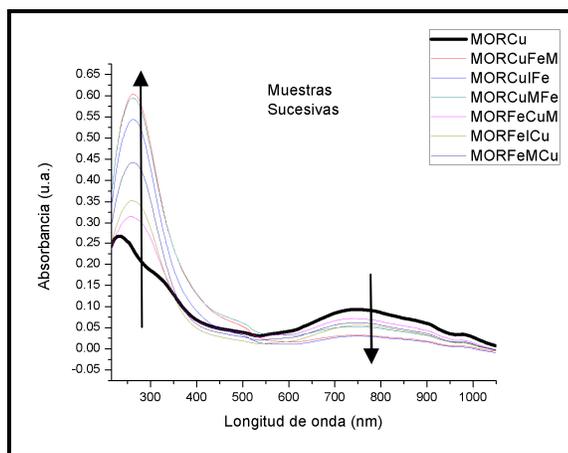


Figura 17: Espectro de Uv-vis de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.

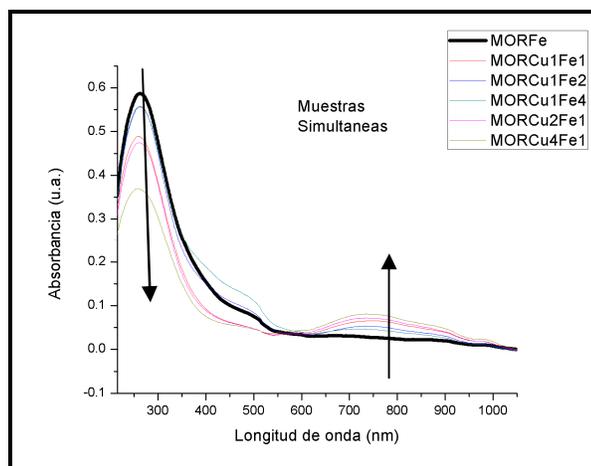


Figura 18: Espectro de UV-vis de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.

El espectro de la muestra monometálica de Fe^{2+} comparada con los espectros de las muestras bimetalicas (figuras 18 y 19) con intercambio simultáneo y sucesivo, dan evidencia de un sólo tipo de especie metálica de cobre, que corresponde a los cationes Cu^{2+} aumentando con respecto al aumento de la proporción del metal en las muestras. De igual modo, sólo muestran una banda asociadas a las especies catiónicas de hierro (Fe^{2+}) en la banda ~ 260 nm. Se puede observar que la intensidad de las bandas decrece en correspondencia con el aumento del porcentaje de estos metales.

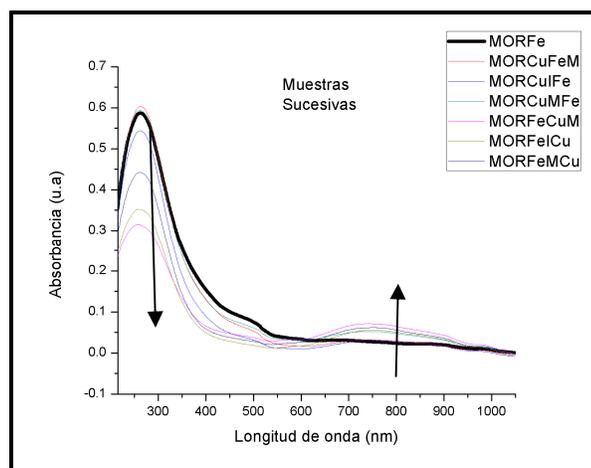


Figura 19: Espectro de UV-vis de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.

III.3. Medida de área superficial (BET)

En la Tabla VII se muestra al área superficial de las muestras monometálicas y las bimetalicas, las muestras bimetalicas preparadas con orden de intercambio simultáneo y sucesivo.

Tabla VII: Área superficial de las muestras en m²/g.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
MOR 13	340
MOR I.I. ácido	368
MORCu	348
MOR Fe	350
MOR FeSácido	318
MOR Cu4 Fe1	365
MOR Cu2 Fe1	375
MOR CU1 Fe1	364
MOR Cu1 Fe2	362
MOR Cu1 Fe4	352
MORCu	348
MOR Fe	350
MOR CuMFe	367
MOR CuIFe	368
MOR CuFeM	357
MOR FeMCu	385
MOR FeICu	374
MOR FeCuM	368
MOR Fe 3	369

Los resultados revelan que todas las muestras monometálicas y bimetalicas de esta mordenita intercambiada con cationes del cobre (Cu²⁺) y de hierro (Fe²⁺) poseen un área superficial mayor que el área de la mordenita de partida. Los resultados anteriores se explica considerando que los procesos de intercambio iónico aplicados a la mordenita, con las disoluciones de las sales de cobre y de

hierro, tienen un efecto de limpieza de la superficie de la mordenita eliminando restos de impurezas de material no zeolítico (ej. sílice que no reacciona durante la síntesis de la mordenita) depositado sobre la superficie de los cristales de esta zeolita. Además, con los procesos de intercambio iónico son reemplazados cationes Na^+ por cationes divalentes (Cu^{2+} y de Fe^{2+}) y trivalentes (Fe^{3+}). Los reemplazos se realizan de equivalente a equivalente, es decir, tres Na^+ y dos Na^+ son reemplazados por cada catión trivalente y divalente intercambiado, respectivamente; según muestran las ecuaciones de reacción de intercambio iónico 4 - 11. De igual forma, luego del intercambio con cationes trivalentes y divalentes queda disponible mayor espacio libre en la estructura de la mordenita, lo que redundaría en un incremento de su capacidad de adsorción y de su área superficial efectiva. En el caso de la muestra MORFeSácido, para la cual fue obtenida la menor área superficial que resultó ser inferior a la de la MOR13, consideramos que tuvo lugar un proceso de precipitación de una fase poco soluble de hierro (probablemente hidróxido de hierro) sobre su superficie y la entra a sus cavidades, que afectó su área superficial. Tal precipitación pudo estar condicionado por la falta de un medio ácido adecuado que evitara la hidrólisis y precipitación de este catión.

III 4. Actividad catalítica

En las figuras 20 y 21, se muestran los perfiles de actividad catalítica de las muestras bimetalicas y monometalicas en la reducción del NO en presencia de propeno y monóxido de carbono. En la Tabla VIII se observan los valores de la temperatura para la descomposición del 50 % de NO y en la figura 24 se aprecia la variación de la temperatura respecto a la relación de los porcentajes de Cu/Fe (o los porcentajes de Cu y de Fe en MORCu y MORFe, respectivamente) en las muestras. Se puede observar que todas las muestras bimetalicas poseen una menor temperatura para la descomposición del 50% de NO que la muestra

monometálica (MORCu), mostrando así claramente una mayor actividad catalítica para las muestras bimetálicas. Además, que cuatro muestras bimetálicas (MORCu1Fe2, MORCu1Fe4, MORCu1Fe y MORFe1Cu) también poseen menor temperatura para la descomposición del 50% de NO de muestras monometálicas MORFe obtenidas con Fe^{2+} .

Unido a esto se puede observar (figuras 20 y 22) que los porcentajes de conversión de NO a una temperatura determinada son siempre superiores para todas las muestras bimetálicas que para la monometálica de MORCu. Entre todas las muestras, destacan por su actividad catalítica, las muestras bimetálicas MORFe1Cu y MORFeCuM obtenidas por intercambio sucesivos. En la figuras 22 y 23 se observó, que para todo el intervalo de temperatura los porcentajes de distinguen cuatro sitios activos catalíticos, identificados por los cambios de pendientes a 145°C , 250°C , 300°C y 400°C . Los sitios activos deben ser más numerosos en estas dos muestras que en resto de ellas, lo que produce el mayor porcentaje de conversión de NO observado en las figuras 22 y 23. En la tesis de maestría de Evangelista H., en el año 2009, realizados con catalizadores bimetálicos Cu/ZnMordenta reporto que en el caso del cobre los sitios activos están asociados con formación de Cu^+ (formados por reducción de Cu^{2+} en la atmósfera reductora de NO) y cúmulos de iones con diferente estabilidad térmica. En nuestro caso, la reducción de Cu^{2+} y la consecuente formación de Cu^+ y cúmulos de iones debe estar favorecida, en alguna medida, para las muestras bimetálicas debido a la presencia de Fe^{2+} . Aunque la atmósfera gaseosa usada para descomponer al NO tiene carácter reductor, en alguna medida puede ocurrir reducción de Cu^{2+} a Cu^+ propiciada por una oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Además, en las muestras bimetálicas obtenidas por intercambio sucesivo el Cu^{2+} fue incorporado como segundo catión, después del Fe^{2+} . Con ello es afectada la ubicación del Cu^{2+} en sus posiciones más estables y hace más factible su reducción y la formación de los cúmulos de iones antes señalados.

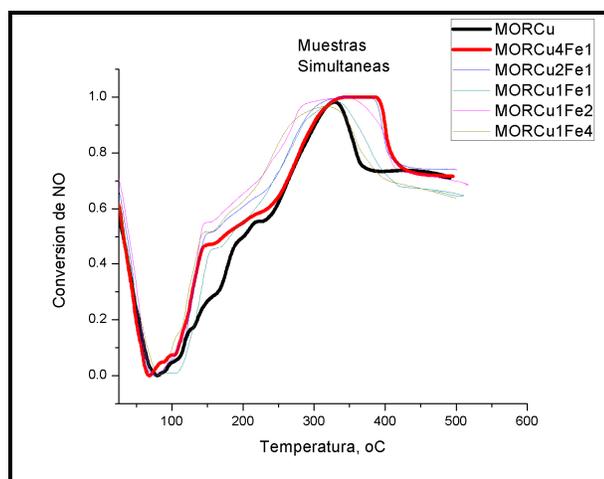


Figura 20: Conversión de NO de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.

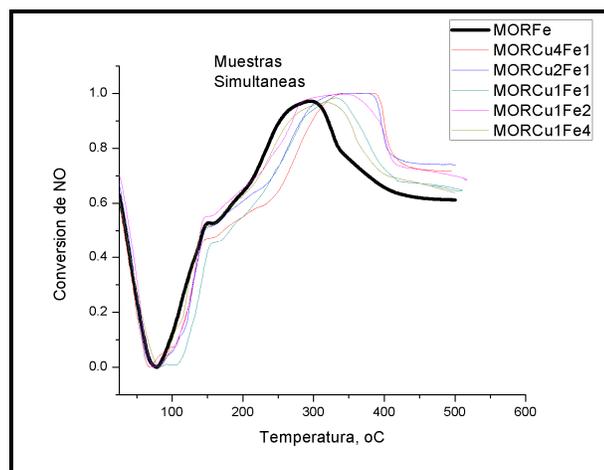


Figura 21: Conversión de NO de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio simultáneo.

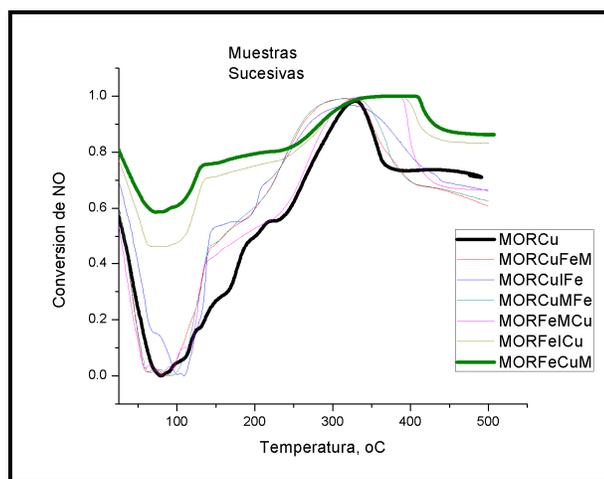


Figura 22: Conversión de NO de cobre (Cu^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.

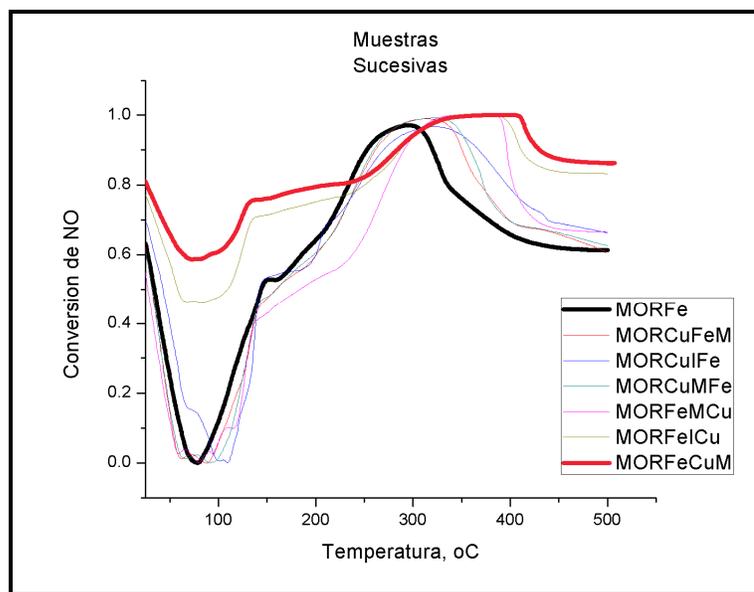


Figura 23: Conversión de NO de hierro (Fe^{2+}); muestras con intercambio sucesivo.

Tabla VIII: Temperatura de conversión de NO al 50%.

CATALIZADOR	T50%(°C)
MOR Cu	200.5 *
MOR Fe	143.8 *
MOR Fe Sácido	153.6 *
MOR I.I ácido	117.1
MOR Fe ₃	128.0 *
I.I Simultáneo	
MOR Cu ₄ Fe ₁	172.
MOR Cu ₂ Fe ₁	146.3
MOR Cu ₁ Fe ₁	181.3 *
MOR Cu ₁ Fe ₂	140.2 *
MOR Cu ₁ Fe ₄	141.1
I.I Sucesivo	
MOR Cu M Fe	159.9 *
MOR Cu I Fe	142.1 *
MOR Cu Fe M	159.4 *
MOR Fe M Cu	183.8 *
MOR Fe I Cu	109.6
MOR Fe Cu M	N.D.

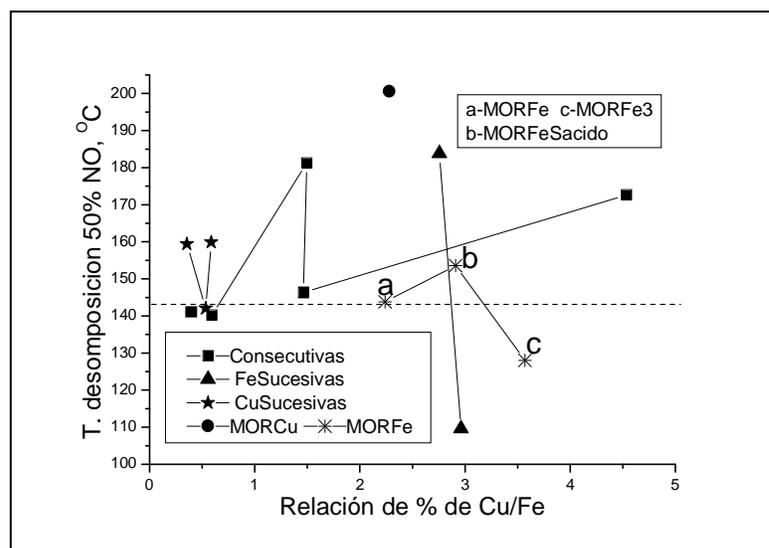


Figura 24. Variación de las temperaturas para la descomposición del 50 % de NO Vs la relación de % de Cu /Fe (o % Cu y %Fe en MORCu y MORFe, respectivamente) en las muestras.

Con el objetivo de profundizar en los resultados de actividad catalítica, se midió desorción programada de NO y estudios por UV-vis para algunos de los sistemas objetos de medidas de la actividad catalítica, el estudio es analizado a continuación.

III.4.1. Desorción a temperatura programada (TPD)

En la tabla IX, se muestran los resultados de TPD (desorción a temperatura programada) en *mol NO/mol metal* de los catalizadores seleccionados después, de actividad catalítica. Los perfiles de actividad catalítica de las muestras monometálicas de cobre (Cu^{2+}) y de hierro (Fe^{2+}) se comparan con las muestras bimetalicas obtenidas por intercambio simultáneo y sucesivo.

Los resultados de TPD, se obtienen de la siguiente forma, calculando la relación *molNO/mol metal (es)*: como se puede ver en la figura 25, la relación se expresa en *molNO/mol metal(es).seg*, al integrar este resultado se obtiene sólo la relación de *molNO/mol metal*.

Cómo obtener la relación de mol de NO / mol del metal

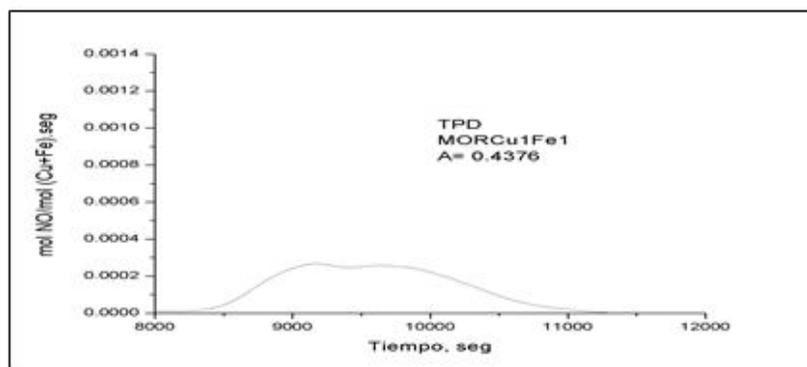


Figura 25: Metodología para la obtención de la relación de (mol NO/molCu), (mol NO/molFe) y (mol NO/ mol Cu+ Fe).

Lo sobresaliente del análisis es que si la relación es $mol\ NO/mol\ metal = 1$, lo que indica es que tenemos un molécula de NO por cada molécula del metal, sin embargo, los resultados de la tabla IX no son lo esperado, lo que se sugiere es que los sitios no corresponden a una especie catiónica sino corresponden a otras más complejas, como los sitios se encuentran aglomerados en forma de cúmulos.

Tabla IX: Moles de NO por el contenido de moles de metal.

Muestras analizadas	mol NO/mol Cu, Fe, (Cu+Fe)
MOR Cu	0.56
MOR Fe	0.68
MOR Cu1 Fe1	0.44
MOR Cu1 Fe2	0.40
MOR Cu M Fe	0.63
MOR Cu I Fe	0.42
MOR Cu Fe M	0.53
MOR Fe M Cu	0.33
MOR Fe S ácido	0.40
MOR Fe 3	0.25

III.4.2 Estados electrónicos por reflectancia difusa de UV-vis de las muestras después de actividad catalítica (DA) y después de TPD

En la figura 26, se muestran los espectros de UV-Vis de las muestras monometálicas después de actividad catalítica (DA) de cobre (Cu^{2+}) y de hierro (Fe^{2+}) donde se puede apreciar que los espectros son característicos de los sistemas mostrados, observándose las bandas que representan al estos cationes.

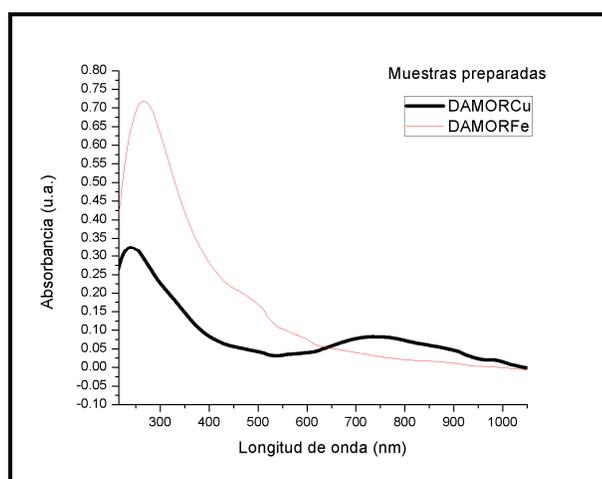


Figura 26: Espectro de UV-vis de MORCu, MOR Fe (Cu^{2+} y Fe^{2+}) después de actividad catalítica (DA).

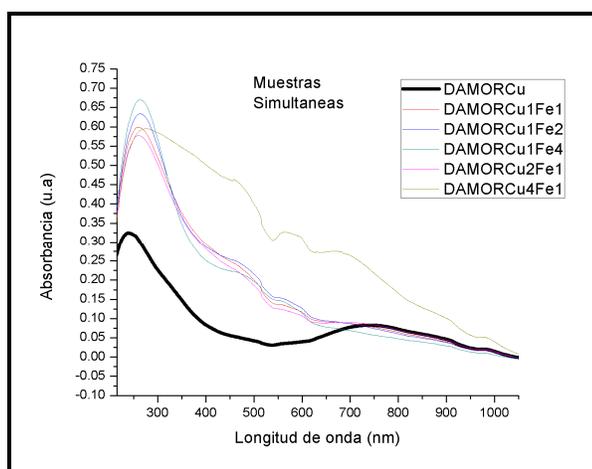


Figura 27: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu^{2+}) después de actividad catalítica (DA); muestras con intercambio simultáneo (DA).

En los espectros de UV-vis de la muestra monometálica de cobre (Cu^{2+}) después de actividad catalítica (DA), comparada con los espectro de las muestras bimetálicas con intercambio simultáneo y sucesivo después de actividad catalítica (DA), podemos ver en las figuras 27 y 28 que en ambas se ven cambio muy marcados en la señales de la muestra monometálica y las bimetálicas. En la banda característica de Cu^{2+} ($\sim 800\text{nm}$) se ve como ha disminuido su intensidad, lo que ha sido asociado a reducción de cobre y formación de especies de cobre (I) y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros. Ésto se encuentran en correspondencia con lo señalado en la sección III 4.1, que debe estar favorecido por un efecto de sinergismo en entre las diferentes especies catiónicas de cobre y de hierro presentes.

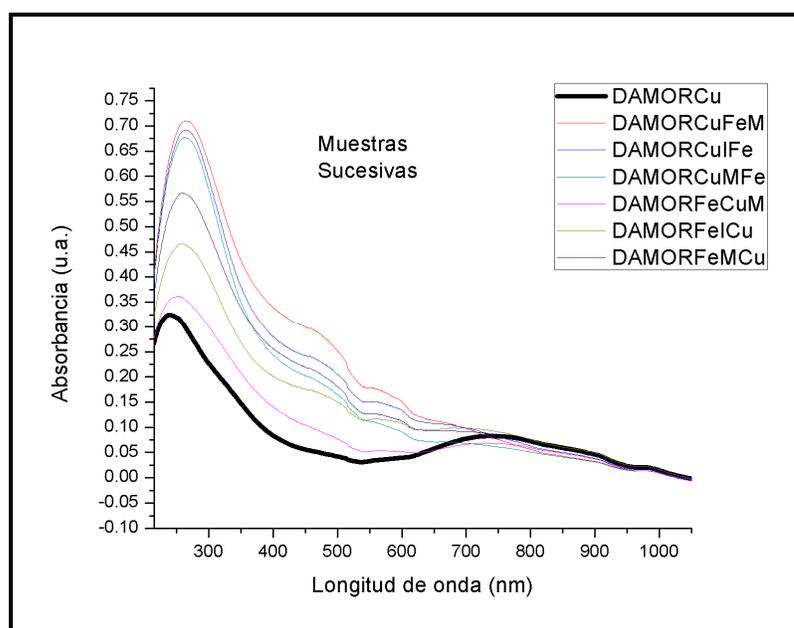


Figura 28: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu^{2+}) (DA); muestras con intercambio sucesivo (DA).

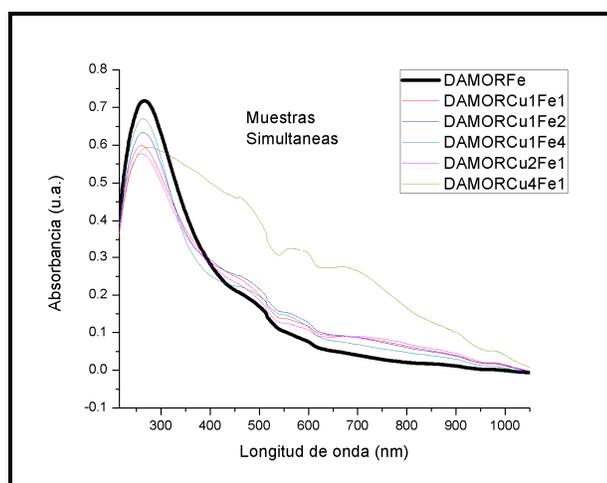


Figura 29: Espectro de UV-vis de MORFe (Fe^{2+}) (DA); muestras con intercambio simultáneo (DA).

Es los espectros de UV-vis de la muestra monometálica de hierro (Fe^{2+}) después de actividad catalítica (DA), comparada con los espectro de las muestras bimetalicas con intercambio simultáneo y sucesivo después de actividad catalítica (DA) podemos ver en las figuras 29 y 30 que en ambas se ven cambio muy marcados en la señales de la muestra monometálica y las bimetalicas. En la banda característica de Cu^{2+} ($\sim 800\text{nm}$) se ve como ha disminuido su intensidad, lo que ha sido asociado a reducción de cobre y formación de especies de cobre (I) y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros, tal como fue antes discutido.

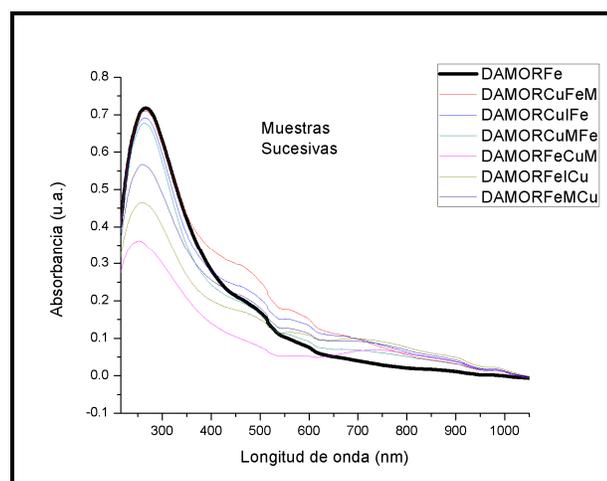


Figura 30: Espectro de UV-vis de MORFe (Fe^{2+}) (DA); muestras con intercambio sucesivo (DA).

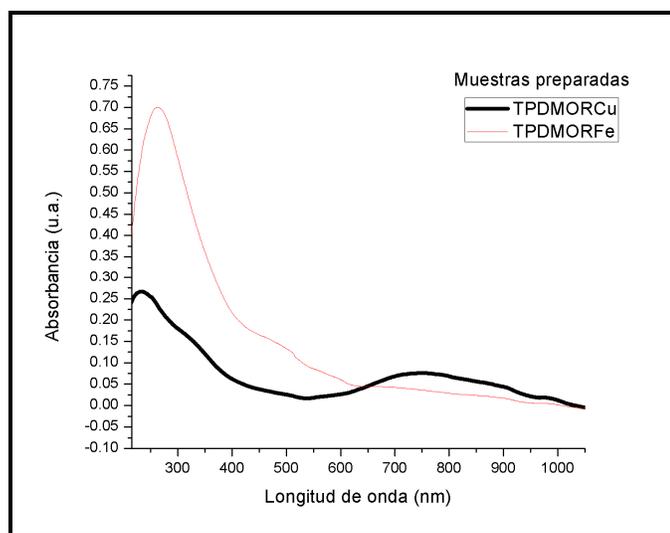


Figura 31: Espectro de UV-vis de MORCu, MORFe (Cu^{2+} y Fe^{2+}) después de TPD.

En las figuras 31 se observó el comportamiento de la muestra monometálicas de cobre (Cu^{2+}) y de hierro (Fe^{2+}) después de TPD, donde se puede ver que los espectros son los característicos a las muestras frescas.

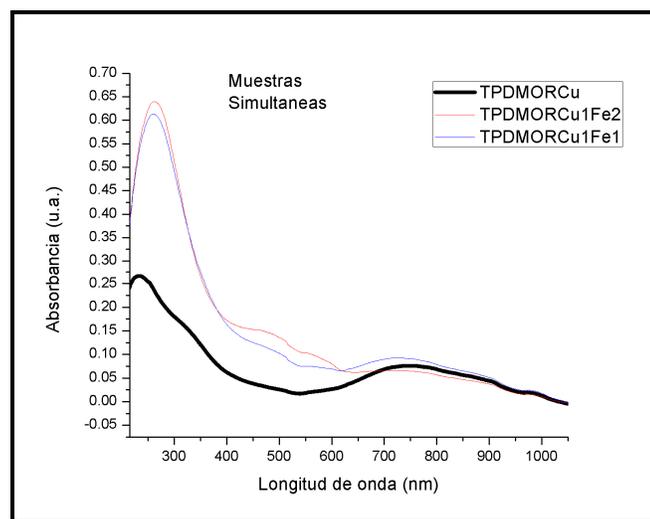


Figura 32: Espectro de UV-vis de MORCu (Cu^{2+}); muestras con intercambio simultáneo después TPD.

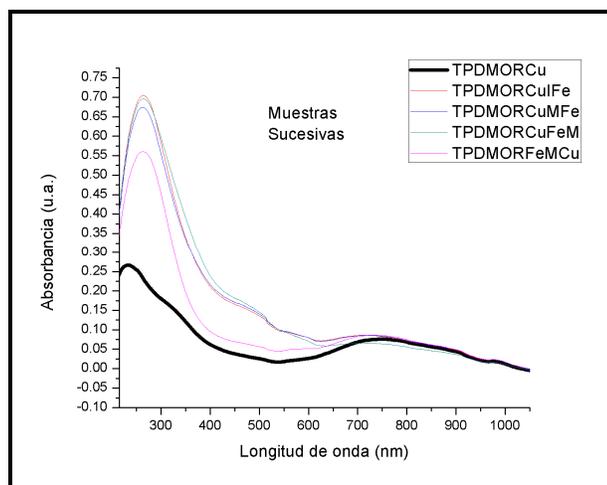


Figura 33: Espectro de Uv-vis de Cu^{2+} después de TPD; muestras con intercambio sucesivas después de TPD.

Es los espectros de UV-vis de la muestra monometálica de cobre (Cu^{2+}) después de TPD, comparada con los espectro de las muestras bimetálicas con intercambio simultáneo y sucesivo después de TPD, podemos ver en las figuras 32 y 33 un cambio muy marcado en la señales de la muestra monometálica y las bimetálicas. Se observó como la banda característica de Cu^{2+} ($\sim 800\text{nm}$) ha disminuido su intensidad, lo que ha sido asociado a reducción de cobre y formación de especies de cobre (I) y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros, tal como fue antes discutido.

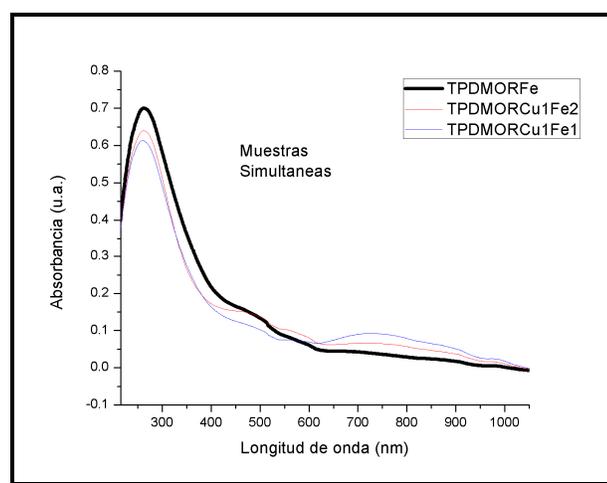


Figura 34: Espectro de UV-vis de Fe^{2+} después de TPD; muestras con intercambio simultáneo después de TPD.

Es los espectros de UV-vis de la muestra monometálica de cobre (Cu^{2+}) después de actividad catalítica, comparada con los espectro de las muestras bimetalicas intercambiadas simultáneamente y sucesivamente después de actividad catalítica, podemos ver en las figuras 34 y 35 que en ambas se ven cambio muy marcados en la señales de la muestra monometálica y las bimetalicas. En la banda característica de Cu^{2+} ($\sim 800\text{nm}$) se ve como ha disminuido su intensidad, lo que ha sido asociado a reducción de cobre y formación de especies de cobre (I) y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros, tal como fue antes discutido.

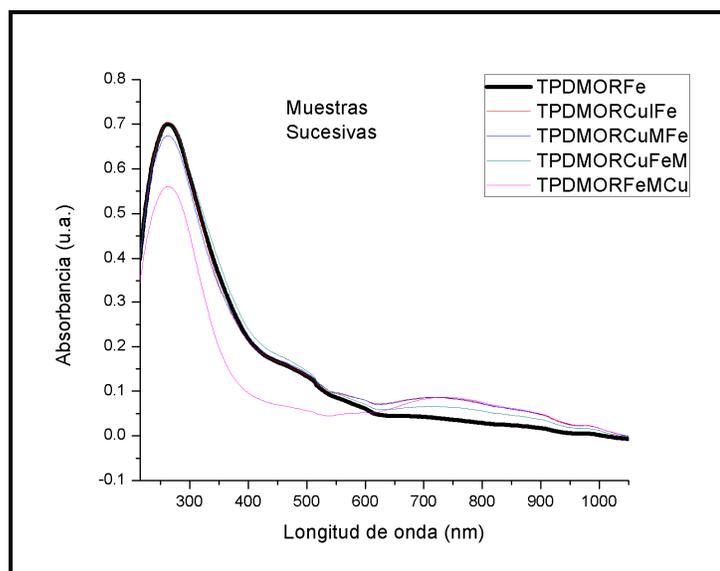


Figura 35: Espectro de UV-vis de Fe^{2+} después de TPD; muestras con intercambio sucesivo después de TPD.

Capítulo IV

Conclusiones

- Se obtuvieron sistemas bimetálicos Cu-Fe/Mordenita a partir de procesos de intercambio iónico en fase acuosa con cationes de Cu^{2+} y de Fe^{2+} , aplicados de forma *simultánea* y *sucesiva* con diferentes ordenes de intercambio. Se observó que en sistemas bimetálicos con intercambio *sucesivo* el porcentaje del metal que se intercambia en segundo orden predomina.
- El intercambio iónico entre los cationes Cu^{2+} y Fe^{2+} en esta mordenita tiene un marcado carácter reversible, que facilita el remplazo de cobre y de hierro en los sistemas monometálicos (MORCu y MORFe) para obtener los sistemas bimetálicos.
- El intercambio *simultáneo* de Cu^{2+} - Fe^{2+} , que se realizó para obtener sistemas bimetálicos, se favorece con el incremento de la fracción de volumen de la correspondiente disolución de cada catión.
- Los sistemas bimetálicos poseen una menor temperatura para la descomposición del 50 % de NO que el sistema monometálico, indicando que la incorporación de hierro favorece la formación sitios activos para la catálisis a una menor temperatura y una mayor actividad catalítica.
- Los estudios de UV-vis y TPD indican la existencia de diferentes sitios para estabilizar el NO en la superficie de estos sistemas catalizadores.
- El comportamiento de la actividad catalítica sugiere la existencia de sitios activos, siendo asociada su mayor actividad a la presencia de cúmulos de iones de cobre y especies Cu-O-Fe, posiblemente en la forma de dímeros.
- La mayor actividad catalítica, con altos y estables porcentajes de conversión de NO para todo el intervalo de temperatura, corresponde a los sistemas bimetálicos obtenidos por intercambios sucesivos donde el Cu^{2+} fue incorporado como segundo catión, después del Fe^{2+} .
- Se concluyó que al adicionar especies de hierro a la mordenita modificada con cobre, promueve mejores especies de cobre cuya propiedades electrónicas y catalíticas optimizan la reducción de NO a N_2 .

Recomendaciones

- Realizar pruebas de UV-Vis *in situ* de sistemas bimetálicos, para detectar y/o corroborar la formación de las especies de Cu y Fe en muestras monometálicas y bimetálicas.
- Realizar pruebas de sistemas bimetálicos una vez sometidas a reducción con flujo de hidrógeno y así determinar el efecto que tiene sobre las diferentes especies resultantes de la reducción del cobre (Cu^{2+}) en presencia de hierro (Fe^{2+}).

Bibliografía

Andrea R., Beltramone and Oscar A., Anunziata. 2004. Nature and reactivity of the active species formed after NO adsorption and NO + O₂ coadsorption on an Fe-containing zeolite. *Catalysis Letters* 3-4 (92): 131-140p.

Bosch P., Schifter I., 1997, La zeolite una piedra que hierve, Fondo de cultura económica, México D.F., 53 pp.

Costilla Ignacio O., Sanchez Miguel D., Volpe Maria Alicia, Gigola Carlos E. 2011. Ce effect on the selective catalytic reduction of NO with CH₄ on Pd-mordenite in the presence of O₂ and H₂O. *Catalysis* : 84-89 p.

Cotton A., Wilkinson G., 1980, Química inorgánica avanzada, Editorial Limusa, México, 1173 pp.

Davies A. M. C. and Creaser C. S. 1991. Analytical applications of spectroscopy II. The Royal Society of Chemistry. 352 p.

Devautour S., Henn F., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Vanderschueren J., 1999. TSDC relaxation map analysis in a Na-mordenite zeolite. *Solid State Ionics*. Elsevier. (122): 105-111p.

Droguett S. E., Serie de química monografía # 26. 1983. Elementos de catálisis heterogénea. Secretaría general de la organización de los estados americanos programa regional de desarrollo científico y tecnológico. Washington, D.C.

Dung Dang Thi My, Hanh Nguyen Thi Minh y Hong Phuoc Nguyen. 2010. The preparation of nano-gold catalyst supported on iron doped titanium oxide. *Advances in natural sciences: Nanoscience and nanotechnology*. 7 p.

Erkfeldt Sara, Palmqvist Anders, Petersson Martin. 2011. Influence of the reducing agent for lean NO_x reduction over Cu-ZSM-5. *Catalysis*: 547-554 p.

Evangelista H., 2009, Estudio de las propiedades catalíticas de sistema bimetalicos de Cu:Zn/Mordenita. Tesis de maestría del CICESE. Ensenada B.C, México, 69 pp.

Fabrizioli Patrizia, Bürgi Thomas, Burgener Marco, Doorslaer Sabine van and Baiker Alfons. 2002. Synthesis, structural and chemical properties of oxide-silica aerogels. *Journal of materials chemistry*. 619-630 p.

Fedeyko Joseph M., Chen Bin, Chen Hai-Ying. 2010. Mechanistic study of the low temperature activity of transition metal exchanged zeolite SCR catalysts. 231-236 p.

Fuentes S. y Díaz G., 1995, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, ed. Fondo de cultura económica, México D.F., 86 pp.

Guzmán, Zamudio, Polanco, Ulloa. 2001, *Introducción a la técnica instrumental*, Instituto politécnico nacional, México D.F., 560 pp.

Hernández M.A., Rojas F., Lara V. H., Portillo R., Castelán R., Pérez G., Salas R. 2010. Estructura porosa y propiedades estructurales de mordenita y clinoptilolita. ©*Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*. *Superficies y Vacío* (23), 51-56 p.

Jiajun Zheng, Jinghong Ma., Yan Wang, Yadong Bai, Xiwen Zhang, Ruifeng Li. 2009. Synthesis and catalytic property of a zeolite composite for preparation of dimethyl ether from methanol dehydration. *Catalysis Letters*: 1-7p.

Mette F. A., Mert S., Johannes Due H. J., Fehrmann R., Hviid C. C., 2009. Fe-BEA Zeolite Catalysts for NH₃-SCR of NO_x. *Catalysis Letters* (130): 1–8p

Moura M. L. de O., Carla Monteiro S., Moreno-Tost R., Lopes F. T., Jiménez-López, Rodríguez C. A.. 2009. A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 as SCR-NO_x catalysts for diesel road vehicles: simulation by neural networks approach. *Catalysis* (88): 420- 429 p.

Moore D.M. Reynolds R. C. Jr. 1997. *X- Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Second edition. Oxford New York. Oxford University press. 61- 103p.

Novaro O. 1997. *Catálisis y petroquímica*. El Colegio Nacional. México D.F. 206 pp.

Pranit S. Metkar, Harold Michael P., Balakotaiah Vemuri. 2012. Selective catalytic reduction of NO_x on combined Fe – and Cu- zeolite monolithic catalysts: Sequential and dual layer configurations. *Catalysis*. 67-80 p.

Raymond Chang, 1997, "Química", edición Breve, México D.F., 434 pp.

Rodríguez Iznaga, V. Petranovskii, G. Rodríguez Fuentes, C. Mendoza, A. Benítez Aguilar. 2007. Exchange and reduction of Cu²⁺ ions in clinoptilolite. *JCIS* (316): 877-886p.

Roque Rolando y Malherbe, 1988, "Física química de las zeolitas", CENIC-MES, Habana.

Shinya Sato, Hiroshi Hirabayashi, Hidenori Yahiro, Noritaka and Masakazu Iwamoto. 1992. Iron ion-exchanged zeolite: the most active catalyst at 473 K for selective reduction of nitrogen monoxide by ethane in oxidizing atmosphere. *Catalysis Letters* (12): 193-199p.

Smith J.M, 1986, Ingeniería de la cinética química, CECSA, México D.F., 775pp.
Skoog Douglas A., Holler F. James, Nieman Timothy A. 1992, Principios de análisis instrumental, Mc Graw Hill, España. 650 pp.

Sobczak Izabela, Musialska Karpolina, Pawlowski Hubert, Ziolk Maria. 2011. NO and C₃H₆ adsorption and coadsorption in oxygen excess-A comparative study of different zeolites modified with gold. *Catalysis*. 393-398 p.

Sounak Roy, M.S. Hegde, Giridhar Madras. 2009. Catalysis for NO_x abatement. *Applied energy* (86): 2283-2297p.