



TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

Coordinador Leobardo Manuel **Gómez Oliván**



TÓPICOS SELECTOS de CIENCIAS QUÍMICAS

2a edición impresa, abril 2018
1a edición para Internet, abril 2018

ISBN: 978-607-422-928-8
ISBN versión digital: 978-607-422-929-5

D. R. © Universidad Autónoma del Estado de México
Instituto Literario núm. 100 ote.
Centro, C.P. 50000,
Toluca, Estado de México
<http://www.uaemex.mx>

Este libro cuenta con el aval de dos pares externos.

El contenido de esta publicación es responsabilidad de los autores.

En cumplimiento del Reglamento de Acceso Abierto de la Universidad Autónoma del Estado de México, la versión digital de esta obra se pone a disposición del público en el repositorio de la UAEM (<http://ri.uaemex.mx>) para su uso en línea con fines académicos y no de lucro, por lo que se prohíbe la reproducción parcial o total, directa o indirecta del contenido de esta presentación impresa sin contar previamente con la autorización expresa y por escrito de los editores, en términos de lo así previsto por la *Ley Federal del Derecho de Autor* y, en su caso, por los tratados internacionales aplicables.

Impreso y hecho en México

Índice

Prólogo.....	11
I. Comparación de tratamientos electroquímicos en la remoción de fenol.....	13
Rosalinda Marín Nava, Gabriela Roa Morales, Reyna Natividad Rangel, Jaime Espino Valencia y Rubí Romero Romero	
II. Configuraciones alternas de un reactor con intercambio de calor y membranas por simulación	39
Ángel Bautista Delgado, Armando Ramírez Serrano, Rubí Romero Romero y César Pérez Alonso	
III. Estudio económico de una columna de absorción para la captura de CO ₂ emitido en una planta termoeléctrica.....	59
Vidal Morales Mercado, Rosa Hilda Chávez Torres, Rubí Romero Romero y Reyna Natividad Rangel	
IV. Preparación de catalizadores heterogéneos de sodio soportados en zeolita NaX para la obtención de biodiesel	81
Sandra Luz Martínez Vargas, Rubí Romero Romero, Reyna Natividad Rangel y Víctor Sánchez Mendieta	
V. Recubrimiento de monolitos con LaMnO ₃ /γ-Al ₂ O ₃	101
María del Carmen Zepeda Mondragón, Reyna Natividad Rangel, Ramón Montiel López, Armando Ramírez Serrano, Rosa María Gómez Espinosa	
VI. Estabilidad térmica oxidativa de un sistema nutracéutico incorporando aceite esencial de chía (<i>Salvia hispanica</i> L.) y ácido ascórbico en emulsiones dobles.....	121
Héctor Carrillo Navas, Julián Cruz Olivares, Juan Orozco Villafuerte, Eleazar Aguirre Mandujano y César Pérez Alonso	
VII. Purificación de un antígeno recombinante de hepatitis E expresado en <i>Hansenula polymorpha</i>	139
Abraham Álvarez García, Jorge Javier Ramírez García y Néstor Octavio Pérez	

VIII. Estrés oxidativo producido por antiinflamatorios no esteroideos sobre el bioindicador <i>Hyalella azteca</i>	181
Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Nadia Neri Cruz, Hariz Islas Flores, Arturo Colín Cruz, Patricia Vieyra Reyes, Nely San Juan Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
IX. Evaluación de la utilización de herceptin® (Traztuzumab) como tratamiento adyuvante de cáncer de mama tipo HER2 en el Centro Oncológico Estatal del ISSEMYM.....	213
Gerardo Daniel Miranda Mendoza, Leobardo Manuel Gómez Oliván, Marcela Galar Martínez, Paula Anel Cabrera Galeana, Patricia Vieyra Reyes, Octavio Dublán García y Leticia Xóchitl López Martínez	
X. IMC, niveles de adiponectina E IL-6 como factores interrelacionados en la carcinogénesis mamaria, implicación de la vía de señalización de leptina y adiponectina en la respuesta al tratamiento.....	245
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez, Juan Juventino Torres Juárez, Hugo Mendieta Zerón y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XI. Farmacología de la nicotina y sus efectos en el sistema nervioso central.....	265
Patricia Vieyra Reyes, Clementina Jiménez Garcés, Margarita Hernández González y Leobardo Manuel Gómez Oliván	
XII. Actividad antioxidante <i>in vitro</i> e <i>in vivo</i> del extracto acuoso de pèrsimo (<i>Diospyros kaki</i> L.), maracuyá (<i>Passiflora edulis</i> var Sims) y flor de jamaica (<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.).....	295
Tania Andrómeda Romero Herrera y María Dolores Hernández Navarro	
XIII. Cinética del daño al DNA por la incorporación del radiofármaco ^{99m} Tc-N ₂ S ₂ -TAT (49-57) Lys3-BN empleando el ensayo cometa en linfocitos humanos.....	313
Myrna Alejandra Luna Gutiérrez, Julieta Castillo Cadena, Guillermina Ferro Flores y Rafael Valencia Quintana	

- XIV. Polimorfismos de la glutatión S-transferasa GSTM1 y GSTT1 en leucemia aguda y la respuesta al tratamiento, utilidad del meta-análisis..... 335
Jonnathan Guadalupe Santillán Benítez y Julieta Castillo Cadena
- XV. Estudio de la reactividad de hidruros de aluminio estéricamente protegidos con moléculas pequeñas insaturadas..... 361
Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík, Rosa María Gómez Espinosa y Telésforo Jesús Morales Juárez
- XVI. Formación y estructura cristalina de dos diferentes compuestos a partir de la sulfonación de trifenilestibina..... 381
Rosa María Gómez Espinosa, Iván García Orozco, Marisol Reyes Lezama, Fernando Cortés Guzmán, Mónica Mercedes Moya Cabrera, Vojtěch Jančík y Telesforo Jesús Morales Juárez
- XVII. Síntesis de un análogo de AZT, un compuesto anti-HIV 397
Davir González Calderón, Carlos Augusto González González, Aydeé Fuentes Benítes, Erick Cuevas Yáñez, David Corona Becerril y Carlos González Romero
- XVIII. Uso de la reacción de Heck en la síntesis de compuestos orgánicos mediada por microondas..... 415
Ana María Llaguno Rueda, Erick Cuevas Yáñez, Aydeé Fuentes Benites, Carlos González Romero y David Corona Becerril

Capítulo V

Recubrimiento de monolitos con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

María del Carmen Zepeda Mondragón¹
Reyna Natividad Rangel^{1*}
Ramón Montiel López²
Armando Ramírez Serrano³
Rosa María Gómez Espinosa¹

1. Introducción

Los monolitos son estructuras constituidas por canales paralelos, rectos, uniformes y no interconectados que se pueden arreglar en secciones cuadradas o circulares. Por mucho tiempo su uso ha estado confinado al tratamiento de emisiones gaseosas. Sin embargo, en las últimas décadas se ha intentado extrapolar su uso a las reacciones selectivas de tres (Fishwick *et al.*, 2007) y dos fases (Donsí *et al.*, 2004). Con respecto a las reacciones de dos fases, el desarrollo de un catalizador activo, estable y selectivo en la combustión catalítica de hidrocarburos representa un creciente desafío para la catálisis.

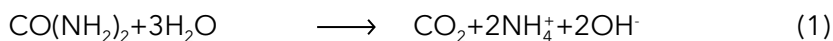
La preparación de un sistema catalítico con monolitos implica el depósito de un componente catalíticamente activo y/o un soporte (Alúmina, Sílice, Zeolitas, etc.) que contenga a su vez uno o más componentes catalíticamente activos sobre una estructura monolítica (Draelants *et al.*, 2001, Tomašić y Jović, 2006). Cabe resaltar que el proceso de preparación del sistema catalítico es de gran importancia ya que afecta propiedades fundamentales del catalizador como son actividad, selectividad, estabilidad química y térmica (Perego y Villa, 1997, Pinna; 1998). En este contexto, es deseable que el catalizador cuente con un área superficial específica grande y con ello una máxima actividad específica. Para tal efecto, es necesario que la fase activa se encuentre altamente dispersada, por lo que el componente activo es usualmente depositado sobre la superficie de un soporte el cual debe contar con las características de ser un material altamente poroso y con buena estabilidad térmica (Pinna 1998). En este tenor, los compuestos de lantano-manganeso con estructura tipo

perovskita soportados en γ -Alúmina (γ -Al₂O₃) y depositados en monolitos de Cordierita, emergen como una alternativa para llevar a cabo procesos de deshidrogenación oxidativa (DHO), debido a su elevada estabilidad química y térmica (Peña and Fierro, 2001; Donsi *et al.*, 2004), su buena actividad catalítica a temperaturas moderadas, su estabilidad estructural (Cimino *et al.*, 2000; Spinicci *et al.*, 2003; Barbato *et al.*, 2009), y su bajo costo al ser comparados con catalizadores de Pt y Pd.

A pesar de ser un material extensamente estudiado en reacciones importantes como DHO, la síntesis de LaMnO₃/ γ -Al₂O₃ en monolitos de cordierita no ha sido reportada a detalle, por lo que en este capítulo se presentará el efecto de variables importantes de síntesis sobre la cristalinidad y homogeneidad del depósito en el monolito. Tales variables son precursor de la fase γ -Al₂O₃, temperatura y tiempo de coprecipitación, fase depositada y tiempo de inmersión de los monolitos.

2. Síntesis del LaMnO₃ mediante el método de coprecipitación-deposito por hidrólisis de urea

El método que comúnmente se emplea para sintetizar los compuestos de lantano-manganeso con estructura tipo perovskita (LaMnO₃) es el método de coprecipitación-deposito por hidrólisis de urea (Perego y Villa, 1997; Pinna, 1998; Cimino *et al.*, 2000; Draelants *et al.*, 2001; Nares *et al.*, 2002), debido a que cuando un nitrato es utilizado como precursor de la fase activa resulta difícil de obtener una distribución homogénea de dicha fase en el soporte del catalizador, y en este caso este método permite obtener una mejor dispersión de la fase activa. Este método, básicamente consiste en llevar a cabo la precipitación lenta y controlada de hidróxidos de La y Mn en la alúmina. Para lo cual la hidrólisis de urea (reacción 1) es fundamental ya que de ella se producen los iones hidroxilo necesarios para producir los hidróxidos correspondientes a partir de precursores metálicos que usualmente son el nitrato de lantano hexa-hidratado (La(NO₃)₂·6H₂O) y el acetato de manganeso (C₄H₆MnO₄·4H₂O) (reacciones 2 y 3).



Debido al aumento de pH originado por la hidrólisis de urea, el hidróxido de lantano ($\text{La}(\text{OH})^+$) y el hidróxido de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})^+$) se depositan en los poros de la Al_2O_3 estabilizada (Perego y Villa, 1997; Cimino *et al.*, 2000). Una vez depositados los hidróxidos de lantano ($\text{La}(\text{OH})^+$) y de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})^+$), es necesario recuperar el precipitado para llevar cabo la evaporación del solvente y su calcinación. Después de esta calcinación (usualmente a $800\text{ }^\circ\text{C}$), es posible obtener el óxido de lantano-manganeso con estructura tipo perovskita (LaMnO_3) dispersado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada. Es importante mencionar que se recomienda emplear $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada térmicamente debido a que la estructura perovskita se forma a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Cimino *et al.*, 2000; Peña y Fierro, 2001). Tal temperatura coincide con la transición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. De no estabilizarse la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dicho cambio de fase ocurriría al formarse la fase perovskita lo cual conllevaría a una reducción en el área superficial específica.

A continuación se describe el efecto de algunas variables importantes durante el proceso de síntesis por el método de coprecipitación-depósito por hidrólisis de urea. De manera más detallada, el proceso que se puede tomar como base para la síntesis de $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el siguiente (García, 2009): se prepara una dispersión con una concentración en peso del 16.7% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada, 8.3% de nitrato de lantano hexa-hidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 4.7% de acetato de manganeso ($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 20.3% de urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) en agua desionizada, la dispersión se agita a temperatura constante durante 15 minutos y posteriormente se mantiene a reflujo con agitación constante a 90°C -6 horas.

Cabe resaltar que el efecto de las variables arriba mencionadas no se encuentra reportado en la literatura y de ahí la importancia de mostrarlas en el presente capítulo.

2.1. Precursor de alúmina

El primer paso para sintetizar el LaMnO_3 es estabilizar térmicamente la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El proceso para estabilizarla se presenta en (McLaughlin *et al.*, 1998) y consiste en preparar una dispersión en agua desionizada del precursor de la fase γ , el precursor del La_2O_3 , ($\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y ácido nítrico (HNO_3). Las concentraciones en la dispersión son en porcentaje en peso de 10.5, 4.6 y 0.1, respectivamente. Esta suspensión se mantiene agitada por 10 minutos a temperatura ambiente; posteriormente se seca a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 44 horas. El sólido resultante se calcina por 3 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

La importancia de este paso es evitar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sinterice y con ello exista una transición de la fase γ a la fase α , que corresponde a la fase más estable termodinámicamente de la alúmina, esto se logra agregándole un aditivo a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que para este caso fue el La_2O_3 .

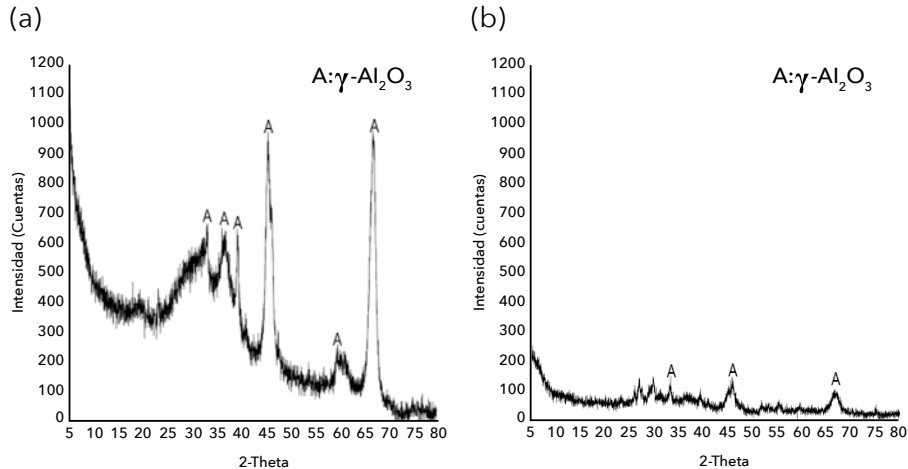
En la presente sección se muestra el efecto que tiene estabilizar térmicamente dos diferentes precursores de la alúmina (Dispal 25F4 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial) sobre la cristalinidad de los polvos resultantes. Las diferencias principales entre cada uno de estos precursores son: tamaño de partícula, área superficial, tamaño de cristal (tabla 1) y composición química ya que el Dispal 25F4 es una bohemita (oxi-hidróxido de aluminio, AlOOH) que al ser deshidratada puede llegar a convertirse en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fitzgerald *et al.*, 1997; Krokidis *et al.*, 2001; Kuiry *et al.*, 2005; Cai *et al.*, 2009). Estas diferencias tienen un efecto importante en la cristalinidad (Costa *et al.*, 1999; Cai *et al.*, 2009) del compuesto de lantano-manganeso; en la figura 1 se presentan los patrones de difracción obtenidos de las muestras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada térmicamente. En principio se observa que en ambas muestras aparecen los dos picos principales que identifican a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales están localizados a $2\theta=45.8^\circ$ y 67° . Sin embargo, se puede apreciar en la figura 1a que emplear directamente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ permite obtener picos más definidos y con mayor intensidad para esta fase identificada con la letra (A), lo que conlleva a una muestra más cristalina con respecto a la muestra obtenida con Dispal 25F4 como precursor de la fase γ (figura 1b). Es evidente que el uso de la bohemita conduce a obtener un material menos cristalino en el cual la intensidad de los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aún es débil. Retomando lo mencionado en (Guzmán-Castillo *et al.*, 2001; Krokidis *et al.*, 2001; Kuiry *et al.*, 2005; Garcia *et al.*, 2007; Cai *et al.*, 2009), someter la bohemita (Dispal 25F4) a un tratamiento térmico provocaría que se deshidratara y con ello se daría lugar a la transformación en la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Perego y Villa 1997) dado que esto no ocurre se puede entender que la estabilización con La_2O_3 de acuerdo con lo reportado en (McLaughlin *et al.*, 1998) también está inhibiendo o retrasando la transformación de fase de la bohemita (Dispal 25F4) hacia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 1. Propiedades físicas de los precursores de alúmina utilizados

Propiedades físicas	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Dispal 25F4
Al_2O_3 [%]	99.97	78
Tamaño de partícula en el polvo [μm] (d50)	3	30
Área superficial (BET)* [m^2/g]	92	250
Tamaño del cristal [nm]	20	8

Fuente: datos brindados por el proveedor de cada producto (Alfa Aesar y Sasol).

Figura 1. Difractogramas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada a partir de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial; (b) Al_2O_3 bohemita (Dispal 25F4)

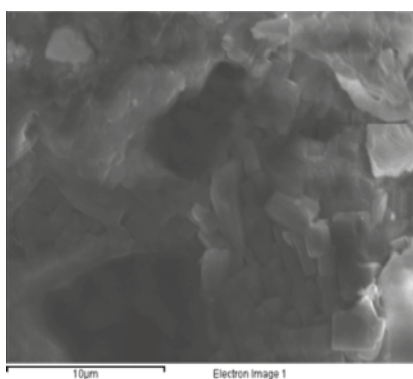


En la figura 2 se observa que sintetizar $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial estabilizada térmicamente favorece la formación del LaMnO_3 (figuras 2c y 2d) provocando que el recubrimiento de los monolitos con la fase activa (LaMnO_3) sintetizada a partir de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial, presente una mayor uniformidad que cuando se sintetiza el LaMnO_3 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada a partir de la bohemita (Dispal 25F4). Las figuras 2a y 2c muestran la caracterización a través de MEB de la morfología de la superficie de monolitos recubiertos con el $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado tanto con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial como con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir del Dispal 25F4, así como el análisis elemental (EDS) para observar la cantidad de especies de La y Mn depositada sobre los monolitos de cordierita (figuras 2b y 2d). Los

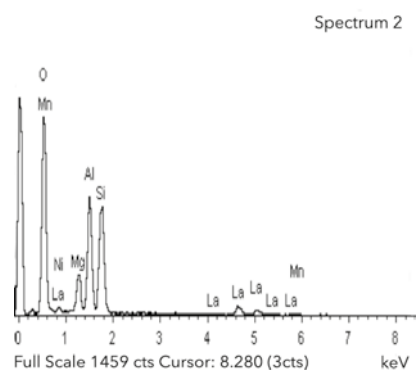
resultados obtenidos por MEB concuerdan con lo reportado en (Villegas *et al.*, 2007), dado que reflejan que la cantidad de especies de La es menor en los monolitos recubiertos con el $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenido con el precursor Dispal 25F4, y además se tiene un recubrimiento no uniforme, lo anterior en principio indica que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial además de favorecer un recubrimiento más homogéneo (figura 2c), favorece la síntesis del LaMnO_3 .

Figura 2. Micrografías (5000x) y análisis elemental (EDS) del recubrimiento del monolito con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de (a y b) Dispal 25F4, (c y d) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial

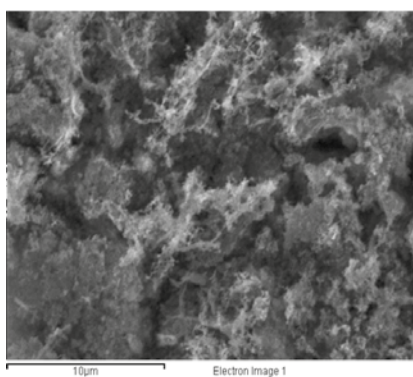
(a)



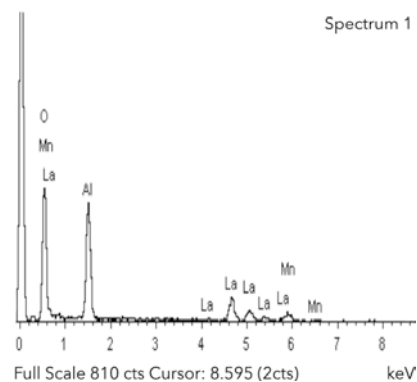
(b)



(c)



(d)



2.2 Temperatura de coprecipitación

El control de la temperatura es una variable importante en el proceso de coprecipitación-depósito por hidrólisis de urea (Cimino *et al.*, 2000;

Cybulski y Moulijn, 2006; Radnik *et al.*, 2006) ya que de ella depende principalmente la cinética de la reacción 1 (Cybulski and Moulijn, 2006).

El efecto de esta variable se puede discutir con base en la comparación de compuestos de $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados a dos temperaturas diferentes de coprecipitación, manteniendo un tiempo constante de coprecipitación de 10 horas.

En la figura 3 se muestran los patrones de difracción correspondientes a materiales sintetizados a dos temperaturas diferentes de coprecipitación (50 y 90 °C). En tales difractogramas se observa que el incremento de la temperatura de co-precipitación de 50°C a 90°C favorece la formación de la fase LaMnO_3 con estructura tipo perovskita dado que se muestran claramente los picos de difracción a $2\theta = 23^\circ, 33^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 53^\circ, 59^\circ, 69^\circ$ y 79° , lo que indica que el material corresponde a un cristal de LaMnO_3 de acuerdo con la tarjeta (01-075-0440).

El hecho de que se observe la fase perovskita con materiales co-precipitados a 50 °C, indica que a esta temperatura ya existe hidrólisis de urea. Sin embargo, este aspecto puede ser controversial, ya que de acuerdo con la literatura existente la urea comienza a disociarse por arriba de 60°C liberando iones OH^- conforme a la reacción 1 (Draelants *et al.*, 2001; Cybulski and Moulijn, 2006). No obstante, en la figura 4 se puede observar que efectivamente el pH de la solución comienza a incrementarse a $T=50^\circ\text{C}$ debido a la producción de iones OH^- vía hidrólisis de urea, dando lugar a que las reacciones 2-3 se desarrollen. Los hidróxidos así formados al ser calcinados y producir LaMnO_3 producen los picos de difracción observados en la figura 3. De acuerdo con la figura 4, el incremento de pH es mayor a 90 °C que a 50 °C. Esto indica que la concentración de iones OH^- también es mayor, y por lo tanto se esperaría que la concentración de hidróxido de La y Mn también lo fuese. Esto explicaría por qué existe una mayor cantidad de LaMnO_3 (dada por la intensidad de los picos en la figura 3) cuando los hidróxidos precursores se sintetizan a 90 °C.

Con respecto a los picos principales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, éstos se encuentran presentes en ambas muestras, sin embargo cuando la $T=90^\circ\text{C}$ la intensidad de los mismos disminuye, esto puede ser atribuido a que el porcentaje de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye en la muestra $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ porque la cantidad de especies de LaMnO_3 se incrementa.

En la figura 5 se presenta la caracterización de monolitos recubiertos con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provenientes de una coprecipitación a a) $T=50^\circ\text{C}$ y b)

T=90 °C. Se observa que el realizar la coprecipitación de hidróxidos a T=50 °C conduce a obtener la presencia de aglomerados (figuras 5a y 5b) en la superficie del monolito en lugar de un recubrimiento homogéneo como en el caso de la coprecipitación a 90 °C (figuras 5e y 5f). Asimismo, el análisis elemental (EDS) de cada recubrimiento (figuras 5c y 5d) evidencia el efecto positivo que la temperatura de hidrólisis tiene en la concentración de las especies de La y Mn puesto que a mayor temperatura se tiene una mayor presencia de éstas especies.

Figura 3. Efecto de la temperatura de hidrólisis de urea y/o coprecipitación en la cristalinidad de los depósitos sintetizados a 50°C (a) y 90°C (b)

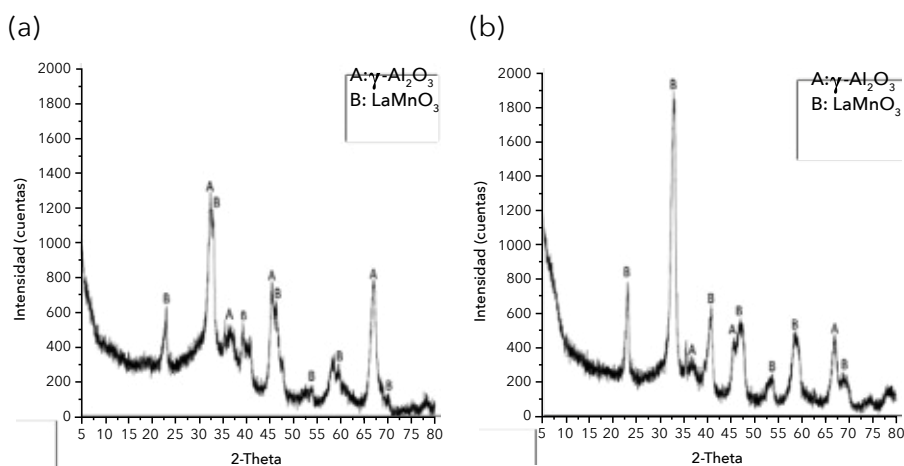


Figura 4. Efecto de la temperatura de hidrólisis de urea en la evolución del pH de la solución

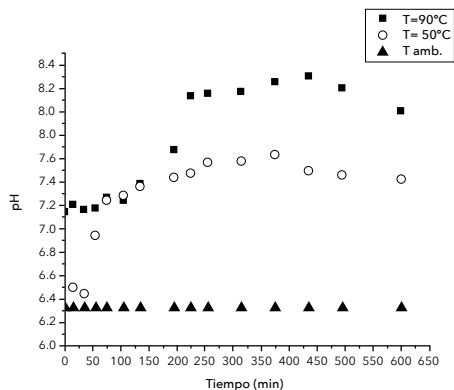
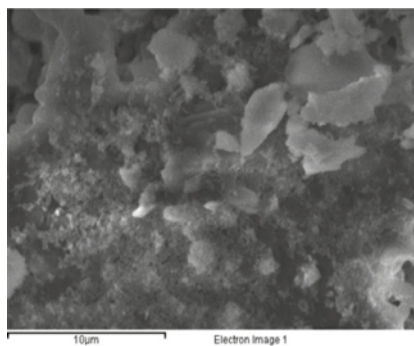
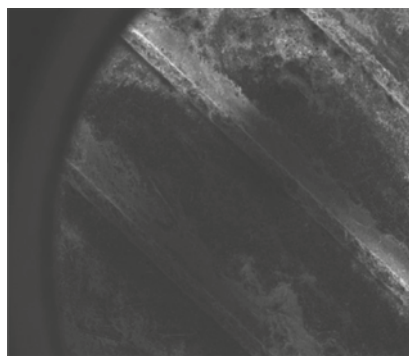


Figura 5. Micrografías del recubrimiento del monolito cuando la temperatura de coprecipitación o hidrólisis de urea es (a, b y c) 50 °C y (d, e y f) 90 °C

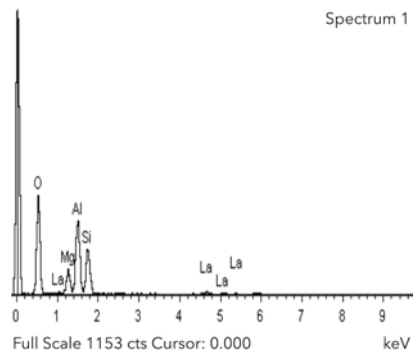
(a)



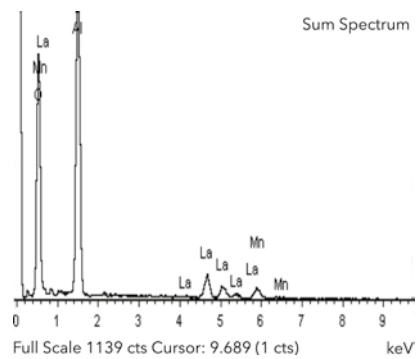
(b)



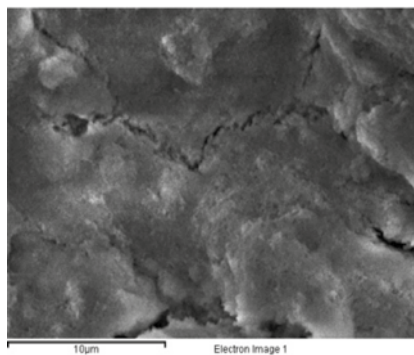
(c)



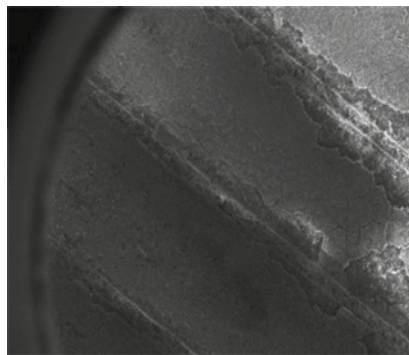
(d)



(e)



(f)



2.3 Tiempo de coprecipitación

La importancia del tiempo de coprecipitación durante la síntesis del LaMnO_3 es relevante debido a que la hidrólisis de la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) es un proceso que toma relativamente un periodo largo de tiempo. La urea se adiciona a temperatura ambiente y conforme la temperatura y el tiempo de coprecipitación se incrementan, ésta se descompone en la solución acuosa generando iones OH^- (Perego y Villa, 1997; Draelants *et al.*, 2001), como se observa en la reacción 1. Conforme la urea se hidroliza, los iones OH^- se adicionan de manera gradual y homogénea en toda la dispersión lo que incrementa el pH de manera uniforme (Figura 4) (Radnik *et al.*, 2006; Gómez-Cortés *et al.*, 2009), favoreciendo la coprecipitación preferencial de los hidróxidos de los precursores de la fase activa (reacciones 2 y 3) dentro del poro del soporte.

En la literatura se reporta que el tiempo puede variar de 5-20 h para precipitar por completo los hidróxidos de lantano ($\text{La}(\text{OH})^+$) y de manganeso ($\text{Mn}(\text{OH})^+$) (Pinna 1998; Draelants *et al.*, 2001; Cybulski and Moulijn, 2006; Longo *et al.*, 2010). En la figura 6 se muestra la evidencia del efecto que el tiempo de coprecipitación tiene sobre la cristalinidad de las muestras de $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El difractograma que se muestra en la figura 6a corresponde a $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a partir de una solución en la que el tiempo de coprecipitación fue de 6 horas. Mientras que en la figura 6b se muestra el difractograma de una perovskita de LaMnO_3 que fue sintetizada a partir de una solución que se mantuvo 10 horas bajo condiciones de coprecipitación. La comparación de ambos espectros indica que el tiempo de coprecipitación favorece la formación del LaMnO_3 con estructura tipo perovskita.

En las figuras 5 y 7 se presentan los resultados obtenidos en MEB, tanto de la morfología de la superficie de los monolitos recubiertos, como de los análisis elementales (EDS) realizados. No se observan diferencias significativas en cuanto a la presencia de las especies de La y Mn, sin embargo, al comparar las figuras 5a, 5e y 7a se puede mostrar que las variables tiempo y temperatura de coprecipitación se encuentran correlacionadas e impactan en la homogeneidad del recubrimiento del monolito de forma tal que a baja temperatura y 10 h de reacción (figura 5a), el recubrimiento del monolito es en forma de aglomerados, conforme se incrementa la temperatura (90 °C) pero la reacción solo se lleva a cabo por un periodo de tiempo de 6 horas (figura 7a), la cantidad de aglomerados en

la superficie del monolito es mayor sin ser un recubrimiento homogéneo, y una vez que se lleva a cabo la reacción a 90°C -10 horas (figura 5e), el recubrimiento se vuelve prácticamente homogéneo.

Figura 6. Difracción de Rayos X a muestras de $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando efecto del tiempo de coprecipitación. (a) 6 horas; (b) 10 horas

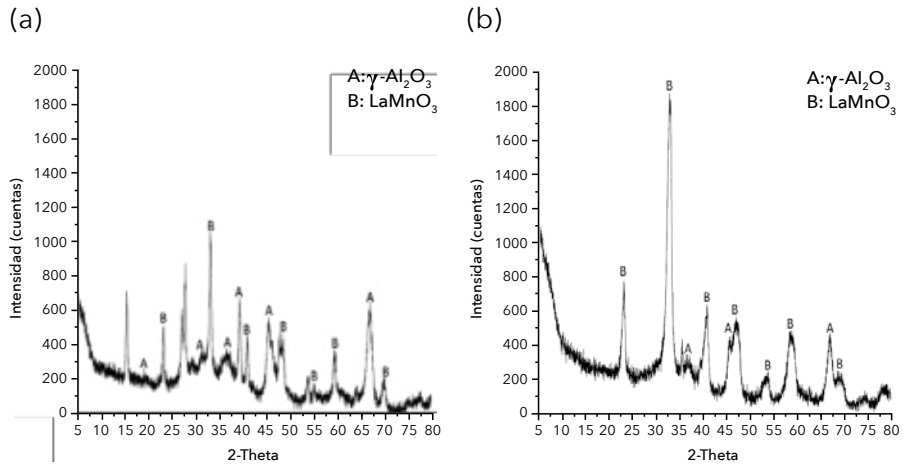
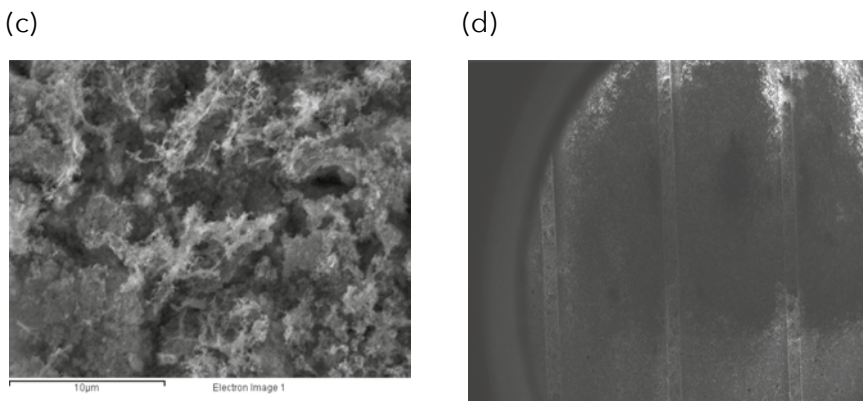
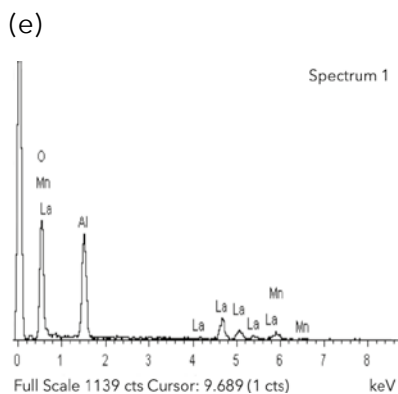


Figura 7. Micrografías (a y b) y EDS (c) de los monolitos recubiertos con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando la perovskita proviene de hidróxidos sintetizados bajo las siguientes condiciones: $T_{\text{coprec}}=90^\circ\text{C}$, $t_{\text{coprec}}=6\text{ h}$





2.4 Fase depositada en los monolitos de cordierita

Con el fin de evaluar la cristalinidad y la homogeneidad del recubrimiento $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hasta ahora solo se han evaluado las siguientes variables: precursor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, temperatura y tiempo de coprecipitación, que por su naturaleza se pueden considerar como variables de síntesis. Sin embargo, existen también algunas variables involucradas durante el recubrimiento del monolito, cuyo efecto en la calidad es importante. Estas son las fases depositadas en el monolito de cordierita y el tiempo de inmersión del monolito en dicha fase.

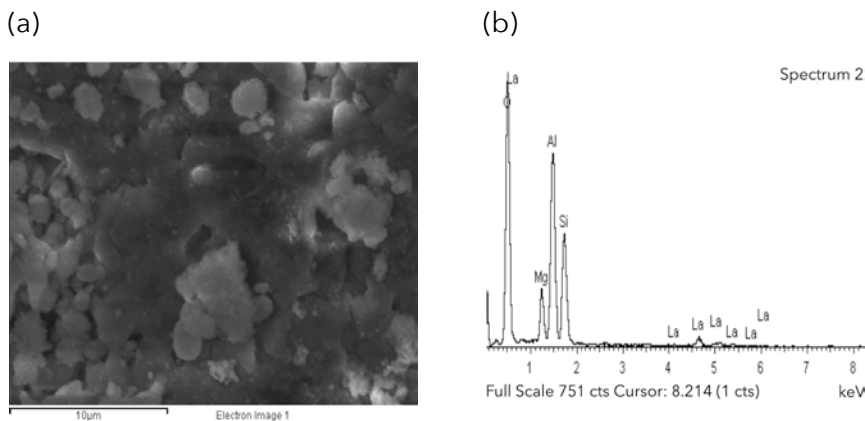
De manera convencional (Cimino *et al.*, 2000; Cimino *et al.*, 2001; Cimino *et al.*, 2007; Donsí *et al.*, 2005; Barbato *et al.*, 2009; Håkonsen *et al.*, 2010), primero se deposita $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en las paredes del monolito. Posteriormente, este recubrimiento se estabiliza con La_2O_3 , para después realizar la coprecipitación de manera selectiva de los hidróxidos de La y Mn en los poros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el método de hidrólisis de urea; finalmente se retira el exceso de material de los canales del monolito con una corriente gaseosa (aire o N_2), y los monolitos ya recubiertos se secan a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas y se calcinan a $800\text{ }^\circ\text{C}$ también por 3 horas.

Una variante de este método es sintetizar el $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en polvo según el procedimiento reportado por García (2009), y con dicho $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparar una dispersión en agua, posteriormente los monolitos se sumergen y se retiran de forma sucesiva en dicha dispersión, se remueve el exceso de material mediante un flujo de aire y los monolitos así recubiertos se secan a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Otra alternativa, es preparar

la dispersión con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada térmicamente, y con los hidróxidos de La y Mn en sus poros en lugar de la perovskita LaMnO_3 , los monolitos recubiertos con esta fase se secan a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 min y se calcinan a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas con rampa de calcinación de $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En ambos casos, las condiciones de calcinación son fundamentales en el sentido de que a $800\text{ }^\circ\text{C}$ es cuando se obtiene la estructura cristalina tipo perovskita del LaMnO_3 , y la rampa usada permite que las moléculas presentes de agua y de gas se eliminen lentamente y ello favorezca un mejor recubrimiento en la superficie del monolito.

En las figuras 5e, 5f y 8 se presenta la morfología de la superficie de los monolitos obtenidos a partir del recubrimiento realizado con hidróxidos depositados en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y del recubrimiento realizado con la fase totalmente sintetizada ($\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Se observa que el procedimiento que favorece una mayor presencia de La y un mejor recubrimiento es cuando los monolitos son impregnados con hidróxidos de La y Mn sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figuras 5d, e y f). Es muy probable que la mayor homogeneidad obtenida con el recubrimiento con hidróxidos sea consecuencia de un menor tamaño de partícula al momento del depósito, a diferencia de que cuando el depósito se realiza con los óxidos, estos ya llevan un tratamiento térmico a alta temperatura que seguramente causa un incremento de tamaño de partícula debido a la sinterización, y en consecuencia se obtienen los aglomerados observados en la micrografía de la figura 8.

Figura 8. Micrografía (a) y EDS (b) de los monolitos recubiertos con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cuando la perovskita proviene de óxidos sintetizados bajo las siguientes condiciones:
 $T_{\text{coprec}}=90^\circ\text{C}$, $t_{\text{coprec}}=10\text{ h}$



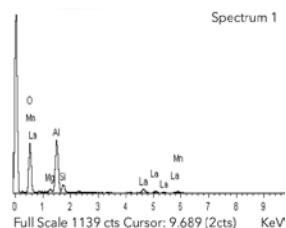
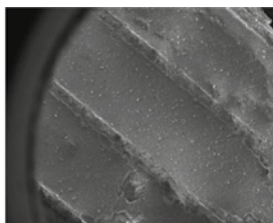
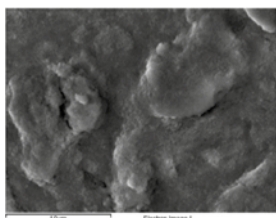
2.5 Tiempo de inmersión de los monolitos

El tiempo de inmersión de los monolitos dentro de la dispersión de los hidróxidos de La y Mn es otra variable que juega un papel importante en el recubrimiento de monolitos. Esta variable afecta principalmente la homogeneidad y la concentración de las especies activas, esto se evidencia en las micrografías mostradas en la figura 9. La figura 9a corresponde a un monolito que se mantuvo sumergido todo el tiempo de coprecipitación, es decir, 10 horas (*monolito a*). Después de este tiempo el monolito se retiró y se colocó un nuevo monolito que se mantuvo en la dispersión por espacio de 15 min-90°C (*monolito b*), concluido este tiempo se retiró ese monolito y se impregnó un nuevo monolito que se mantuvo en la dispersión 30 min-90°C (*monolito c*).

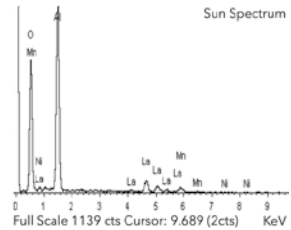
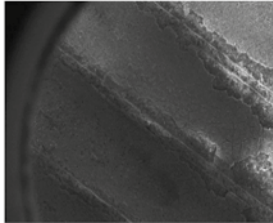
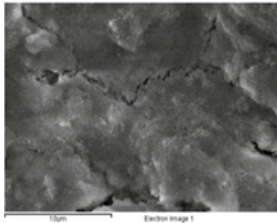
En la figura 9 se observa que el recubrimiento del *monolito a* (figura 9a) a pesar de ya cubrir toda la superficie del monolito muestra la formación de aglomerados. Sin embargo, en la figura 9 también se aprecia que una vez que se termina el tiempo de reflujó y se sumergen los posteriores monolitos, es notable que mientras mayor tiempo permanezca el monolito sumergido en la dispersión (figura 9b y 9c), se logra un mejor recubrimiento y una capa más homogénea del depósito de $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficie del monolito. Esta tendencia se repite en los EDS, en donde se observa que la presencia de especies de La y Mn va incrementando entre mayor tiempo esté sumergido el monolito después de que haya concluido el tiempo de coprecipitación.

Figura 9. Morfología de la Superficie (MEB) y EDS. Efecto del tiempo de inmersión en la morfología y análisis elemental del recubrimiento de los monolitos depositado como hidróxidos; (a) Monolito a; (b) Monolito b; (c) Monolito c

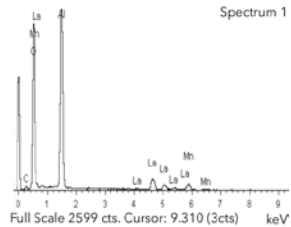
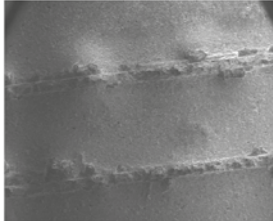
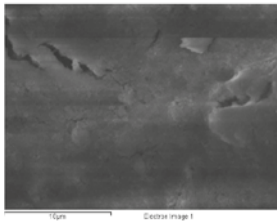
(a)



(b)



(c)



3. Conclusiones

De acuerdo con lo que se presentó en este capítulo se puede concluir que el recubrimiento de monolitos de cordierita con $\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un proceso en el cual resulta necesario considerar una serie de variables que involucran desde la síntesis de la fase activa ($\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) hasta su depósito en los monolitos de cordierita. Se puede concluir que toda variable que afecte la concentración de las especies activas en solución y en el sólido, afecta la homogeneidad y cristalinidad del depósito. Para obtener un monolito de cordierita recubierto de manera homogénea con LaMnO_3 se recomienda seguir la siguiente secuencia: preparar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estabilizada térmicamente con LaO_2 , dispersar el sólido resultante en una solución de urea, nitrato de La y acetato de Mn. Mantener la coprecipitación de hidróxidos de La y Mn vía hidrólisis de la urea a reflujo a $90\text{ }^\circ\text{C}$ -10 h, una vez finalizado este tiempo impregnar los monolitos manteniendo la temperatura constante de $90\text{ }^\circ\text{C}$ y el tiempo de inmersión de los mismos de 30 min, para finalmente secar a $120\text{ }^\circ\text{C}$ -90 min y calcinar a $800\text{ }^\circ\text{C}$ -4 h a $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez que este proceso haya concluido se obtiene el catalizador monolítico mismo que puede ser evaluado catalíticamente en reacciones de combustión catalítica de hidrocarburos.

4. Referencias

- Barbato, P.S., Landi G, Pirone R, Russo G. y Scarpa A. (2009). Auto-thermal Combustion of CH₄ and CH₄-H₂ Mixtures over Bi-Functional Pt-LaMnO₃ Catalytic Honeycomb. *Catal Today*, 147(Supplement 1): S271-S278.
- Cai, W., Yu, J., Cheng, B., Su, B.L. y Jaroniec, M. (2009). Synthesis of Boehmite Hollow Core/Shell and Hollow Microspheres via Sodium Tartrate-Mediated Phase Transformation and Their Enhanced Adsorption Performance in Water Treatment. *J Phys Chem C*, 113: 14739-14746.
- Cimino, S., Casaletto, M.P., Lisi, L. y Russo, G. (2007). Pd-LaMnO₃ as Dual Site Catalysts for Methane Combustion. *Appl Catal A: General*, 327: 238-246.
- Cimino, S., Lisi, R. Pirone, G., Russo y M. Turco. (2000). Methane combustion on perovskites-based structured catalysts. *Catal Today*, 59: 19-31.
- Cimino, S., Pirone R. y Russo G. (2001). Thermal Stability of Perovskite-Based Monolithic Reactors in the Catalytic Combustion of Methane. *Ind Eng Chem Res.* 40: 80-85.
- Costa, T.M.H., Gallas, M.R, Benvenuti, E.V. y Da Jornada, J.A.H. (1999). Study of Nanocrystalline γ -Al₂O₃ Produced by High-Pressure Compaction. *J Phys Chem B.* 103 (21): 4278-4284.
- Cybulski, A. y Moulijn, J.A. (2006). *Structured Catalysts and Reactors*. CRC Press. 751-769.
- Donsí, F., Cimino, S., Benedetto, A.D., Pirone, R. y Russo, G. (2005). The Effect of Support Morphology on the Reaction of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene at Short Contact Times. *Catal Today*. 105 (3-4): 551-559.
- Donsí, F., Pirone R. y Russo G. (2004). Catalyst Investigation for Applications of Oxidative Dehydrogenation of Ethane in Short Contact Time Reactors. *Catal Today*. 91-92:285-288.
- Draelants, D.J., Zhao H. and Baron, G.V. (2001). Preparation of Catalytic Filters by the Urea Method and Its Application for Benzene Cracking in H₂S-Containing Biomass Gasification Gas. *Ind Eng Chem Res.* 40: 3309-3316.

- Fishwick, R.P., Natividad, R., Kulkarni, R., McGuire, P.A., Wood, J., Winterbottom, J.M. and Stitt, E.H. (2007). Selective Hydrogenation Reactions: A Comparative Study of Monolith CDC, Stirred Tank and Trickle Bed Reactors. *Catal Today*. 128 (1-2):108-114.
- Fitzgerald, J.J., Piedra, G., Dec, S.F., Seger, M. and Maciel, G.E. (1997). Dehydration Studies of a High-Surface-Area Alumina (Pseudo-boehmite) Using Solid-State ^1H and ^{27}Al NMR. *J Amer Chem Soc*. 119 (33): 7832-7842.
- Garcia, A.R., Brito de Barros, R., Fidalgo, A., y Ilharco, L.M. (2007). Interactions of L-Alanine with Alumina as Studied by Vibrational Spectroscopy. *Langmuir*. 23 (20): 10164-10175.
- García, J.A. (2009). *Recubrimiento de monolitos con óxido de Lantano-manganeso para reacciones de oxidación*. Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México.
- Gómez-Cortés, A., Díaz, G., Zanella, R., Ramírez, H., Santiago, P. y Saniger, J.M. (2009). Au-Ir/TiO₂ Prepared by Deposition Precipitation with Urea: Improved Activity and Stability in CO Oxidation. *J Phys Chem C*. 113 (22): 9710-9720.
- Guzmán-Castillo, M.L., Bokhimi, X., Toledo-Antonio, A., Salmones-Blásquez, J. y Hernández-Beltrán, F. (2001). Effect of Boehmite Crystallite Size and Steaming on Alumina Properties. *J Phys Chem B*. 105 (11): 2099-2106.
- Håkonsen, S.F., Walmsley, J.C. y Holmen, A. (2010). Ethene Production by Oxidative Dehydrogenation of Ethane at Short Contact Times Over Pt-Sn Coated Monoliths. *Appl Catal A: General*. 378 (1): 1-10.
- Krokidis, X., Raybaud, P., Gobichon, A.E., Rebours, B., Euzen, P. y Toulhoat, H. (2001). Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina. *J Phys Chem B*. 105 (22): 5121-5130.
- Kuiry, S.C., Megen, E., Patil, S.C., Deshpande, S.A. y Seal, S. (2005). Solution-Based Chemical Synthesis of Boehmite Nanofibers and Alumina Nanorods. *J Phys Chem B*. 109 (9): 3868-3872.
- Longo, A., Liotta, L.F., Carlo, G.D., Giannici, F., Venezia, A.M. y Martorana, A. (2010). Structure and the Metal Support Interaction of the Au/Mn Oxide Catalysts. *Chem Mater*. 22 (13): 3952-3960.

- McLaughlin, K.J., Decaer B.L y Chavez M.M. (1998). *Process for Producing Stabilized Alumina Having Enhanced Resistance to Loss of Surface Area at High Temperatures*. United State. 5: 837,634.
- Nares, R., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Louis, C. y Klimova, K. (2002). Ni/HB-Zeolite Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation. *J Phys Chem*. 106: 13287-13293.
- Perego, C. and Villa P. (1997). Catalyst Preparation Methods. *Catal Today*. 34 (3-4): 281-305.
- Peña, M.A. and Fierro J.L.G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chem Rev*. 101 (7): 1981-2017.
- Pinna, F. (1998). Supported Metal Catalysts Preparation. *Catal Today*. 41(1-3):129-137.
- Radnik, J., Wilde, L., Schneider, M., Pohl, M.M. y Herein, D. (2006). Influence of the Precipitation Agent in the Deposition–Precipitation on the Formation and Properties of Au Nanoparticles Supported on Al₂O₃. *J Phys Chem B*. 110 (47): 23688-23693.
- Spinicci, R., Delmastro, A., Ronchetti, S., y Tofanari A. (2003). Catalytic Behaviour of Stoichiometric and Non-Stoichiometric LaMnO₃ Perovskite Towards Methane Combustion. *Mat. Chem. Phys*. 78 (2): 393-399.
- Tomašić, V. y Jović, F. (2006). State-of-the-Art in the Monolithic Catalysts/Reactors. *Appl. Catal. A: General*. 311: 112-121.
- Villegas, L., Masset, F. y Guilhaume, N. 2007. Wet Impregnation of Alumina-Washcoated Monoliths: Effect of the Drying Procedure on Ni Distribution and on Autothermal Reforming Activity. *Appl Catal A: General*. 320:43-55.