



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**SÍNTESIS DE MATERIALES A BASE DE RENIO Y SUS
PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA**

Tesis que presenta

Mizraim Guillermo Granados Fitch

Para obtener el grado de

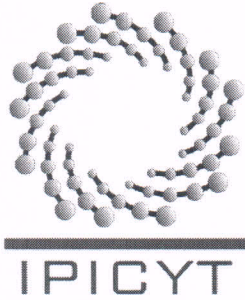
Maestro en Nanociencias y Materiales

Directores de tesis:

Dr. Erick Adrián Juárez Arellano

Dr. Miguel Ávalos Borja

San Luis Potosí, S.L.P., Febrero de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

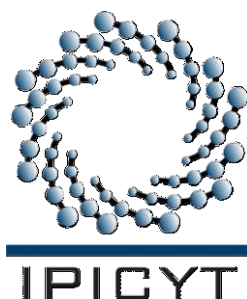
La tesis “**Síntesis de materiales a base de renio y sus propiedades catalíticas en la producción de hidrógeno a partir de biomasa**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Mizraim Guillermo Granados Fitch** y aprobada el veintisiete de febrero del dos mil quince por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Miguel Avalos Borja
Codirector de la tesis

Dr. Erick Adrián Juárez Arellano
Codirector de la tesis

Dr. Vicente Rodríguez González
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Miembro del Comité Tutorial

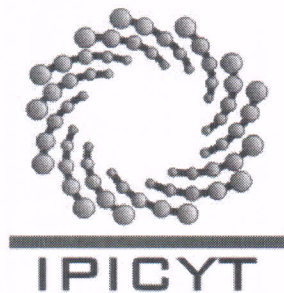


Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Miguel Ávalos Borja.

La síntesis y caracterización de los materiales se llevó a cabo en el laboratorio de fisicoquímica de la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec (UNPA), a cargo del Dr. Erick Adrián Juárez Arellano. Las pruebas catalíticas y la caracterización de los materiales se realizaron en el laboratorio de síntesis orgánica de la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana (UABC) bajo la supervisión del Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 515082) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. Este trabajo de investigación contó con el apoyo económico del Comité de Becas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. Así, como del proyecto CONACYT CB-2010-151551.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 010 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 27 días del mes de febrero del año 2015, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Vicente Rodríguez González	Presidente	IPICYT
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza	Secretario	UABC
Dr. Erick Adrián Juárez Arellano	Sinodal externo	UNPA
Dr. Miguel Avalos Borja	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Mizraim Guillermo Granados Fitch

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis de materiales a base de renio y sus propiedades catalíticas en la producción de hidrógeno a partir de biomasa

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Miguel Avalos Borja
Dr. Erick Adrián Juárez Arellano (UNPA)

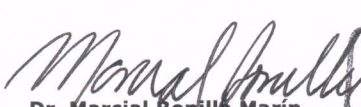
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 19:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 27 días del mes de febrero de 2015.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Este trabajo de investigación está dedicado a:

**A mi madre, hermanas(os), sobrinos(as) y a toda
la familia Fitch por todo el apoyo brindado.**

Agradecimientos

Manifiesto mi sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones

A mi madre Sra. Consolación Fitch Macías por darme la vida, amor, cariño y consejos aportados durante toda la vida, además de ser una fuente inagotable de inspiración y el pilar más importante que me ha permitido culminar una etapa más en mi vida profesional.

A mis hermanos y hermanas: Betsy Dessire Fitch Macías, Brenda Yamilet Vargas Fitch, Misael Alfonso Granados Fitch y Paola Berenice Granados Fitch por todo el apoyo y los consejos emitidos para que hoy culmine una etapa más en mi vida profesional.

A mis sobrinos y sobrinas por todos los momentos de felicidad que he pasado a su lado que me han servido de inspiración y empuje para terminar este trabajo de investigación.

A la familia Fitch por brindarme todo su apoyo, consejos y motivación durante mi vida.

A mis cuñadas y cuñados por brindarme su apoyo y consejos.

A la familia Tovar Nieto por toda su hospitalidad y consejos brindados en esta etapa de vida

Al Dr. Miguel Ávalos Borja por ser mi director de tesis y brindarme la oportunidad de colaborar con él y por todo su apoyo y tiempo invertido durante la realización de esta investigación.

Al Dr. Erick Adrián Juárez Arellano por la codirección de esta tesis y por los consejos emitidos durante esta etapa de investigación, así como todo el tiempo y apoyo invertido.

Al Comité Tutoral (Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza y Dr. Vicente Rodríguez González) por su participación en este trabajo de investigación.

Al Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza por sus consejos e importante aportación de su conocimiento a este trabajo de investigación.

A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por los análisis de microscopia electrónica.

A la M.C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por el soporte técnico para el análisis de TGA y BET.

A la M.C. Beatriz Adriana Rivera Escoto por el análisis de difracción de rayos-X

A la M.C. Ana Iris Peña Maldonado por los análisis de microscopia electrónica.

Al Dr. Roberto Eduardo San Juan Farfán por el análisis de microscopia electrónica.

Al Dr. Luis Enrique Palafox Maestre “Director de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería” por su contribución a esta investigación.

Al M.C. Luis Antonio Flores Sánchez por sus consejos y compañerismo.

Al Q.F.B. Ulises Villalón López por sus consejos y compañerismo.

A mis compañeros del laboratorio de Fisicoquímica en la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec por los consejos y los momentos divertidos vividos durante mi estancia de investigación.

A mis compañeros de maestría y doctorado en la División de Materiales Avanzados por todos los momentos de alegría que hemos pasados juntos.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales.

A la Universidad del Papaloapan (UNPA) campus Tuxtepec por el acceso a sus instalaciones para la síntesis y caracterización de los materiales.

A la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) campus Tijuana por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales y las pruebas catalíticas de producción de hidrógeno.

Al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales.

Al Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad del Papaloapan campus Tuxtepec por el acceso a los equipos para la síntesis de los materiales.

A la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por el acceso a sus instalaciones para la caracterización de los materiales y las pruebas catalíticas de los mismos.

Al Laboratorio de Síntesis Orgánica en la UABC por las facilidades para la medición de actividad catalítica de los materiales.

Al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LAMBAMA) por las facilidades para el análisis de las muestras por TGA y área superficial.

Al posgrado Maestría en Nanociencias y Materiales por permitirme el crecimiento profesional y personal.

Al proyecto CB-2010-151551 por el apoyo financiero para la realización de esta investigación

Al CONACYT por la beca otorgada hacia mi persona para mi manutención durante este trabajo de investigación.

A la División de Materiales Avanzados por la beca otorgada para mi estancia de investigación en la Universidad Autónoma de Baja California campus Tijuana.

Contenido

Constancia de aprobación de tesis	ii	
Acta de examen	iii	
Créditos institucionales	iv	
Dedicatorias	v	
Agradecimientos	vi	
Contenido	ix	
Lista de tablas	xi	
Lista de figuras	xii	
Abreviaturas	xv	
Resumen	xvii	
Abstract	xviii	
	Página	
I	INTRODUCCIÓN	1
I.1	Objetivo general	2
I.2	Objetivos específicos	2
I.3	Metas	2
I.4	Hipótesis	2
II	ANTECEDENTES	3
II.1	Mecanoquímica	3
II.2	Carburos y boruros de metales de transición	6
II.2.1	Carburos	6
II.2.2	Boruros	7
II.2.3	Carburo de renio (Re_2C)	7
II.2.4	Diboruro de renio (ReB_2)	9
II.3	Residuos sólidos y biomasa	11
II.4	Catálisis	14
II.4.1	Renio y sus compuestos aplicados en catálisis	15
II.5	Producción catalítica de hidrógeno a partir de biomasa	16
III	EXPERIMENTAL	18
III.1	Síntesis de carburo de renio (Re_2C)	18
III.2	Síntesis de diboruro de renio (ReB_2)	19
III.3	Difracción de rayos-X (XRD)	20
III.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	21
III.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	22
III.6	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	23
III.7	Área superficial BET	24
III.8	Aislamiento y pulverizado de endocarpo de coco	25
III.9	Producción catalítica de hidrógeno por descomposición de endocarpo de coco	26
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
IV.1	Difracción de rayos-X	28
IV.1.1	Análisis por difracción de rayos-X para la síntesis de Re_2C	28
IV.1.2	Análisis por difracción de rayos-X para la síntesis de ReB_2	30

Contenido (Continua)

	Página	
IV.2	Microscopia electrónica de barrido	32
IV.2.1	Morfología y análisis elemental de ReC640	32
IV.2.2	Morfología y análisis elemental de ReB640	36
IV.3	Análisis termogravimétrico	40
IV.3.1	Estabilidad térmica de ReC640	40
IV.3.2	Estabilidad térmica de ReB640	42
IV.4	Espectroscopia de infrarrojo	44
IV.4.1	Caracterización química de ReC640	44
IV.4.2	Caracterización química de ReB640	46
IV.5	Caracterización superficial por adsorción de nitrógeno	48
IV.5.1	Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ de ReC640	48
IV.5.2	Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ de ReB640	50
IV.6	Producción catalítica de hidrógeno por descomposición de endocarpo de coco	53
V	CONCLUSIONES	58
VI	PERSPECTIVAS	59
VII	BIBLIOGRAFÍA	60
VIII	APÉNDICES	64
VIII.1	Patrones de difracción de rayos-X de los materiales precursores	64
VIII.2	Caracterización de los materiales precursores por SEM	65
VIII.3	Tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-026-1355 para Re ₂ C	66
VIII.4	Tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-011-0581 para ReB ₂	67
VIII.5	Tabla de los enlaces químicos en el análisis por FTIR de ReC640 y ReB640	68
VIII.6	Análisis de costos de los métodos de producción de hidrógeno	69

Lista de tablas

Tabla		Página
I	Importantes hitos en el desarrollo de la aleación mecánica.	4
II	Análisis próximo y elemental de endocarpo de coco, de Daud W. y Ali W. [52].	13
III	Compuestos de renio aplicados en la área de catálisis.	15
IV	Comparación energética del H ₂ con los combustibles fósiles.	16
V	Distribución de tamaños de poro por el método BJH [130] de los materiales ReC640 y ReB640.	52
VI	Masa de catalizador, volumen de hidróxido de sodio utilizado en la titulación (V_{NaOH}), y miligramos de hidrógeno por cada 500 mg de endocarpo de coco (mg_H) generado en la producción catalítica de hidrógeno por ReC640 y ReB640.	53

Lista de figuras

Figura		Página
1	Molino planetario marca Fritsch Pulverisette 7 premium line con dos estaciones de trabajo, tamaño de tazones de 20, 45 y 80 mL, velocidad del disco principal 100 a 1100 rpm [5].	5
2	Celda unitaria del carburo de renio (Re_2C), ICDD tarjeta No. 00-026-1355.	9
3	Celda unitaria del diboruro de renio (ReB_2), ICDD tarjeta No. 00-011-0581.	11
4	Representación esquemática del proceso de síntesis por molienda mecánica de carburo de renio a partir de renio cristalino y grafito desde 40 hasta 640 minutos de tiempo de molienda utilizando tazón y medio de molienda de carburo de tungsteno.	18
5	Representación esquemática del proceso de síntesis por molienda mecánica de diboruro de renio a partir de renio y boro cristalino a 640 y 800 minutos de tiempo de molienda utilizando tazón y medio de molienda de carburo de tungsteno.	19
6	Difractómetro de rayos-X en polvos Bruker D8 Advance con fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.	20
7	Microscopios electrónicos de barrido: ESEM FEI Quanta 200 (a) y Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 (b).	21
8	Analizadores térmicos utilizados en la medición de la pérdida de masa en función de la temperatura desde 50°C hasta 800°C de los materiales obtenidos a 640 minutos de molienda, tanto en la síntesis de Re_2C como de ReB_2 . ReC640 : analizador termal PerkinElmer STA6000 (a). ReB640 : analizador termal marca Thermo Cahn modelo Versa Therm High Sensitivity (b).	22
9	Espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One 59081.	23
10	Analizador de área superficial y tamaño de poro marca Micromeritics modelo ASAP 2020. Con estaciones de degasificación y dos puertos de medición de área.	24
11	Corte longitudinal del fruto (coco) de la palmera <i>Cocos Nucifera L.</i> (a), corteza superficial exterior del endocarpo de coco (b), montículo de polvo de endocarpo de coco (c) y fotografía de las partículas de 50 a $200 \mu\text{m}$ obtenidas de la pulverización del endocarpo de coco (d).	25
12	Imagen del montaje experimental empleado para medir la producción catalítica de hidrógeno a partir de endocarpo de coco utilizando Re_2C y ReB_2 . Tanque de He (99.999 %) (1), manómetro (2), horno eléctrico marca Lindberg/Blue TF55035C (3), tubo de cuarzo (4), parrillas magnéticas (5), matraces kitasato de 250 mL (6), manguera de salida de gases (7).	26

Lista de figuras (Continúa)

Figura		Página
13	Dibujo esquemático del horno eléctrico utilizado en la producción de H ₂ a partir de EC y utilizando ReC640 y ReB640 como catalizadores, en el que se muestran las condiciones utilizadas en la producción catalítica de H ₂ .	27
14	Patrones de XRD de los materiales sintetizados: ReC40, ReC80 y ReC640. Y las tarjetas cristalográficas de referencia: Re ₂ C (00-026-1355)=[◇], WC (01-072-0097)=[♣] y Re (01-087-0599)=[●].	28
15	Difractogramas por XRD de ReB640 y ReB800 obtenidas a 640 y 800 min, respectivamente, para la síntesis por molienda mecánica de ReB ₂ . Tarjeta cristalográfica de referencia para ReB ₂ , PDF No. 00-011-0581.	30
16	Morfología por SEM del material ReC640 obtenido a 640 min de molienda en la síntesis de carburo de renio. Morfología por electrones secundarios de conglomerados de micropartículas del material (a y b). Morfología por electrones secundarios de un conglomerado de micropartículas (c) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (d).	32
17	Imagen de electrones secundarios de un conglomerado de micropartículas en el material ReC640 (a), magnificaciones de la morfología recurrente en los conglomerados (b y c). Análisis elemental sobre la partícula poliédrica en (c), cuadro amarillo (d).	34
18	Imágenes de la morfología del material ReB640 obtenido a los 640 minutos de reacción para la síntesis de ReB ₂ . Imagen de electrones secundarios de conglomerados de micropartículas poliédricas (a). Magnificación de (a) en el cuadro amarillo (b). Micrografía de electrones secundarios de micropartículas octaédricas en los conglomerados (c) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (d).	36
19	Imagen de electrones secundarios de una partícula octaédrica en el material ReB640 (a) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (b). Espectro EDS de la partícula poliédrica en (a), cuadro amarillo (c).	38
20	Termograma del material ReC640 obtenido bajo las siguientes condiciones de medición: de 50 °C a 800 °C, velocidad de acenso de temperatura de 5 °Cmin ⁻¹ , y flujo de N ₂ de 20 mLmin ⁻¹ . Tomando 11.356 mg de muestra.	40
21	Perfil de pérdida de masa por efecto de la temperatura del material ReB640. Las condiciones de medición fueron: de 50 °C a 800 °C, velocidad de acenso de temperatura de 10 °Cmin ⁻¹ , y flujo de N ₂ de 20 mLmin ⁻¹ . Tomando 12.170 mg de muestra.	42

Lista de figuras (Continua)

Figura		Página
22	Espectros de infrarrojo por transmitancia del material ReC640 (ReC640) y materiales de referencia: renio precursor (Re) y carbón vítreo (GC) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} obtenidos por el método de la pastilla de KBr.	44
23	Espectros de infrarrojo del material ReB640 (ReB640) y materiales de referencia: renio precursor (Re) y boro precursor (B) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} obtenidos por el método de la pastilla de KBr.	46
24	Isoterma de adsorción de nitrógeno del material ReC640. Obtenida a una temperatura de $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tomando una masa de 0.179 g de material.	48
25	Isoterma de adsorción de nitrógeno del material ReB640. Obtenida a una temperatura de $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tomando una masa de 1.571 g de material.	50
26	Producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de EC a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando de 0 a 100 mg de catalizador de ReC640 y ReB640.	55
27	Dibujo esquemático que muestra la fragmentación térmica de los biopolímeros en el EC (celulosa, hemicelulosa, lignina), y su posterior transformación en hidrógeno (H_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) sobre la superficie de los catalizadores Re_2C y ReB_2 .	56

Abreviaturas

Å	Angstrom	ESEM	Microscopia electrónica de barrido en modo ambiental
µm	Micrómetro	FAO	Organización para la agricultura y la alimentación
λ	Longitud de onda	g	Gramo
% m/m	Porcentaje en masa	GC	Carbón vítreo
°C	Grado centígrado	g_H	Gramos de hidrógeno atómico
Ar	Argón	h	Hora
Al₂O₃	Óxido de aluminio	H	Hidrógeno atómico
Au	Oro	H₂	Hidrógeno molecular
B	Boro	He	Helio
BET	Brunauer Emmett Teller	H₂O₂	Agua oxigenada
BJH	Barret Joyner Halenda	H₂O	Agua
BMT	Boruros de metales de transición	ICDD	International Centre for Diffraction Data
BN	Nitruro de boro	INCO	Compañía internacional Níquel
BSE	Electrones retrodispersados	J	joule
C	Carbono, grafito	KBr	Bromuro de potasio
CeO₂	Óxido de cerio	keV	kiloelectronvolts
CH₃COONa	Acetato de sodio	kg	Kilogramo
CH₃COOH	Ácido acético	kJ	Kilojoules
CH₄	Metano	kPa	Kilopascales
CMT	Carburos de metales de transición	kv	Kilovolts
cm³	Centímetro cúbico	L	Lineo
CO	Monóxido de carbono	M	Molaridad
CO₂	Dióxido de carbono	M_{NaOH}	Molaridad de hidróxido de sodio
CoO	Óxido de cobalto (II)	MCM-22	Material cristalino Mobil 22
Co₃O₄	Óxido de cobalto (IV)	mg	Miligramo
CPCD	Deposición química de pluma confinada	mg_H	Miligramos de hidrógeno
DFT	Teoría del funcional de la densidad	min	Minuto
EC	Endocarpo de coco	mL	Mililitro
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía	mm	Milímetro

Abreviaturas (Continua)

n_H	Moles de hidrógeno atómico	V_{NaOH}	Volumen de hidróxido de sodio
n_{NaOH}	Moles de hidróxido de sodio	W	Tungsteno
N₂	Nitrógeno molecular	WC	Carburo de tungsteno
Na₂CO₃	Carbonato de sodio	XRD	Difracción de rayos-X
NaOH	Hidróxido de sodio	ZSM-5	Zeolita socony Mobil 5
Na₂SiO₃	Silicato de sodio		
nm	Nanómetro		
No	Número		
O	Oxígeno atómico		
O₂	Oxígeno molecular		
PA_H	Peso atómico de hidrógeno atómico		
PbO	Óxido de plomo		
PDF	Archivo de difracción en polvos		
Q_m	Volumen de la monocapa		
Re	Renio		
ReB₂	Diboruro de renio		
Re₂C	Carburo de renio		
ReO₄	Óxido de renio (VIII)		
ReO₃	Óxido de renio (VI)		
Re₂O₇	Óxido de renio (VII)		
rpm	Revoluciones por minuto		
RSM	Residuo sólido municipal		
SCI	Science Citation Index		
SEM	Microscopia electrónica de barrido		
SHS	Reacción de propagación de alta temperatura		
SiO₂	Óxido de silicio		
SnO₂	Óxido de estaño		
SPS	Sinterizado por descarga de plasma		
STP	Presión y temperatura estándar		
t	Tonelada		
TiO₂	Óxido de titanio		
TGA	Análisis termogravimétrico		
UA	Unidad arbitrarias		
USD	Dólar estadounidense		

Resumen

SINTESIS DE MATERIALES A BASE DE RENIO Y SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE BIOMASA

Palabras clave: carburo, boruro, molienda, endocarpo de coco, residuos

En este trabajo experimental se sintetizó la fase de carburo de renio (ReC640) y diboruro de renio (ReB640) por molienda mecánica a partir de mezclas de los elementos químicos constitutivos. La fase de Re_2C fue obtenida a 640 minutos de molienda de una mezcla molar 2:1 Re:C en condiciones de baja temperatura y presión atmosférica utilizando medio de molienda y tazón de carburo de tungsteno. Ésta es la primera vez que se obtiene una fase de carburo de renio en condiciones de baja temperatura y presión atmosférica. También se sintetizó micropartículas octaédricas de diboruro de renio a baja temperatura y presión atmosférica utilizando medio de molienda y tazón de carburo de tungsteno durante 640 min de tiempo de molienda de una mezcla de molar 2:1 B:Re. 1160 minutos menos que lo reportado por otros autores. Los materiales fueron probados en la producción catalítica de hidrógeno a partir de la descomposición térmica de endocarpo de coco a 500 °C. El catalizador ReB_2 registro una máxima producción de hidrógeno de 0.72 mg_H para una masa de 100 mg, mientras que el material Re_2C registro su máxima producción en relación con la masa de catalizador de 1.91 mg_H para 50 mg, que es 5.3 veces más que la mayor producida con el catalizador ReB_2 y 5.02 veces más que la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco solamente por el efecto de la temperatura (500 °C, 0.38 mg_H). El Re_2C es un catalizador para su uso en la producción de hidrógeno a partir de biomasa. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos-X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y propiedades superficiales (BET).

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MATERIALS BASED RHENIUM AND ITS CATALYTIC PROPERTIES ON HYDROGEN PRODUCTION FROM BIOMASS

Keywords: carbide, boride, milling, endocarp coconut, waste

In this experimental work are synthesized the phases of rhenium carbide (ReC_{640}) and rhenium diboride (ReB_{640}) by mechanical milling from the constituent elements. Re_2C was obtained at 640 minutes of grinding from a molar mixture $\text{Re}:\text{C} = 2:1$, under low temperature and atmospheric pressure using grinding media and tungsten carbide bowl. This is the first time a rhenium carbide phase is obtained at low temperature and at atmospheric pressure. The ReB_2 phase is synthesized octahedral shaped microparticles at low temperature and atmospheric pressure during 640 min milling time of a molar mixture $\text{B}:\text{Re} = 2:1$ using grinding media and tungsten carbide bowl. The reaction time used here is 1160 minutes less than that reported by other authors. The materials were tested in catalytic reaction of hydrogen production from decomposition of coconut endocarp at 500 °C. 100 mg of catalyst ReB_2 achieved 0.72mgH hydrogen production, however, 50 mg of catalyst Re_2C achieved 1.91mgH. Hydrogen production by Re_2C is 5.3 times that the hydrogen obtained by ReB_2 and 5.02 times that the hydrogen production from coconut endocarp without catalyst at 500 °C (0.38 mgH). The Re_2C is an excellent catalyst for use in the production of hydrogen from biomass. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transformed of infrared radiation (FTIR) and surface properties (BET).

I. INTRODUCCIÓN

La relación entre energía y desarrollo económico y social es indisociable; la energía es un factor de producción y una de las claves de la competitividad de las empresas, tiene una incidencia importante en el empleo, satisface determinadas necesidades esenciales de la población y su disponibilidad condiciona la calidad de vida [1]. La molienda mecánica es una técnica que se utiliza en la síntesis de materiales, para ello se utilizan materiales precursores sólidos que reaccionan por efecto de la energía mecánica aplicada sobre ellos. Los combustibles fósiles contribuyen con el 80 % de la demanda mundial de energía, pero se sabe que las reservas de combustibles fósiles están disminuyendo rápidamente en el planeta [97]. La vida en la tierra es posible gracias a la energía que nos llega del sol de forma continua. Esta energía se manifiesta en diferentes fenómenos: vientos, ciclo del agua, crecimiento de la vegetación o la propia radiación solar. Todos ellos constituyen las llamadas energías renovables y es una de las respuestas que la comunidad científica ha encontrado para evitar futuras crisis energéticas y mantener la calidad de vida de la población. Las energías renovables contribuyen en la reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero, limitan la contaminación de los mares por residuos petrolíferos, evitan la acumulación de residuos radiactivos provenientes de las centrales nucleares, entre otros muchos beneficios para el ambiente. Esta ventaja comienza hoy a valorarse desde el punto de vista económico, frente a la incidencia, regional o global, que supone la utilización de los combustibles fósiles o la energía nuclear [2]. En este trabajo de investigación se estudia la síntesis molienda mecánica de carburo de renio (Re_2C) y diboruro de renio (ReB_2) a partir de mezclas de sus elementos químicos constitutivos y su caracterización por difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión de energía (EDS), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y propiedades físicas por adsorción y desorción de nitrógeno. Además, se determinaron las propiedades catalíticas de Re_2C y ReB_2 en la producción de hidrógeno por la descomposición del residuo sólido endocarpo de coco a 500 °C.

I.1 Objetivo general

Sintetizar por molienda mecánica carburo de renio (Re_2C) y diboruro de renio (ReB_2) y determinar su actividad en la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de endocarpo de coco.

I.2 Objetivos específicos

- I.2.1 Sintetizar la fase de carburo de renio por molienda mecánica.
- I.2.2 Sintetizar la fase de diboruro de renio por molienda mecánica.
- I.2.3 Caracterizar los productos sintetizados por difracción de rayos-X.
- I.2.4 Caracterizar los materiales por microscopía electrónica de barrido.
- I.2.5 Realizar el análisis termogravimétrico de los materiales.
- I.2.6 Identificar los materiales por espectroscopia de infrarrojo.
- I.2.7 Medir la área superficial de los materiales.
- I.2.8 Medir la actividad de los materiales en la producción de hidrógeno.

I.3 Metas

- I.3.1 Sintetizar Re_2C y ReB_2 que tengan buena actividad catalítica en la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco.
- I.3.2 Presentar los resultados de esta investigación en un congreso nacional.
- I.3.3 Publicar los resultados en un revista indexada por Science Citation Index.

I.4 Hipótesis

Los materiales Re_2C y ReB_2 pueden sintetizarse por el método de molienda mecánica a partir de polvos de los elementos químicos constitutivos y que estos materiales sean catalizadores en la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco.

II. ANTECEDENTES

II.1 Mecanoquímica

La investigación en el área de la síntesis de materiales se ha enfocado en los últimos tiempos en la mejora de las propiedades químicas, físicas y mecánicas de los materiales. La mecanoquímica es la rama de la química que estudia los cambios químicos y fisicoquímicos de sustancias en todos los estados de agregación por efecto de la energía mecánica [3]. En el libro *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering* se da una perspectiva histórica del desarrollo de la mecanoquímica [4], el científico alemán Friedrich Wilhelm Ostwald fue el primero en usar el término mecanoquímica en sus trabajos. Uno de los personajes que contribuyó al desarrollo de la mecanoquímica fue el científico estadounidense Carey Lea quien estudio la plata coloidal y descubrió tres formas alotrópicas de plata llamadas: “plata soluble”, “plata insoluble”, y “plata amarilla”; él reconoció que estas formas alotrópicas están formadas de partículas que forman coloides que contienen partículas tan pequeñas para ser vistas en un microscopio de esos días. En los 1920, el efecto de la energía mecánica en metales fue investigado por Gustav Tamman quien trabajando en Göttingen encontró que no toda la energía se transformaba en calor y entre el 5 %-15 % de la energía suministrada permanecía en el metal. Después Tamman y sus colegas estudiaron la reacción de polvos de cuarzo (SiO_2) con calcita (Na_2CO_3) por contacto mecánico observando que se formaba una monocapa de Na_2SiO_3 . En la subsecuentes tres décadas Max Fink y Frank Philip Bowden estudiaron la reacción de oxidación de metales, reacciones de descomposición y condiciones de fricción por deslizamiento y rodamiento. La transformación de sólidos por molienda fue estudiada en 1940 por George Clark y Robert Rowan seguida por Frank Dacheille y Rustom Roy. Estos estudios mostraron que la transformación de PbO puede llevarse a cabo por molienda en un molino de bolas y depende de la cantidad de presión hidrostática generada en el molino.

El desarrollo de la técnica de aleación mecánica (MA, por sus siglas en inglés) en 1966 por John Benjamin y sus colegas en el laboratorio de investigación Paul D. Merica de la compañía internacional Nickel (INCO, por sus siglas en inglés) fue el resultado de una extensa búsqueda para producir superaleaciones a base de níquel para aplicaciones en turbinas de gas. La aleación mecánica es una técnica de alta energía que ha sido empleada para producir una gran cantidad de materiales comercial y científicamente útiles. La formación de una fase amorfa por molienda de un compuesto intermetálico Y-Co en 1981 y del sistema Ni-Nb por molino de bolas de mezclas de polvos elementales en 1983 provocó que MA fuera reconocida como una potencial técnica de procesamiento de no equilibrio. Otros importantes acontecimientos en el desarrollo de la MA se mencionan en la Tabla I.

Tabla I. Importantes hitos en el desarrollo de la aleación mecánica.

Año	Acontecimiento
1966	Desarrollo de aleaciones fortalecidas de óxidos a base de níquel
1981	Amorfización de compuestos intermetálicos
1983	Desordenamiento de compuestos cristalinos
1983	Amorfización de mezclas de polvos elementales
1987/88	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Aparición de reacciones de desplazamiento

El proceso actual de aleación mecánica comienza mezclando los polvos en la proporción correcta y cargando la mezcla de polvos en un molino con un medio de molienda. Esta mezcla es molida por un determinado tiempo hasta que se alcanza un estado estacionario cuando la composición de cada partícula de polvo es la misma que en la proporción de los elementos en la mezcla inicial.



Figura 1. Molino planetario marca Fritsch Pulverisette 7 premium line con dos estaciones de trabajo, tamaño de tazones de 20, 45 y 80 mL, velocidad del disco principal 100 a 1100 rpm [5].

Por lo tanto, los componentes importantes del proceso MA son las materias primas, el molino y las variables del proceso. Las materias primas usadas en MA son polvos puros que tienen tamaño de partícula en el intervalo de 1-200 μm . El tamaño de partícula no es muy crítico, excepto que sea mucho menor que el obtenido con la molienda. Esto debido a que el tamaño de partícula decrece exponencialmente con el tiempo y alcanza unos pocos micrómetros en un tiempo pequeño de molienda. Otro aspecto importante es el equipo usado para producir mecánicamente las aleaciones. Estos difieren en su capacidad, eficiencia de molienda y aditamentos adicionales para enfriamiento y calentamiento, entre los que se puede mencionar los molinos agitadores SPEX (baja energía) y los molinos planetarios de bolas (ver Fig.1, alta energía). La aleación mecánica es un proceso complejo y envuelve la optimización de una enorme cantidad de variables para alcanzar el producto deseado o la microestructura, algunos de estos parámetros son: material del tazón de molienda, velocidad de molienda, tiempo de molienda, tipo y tamaño del medio de molienda, relación masa del medio de molienda masa de las materias primas, volumen de las materias primas y el medio de molienda en

el tazón, atmósfera de molienda, agentes de control de proceso y la temperatura de molienda. Las aplicaciones más destacadas de la MA es la síntesis y procesamiento de materiales avanzados (materiales magnéticos, superconductores, cerámicas funcionales), intermetálicos, nanocompósitos, catalizadores, materiales para almacenamiento de hidrógeno, calentadores de comida, absorbedores de gases, y también en la modificación de la solubilidad de compuestos orgánicos, gestión de residuos y la producción de fertilizantes. Los materiales obtenidos por la MA tienen aplicaciones industriales en las áreas de procesamiento térmico, procesamiento de vidrio, producción de energía, industria aeroespacial, entre otras [6].

II.2 Carburos y boruros de metales de transición

II.2.1 Carburos

El carbono forma compuestos químicos con la mayoría de los elementos químicos de la tabla periódica, pero el término carburo se utiliza exclusivamente para los compuestos químicos formados por carbono y otro elemento químico de electronegatividad más alta o muy cercana. Los carburos se clasifican en: (1) intersticiales cuando la diferencia en electronegatividad entre los dos elementos del carburo es grande, metales de los grupos 4, 5 y 6 de la tabla periódica, (2) covalentes cuando la diferencia en electronegatividad entre los dos elementos del carburo es pequeña, elementos como el boro y silicio y (3) tipo sal formados con carbono y los elementos químicos más electropositivos de la tabla periódica, elementos químicos de los grupos 1, 2 y 3. Los carburos de metales de transición (CMT) son un grupo de compuestos obtenidos por la reacción química de carbono y los metales de transición (grupos de la tabla periódica 3-12). La formación de los carburos está influenciada por tres factores: la diferencia de electronegatividad entre el carbono y el otro elemento químico que se puede observar en la formación de carburos intersticiales (gran diferencia de electronegatividad) y carburos covalentes (cuya diferencia de electronegatividad es menor), el tamaño respectivo de los átomos, cuando la diferencia es muy grande se forman carburos intersticiales y cuando ésta es pequeña se forman carburos covalentes, y el tipo de enlace químico

entre los átomos [7]. Los CMT son compuestos con potencial aplicación industrial debido a las propiedades físicas que presentan, tales como; alto punto de fusión, baja compresibilidad, alta resistencia y dureza. Estas propiedades son mejores en los carburos de metales de transición en comparación con los metales puros precursores [8].

II.2.2 Boruros

Los boruros de metales de transición (BMT) son compuestos intersticiales que se producen por la reacción química de boro con algún elemento químico de los grupos 3-12 de la tabla periódica [9]. Los métodos comunes para la síntesis de boruros metálicos son: reacción en estado sólido de los elementos constituyentes, molienda mecánica, reducción borotérmica, reacción de propagación de alta temperatura (SHS, por sus siglas en inglés) y electrólisis de las sales metálicas a alta temperatura [10]. Los BMT tienen propiedades físicas muy atractivas para su aplicación industrial, como son una baja densidad, alto punto de fusión (entre 1550 °C y 3000 °C), alta dureza, habilidad para absorber neutrones y excelente conductividad eléctrica [11,12].

II.2.3 Carburo de renio (Re₂C)

Se ha establecido que el renio no forma carburos estequiométricos a presión atmosférica. En 1959, Hughes [13] publicó el diagrama de fases del sistema Re-C mostrando un límite de solubilidad de carbono en renio de 11.7 % de C en la temperatura eutéctica (2500 °C) y que disminuía dramáticamente con la temperatura hasta un 4.2 % de C a 1800 °C. En contraste, la formación de carburos de renio a altas presiones y altas temperaturas ya ha sido reportada, en 1971 Popova y Boiko [14], obtuvieron ReC aplicando moderada presión (6 GPa) y alta temperatura (800 °C) sobre una mezcla molar de Re:C = 1:1, además, determinaron su estructura cristalina por difracción de rayos-X (grupo espacial P6₃/mmc, Z=4) con los siguientes parámetros de red de la celda unitaria hexagonal: $a=2.840 \pm 0.001 \text{ \AA}$,

$c=9.85 \pm 0.01 \text{ \AA}$. En la Fig.2 se muestra la celda unitaria del Re_2C , obtenida a partir de datos de la tarjeta cristalográfica ICDD No. 00-026-1355. En 1972, Popova *et al.* [15] reportaron la formación de una fase de carburo de renio con estructura cristalina tipo NaCl a partir de la aplicación de alta presión (16 a 18 GPa) y alta temperatura (1000 °C) a una mezcla de polvos de renio y grafito, ellos reportaron la estructura cristalina de esta fase cúbica de ReC ($a=4.005 \pm 0.002 \text{ \AA}$). En 2008, Juárez-Arellano *et al.* [16] reportaron la formación de una fase hexagonal de ReC_x en condiciones de alta presión (12 GPa) y alta temperatura (1400 °C) sobre una mezcla mecánica de partes iguales de renio y grafito. Basado en cálculos de DFT, la composición la fase fue de $\text{ReC}_{0.5}$ (Re_2C), además, los resultados obtenidos no indican la formación de una fase polimórfica cúbica de ReC u otra fase. En 2009, Juárez-Arellano *et al.* [17] reportaron la síntesis de carburo de renio con estequiometría $\text{Re:C} = 2:1$ utilizando la técnica de calentamiento laser en celdas de diamante en condiciones de alta presión (10 a 70 GPa) y alta temperatura (1000 a 3727 °C) a partir de hojas de renio de 25 μm de grosor y grafito como materiales de partida. En 2010, Zhao *et al.* [18] reportaron la síntesis de Re_2C pero en condiciones de alta presión (2 a 6 GPa) y alta temperatura (600 a 1600 °C) a partir de polvos de renio y negro de carbón como precursores utilizando una prensa cúbica. En 2011, Soto *et al.* [19] obtuvieron películas de $\text{Re} + \text{C}$ por el método de deposición laser pulsada a partir de una oblea de renio en atmósfera reactiva de metano, aunque no mostraron evidencias que confirmaran la formación de carburo de renio (ReC_x). En 2014, Dyachkova *et al.* [20] reportaron la obtención de la fase Re_2C a partir de la mezcla mecánica de renio y carbono por tratamiento a alta presión (6 a 10 GPa) y alta temperatura (1800 °C) durante 20 min. Se ha encontrado escasa información bibliográfica con respecto a la síntesis de carburo de renio y no hay hasta el momento reportes de la síntesis de este material en condiciones de baja temperatura y presión atmosférica.

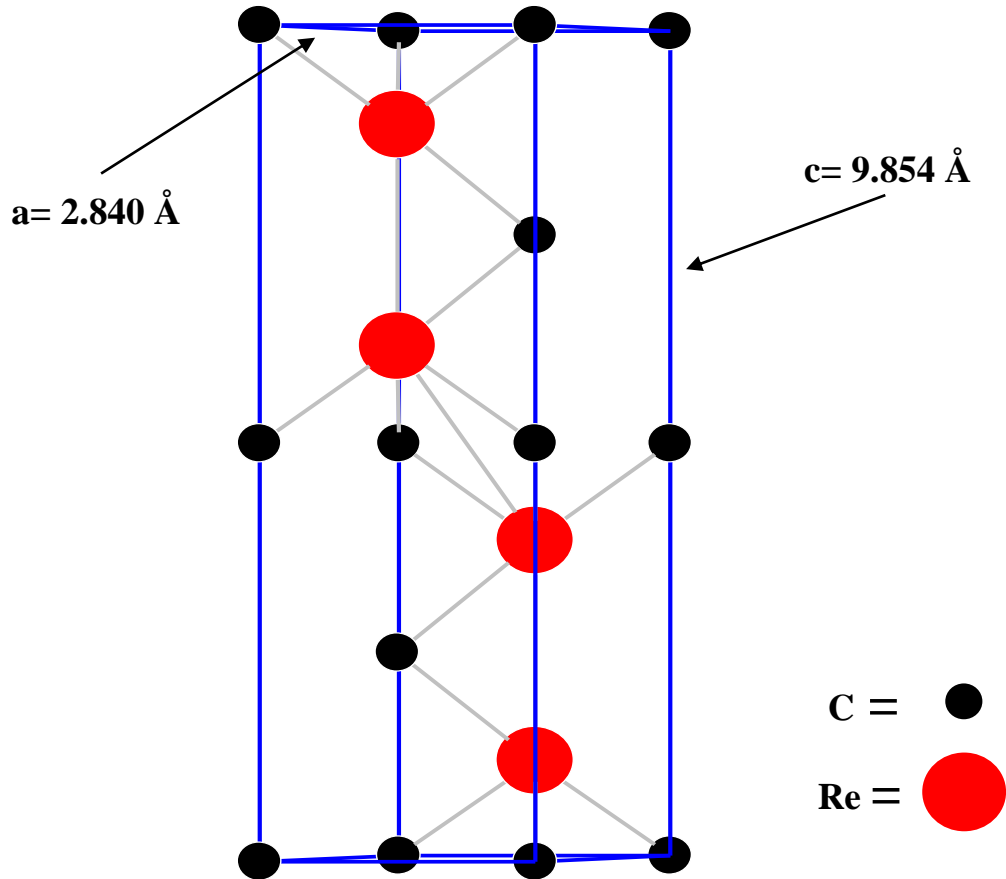


Figura 2. Celda unitaria del carburo de renio (Re₂C), ICDD tarjeta No. 00-026-1355.

II.2.4 Diboruro de renio (ReB₂)

El diboruro de renio (ReB₂) es un material cerámico con propiedades mecánicas muy interesantes, dureza de 48 GPa (material superduro) y gran incompresibilidad [21]. Su estructura cristalina (hexagonal, grupo espacial P6₃/mmc (194), $a=2.900 \text{ \AA}$ y $c=7.478 \text{ \AA}$), se muestra en la Fig.3. El ReB₂ ha sido preparado a partir de la mezcla de polvos de los elementos químicos constitutivos sometidos a condiciones de temperatura entre los 750 °C y 2327 °C utilizando una gran variedad de métodos (reacción de propagación de alta temperatura (por sus siglas en inglés, SHS), calentamiento directo de los elementos, fusión en arco, y sinterizado por descarga de plasma (por sus siglas en inglés, SPS)) y utilizando argón (Ar), helio (He) o incluso condiciones de vacío para evitar la formación de compuestos indeseables, como óxidos de renio [22-36]. Lamentablemente estos métodos tienen la desventaja

de utilizar temperaturas mayores a 750 °C, equipo costoso, contaminación con fases indeseables (Re_7B_3) y la producción de poco material lo que limita la determinación de algunas propiedades del ReB_2 para futuras aplicaciones tecnológicas. La síntesis en condiciones de alta presión y alta temperatura y la técnica de haz de electrones son métodos menos comunes, pero tienen la desventaja de producir poco material, se requiere equipo costoso y hay formación de fases secundarias (Re_7B_3 , Re_3B) [37-40]. También, se ha recurrido a la síntesis de ReB_2 por el método de deposición química de pluma confinada (CPCD, por sus siglas en inglés) a partir de precursores orgánicos, pero tiene la desventaja de contaminación de la fase con residuos de la descomposición de los precursores, la formación de fases secundarias (B_2O_3) y la dificultad para aislar la fase cristalina del soporte de crecimiento [41]. La síntesis por molienda mecánica ya se ha utilizado para la síntesis de ReB_2 aunque la contaminación del material con el medio de molienda es una desventaja, pero tiene la ventaja de producción de gran cantidad de material, control del tamaño de partícula, control en el tiempo de síntesis y la escalabilidad del proceso de síntesis. En 2011, Orlovskaya *et al.* [42] reportaron la síntesis por molienda mecánica de polvos de ReB_2 a 30 h de molienda utilizando un molino de baja energía (SPEX 8000) con tazón y bolas de carburo de tungsteno. Los polvos de ReB_2 obtenidos a 30 h de molienda presentan la contaminación de renio como material precursor y carburo de tungsteno (WC) proveniente del tazón y esferas utilizadas en la síntesis. En 2014, Shuqi Gua [43] reportó la síntesis de polvos de ReB_2 por molienda mecánica de mezclas de renio y boro, con posterior tratamiento térmico entre 600 °C a 1200 °C. Las desventajas de esta metodología es que la fase de ReB_2 no es obtenida directamente por el tratamiento mecanoquímico, si no que primero se obtiene la fase Re_7B_3 y se agrega posteriormente un exceso de boro y se somete a tratamiento térmico a alta temperatura para lograr la obtención del diboruro de renio, además de que hay presencia de la fase Re_7B_3 aun después del tratamiento térmico.

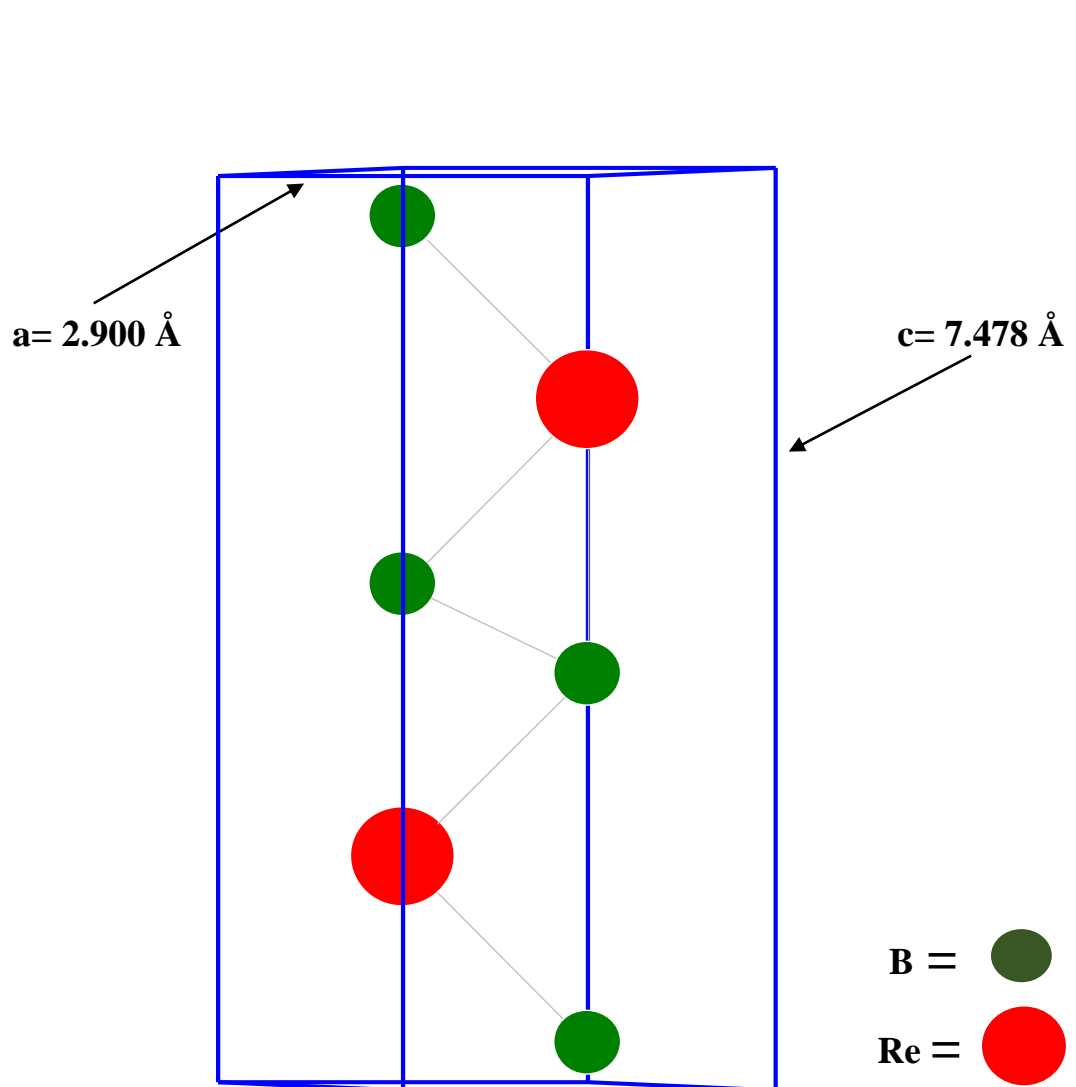


Figura 3. Celda unitaria del diboruro de renio (ReB₂), ICDD tarjeta No. 00-011-0581.

II.3 Residuos sólidos y biomasa

La producción de desechos sólidos es una consecuencia de la demanda de servicios y el aumento en los niveles de la calidad de vida por la población que privilegia lo desechable por encima de lo reciclable [44]. Un residuo sólido es todo material generado en procesos de transformación, producción, utilización, reparación, y tratamiento de otros productos, que puede ser objeto de tratamiento y/o reciclaje [45]. Estados Unidos de América produce aproximadamente 1×10^7 toneladas (t) de desechos sólidos que representan el 33 % de la producción mundial, las cuales provienen de la minería, la producción de combustibles y gas

natural, la agricultura, y las actividades industriales [46]. En México, los desperdicios sólidos se clasifican en residuos sólidos municipales (RSM), industriales y agropecuarios. De los RSM se generan anualmente 21 967 525 t de las cuales el 43.6 % se produce en la zona centro, 17.2 % en la zona norte, 15.7 % en la zona sur, 13.7 % en el Distrito Federal y 9.8 % en la zona fronteriza. Los residuos sólidos industriales dependen del tipo de industria, así como del proceso generador. La producción diaria de residuos sólidos industriales en México es de 465 500 t, de las cuales 15 500 t son residuos peligrosos [47]. La contaminación del aire, agua, suelo y alimentos puede provocar intoxicaciones que en mediano y largo plazo puede originar en el ser humano todo tipo de trastornos y malformaciones. Además, la contaminación favorece la aparición de enfermedades de tipo respiratorio, digestivo, cutáneo, alérgico y de salud mental.

La biomasa es un importante residuo sólido que puede ser aplicado en la producción de combustibles, productos químicos, y energía [48]. La biomasa es materia orgánica derivada de plantas y desperdicios con alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina. Anualmente se producen en el mundo 2.2×10^{14} t que representan un contenido energético 4.5×10^{21} J (9.5×10^{11} t de gasolina), por lo que la biomasa es la fuente de energía más grande y sostenible en el mundo. Las fuentes principales de biomasa son los residuos forestales y agrícolas, desperdicios urbanos de madera, entre otros. Los residuos sólidos municipales y los residuos industriales representan una potencial fuente de biomasa [49]. En la actualidad los problemas energéticos han provocado que la biomasa y sus subproductos emerjan como una oportunidad para la generación de energía. Los métodos actuales para obtener energía de la biomasa son los bioquímicos (licuefacción microbiana, gasificación microbiana) y termoquímicos (pirólisis, licuefacción, gasificación) [50].

El endocarpo de coco (EC) es un material generado por la industria de los productos de la palmera *Cocos nucifera* L, que se dispone junto con otros desperdicios del fruto a la basura o se encuentra trasladándose por todo el planeta. De acuerdo a estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación FAO en 2012 la cantidad de fruto producido sólo para

los 10 primeros productores a nivel mundial fue de 56 174 647 t, que representan aproximadamente unas 2 930 851 t de EC de las cuales México contaba con unas 54 782.6 t; tomando como referencia 2.3 kg de peso y 12 % en peso de EC por cada fruto [51]. El análisis próximo y la composición elemental de EC fue reportada por Daud W. y Ali W. en 2004 [52], sus resultado se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Análisis próximo y elemental de endocarpo de coco, de Daud W. y Ali W. [52].

Análisis próximo (% m/m)		Análisis elemental (% m/m)	
Carbón	18.60	Carbono	48.63
Humedad	8.21	Oxígeno	44.64
Ceniza	0.10	Hidrógeno	6.51
Volátiles	73.09	Nitrógeno	0.14

El EC tiene una gran gama de aplicaciones, como son: obtención de carbones activados con propiedades sobresalientes como son la área superficial BET, volumen de poros y volumen de microporo de éstos [53-57], así como el uso de estos carbones activados en la remoción de cationes [58-60] y colorantes de efluentes [61], vapores orgánicos [62], benzotiofeno [63], CO₂ [64], fenol [65]; como soporte para TiO₂ en la fotodegradación de azul de metileno [66-67] y rodio para la hidroformilación de eteno [68]. También se utilizan los carbones activados como compósito con SnO₂ para baterías de ion litio [69] y con melamina como material capacitor [70]. El EC es un precursor para la obtención de carburo de silicio [71] y en su estado natural se usa como agregado grueso en concreto [72-73].

II.4 Catálisis

La catálisis es un importante campo de la química, ya que los catalizadores son responsables de la producción de más del 60 % de los productos químicos y son usados en 90 % de todos los procesos químicos a nivel mundial [74]. La primera definición de catalizador fue proporcionada en 1836 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius en la universidad de Estocolmo, quien noto que “las sustancias que causa la descomposición de H_2O_2 (agua oxigenada) no logran este objetivo mediante su inclusión en los nuevos compuestos (H_2O y O_2); en cada caso se mantienen sin cambios y por lo tanto actúan por medio de una fuerza inherente cuya naturaleza es todavía desconocida...” La definición de hoy en día de catalizador es, una sustancia química que altera la velocidad de una reacción química hasta que alcanza el equilibrio, esta sustancia participa en la reacción química, pero no es consumida en el proceso [75]. Hay tres tipos de catálisis: (i) catálisis homogénea, en la cual el catalizador está en la misma fase que los reactantes, (ii) catálisis heterogénea, aquí el catalizador y los reactantes están en diferentes fases, y (iii) biocatálisis, es un caso especial, que se encuentra entre la catálisis homogénea y heterogénea; en la mayoría de los casos, el catalizador es una enzima, un complejo de proteínas que catalizan reacciones en células vivas. Las enzimas son catalizadores extremadamente eficientes [76]. Solamente la manufactura de catalizadores en el mundo representa más de \$10 billones USD en ventas en 4 sectores principales: refinamiento, químicos, polímeros y catalizadores en gases de escape. Sin embargo, el valor derivado de la venta de catalizadores es eclipsado por el valor total de los productos en el mercado. Los productos obtenidos a partir de los fósiles incluyen químicos intermediarios, polímeros, empaques plásticos, pinturas, productos limpieza, pesticidas, edulcorantes, cosméticos, antibióticos, productos farmacéuticos, y combustibles. El impacto global anual de la catálisis se estima del orden de \$10 trillones de USD [77].

II.4.1 Renio y sus compuestos aplicados en catálisis

El renio (Re) es el elemento químico de número atómico 75 y peso atómico 186.21 g mol⁻¹, fue descubierto en 1925 por los científicos alemanes Walter Noddack, Ida Tacke y Otto Berg [78]. El Re y sus compuestos, como los sulfuros, óxidos y aleaciones se han empleado como catalizadores en el refinamiento de petróleo, síntesis orgánica y radioterapia [79]. En la Tabla III se muestra algunos compuestos de renio y su aplicación en catálisis.

Tabla III. Compuestos de renio aplicados en la área de catálisis.

Compuesto	Reacción	Referencia
Re/HZSM-5	Deshidrocondensación de metano a benceno y naftaleno	[80]
Re/ γ -Al ₂ O ₃	Hidrodeshidrosulfuración y hidrogenitrogenación de gasoil	[81]
Re/HMCM-22	Deshidrocondensación de metano	[82]
Re/HZSM-5	Producción de hidrógeno e hidrocarburos a partir de etano	[83]
Re/MC	Hidrogenación de ácido succínico hacia tetrahidrofurano	[84]
ReS ₂ /Al ₂ O ₃	Hidrodeshidrosulfuración de tiofeno	[85]
ReO ₄ /ZeolitaY	Epoxidación de alquenos	[86]
ReO _x /TiO ₂	Oxidación selectiva de metanol a dimetoximetano	[87]
Re ₂ O ₇ / γ -Al ₂ O ₃	Metátesis de 1-buteno y 2 buteno a propeno	[88]
Re ₂ O ₇	Deshidratación de alcoholes a sus correspondientes alquenos	[89]
Re ₃ N+Re	Síntesis catalítica de amoníaco	[90]
Re-Cu/C	Descomposición de metanol a gas de síntesis	[91]
Re-Pt/C	Conversión de glicerol a gas de síntesis	[92]
Re-Pt/C	Reformado de glicerol para la producción de hidrógeno	[93]
Re-Pt/TiO ₂	Hidrogenación de amidas terciarias	[94]
Re-Pt/HZSM-5	Producción de diésel a partir de aceite de Jatropha	[95]
Re-Ni/CeO ₂	Reacción de desplazamiento gas-agua	[96]

II.5 Producción catalítica de hidrógeno a partir de biomasa

Los combustibles fósiles contribuyen con el 80 % de la energía en el mundo, aunque esto se refleje en un enorme impacto en el ambiente, debido a la producción de gases tóxicos, contaminación de ríos, mares y océanos, la erosión y contaminación del suelo y la producción de lodos con altos contenidos en metales pesados. Un suministro seguro y accesible de energía es crucial para la sustentabilidad de la sociedad moderna [97]. Se sabe que el petróleo (40 años), gas (65 años) y el carbón (150 años) llegarán a agotarse al ritmo actual de consumo. Más sin embargo, existen ciertas tecnologías con el potencial para sustituir a los combustibles fósiles, lo que garantizaría las necesidades energéticas de la humanidad y al mismo tiempo se mitigara el incipiente cambio climático. Se trata de las denominadas energías renovables, como la energía solar, la eólica, la biomasa (el H₂ contenida en ella), la energía de las olas y las mareas, energía geotérmica, entre otras [98]. El hidrógeno molecular (H₂) es llamado la energía del futuro [99]. El hidrógeno atómico (H) es el elemento químico más ligero en el mundo e integra el 75 % de la masa visible en el universo [100]. En la Tabla IV se presenta la comparación energética del H₂ con los combustibles utilizados hoy en día [101]. El H₂ es un efectivo sustituto de la gasolina, ya que 9.5 kg de éste es suficiente para reemplazar 25 kg de gasolina.

Tabla IV. Comparación energética del H₂ con los combustibles fósiles.

Combustible	Valor energético (MJkg⁻¹)
Hidrógeno	120
Gas natural	35-50
Gasolina	42-45
Diésel	42.8
Biodiésel	37
Etanol	21
Antracita	15-19

En el mundo se producen anualmente 5×10^7 t de H_2 con un crecimiento de 10 % por año. Esta cantidad de H_2 produce 6.5×10^{18} J de energía, equivalente al 1.5 % del consumo mundial de energía. Los métodos comunes para la producción de H_2 son: electroquímicos (electrolisis, fotoelectrólisis), termoquímicos (oxidación parcial, gasificación de carbón, reformado por vapor) y los métodos biológicos (fermentación, fotosíntesis). Métodos modernos como la pirólisis o la gasificación de biomasa han sido utilizados para obtener H_2 , ya que el H_2 está presente en la biomasa en un promedio de 6 % m/m, ésto y la gran cantidad de biomasa que se produce anualmente, convierte a la biomasa en una fuente inagotable de energía [102]. Basado en datos del programa nacional de hidrógeno de los Estados Unidos de América; el H_2 en 2025 contribuirá entre el 8 y 10 % del mercado total de energía [103].

Endocarpo de coco es un material que ya ha sido utilizado para la producción termoquímica de hidrógeno. Hoque y Bhattacharya 2001 [104] gasificaron partículas de endocarpo de coco de entre 2 y 3.5 mm en un reactor de lecho fluidizado, reportando que la concentración de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas producido es mayor a alta temperatura (842 °C). También en 2001, Fagbemi *et al.* [105] reportaron la pirólisis de partículas de endocarpo de coco desde 400 °C hasta los 900 °C, reportando que la producción de hidrógeno incrementa con el incremento de la temperatura, debido a que están condiciones favorecen la deshidrogenación de hidrocarburos por craqueo térmico. Tsai *et al.* en 2006 [106], publicaron resultados de la pirólisis de partículas de endocarpo de coco de tamaño menor a 0.50 mm en un reactor de lecho fijo de 400 a 800 °C, la producción de líquidos y carbón fueron investigados así como su composición química, no estudiaron la producción de gases en el proceso pirolítico. Siengchum *et al.* en 2013 [107], reportaron la pirólisis de endocarpo con tamaño de 3 a 5 mm en un reactor tubular, concluyeron que entre los (500 y 650) °C se obtenía la mayor producción de CO_2 , mientras la formación de CO , CH_4 y H_2 incrementaba con el incremento de la temperatura.

III. EXPERIMENTAL

III.1 Síntesis de carburo de renio (Re_2C)

Se pesa en balanza analítica 5.809 g de renio (Sigma-Aldrich, 99.995 %) y 0.187 g de polvo de grafito (Sigma-Aldrich, $<20 \mu\text{m}$) para mantener la relación estequiométrica $\text{Re}:\text{C} = 2:1$ moles. Después el polvo se deposita en un tazón de carburo de tungsteno (WC) de 80 mL más 15 bolas de WC de 10 mm de diámetro. El tazón con reactivos y medio de molienda se coloca en una de las estaciones de trabajo de un molino planetario Fritsch Pulverisette 7. Se programa en el molino las siguientes condiciones de síntesis: 600 rpm, 5 min de tiempo de molienda por ciclo, pausa de 12 min por ciclo y 4 ciclos. Se toman muestras de 1 g para estudiar el avance de reacción a 40, 80, 160, 320, y 640 min, ver Fig.4, que se etiquetan de la siguiente manera ReC_{40} , ReC_{80} , ReC_{160} , ReC_{320} y ReC_{640} , respectivamente.

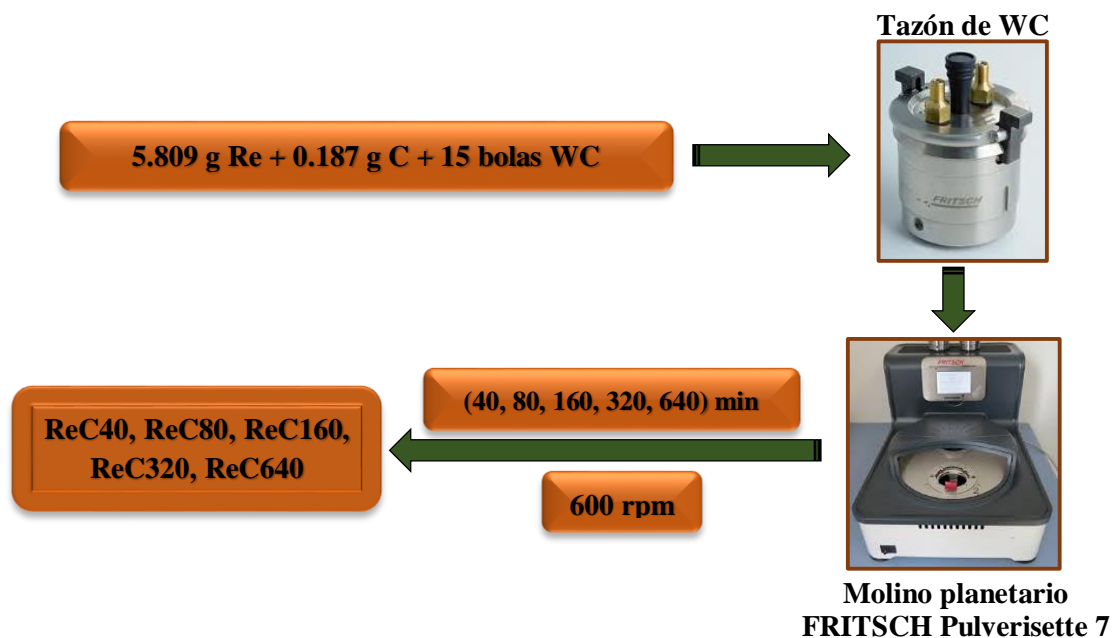


Figura 4. Representación esquemática del proceso de síntesis por molienda mecánica de carburo de renio a partir de renio cristalino y grafito desde 40 hasta 640 minutos de tiempo de molienda utilizando tazón y medio de molienda de carburo de tungsteno.

III.2 Síntesis de diboruro de renio (ReB_2)

Se pesa en balanza analítica 4.478 g de renio (Sigma-Aldrich, 99.995 %,) y 0.519 g de boro (Sigma-Aldrich, 99 %) para mantener la relación estequiométrica $\text{Re}:\text{B} = 1:2$ moles. Después el polvo homogéneo se añade a un tazón de carburo de tungsteno de 80 mL más 15 bolas de carburo de tungsteno de 10 mm de diámetro. El tazón con reactivos y medio de molienda se coloca en una de las estaciones de trabajo de un molino planetario Fritsch Pulverisette 7. Se programa en el molino las siguientes condiciones de síntesis: 600 rpm, 5 min de tiempo de molienda por ciclo, pausa de 12 min por ciclo y 4 ciclos. Se toman muestras de 1 g para estudiar el avance de reacción a 640 y 800 min que se etiquetan de la siguiente manera ReB_{640} y ReB_{800} , respectivamente, ver Fig.5.

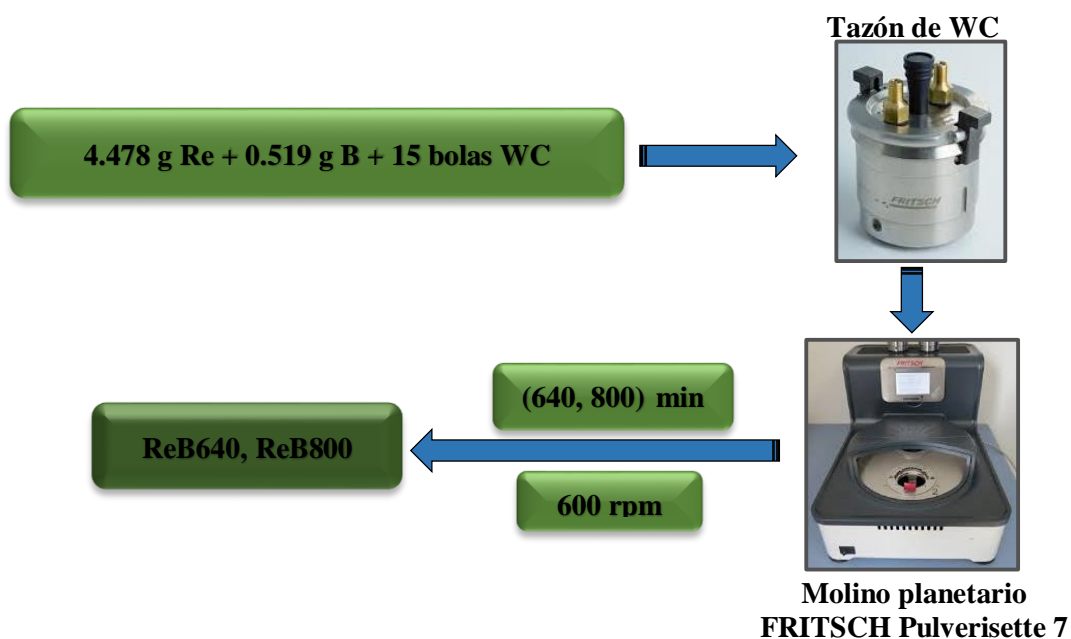


Figura 5. Representación esquemática del proceso de síntesis por molienda mecánica de diboruro de renio a partir de renio y boro cristalino a 640 y 800 minutos de tiempo de molienda utilizando tazón y medio de molienda de carburo de tungsteno.

III.3 Difracción de rayos-X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos utilizando un difractómetro para polvos Bruker D8 Advance con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 30 mA, ver Fig.6. La muestra en polvo se dispersa sobre un porta muestra circular de borosilicato que se inserta dentro del difractómetro manteniendo una posición fija, mientras el detector y la fuente de rayos-X se mueven gradualmente con respecto a la posición de la muestra. La información obtenida en el difractómetro se procesa utilizando el software OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724).



Figura 6. Difractómetro de rayos-X en polvos Bruker D8 Advance con fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.

III.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial de los materiales se observa utilizando los microscopios electrónicos de barrido: ESEM FEI Quanta 200 y Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600, ver Fig.7. Para realizar el análisis, cada material se monta en un porta muestra cilíndrico de 10 mm de diámetro y 10 mm de alto sobre una cinta adhesiva de carbón de doble cara. Con la finalidad de evitar el efecto de carga eléctrica sobre la superficie, las muestras se recubren parcialmente con oro, posteriormente el portamuestra y su contenido, ambos se introducen a la cámara de vacío y se colocan en un pedestal de geometría conocida.

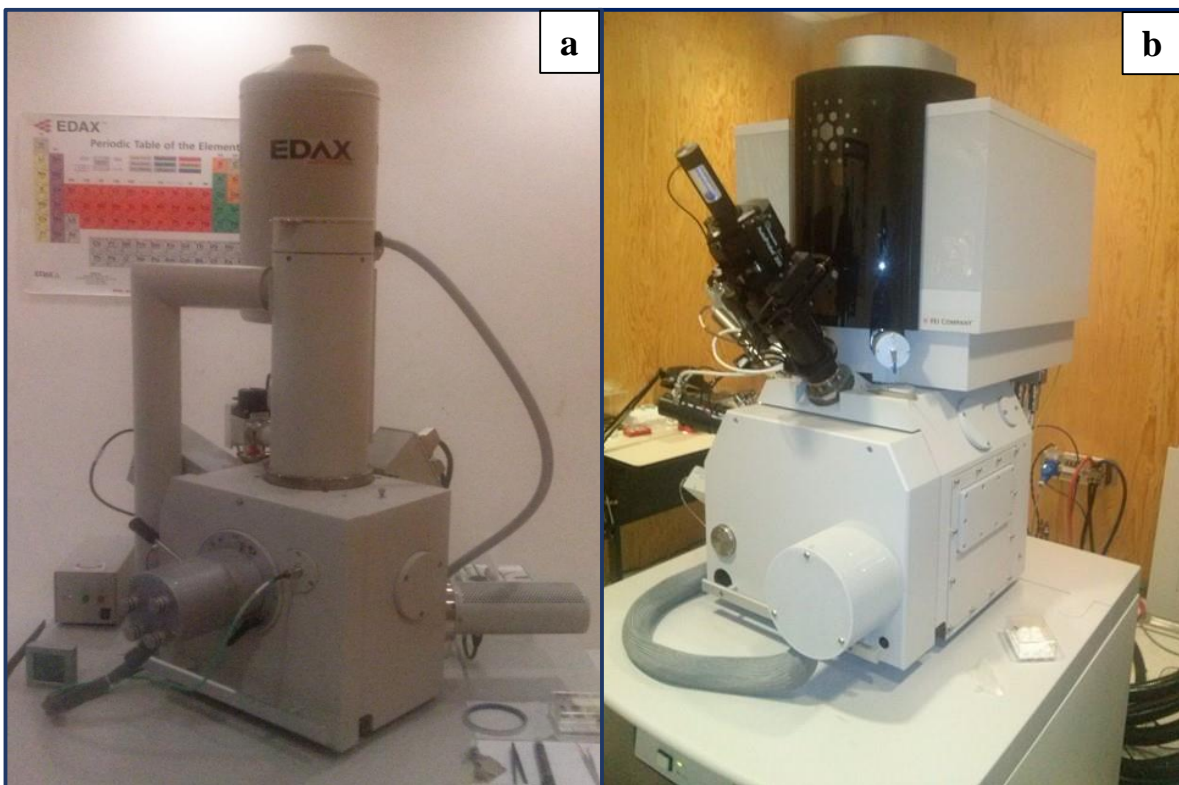


Figura 7. Microscopios electrónicos de barrido: ESEM FEI Quanta 200 (a) y Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600 (b).

III.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El termograma del material ReC640 fue obtenido en un analizador termal PerkinElmer STA6000 (ver Fig.8a) en atmósfera de nitrógeno de 50 a 800 °C, 11.356 mg de muestra, velocidad de ascenso de temperatura de 5 °Cmin⁻¹ y flujo de N₂ de 20 mLmin⁻¹. Mientras, que el termograma del material ReB640 en función de la temperatura fue realizada en un analizador termal marca Thermo Cahn modelo Versa Therm High Sensitivity (ver Fig.8b), partiendo de 50 °C hasta 800 °C, 12.170 mg de material, velocidad de ascenso de temperatura de 10 °Cmin⁻¹ y flujo de nitrógeno como gas de arrastre a una velocidad de 20 mLmin⁻¹.

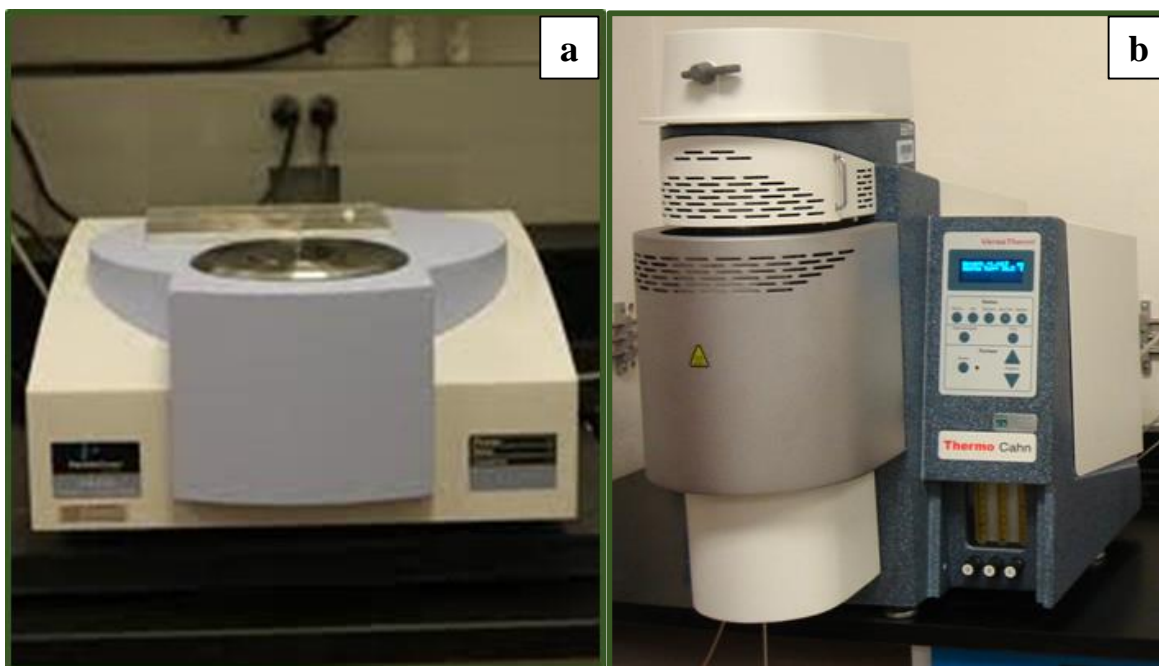


Figura 8. Analizadores térmicos utilizados en la medición de la pérdida de masa en función de la temperatura desde 50°C hasta 800 °C de los materiales obtenidos a 640 minutos de molienda, tanto en la síntesis de Re₂C como de ReB₂. ReC640: analizador termal PerkinElmer STA6000 (a). ReB640: analizador termal marca Thermo Cahn modelo Versa Therm High Sensitivity (b).

III.6 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo para los materiales se obtienen empleando un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One 59081, ver Fig.9. La medición se lleva a cabo pesando en balanza analítica 100 mg de KBr y 1 mg de muestra, posteriormente, ambos se trituran en un mortero y el polvo se transfiere a un portamuestra metálico con forma cilíndrica en el interior y forma hexagonal en el exterior para formar una pastilla a una presión de 2068 kPa. El portamuestra se coloca en el espectrómetro para comenzar la medición. La información obtenida en el espectrómetro se procesa utilizando el software OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724).



Figura 9. Espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum One 59081.

III.7 Área superficial BET

La área superficial específica por el método BET de los materiales ReC640 y ReB640 fue evaluada por adsorción de N_2 a $-197\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un sistema de medición de porosidad y área superficial marca Micromeritics modelo ASAP 2020 (ver Fig.10). Antes de la medición de área superficial los materiales se sometieron a un proceso de evacuación de gases en el porta muestras de 10 mm de Hg hasta 500 μm de Hg llevado a cabo en un tiempo de 120 minutos, después se realizó un tratamiento térmico hasta los $100\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando un rampa de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, al llegar a esa temperatura se mantuvo la misma durante 240 minutos, después de ese tiempo se inició la medición de adsorción y desorción de N_2 de los materiales en el porta muestras.



Figura 10. Analizador de área superficial y tamaño de poro marca Micromeritics modelo ASAP 2020. Con estaciones de desgasificación y dos puertos de medición de área.

III.8 Aislamiento y pulverizado de endocarpo de coco

El endocarpo de coco se obtuvo del fruto de la palmera *Cocos Nucifera L.* Primero se desprende el endocarpo del mesocarpo y se limpia de la superficie exterior e interior del endocarpo utilizando una lija media de grano 100 cribas por pulgada cuadrada; después el endocarpo de superficie limpia se pulveriza con una lima metálica plana (marca *TRUPER S/MGO*) hasta un tamaño promedio de 50 a 200 μm , ver la Fig.11. El polvo obtenido se colocó en una estufa para secarlo a 110 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h.

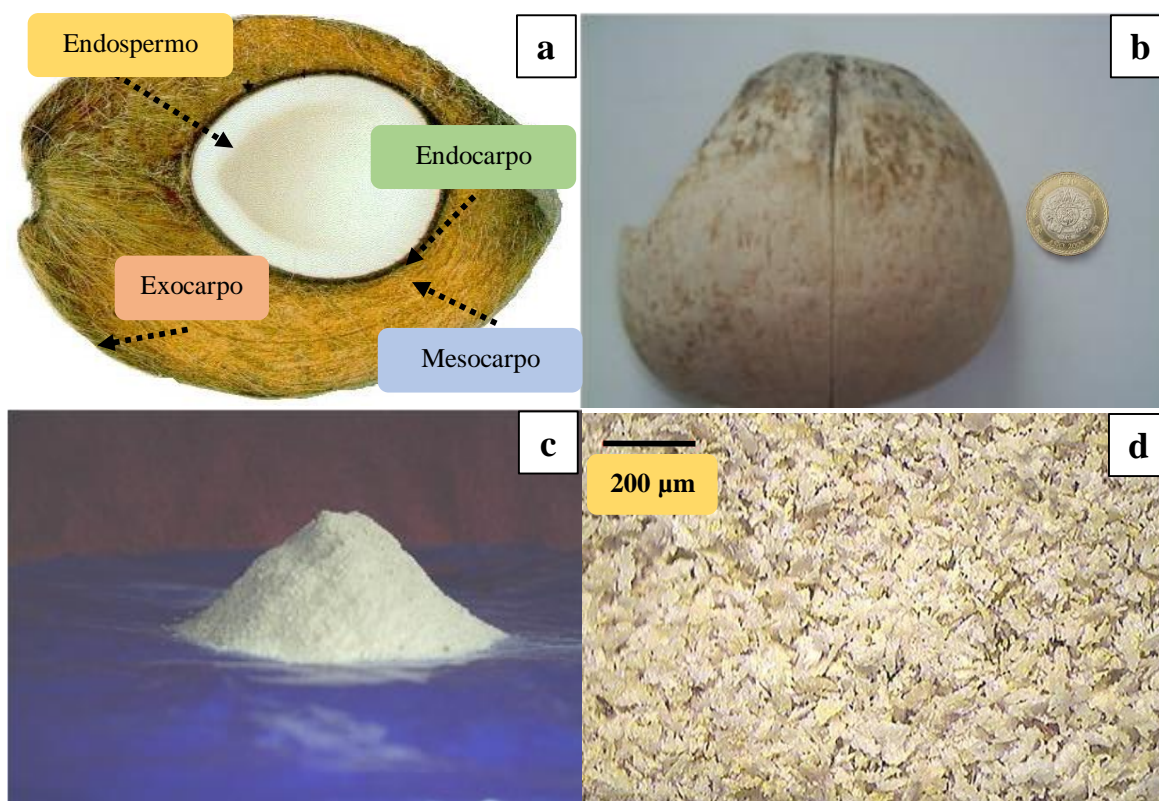


Figura 11. Corte longitudinal del fruto (coco) de la palmera *Cocos Nucifera L.* (a), corteza superficial exterior del endocarpo de coco (b), montículo de polvo de endocarpo de coco (c) y fotografía de las partículas de 50 a 200 μm obtenidas de la pulverización del endocarpo de coco (d).

III.9 Producción catalítica de hidrógeno por descomposición de endocarpo de coco

La producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de endocarpo de coco utilizando carburo de renio (ReC640) y diboruro de renio (ReB640) fue evaluada utilizando una reacción ácido-base. Para ello, se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental: en tres matraces kitasato de 250 mL se coloca una cantidad conocida de acetato de sodio, después se agrega a cada matraz kitasato 100 mL de acetonitrilo y los matraces se ponen en agitación durante 15 min en una parrilla magnética con agitación, esta condición se mantiene durante todo el experimento. Después se arma el ensamble experimental mostrado en la Fig.12.

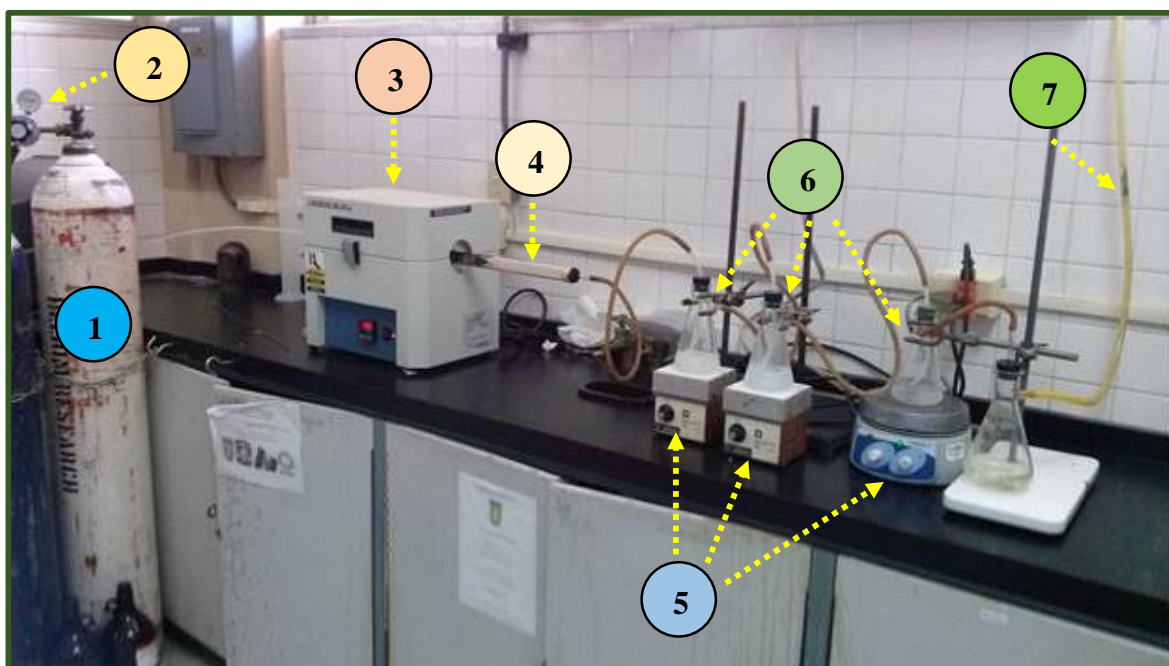


Figura 12. Imagen del montaje experimental empleado para medir la producción catalítica de hidrógeno a partir de endocarpo de coco utilizando Re_2C y ReB_2 . Tanque de He (99.999 %) (1), manómetro (2), horno eléctrico marca Lindberg/Blue TF55035C (3), tubo de cuarzo (4), parrillas magnéticas (5), matraces kitasato de 250 mL (6), manguera de salida de gases (7).

Posteriormente, en una canoa de porcelana se colocan 500 mg de polvo de endocarpo de coco (EC), más una de las siguientes cantidades de catalizador: 25, 50, 75 y 100 mg de ReC640 (a), 25, 50, 75 y 100 mg ReB640 (b). Después, se coloca la canoa con su contenido en el interior del tubo de cuarzo en el horno eléctrico Lindberg/Blue, se abre la llave principal del tanque de helio (He, 99.999 %) y se regula el flujo con la llave secundaria hasta lograr un flujo de $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He, ver Fig.13. En el panel principal del horno eléctrico se programa $500 \text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura final y se mantiene así durante 1 h. Finalmente se toman los matraces kitasato y se filtra su contenido con papel filtro, recibiendo en un matraz. Cada uno de los matraces con filtrado es titulado con una solución valorada de NaOH (0.06107 M) utilizando una bureta de 25 mL, adicionando 4 gotas de fenolftaleína como indicador.

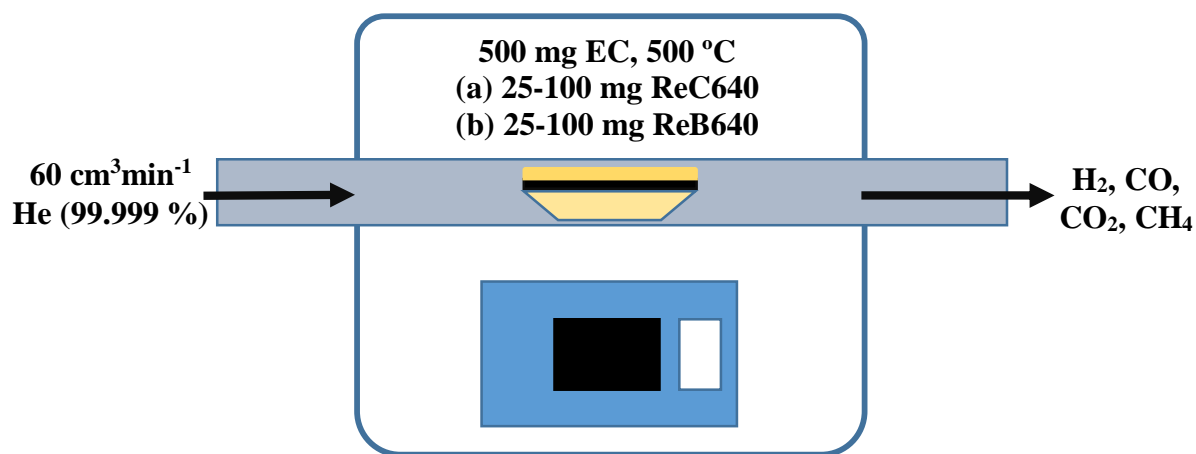


Figura 13. Dibujo esquemático del horno eléctrico utilizado en la producción de H_2 a partir de EC y utilizando ReC640 y ReB640 como catalizadores, en el que se muestra las condiciones utilizadas en la producción catalítica de H_2 .

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Difracción de rayos-X

IV.1.1 Análisis por difracción de rayos-X para la síntesis de Re_2C

Los patrones por difracción por XRD de las muestras ReC_{40} , ReC_{80} y ReC_{640} obtenidas en la síntesis por molienda mecánica de Re_2C , como se describió en la sección III.1, se muestran en la Fig.14.

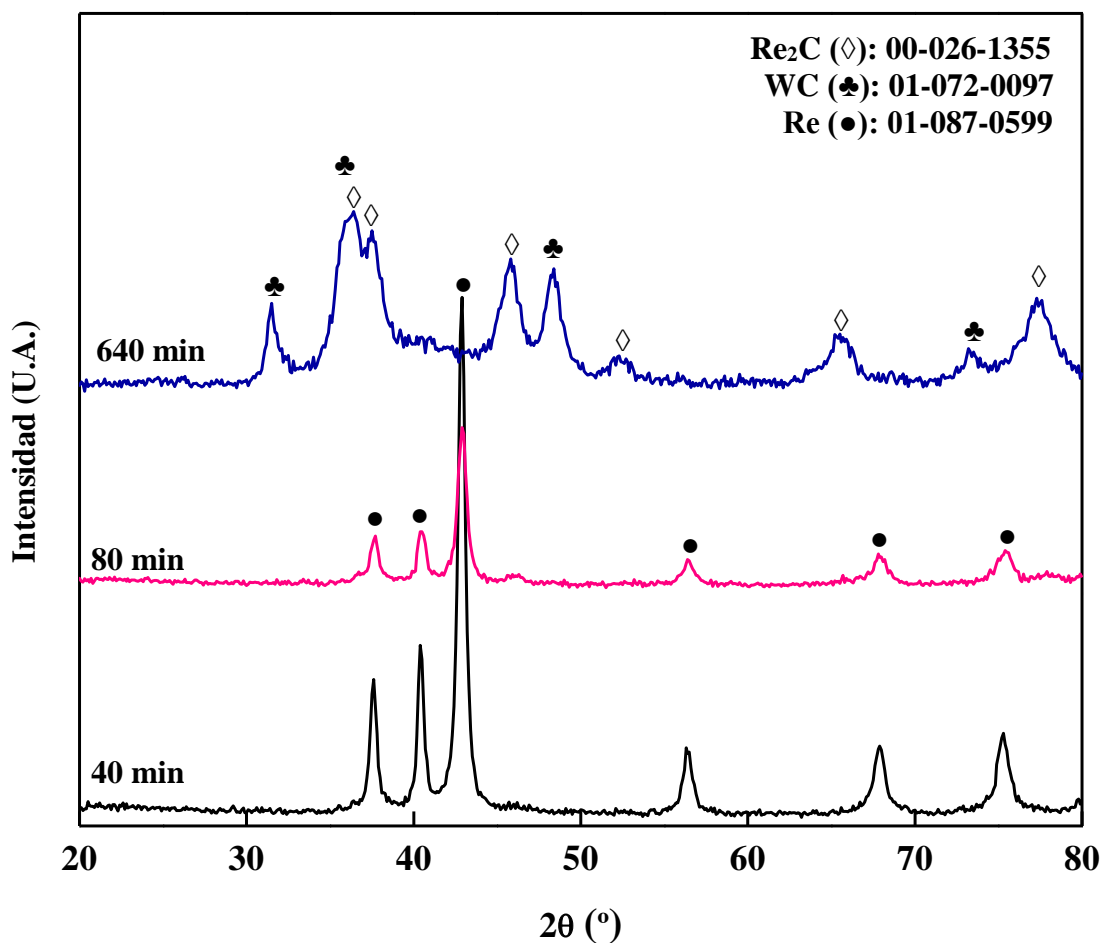


Figura 14. Patrones de XRD de los materiales sintetizados: ReC_{40} , ReC_{80} y ReC_{640} . Y las tarjetas cristalográficas de referencia: Re_2C (00-026-1355)= [◇], WC (01-072-0097)= [♣] y Re (01-087-0599)= [●].

La síntesis por molienda mecánica de carburo de renio a partir de renio y grafito se monitorea por difracción de rayos-X en polvos. El difractograma para los materiales ReC40, ReC80 y ReC640 obtenidos a 40, 80 y 640 minutos, respectivamente se muestran en la Fig.14. A bajos tiempos de molienda, los difractogramas para las muestras ReC40 (40 min) y ReC80 (80 min) muestra picos de difracción localizados a 37.5° , 40.3° , 42.8° , 56.4° , 67.8° , 75.3° de 2θ que corresponden a los planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), y (103), respectivamente, y que corresponde con la tarjeta cristalográfica de referencia para renio hexagonal (\bullet), tarjeta cristalográfica PDF No. 01-087-0599.

También se observa en los difractogramas la ausencia de picos de difracción para el grafito, debido a que se pierde su cristalinidad a tiempos menores de 40 min de molienda. El patrón por difracción de rayos-X para el material obtenido a 640 min de molienda (ReC640), muestra picos de difracción a 36.3° , 37.5° , 45.8° , 52.3° , 65.3° y 77.3° de 2θ que corresponden a los planos cristalográficos (101), (103), (104), (110), (004), (114) y (107), respectivamente, pertenecientes a carburo de renio hexagonal (\diamond), de acuerdo a la tarjeta cristalográfica PDF No. 00-026-1355. Además, se aprecian picos de difracción a $2\theta \approx 31.5^\circ$, 48.4° y 73.4° que corresponden a los planos cristalográficos (001), (101) y (111), respectivamente, correspondientes con una fase cristalina de carburo de tungsteno hexagonal (\clubsuit), tarjeta cristalográfica PDF No. 01-072-0297.

La síntesis de carburo de renio ha sido reportada por otros investigadores utilizando métodos de alta presión y alta temperatura [14-18, 20], esta es la primera vez que se obtiene la fase de Re_2C hexagonal en condiciones de baja temperatura y presión atmosférica. No obstante, se aprecia la contaminación de la muestra con WC proveniente de tazón y medio de molienda empleado en la síntesis de carburo de renio [108].

IV.1.2 Análisis por difracción de rayos-X para la síntesis de ReB_2

Los difractogramas de los materiales ReB_{640} y ReB_{800} obtenidas a partir de la síntesis por molienda mecánica de ReB_2 , como se describió en la sección III.2, se muestran en la Fig.15.

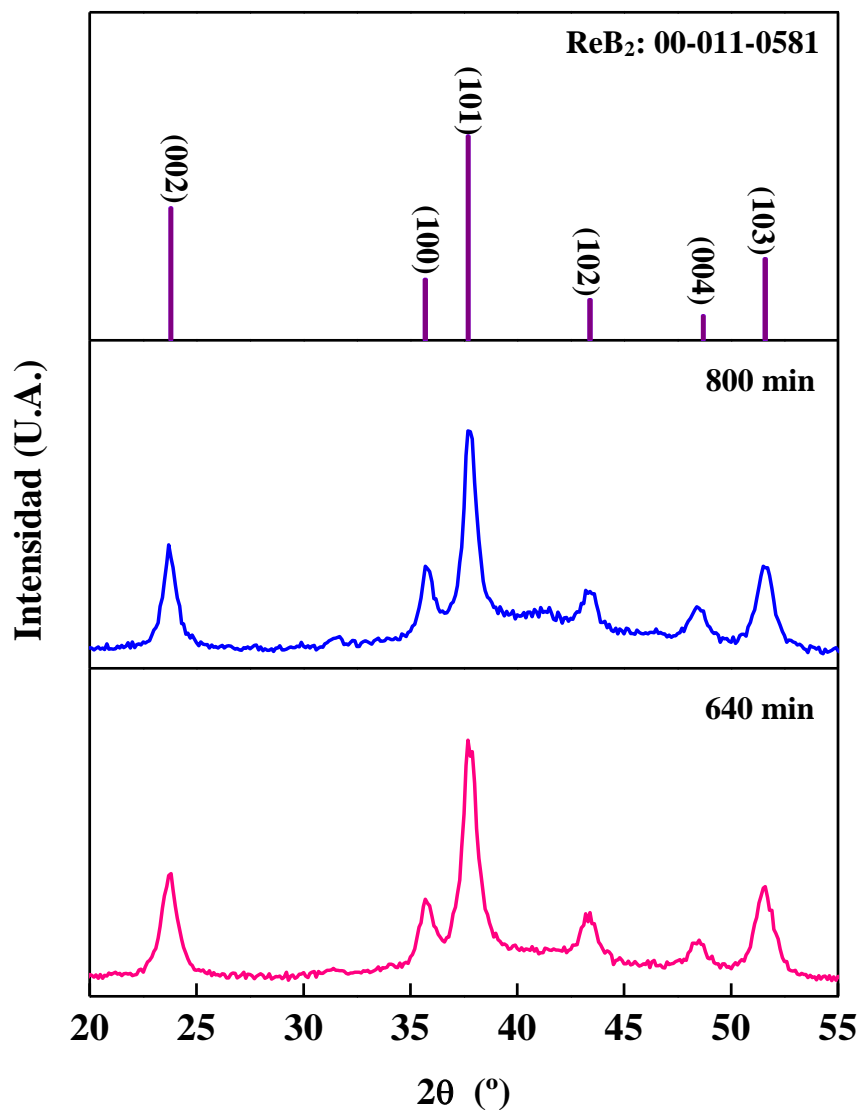


Figura 15. Difractogramas por XRD de ReB_{640} y ReB_{800} obtenidas a 640 y 800 min, respectivamente, para la síntesis por molienda mecánica de ReB_2 . Tarjeta cristalográfica de referencia para ReB_2 , PDF No. 00-011-0581.

La Fig.15 muestra los patrones por difracción de rayos-X en polvo de los materiales ReB640 y ReB800, obtenidos a 640 y 800 min de molienda, respectivamente, para la síntesis por molienda mecánica de la fase diboruro de renio (ReB_2) a partir de mezclas de renio cristalino y boro cristalino. También se muestra el diagrama de palillos para el material ReB_2 , tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-011-0581. Los difractogramas muestran picos de difracción a 23.7° , 35.7° , 37.7° , 43.3° , 48.4° y 51.5° de 2θ que corresponde a los planos de difracción (002), (100), (101), (102), (004) y (103), respectivamente, que están en exacta correspondencia con el diagrama de palillos de fase hexagonal de ReB_2 , tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-011-0581. En los difractogramas experimentales se nota la ausencia de picos de difracción que correspondan con la presencia de renio o boro sin reaccionar en el material, o contaminación por desgaste del tazón o medio de molienda de carburo de tungsteno, y la formación de otras fases indeseables de diboruro de renio (Re_7B_3 , Re_3B), por lo tanto la metodología utilizada en este trabajo de investigación permite obtener, como producto mayoritario la fase hexagonal de ReB_2 , tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-011-0581.

En 2011, Orlovskaya *et al.* [42] obtuvieron la fase hexagonal de ReB_2 a 1800 min de tiempo de molienda y una marcada contaminación de carburo de tungsteno. En este trabajo obtuvimos la fase de ReB_2 a 640 min de tiempo de molienda, 1160 min menos que el tiempo reportado por Orlovskaya *et al.* para la síntesis de la misma fase cristalina, por lo que hemos optimizado el tiempo de síntesis de la fase hexagonal de ReB_2 , además de que la pureza del material es mejor, al no haber presencia de contaminación por carburo de tungsteno, que es el material con el que están hechos el tazón y medio de molienda utilizado en la síntesis por molienda mecánica de ReB_2 .

IV.2 Microscopía electrónica de barrido

IV.2.1 Morfología y análisis elemental de ReC640

El análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido del material ReC640, ver sección III.1, se aprecia en las Figs.16 y 17.

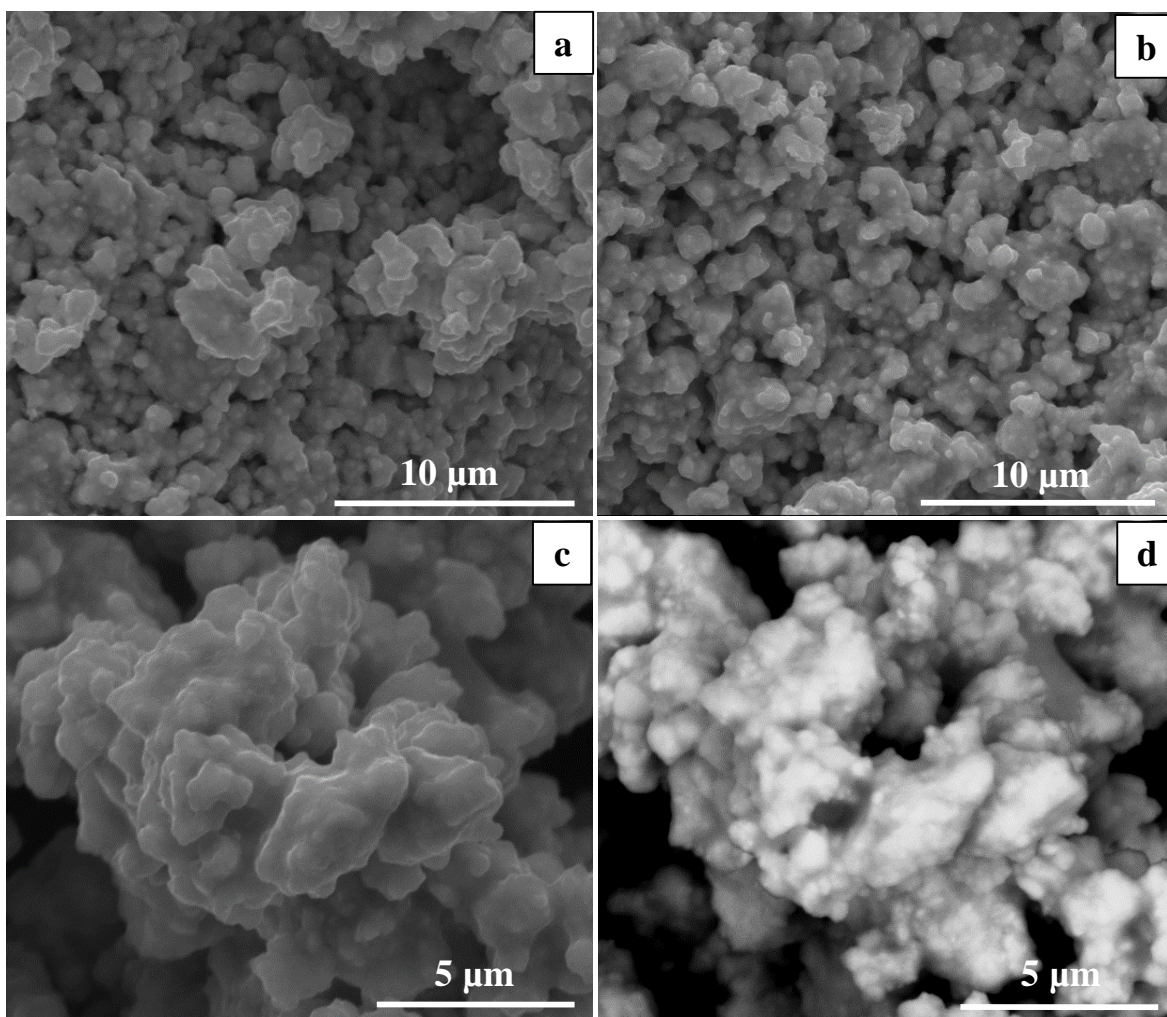


Figura 16. Morfología por SEM del material ReC640 obtenido a 640 min de molienda en la síntesis de carburo de renio. Morfología por electrones secundarios de conglomerados de micropartículas del material (a y b). Morfología por electrones secundarios de un conglomerado de micropartículas (c) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (d).

El análisis por SEM del material ReC640 obtenido al tratar mecánicamente una mezcla de polvos de renio y grafito con esferas de carburo de tungsteno durante 640 min se muestra en la Fig.16(a-d). Las Fig.16(a-b) muestra el análisis de la morfología del material por electrones secundarios donde se aprecian conglomerados de partículas distribuidos sobre todo el material, esto implica que durante la formación del material de Re_2C , las partículas del mismo una vez formadas se comienzan a aglomerar debido a que ya el carbono y el renio han reaccionado en su totalidad y la energía del tratamiento mecánico sólo se disipa trasladando las partículas por todo el tazón de síntesis. La Fig.16c muestra la imagen de electrones secundarios de un conglomerado de partículas del material ReC640, su correspondiente imagen de electrones retrodispersados se muestra en la Fig.16d, se aprecia que los conglomerados son de micropartículas de Re_2C y WC, mismo que está relacionado con el difractograma del material en la Fig.14. Además, distinguir las partículas de Re_2C y WC en el conglomerado, es muy difícil, ya que el renio y el tungsteno tienen un número atómico similar (75 y 74, respectivamente) lo que implica que la energía de los electrones que se retrodispersan al golpear con sus núcleos atómicos son muy cercanas y por tanto el contraste por número atómico es pequeño [109-110].

El resultado del análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido del material ReC640, indica la formación de conglomerados de micropartículas de Re_2C y WC como la morfología característica en todo el material. La presencia del compuesto indeseable carburo de tungsteno en el material, es consecuencia misma del desgaste mecánico entre el medio de molienda (esferas de carburo de tungsteno) y el tazón de carburo de tungsteno utilizado para la síntesis de la fase Re_2C hexagonal [108]. Aunque cabe la posibilidad que la fase de Re_2C también participe en el desgaste del medio de molienda, ya que puede ser que el Re_2C y WC tenga una dureza similar.

El análisis morfológico del material ReC640 por SEM muestra conglomerados de partículas distribuidas sobre todo el material, ver Fig.16. Para investigar la morfología a detalle de estos conglomerados, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Dual Bean (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600), ver Fig.17a-d.

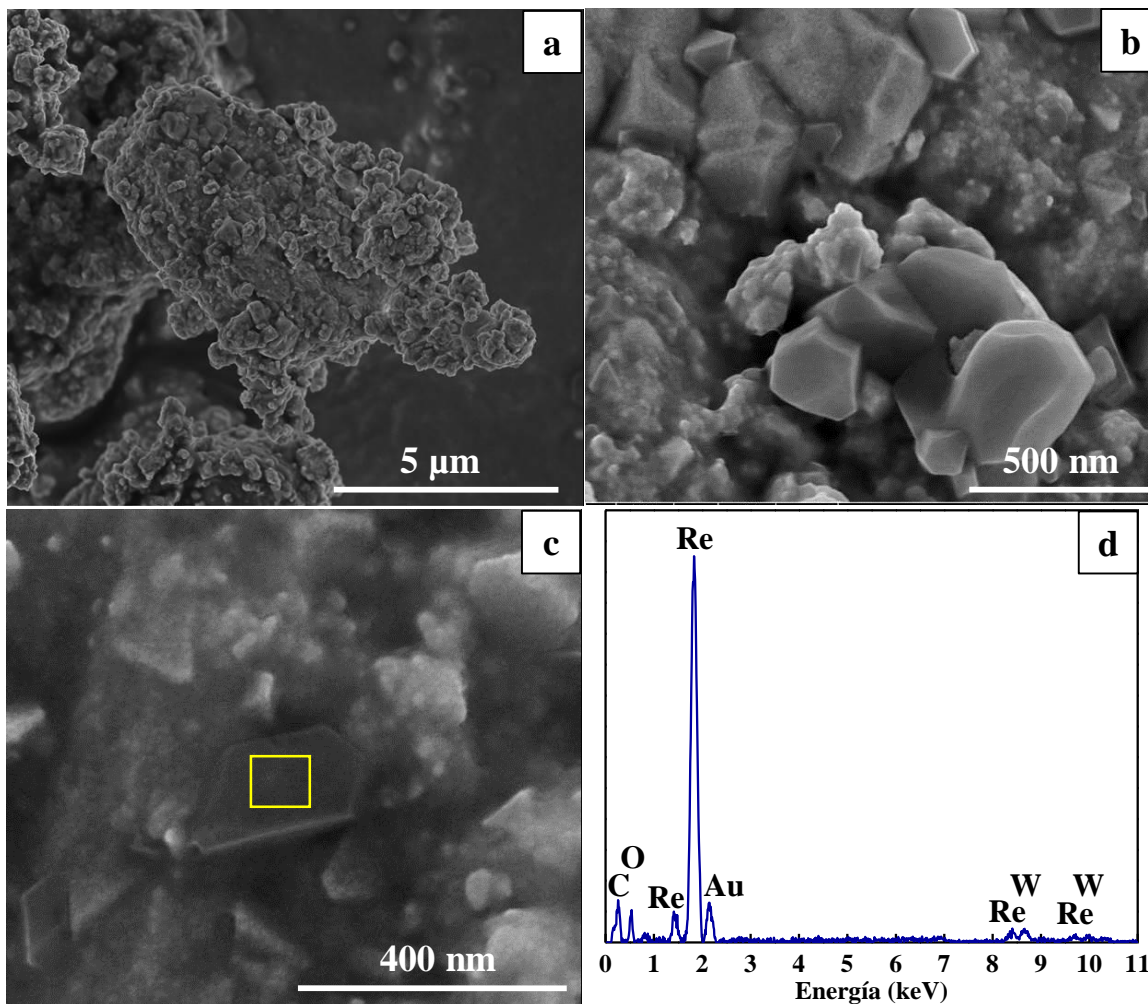


Figura 17. Imagen de electrones secundarios de un conglomerado de micropartículas en el material ReC640 (a), magnificaciones de la morfología recurrente en los conglomerados (b y c). Análisis elemental sobre la partícula poliédrica en (c), cuadro amarillo (d).

El análisis por microscopía electrónica de barrido de alta resolución de la morfología de los conglomerados de partículas en la Fig.16, se muestra en la Fig.17. La imagen de electrones secundarios de la morfología del material ReC640 (ver Fig.17a), muestra un conglomerado de partículas como la morfología preferencial de este material. Se realizaron magnificaciones sobre estos conglomerados para ver con detalle su morfología, ver Fig.17b-c. Las imágenes muestran claramente partículas de distintos tamaños y que poseen varias caras planas, muy contrastante con la morfología a baja resolución que se observa en la Fig.16. En las imágenes de la Fig.17b-c, se observa una marcada diferencia entre estas partículas poliédricas que están embebidas en otro material. Para determinar de qué material son estas partículas facetadas, se realizó un análisis elemental por espectroscopia de dispersión de energía sobre la partícula presente en la Fig.17c, en la zona delimitada por el cuadro amarillo.

El espectro obtenido en el análisis por EDS se aprecia en la Fig.17d. El espectro contiene las señales para los elementos químicos: carbono (C, 0.28 keV), oxígeno (O, 0.53 keV), renio (Re, 1.44 keV, 1.84 keV, 8.65 keV, 10.01 keV) y tungsteno (W, 8.39 keV, 9.96 keV). Vemos en el espectro que las señales más intensas pertenecen a los elementos químicos Re y C, lo que confirma que esa partícula es de la fase cristalina Re_2C . La señal de W proviene del tazón y medio de molienda de carburo de tungsteno utilizado en la síntesis [111-112].

La señal de oxígeno a 0.53 keV, proviene de la oxidación superficial de las partículas de Re_2C con el oxígeno y agua ambiental. La señal de oro (Au, 2.20 keV), proviene del recubrimiento de la muestra con una capa de oro para evitar la acumulación de carga en la superficie del material y obtener micrografías con mayor detalle de la morfología del material.

IV.2.2 Morfología y análisis elemental de ReB₆40

El análisis de la morfología del material ReB₆40 por microscopía electrónica de barrido, ver sección III.2, se muestra en las Figs.18 y 19.

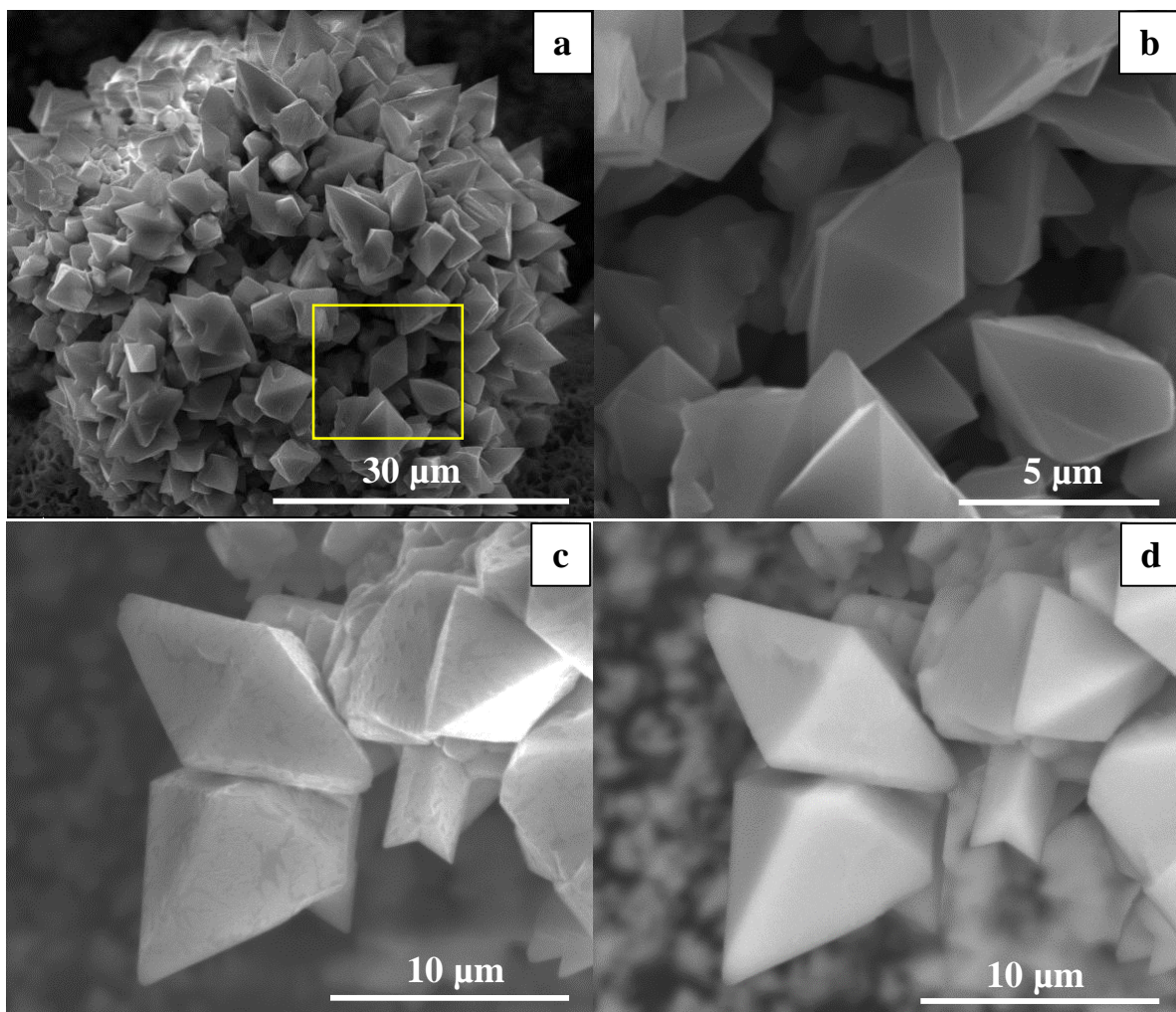


Figura 18. Imágenes de la morfología del material ReB₆40 obtenido a los 640 minutos de reacción para la síntesis de ReB₂. Imagen de electrones secundarios de conglomerados de micropartículas poliédricas (a). Magnificación de (a) en el cuadro amarillo (b). Micrografía de electrones secundarios de micropartículas octaédricas en los conglomerados (c) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (d).

El análisis por SEM del material ReB640 obtenido por tratamiento mecánico de una mezcla de polvos de renio y boro cristalinos con esferas de carburo de tungsteno durante 640 minutos se muestra en la Fig.18a-d. La micrografía en la Fig.18a muestra el análisis de la morfología por SEM del material por electrones secundarios donde se aprecian un conglomerado de partículas poliédricas de ReB_2 , que está en acuerdo con el análisis de XRD del material en la Fig.15, donde el difractograma sólo contiene picos de difracción asignados para una fase hexagonal de ReB_2 . La Fig.18b es una imagen de electrones secundarios a una magnificación a 10 000x de la morfología del material en el cuadro amarillo en la Fig.18a. La imagen muestra una partícula octaedral bien formada de ReB_2 , acompañada de algunas otras partículas poliédricas incompletas del mismo. Esto indica que la forma octaedral es la morfología preferencial de crecimiento de las partículas de la fase ReB_2 . Esto indica que variando algunos parámetros de síntesis podemos obtener diferentes tamaños de partículas octaédricas.

La Fig.18c muestra la imagen de electrones secundarios de partículas octaedrales de ReB_2 en el material ReB640, su correspondiente imagen de electrones retrodispersados se muestra en la Fig.18d, se aprecia que las partículas en la imagen de BSE tienen una escala de grises muy uniforme por lo que éstas tienen una composición química relativa homogénea. No se aprecia algún cambio en la escala de grises en la imagen, por lo que se intuye que no hay contaminación por parte del medio de molienda y tazón de WC, así como de boro. Resultado que está en acuerdo con el difractograma del material en la Fig.15. Caso especial es el renio, ya que se encuentra en el ReB_2 , por lo que es difícil saber si algo de renio reactivo no se encuentre entre las partículas de diboruro de renio.

El análisis del material ReB640 por microscopía electrónica mostró que el crecimiento de partículas octaédricas es la morfología preferencial del material, ver Fig.19a-b. Para determinar la naturaleza química de las partículas se realizó un análisis elemental, ver Fig.19c.

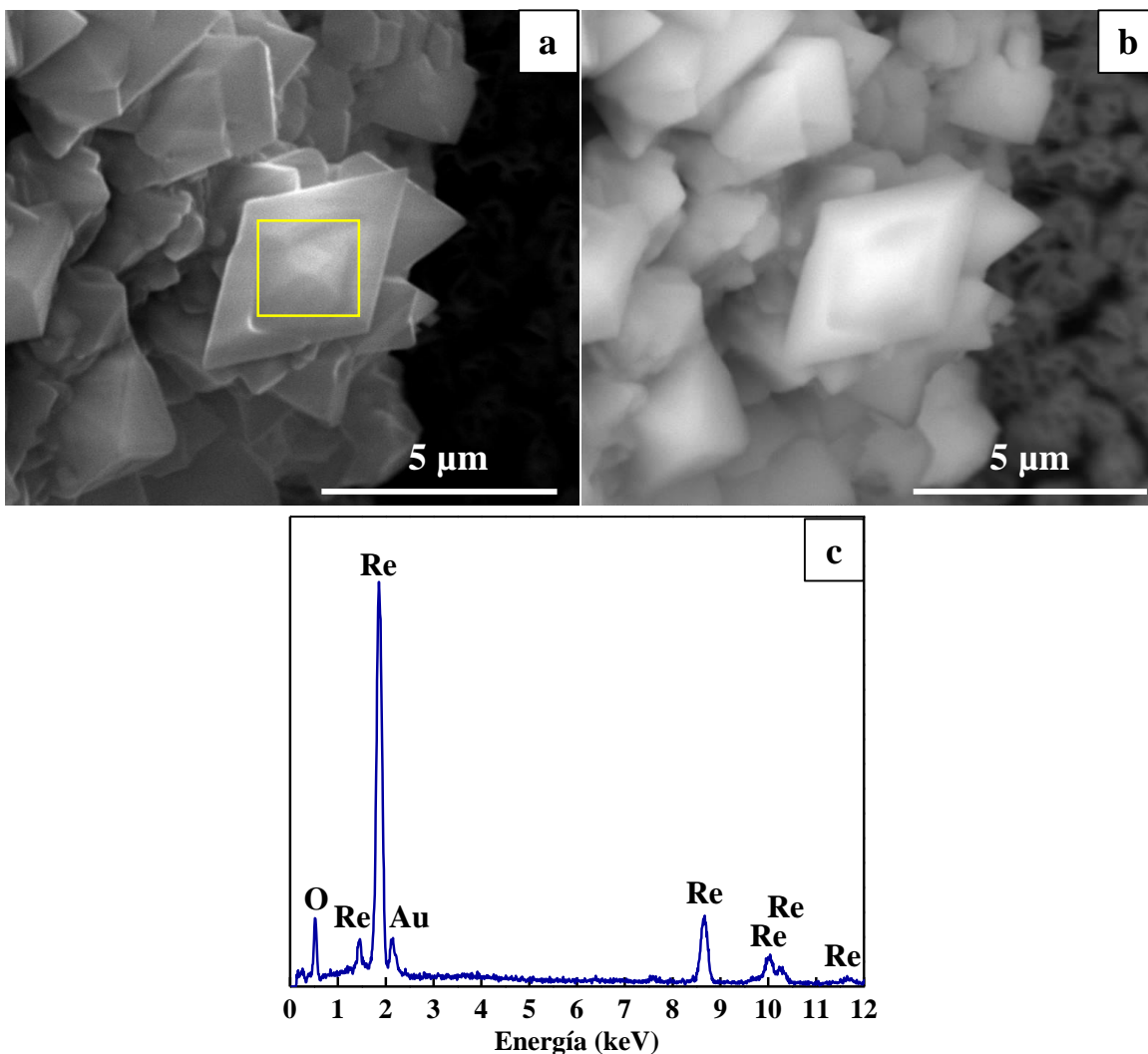


Figura 19. Imagen de electrones secundarios de una partícula octaédrica en el material ReB640 (a) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (b). Espectro EDS de la partícula poliédrica en (a), cuadro amarillo (c).

El análisis de microscopia electrónica de barrido de una partícula octaédrica de ReB_2 se muestra en la Fig.19. La imagen de electrones secundarios (ver Fig.19a) y su correspondiente imagen de electrones retrodispersados (ver Fig.19b) indican que la composición química relativa es homogénea, además de mostrar que la morfología octaédrica es el crecimiento preferencial de la fase cristalina de ReB_2 . La naturaleza química de las partículas octaédricas no puede ser revelado solamente con un análisis de electrones retrodispersados, se requiere de una técnica que no sea ambigua, por eso se realizó un análisis elemental por EDS sobre la partícula en la Fig.19a, cuadro amarillo. El espectro obtenido del análisis en la zona delimitada por el cuadro amarillo, contiene las señales para los elementos químicos: oxígeno (O, 0.53 keV), renio (Re, 1.44 keV, 1.84 keV, 8.65 keV, 10.01 keV, 10.27 keV, 11.68 keV). Vemos que los elementos Re y O presentan la mayor intensidad en el espectro, lo que confirma que las partículas poliédricas son de ReB_2 . La duda es, ¿por qué el boro no está presente en el espectro?, y la respuesta es que el detector utilizado en el análisis de EDS puede detectar al boro, aunque para detectar elementos de número atómico bajo como el boro se requiere de algunos cuidados y una correcta configuración instrumental [113], además de que la detección es también dependiente del porcentaje en masa del elemento en el material analizado. Por estas razones la señal de boro no aparece en el espectro.

La presencia de la señal de oxígeno (O, 0.53 keV) en el espectro, se debe a que la superficie de la partícula octaédrica está parcialmente oxidada por la presencia de agua y oxígeno en el ambiente. La señal de oro (Au, 2.20 keV), proviene del recubrimiento de la muestra con una capa de oro para evitar la acumulación de carga eléctrica en la superficie del material y obtener micrografías con mejor detalle de la morfología del material.

IV.3 Análisis termogravimétrico

IV.3.1 Estabilidad térmica de ReC640

Para determinar la estabilidad térmica del compuesto ReC, se obtuvo el perfil de pérdida de masa de la muestra ReC640 de 50 a 800 °C, tomando 11.356 mg de muestra, velocidad de ascenso de temperatura de 5 °Cmin⁻¹, y flujo de N₂ de 20 mLmin⁻¹, ver la Fig.20.

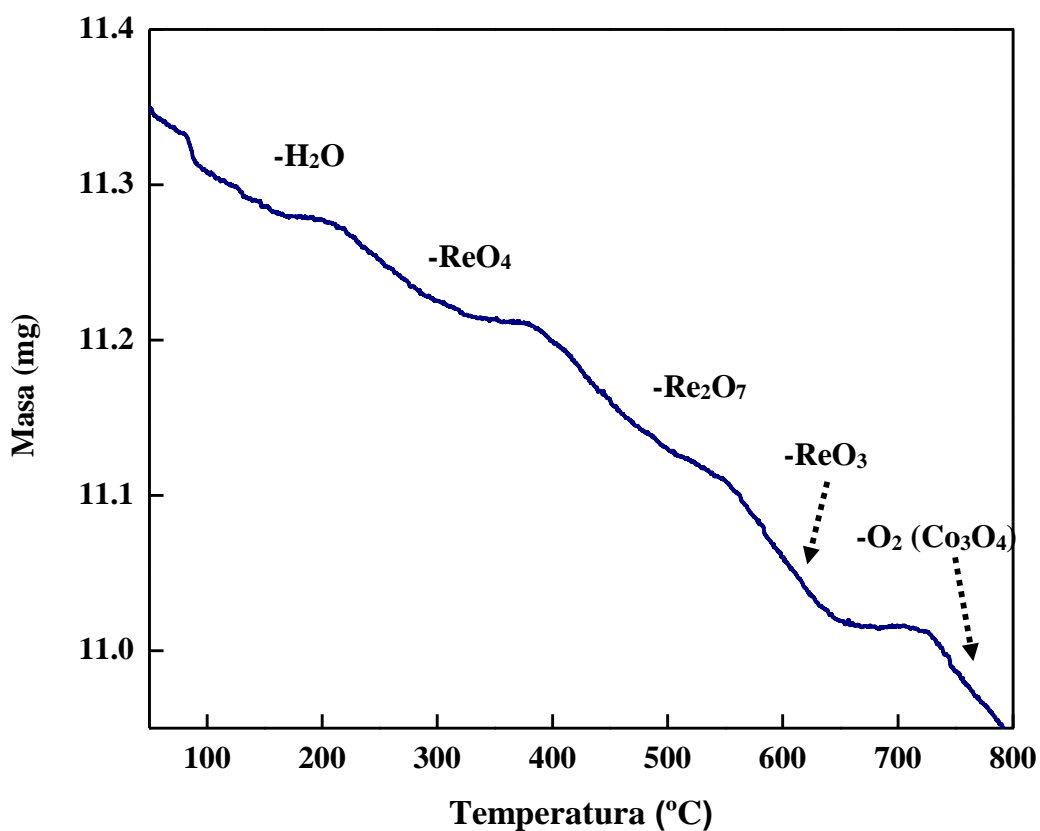


Figura 20. Termograma del material ReC640 obtenido bajo las siguientes condiciones de medición: de 50 °C a 800 °C, velocidad de ascenso de temperatura de 5 °Cmin⁻¹, y flujo de N₂ de 20 mLmin⁻¹. Tomando 11.356 mg de muestra.

La Fig.20 muestra la curva de pérdida de masa para la muestra ReC640 desde los 50 °C hasta los 800 °C, tomando una masa inicial de material de 11.356 mg. Se aprecia un primer intervalo de pérdida de masa desde los 50 °C hasta los 220 °C que se atribuye a la evaporación de agua física y químicamente adsorbida [114]. Los siguientes tres intervalos de pérdida de masa en el termograma son atribuidos a la volatilización de óxidos de renio formados por la oxidación del renio precursor por la presencia de oxígeno en el proceso de síntesis: el intervalo de pérdida de masa entre los 220 °C hasta los 380 °C se debe a la volatilización del compuesto ReO_4 , que tiene una temperatura de ebullición de 220 °C; el siguiente intervalo de pérdida de masa desde los 400 °C hasta los 560 °C se atribuye a la volatilización del compuesto Re_2O_7 , que tiene una temperatura de ebullición de 362 °C; el siguiente intervalo de pérdida de masa que va desde los 550 °C hasta 650 °C es atribuido a la volatilización del compuesto ReO_3 , que tiene un punto de ebullición de 614 °C [115].

El último intervalo de pérdida de masa que va desde los 720 °C hasta los 800 °C, es atribuido a la pérdida de oxígeno (O_2) proveniente de la descomposición térmica de óxido cobaltoso (Co_3O_4) en monóxido de cobalto (CoO) y O_2 [116]. El Co_3O_4 se obtiene a partir de la oxidación de cobalto, metal que se adiciona al carburo de tungsteno con que se fabrican los tazones utilizados en la síntesis por molienda mecánica de materiales de WC [111-112]. La masa final del residuo después de haber llegado a la temperatura de 800 °C fue de 10.942 mg, esto representa una pérdida de 3.6 % de la masa inicial. Lo anterior indica que la fase de carburo de renio es estable por lo menos hasta los 800 °C, en concordancia con Popova y Boiko [14], quienes en 1971 reportaron que la fase de Re_2C es estable hasta los 1500 °C. La estabilidad de la fase de Re_2C a altas temperaturas, indica su posible aplicación como un material catalítico.

IV.3.2 Estabilidad térmica de ReB640

La estabilidad térmica del material ReB640 se muestra en el termograma de la Fig.21. Las condiciones de medición fueron de 50 a 800 °C, tomando 12.170 mg de muestra, velocidad de ascenso de temperatura de 10 °Cmin⁻¹, y flujo de N₂ de 20 mLmin⁻¹.

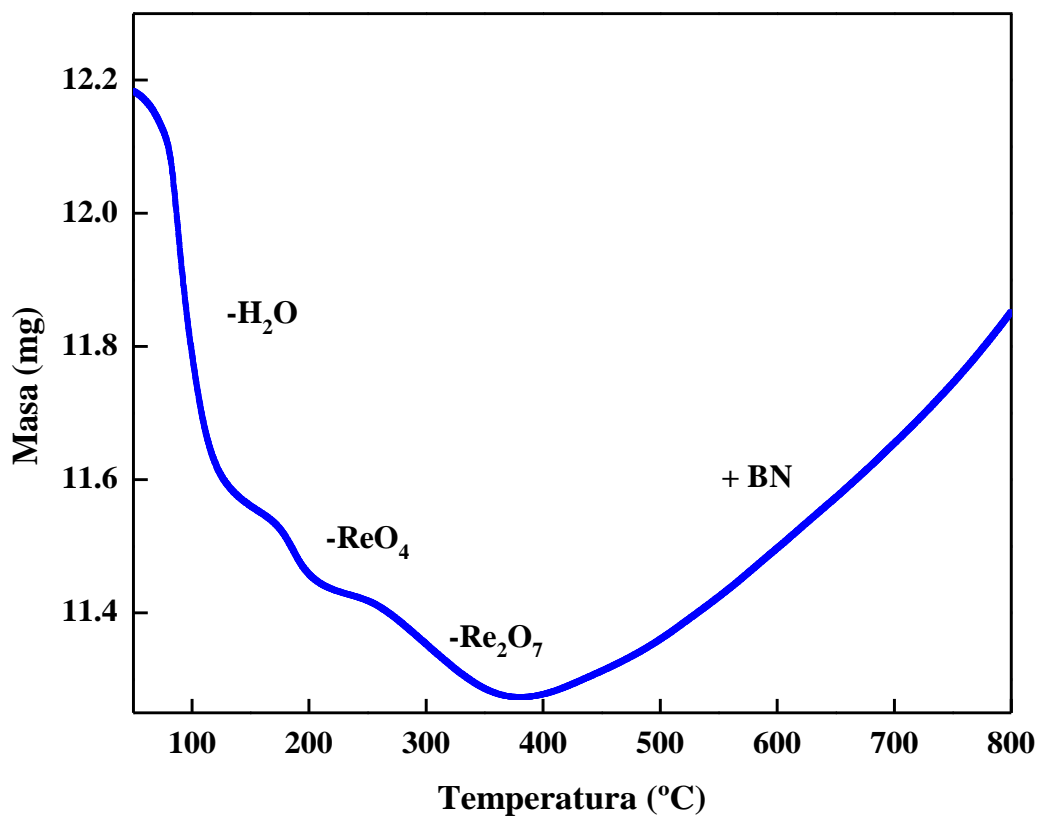


Figura 21. Perfil de pérdida de masa por efecto de la temperatura del material ReB640. Las condiciones de medición fueron: de 50 °C a 800 °C, velocidad de ascenso de temperatura de 10 °Cmin⁻¹, y flujo de N₂ de 20 mLmin⁻¹. Tomando 12.170 mg de muestra.

La evolución térmica del material ReB640 se muestra en la Fig.21, desde los 50 °C hasta los 800 °C, tomando una masa inicial de material de 12.170 mg. El perfil de pérdida de masa muestra un primer intervalo de pérdida de masa desde los 50 °C hasta los 170 °C que se atribuye a la evaporación de agua física y químicamente adsorbida en la superficie del material [114]. Los siguientes dos intervalos de pérdida de masa en el termograma son atribuidos a la volatilización de óxidos de renio formados por la oxidación del renio precursor y la presencia de oxígeno en el proceso de síntesis: el intervalo de pérdida de masa entre los 170 °C hasta los 212 °C se debe a la volatilización del compuesto ReO_4 , que tiene una temperatura de ebullición de 220 °C; el siguiente intervalo de pérdida de masa desde los 212 °C hasta los 379 °C se atribuye a la volatilización del compuesto Re_2O_7 , que tiene una temperatura de ebullición de 362 °C [115].

En el intervalo de temperatura a partir de los 379 °C, el material gana masa hasta llegar a la temperatura final de 800 °C. Esto indica que el material empieza a reaccionar con nitrógeno, gas utilizado para evacuar los gases generados durante el análisis termogravimétrico de la muestra. De acuerdo al difractograma del material en la Fig.15, se obtiene la fase de ReB_2 , por lo que se debe de estar formando algún nitruro de boro o renio a partir de los 379 °C. En 1994, Lu *et al.* [117], reportaron el crecimiento de películas de nitruro de boro sobre sustratos de silicio usando un haz de nitrógeno neutro y boro evaporado por un haz de electrones. Mirkarimi *et al.* [118] en 1999 reportaron que la formación de películas de nitruro de boro tiene una temperatura óptima, típicamente entre los 400 °C y 500 °C. Por lo tanto, el incremento en la masa del material a partir de los 379 °C, es debido a la formación de nitruro de boro (BN) a partir de la reacción química entre boro del material y nitrógeno utilizado como gas de arrastre en el análisis termogravimétrico. La masa final del residuo después de haber llegado a la temperatura de 379 °C fue de 11.273 mg, esto representa una pérdida de 7.4 % de la masa inicial.

IV.4 Espectroscopia de infrarrojo

IV.4.1 Caracterización química de ReC640

La información de las propiedades químicas del material ReC640 fue evaluado empleando espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} , ver Fig.22.

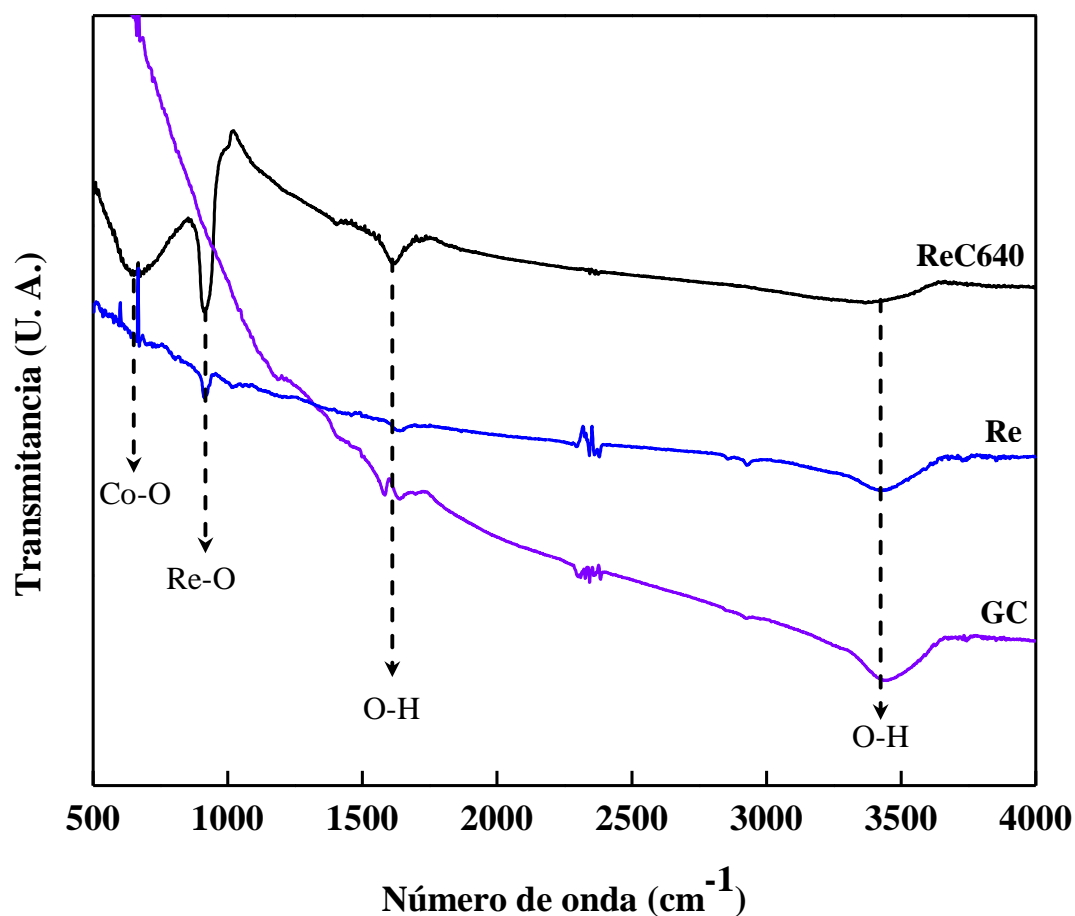


Figura 22. Espectros de infrarrojo por transmitancia del material ReC640 (ReC640) y materiales de referencia: renio precursor (Re) y carbón vítreo (GC) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} obtenidos por el método de la pastilla de KBr.

La caracterización química superficial por medio de espectroscopia de infrarrojo del material ReC640 (ReC640) y los materiales de referencia: renio (Re) y carbón vítreo (GC) se muestra en la Fig.22. Todos los materiales se analizaron utilizando el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} . El espectro del material ReC640 (ReC640) en la Fig.22 muestra un pico ancho de absorción para el enlace químico Co-O a 657 cm^{-1} [119-121], que confirma la presencia de Co_3O_4 en el material, en acuerdo con el termograma para el material ReC640 en la Fig.20. Otra banda presente en el espectro del material ReC640 es la banda perteneciente al enlace químico Re-O a 913 cm^{-1} [122-123], que indica que la superficie de las partículas de Re_2C está parcialmente oxidada debido a la exposición del material al O_2 ambiental. Por último, el espectro ReC640 presenta bandas pertenecientes a la presencia de agua (H_2O) y grupos hidroxilos (O-H) en la superficie del material a 1624 cm^{-1} y 3382 cm^{-1} [124], debido a la exposición del material a la humedad del ambiente, la presencia de estos grupos está relacionado con la pérdida de masa del material de $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $220\text{ }^\circ\text{C}$ en el termograma de la Fig.20. El espectro de infrarrojo del material de partida renio (Re) muestra las bandas de adsorción para los enlaces Re-O a 913 cm^{-1} y O-H a 1624 cm^{-1} y 3382 cm^{-1} que indican la oxidación superficial del material debido al contacto con el O_2 y agua en el ambiente. Por último, el espectro de infrarrojo del material de referencia carbón vítreo (GC) muestra una banda de adsorción ancha a 3382 cm^{-1} atribuida a la presencia de grupos O-H sobre su superficie.

La investigación de las propiedades químicas superficiales del material ReC640 por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, muestra que la superficie del material está parcialmente oxidada debido a la presencia de bandas asociadas a la vibración de los enlaces Re-O y O-H.

IV.4.2 Caracterización química de ReB640

Para investigar las propiedades químicas superficiales del material ReB640 se realizó un análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} , ver Fig.23.

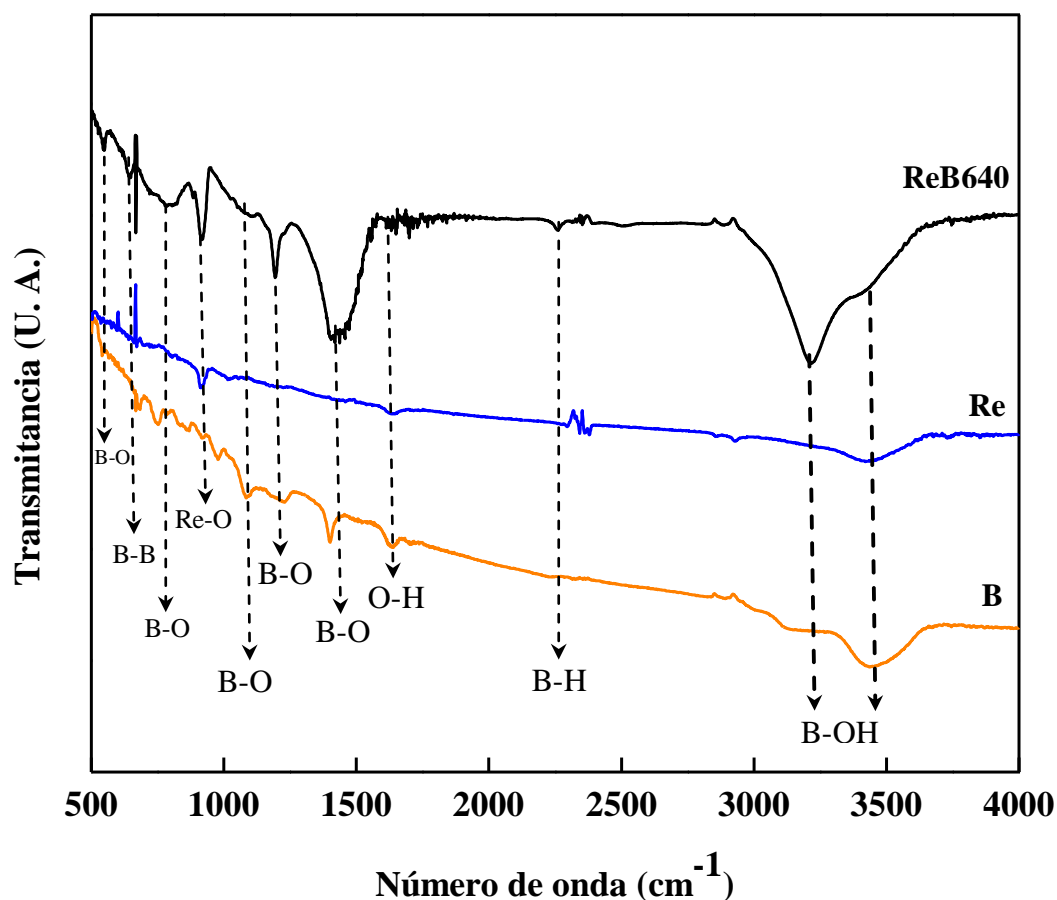


Figura 23. Espectros de infrarrojo del material ReB640 (ReB640) y materiales de referencia: renio precursor (Re) y boro precursor (B) en el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} obtenidos por el método de la pastilla de KBr.

La caracterización química superficial por FTIR del material ReB640 (ReB640) y los materiales de referencia: renio precursor (Re) y boro precursor (B) se muestra en la Fig.23. Todos los materiales se analizaron utilizando el intervalo de número de onda de 500 cm^{-1} hasta los 4000 cm^{-1} . El espectro IR del material ReB640 (ReB640) en la Fig.23 muestra picos de adsorción para la oxidación de los átomos de boro en la superficie de las partículas octaédricas de ReB_2 a 547 cm^{-1} (B-O), 793 cm^{-1} (B-O), 1193 cm^{-1} (B-O), 1431 cm^{-1} (B-OH), 3312 cm^{-1} (B-OH) y 3406 cm^{-1} (B-OH) [125-127], debido a la presencia de O_2 y humedad en el ambiente. La presencia de grupos O-H en la superficie de las partículas octaédricas de ReB_2 , está relacionado con la pérdida de masa del material de $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $170\text{ }^\circ\text{C}$ en el termograma de la Fig.21. Otra banda presente en el espectro del material ReB640, es la banda perteneciente a la adsorción del enlace químico Re-O a 913 cm^{-1} [122-123], que indica que los átomos de renio en la superficie de las partículas octaédricas de ReB_2 también están parcialmente oxidados debido a la exposición del material al O_2 ambiental. Una banda a 2260 cm^{-1} atribuida a la adsorción del enlace químico B-H [126-128], indica que los átomos de boro en la superficie de las partículas octaédricas también están parcialmente reducidos. Por último, una débil banda asociada al enlace covalente B-B aparece a 642 cm^{-1} en el espectro del material ReB640, esta banda muestra la absorción de energía por parte de cadenas de átomos de boro, debido a la estructura cristalina en capas de átomos de B y Re del ReB_2 [25]. El espectro de infrarrojo del material de partida renio (Re) muestra las bandas de adsorción para los enlaces Re-O a 913 cm^{-1} y O-H a 1624 cm^{-1} y 3382 cm^{-1} que indican la oxidación superficial del material debido al contacto con el O_2 y agua ambiental. Por último, el espectro de infrarrojo del material de referencia boro (B) muestra bandas de adsorción a 1624 cm^{-1} y 3382 cm^{-1} atribuidas a la presencia de grupos O-H y agua en su superficie, respectivamente.

IV.5 Caracterización superficial por adsorción de nitrógeno

IV.5.1 Isotherma de adsorción y desorción de N₂ de ReC640

La caracterización del material ReC640 por medio del método de adsorción de nitrógeno a -197 °C se muestra en la Fig.24. El área superficial del material fue determinada por la ecuación de la isoterma BET [129].

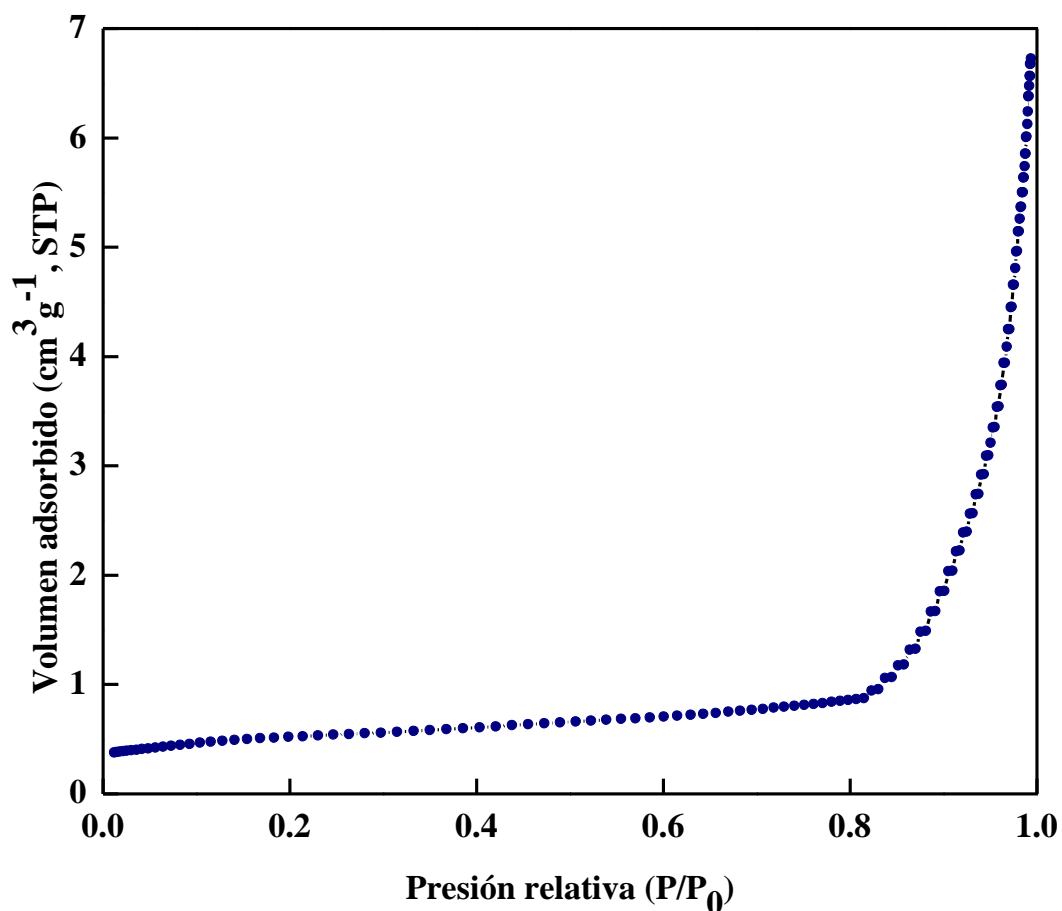


Figura. 24. Isotherma de adsorción de nitrógeno del material ReC640. Obtenida a una temperatura de -197 °C y tomando una masa de 0.179 g de material.

La área superficial y la distribución de tamaños de poro del material ReC640 se determinó por el método de adsorción de nitrógeno a $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$, ver Fig.24 y la Tabla V. La isoterma de adsorción de nitrógeno del material es del tipo III [131], de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. La isoterma muestra un pequeño acenso en la adsorción de nitrógeno desde $P/P_0=0$ hasta $P/P_0=0.81$. Después, la isoterma exhibe un gran incremento en la adsorción de nitrógeno a partir de $P/P_0=0.81$ hasta $P/P_0=0.99$. La isoterma tiene una forma general convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo, esto indica que las interacciones adsorbente-adsorbato son relativamente débiles. La área superficial del material fue determinada por la ecuación de la isoterma BET, obteniendo un valor de $2.00\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, además de la cantidad de nitrógeno adsorbido para una monocapa (Q_m) de $0.461\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Las isotermas del tipo III, son generalmente obtenidas en el caso de materiales no porosos o altamente macroporosos [132]. Por lo tanto, el material ReC640 es un material macroporoso, debido a su baja área superficial.

Además de la determinación de la área superficial BET del material ReC640 por el método de adsorción de nitrógeno a $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$, también se determinó la distribución de tamaños de poros y el volumen de poros por el método de Barret Joyner Halenda [130]. El volumen de poro por el método BJH para el material fue de $0.010\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Este método fue propuesto en 1951 y se desarrolló originalmente para materiales con poros grandes que tiene un amplio intervalo de tamaños. Sin embargo, el procedimiento puede ser aplicable a casi todos los tipos de materiales porosos. Para su análisis se asume que los poros tienen forma cilíndrica. El análisis de la distribución de tamaños de poro por el método BJH del material ReC640 se muestra en la Tabla V. El intervalo de tamaños de poro medido fue de 0.35 nm hasta 300 nm . La naturaleza poco porosa en el material se reflejada en la poca adsorción de nitrógeno en cada intervalo de tamaño de poro en el material ReC640, ver Tabla V.

IV.5.2 Isotherma de adsorción y desorción de N₂ de ReB640

La caracterización del material ReB640 por el método de adsorción de nitrógeno a -197 °C se muestra en la Fig.25. El área superficial del material fue determinada por la ecuación de la isoterma BET [129].

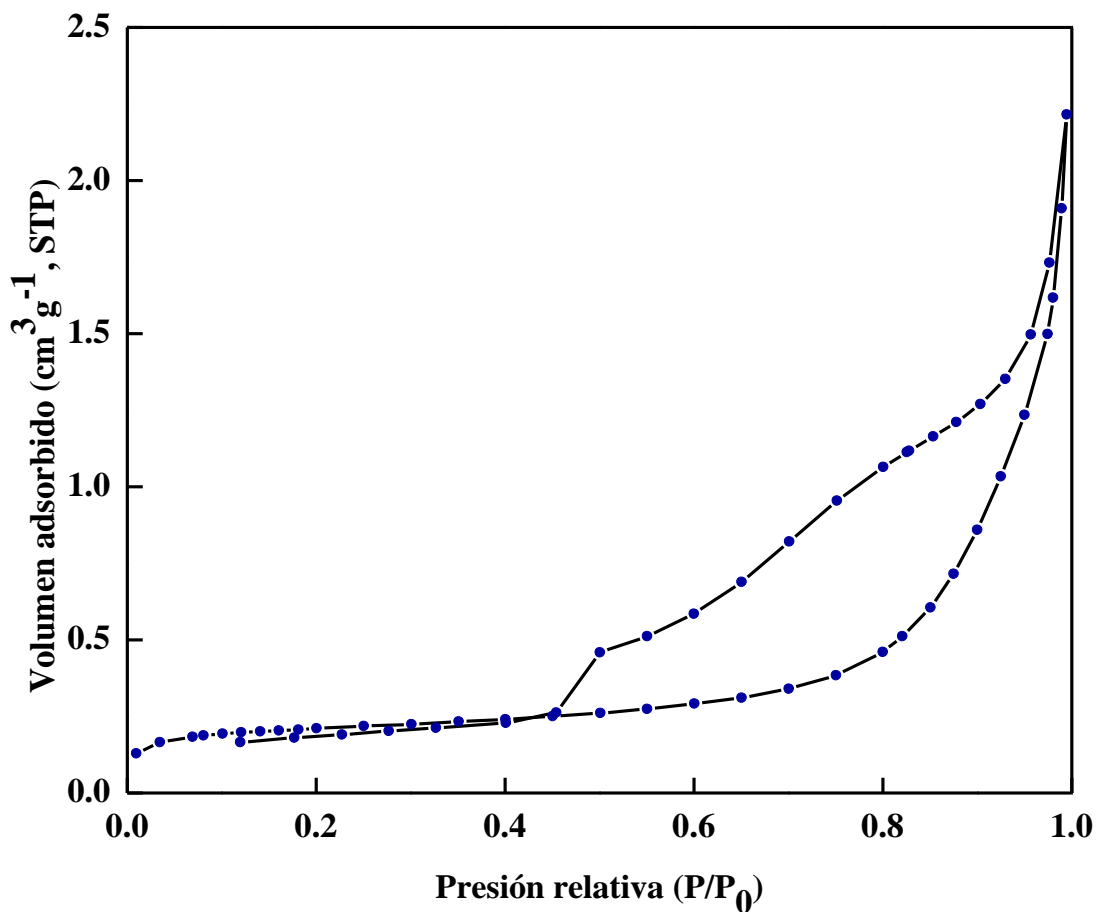


Figura. 25. Isotherma de adsorción de nitrógeno del material ReB640. Obtenida a una temperatura de -197 °C y tomando una masa de 1.571 g de material.

La área superficial material ReB640 se determinó por el método BET usando nitrógeno como adsorbato, ver Fig.25 y la distribución de tamaños de poro fue obtenida a partir de la isoterma de adsorción de acuerdo a cálculos del modelo BJH, los resultados se muestran en la Tabla V. La isoterma de adsorción de nitrógeno del material ReB640 es del tipo IV [131], de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. La isoterma muestra un punto de inflexión en la adsorción de nitrógeno en $P/P_0=0.20$, a partir del cual muestra una linealidad hasta $P/P_0=0.45$. A partir de la cual la isoterma tiene una forma general convexa al eje P/P_0 sobre todo el intervalo hasta $P/P_0=0.99$. Una de las características de las isotermas del tipo IV, es su lazo de histéresis, que está asociada con la condensación del agente adsorbato en los poros del material. La isoterma del material ReB640 muestra un presión relativa de histéresis en $P/P_0=0.45$, que es un ciclo de histéresis tipo H3 de acuerdo a la clasificación dada por Sing *et al.* [131], este tipo de forma del ciclo de histéresis está asociado a partículas en forma de platos que dan paso a poros en forma de abertura. El análisis de la morfología del material ReB640 en la Fig.18b, muestra que en los conglomerados de partículas de ReB_2 , hay cavidades que son lugares adecuados para la condensación del nitrógeno que da lugar a la aparición del ciclo de histéresis tipo H3. La área superficial del material fue determinada por la ecuación de la isoterma BET, obteniendo un valor de $0.72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, además de la cantidad de nitrógeno adsorbido para una monocapa (Q_m) de $0.167 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Las isotermas del tipo IV, son generalmente obtenidas en el caso de materiales mesoporosos [132], aunque para nuestro caso el material carece de mesoporosidad, y la presencia de histéresis en la isoterma de adsorción del material es debido a la condensación del nitrógeno en las cavidades de los conglomerados de partículas octaédricas del material ReB640.

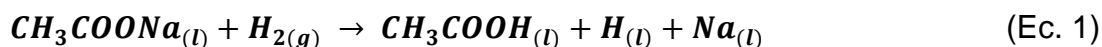
Además de la determinación del área superficial BET del material ReB640 por el método de adsorción de nitrógeno a $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$, también se determinó la distribución de tamaños de poros y el volumen total de poro por el método de Barret Joyner Halenda [130]. El volumen total de poro por el método BJH para el material fue de $0.003\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. El análisis de la distribución de tamaños de poro por el método BJH del material ReB640 se muestra en la Tabla V. El intervalo de tamaño de poro medido fue de 1.70 nm hasta 350 nm. La naturaleza no porosa del material en reflejada en la poca adsorción de nitrógeno para cada intervalo de tamaño de poro en el material ReB640 en la Tabla V.

Tabla V. Distribución de tamaños de poro por el método BJH [130] de los materiales ReC640 y ReB640.

ReC640		ReB640	
Área superficial	Volumen total de poro	Área superficial	Volumen total de poro
$2.00\text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$0.010\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$	$0.72\text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$0.003\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$
Distribución de tamaños de poro		Distribución de tamaños de poro	
Intervalo de tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1} , STP)	Intervalo de tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3g^{-1} , STP)
300.52-179.76	0.001079	349.93-186.98	0.000490
179.76- 94.92	0.001578	186.98- 99.71	0.000470
94.92- 72.76	0.000913	99.71- 76.53	0.000190
72.76- 37.94	0.002232	76.53- 40.22	0.000450
37.94- 25.59	0.001194	40.22- 27.22	0.000360
25.59- 19.07	0.000897	27.22- 20.61	0.000350
19.07- 15.14	0.000702	20.61- 16.60	0.000270
15.14- 12.49	0.000424	16.60- 13.92	0.000200
12.49- 10.23	0.000305	13.92- 11.66	0.000170
10.23- 9.07	0.000154	11.66- 10.46	0.000093
9.07- 6.99	0.000212	10.46- 8.37	0.000120
6.99- 6.16	0.000063	8.37- 6.93	0.000060
6.16- 4.51	0.000043	6.93- 5.88	0.000028
4.51- 1.18	0.000028	5.88- 5.07	0.000011
1.18- 0.96	0.000259	5.07- 4.43	0.000006

IV.6 Producción catalítica de hidrógeno por descomposición de endocarpo de coco

La producción de hidrógeno (H) a partir de la descomposición catalítica de endocarpo de coco utilizando carburo de renio (ReC640) y diboruro de renio (ReB640) fue evaluada por medio de la titulación de ácido acético con hidróxido de sodio, el ácido es generado por la reacción entre el hidrógeno molecular (H₂) generado en el proceso catalítico y una solución de acetato de sodio en acetonitrilo, de acuerdo a la reacción química en la Ec.1:



La titulación se llevó a cabo con una solución valorada de NaOH (0.06107 M), los moles de hidrógeno atómico producidos a partir de 500 mg de endocarpo de coco se determinaron con la Ec.2:

$$n_{NaOH} = n_H = V_{NaOH} M_{NaOH} \quad (\text{Ec.2})$$

Finalmente, los gramos de hidrógeno atómico producidos se determinaron multiplicando los moles de H (n_H) producidos por el peso atómico (PA_H) del hidrógeno, como se aprecia en la Ec.3:

$$g_H = n_H PA_H \quad (\text{Ec.3})$$

Tabla VI Masa de catalizador, volumen de hidróxido de sodio utilizado en la titulación (V_{NaOH}), y miligramos de hidrógeno por cada 500 mg de endocarpo de coco (mg_H) generado en la producción catalítica de hidrógeno por ReC640 y ReB640.

ReC640			ReB640		
Masa de catalizador (mg)	V _{NaOH} (mL)	mg _H	Masa de catalizador (mg)	V _{NaOH} (mL)	mg _H
0	6.1	0.38±0.03	0	6.1	0.38±0.03
25	20.5	1.26±0.03	25	5.9	0.36±0.03
50	31.0	1.91±0.03	50	8.0	0.49±0.03
75	31.5	1.94±0.03	75	11.4	0.70±0.03
100	30.9	1.90±0.03	100	11.7	0.72±0.03

Para tener una mejor perspectiva en la producción catalítica de hidrógeno, se convirtieron los gramos de hidrógeno obtenidos en la Ec.3, a mg_H (miligramos de hidrógeno por cada 500 mg de endocarpo de coco), multiplicando g_H , por un factor de conversión de 1000. Los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de endocarpo de coco a 500 °C utilizando los materiales ReC640 y ReB640 de 0 a 100 mg, se muestra en la Tabla VI, se reporta la producción en miligramos de hidrógeno por cada 500 mg de endocarpo de coco (mg_H). La evaluación de los catalizadores ReC640 y ReB640 en la producción de hidrógeno por descomposición catalítica de endocarpo de coco se muestra en la Fig.26. La pirólisis de biomasa, es la descomposición térmica de ésta en ausencia de oxígeno a presión ambiental y en un intervalo de temperatura desde los 300 °C hasta los 600 °C, cuyos productos son carbón, gases no condensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) y vapores condensables (productos líquidos) [133]. Di blasi 2008 [134], reporto el intervalo de temperatura de descomposición de los componentes mayoritarios de la biomasa: hemicelulosa entre 225 °C hasta los 325 °C, celulosa entre 325 °C hasta los 375 °C, y finalmente la lignina entre los 250 °C hasta los 500 °C. Por lo que de acuerdo a la información anterior, probar la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco a 500 °C asegura la descomposición térmica de sus tres componentes mayoritarios, que es un paso clave en la producción de hidrógeno a partir de biomasa. Para evaluar las propiedades de los catalizadores, se procedió a determinar la generación de H a partir de endocarpo de coco a 500 °C en ausencia de catalizador, los resultados obtenidos son de 0.38 mg_H , ver la Fig.26 y la Tabla VI. En cambio, la producción de hidrógeno utilizando diboruro de renio (ReB640) como catalizador se muestra también en la Fig.26 y la Tabla VI, obteniendo 0.36 mg_H para 25 mg de ReB640 hasta 0.72 mg_H para 100 mg de ReB640. La mayor producción de hidrógeno utilizando el catalizador ReB640 es de 0.72 mg_H , para una masa catalítica de 100 mg, que comparada con la producción no catalizada a 500 °C (0.38 mg_H), produce 1.90 veces más hidrógeno el uso 100 mg de catalizador ReB640 que la producción solamente por efecto térmico sobre el endocarpo de coco.

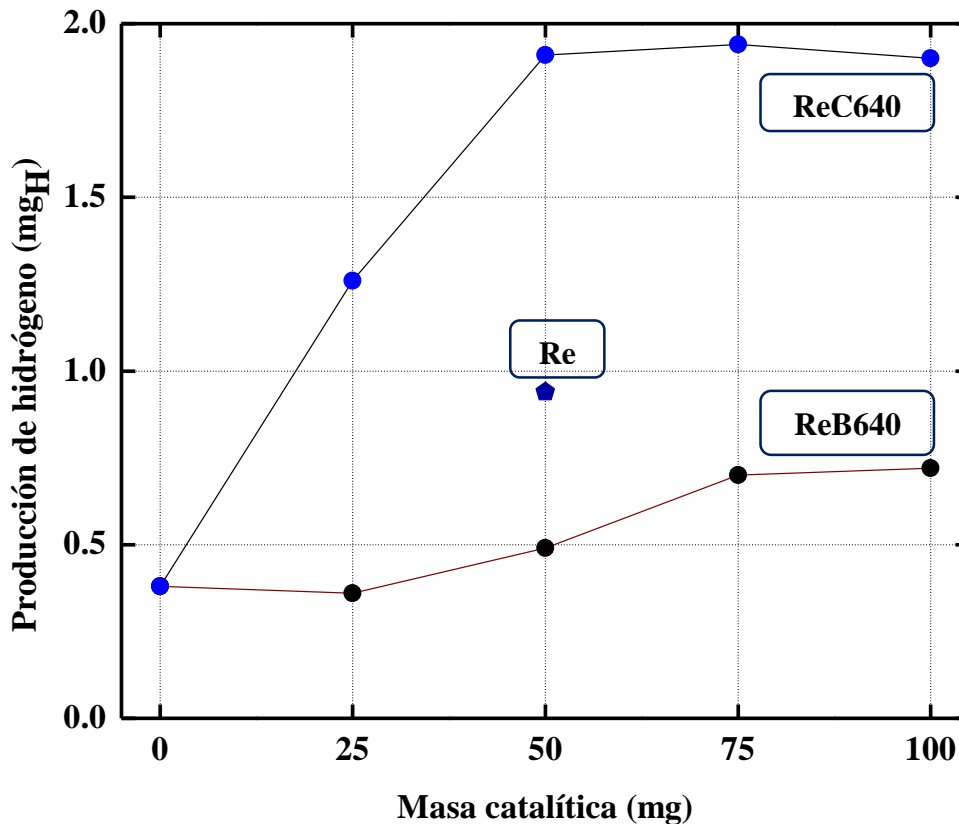


Figura 26. Producción de hidrógeno a partir de la descomposición catalítica de EC a 500 °C utilizando de 0 a 100 mg de catalizador de ReC640 y ReB640.

Finalmente, se evaluó la producción de hidrógeno utilizando el catalizador carburo de renio (ReC640), los resultados se muestran en la Fig.26 y la Tabla VI. Se observa que utilizando 25 mg de ReC640 obtenemos 1.26 mg_H y utilizando 100 mg obtenemos 1.90 mg_H. Sin embargo, la mayor producción de hidrógeno en relación con la masa de catalizador, es 50 mg de ReC640 ya que se obtienen 1.91 mg_H, 5.3 veces más que la mayor producida con el catalizador ReB640 (100 mg, 0.72 mg_H) y 5.02 veces más que la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco solamente por el efecto de la temperatura (500 °C, 0.38 mg_H). Además, se evaluó la producción de hidrógeno utilizando el reactivo renio precursor para comparar con el material que mayor hidrógeno produjo (ReC640, 50 mg, 1.91 mg_H). La producción de hidrógeno de 50 mg de renio precursor fue de 0.94 mg_H (15.3 mL

de NaOH gastados en la titulación). Este resultado es mejor que la producción de hidrógeno con el material ReB640 (100 mg, 0.72 mg_H), pero inferior a la obtenida con el material ReC640 (50 mg, 1.91 mg_H), que es 2 veces más productivo que el renio precursor para la misma masa catalítica. La Fig.27 muestra un dibujo del proceso general para la producción de H₂ sobre la superficie de los catalizadores Re₂C y ReB₂ a partir de la fragmentación térmica de los biopolímeros en el EC.

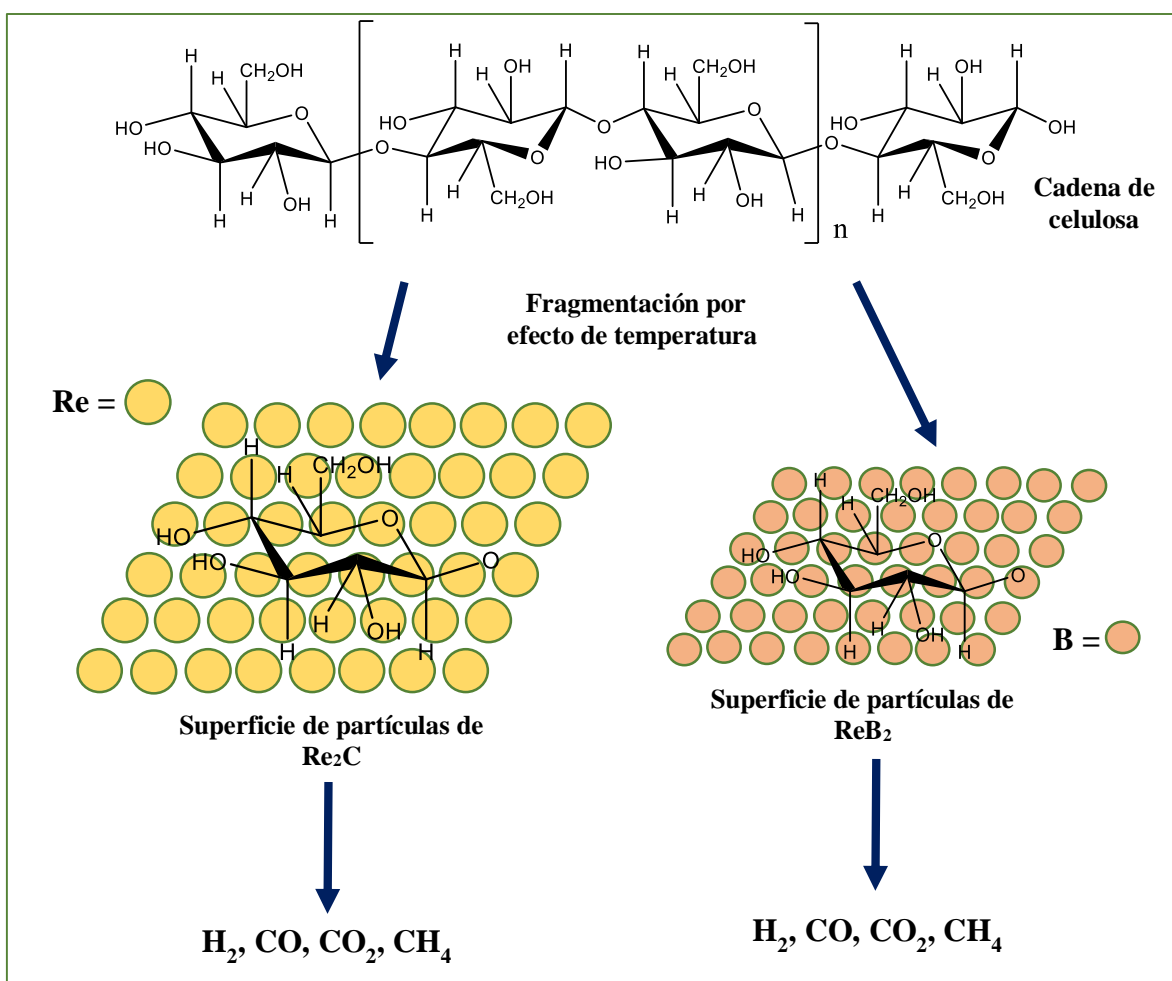


Figura 27. Dibujo esquemático que muestra la fragmentación térmica de los biopolímeros en el EC (celulosa, hemicelulosa, lignina), y su posterior transformación en hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y metano (CH₄) sobre la superficie de los catalizadores Re₂C y ReB₂.

Como se mencionó en la sección II.5, ya otros investigadores [104-107] consideraron utilizar el EC como un material para la producción de hidrógeno, sin embargo, ellos no reportan datos concluyentes sobre la cantidad de hidrógeno producido utilizando EC, además que no hay ningún reporte de la producción catalítica de hidrógeno a partir de EC. Por lo que este trabajo de investigación es el primero, hasta dónde sabemos, que arroja datos concluyentes sobre la producción térmica y catalítica de hidrógeno utilizando EC. Otros materiales biomásicos ya han sido utilizados en la producción de hidrógeno. Wu *et al.* [135] obtuvieron hidrógeno a partir de la gasificación de aserrín de madera, Wang *et al.* [136] produjeron hidrógeno a partir de composta de puerco, Zhan *et al.* [137] obtuvieron hidrógeno a partir de tallo de tabaco, entre otros.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo experimental se sintetizó por primera vez la fase carburo de renio (Re_2C) en condiciones de baja temperatura y presión atmosférica por molienda mecánica utilizando medio de molienda y tazón de carburo de tungsteno durante 640 min de tiempo de molienda de una mezcla molar 2:1 Re:C.

También se sintetizaron micropartículas octaédricas de diboruro de renio (ReB_2) a baja temperatura y presión atmosférica utilizando medio de molienda y tazón de carburo de tungsteno durante 640 min de tiempo de molienda de una mezcla molar 2:1 B:Re.

Los materiales fueron probados en la producción catalítica de hidrógeno a partir de la descomposición térmica de endocarpo de coco a 500 °C. El catalizador ReB_2 registro una máxima producción de hidrógeno de 0.72 mg_H para una masa de 100 mg, mientras que el catalizador ReC registro su máxima producción en relación con la masa de catalizador de 1.91 mg_H para 50 mg, que es 5.3 veces más que la mayor producida con el catalizador ReB_2 y 5.02 veces más que la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco solamente por el efecto de la temperatura (500 °C, 0.38 mg_H). En este trabajo de investigación reportamos la viabilidad de utilizar Re_2C y ReB_2 como catalizadores para la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco, un residuo sólido que tiene repercusiones en el ambiente.

VI. PERSPECTIVAS

Determinar la producción catalítica de hidrógeno a partir de endocarpo de coco a temperaturas mayores a 500 °C con los catalizadores Re_2C y ReB_2 .

Caracterizar la morfología de las micropartículas de Re_2C y ReB_2 por microscopia electrónica de transmisión.

Probar los catalizadores Re_2C y ReB_2 en la producción de hidrógeno a partir de otros materiales biomásicos.

Verificar el cambio en la morfología de los materiales Re_2C y ReB_2 después de ser evaluados en la producción de hidrógeno a partir de endocarpo de coco.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] López E. *Régimen jurídico de las energías renovables y la cogeneración eléctrica*. España, INAP, 397 PP., 2000.
- [2] Pérez E. *Energía renovables, sustentabilidad y creación de empleo: una economía impulsada por el sol*. España, Catarata, 270 pp., 2001.
- [3] Heinicke G. *Tribochemistry*. Akademie-Verlag, Berlin.
- [4] Balaz P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Alemania, Springer, 428 pp., 2008.
- [5] www.fritsch-milling.com
- [6] Suryanarayana C. *Prog Mater Sci*. 46, 1-184, 2001.
- [7] Pierson H. *Handbook of refractory carbides y nitrides: properties, characteristics, processing and applications*. EUA, Noyes publications, 362pp., 1996.
- [8] Friedrich A. *et al. Materials*. 4, 1648-1692, 2011.
- [9] Benn W. *Ind Eng Chem*. 52, 40-4, 1960.
- [10] Carenco S. *et al. Chem Rev*. 113, 7981-8065, 2013.
- [11] Ganem B. Osby J. *Chem Rev*. 86, 763-780, 1986.
- [12] Ohji T. Singh M. *Advanced processing and manufacturing technologies for structural and multifunctional materials III*. EUA, John Wiley Sons, 231 pp., 2010.
- [13] Hughes J. *J Less Common Met*. 1, 377-381, 1959.
- [14] Popova S. Boiko L. *HThP*. 3, 237-8, 1971.
- [15] Popova S. *et al. J Exp Theor Phys*. 16, 609-610, 1972.
- [16] Juarez-Arellano E.A. *et al. Z Kristallogr*. 223, 492-501, 2008.
- [17] Juarez-Arellano E.A. *et al. J Alloy Compd*. 481, 577-588, 2009.
- [18] Zhao Z. *et al. Cryst Growth Des*. 10, 5024-6, 2010.
- [19] Soto G. *et al. Thin Solid Films*. 519, 3236-3241, 2011.
- [20] Dyachkova T. *et al. Nanosist: fiz him mat*. 5, 574-8, 2014.
- [21] Levine J. *et al. Adv Funct Mater*. 19, 3519-3533, 2009.
- [22] La Placa S. Post B. *Acta Crys*. 15, 97-9, 1962.
- [23] Otani S. *et al. J Alloy Compd*. 252, L19-L21, 1997.
- [24] Zhou W. *et al. Phys Rev B*. 76, 184113, 2007.
- [25] Chung H. *et al. Science*. 316, 436-9, 2007.
- [26] Levine J. *et al. J Am Chem Soc*. 130, 16953-8, 2008
- [27] Oga O. *et al. J Appl Phys*. 106, 033514, 2009.
- [28] Koehler M. *et al. J Phys D: Appl Phys*. 42, 095414 2009
- [29] Otani S. *et al. J Alloyd Compd*. 477, L28-L29, 2009.
- [30] Nishiyama K. *et al. J Phys Conf Ser*. 176, 012043, 2009.
- [31] Locci A. *et al. Ceram Int*. 35, 397-400, 2009.
- [32] Porres J. *et al. J Phys Condens Matter*. 22, 045701, 2010.
- [33] Frotscher M. *et al. Z Anorg Allg Chem*. 636, 1783-1786, 2010.
- [34] Levine J. *et al. Acta Mater*. 58, 1530-5, 2010.
- [35] Kavner A. *et al. J Appl Phys*. 110, 093518, 2011.
- [36] Xie M. *et al. Appl Phys Lett*. 104, 011904, 2014.
- [37] Qin J. *et al. Adv Mater*. 20, 4780-3, 2008.

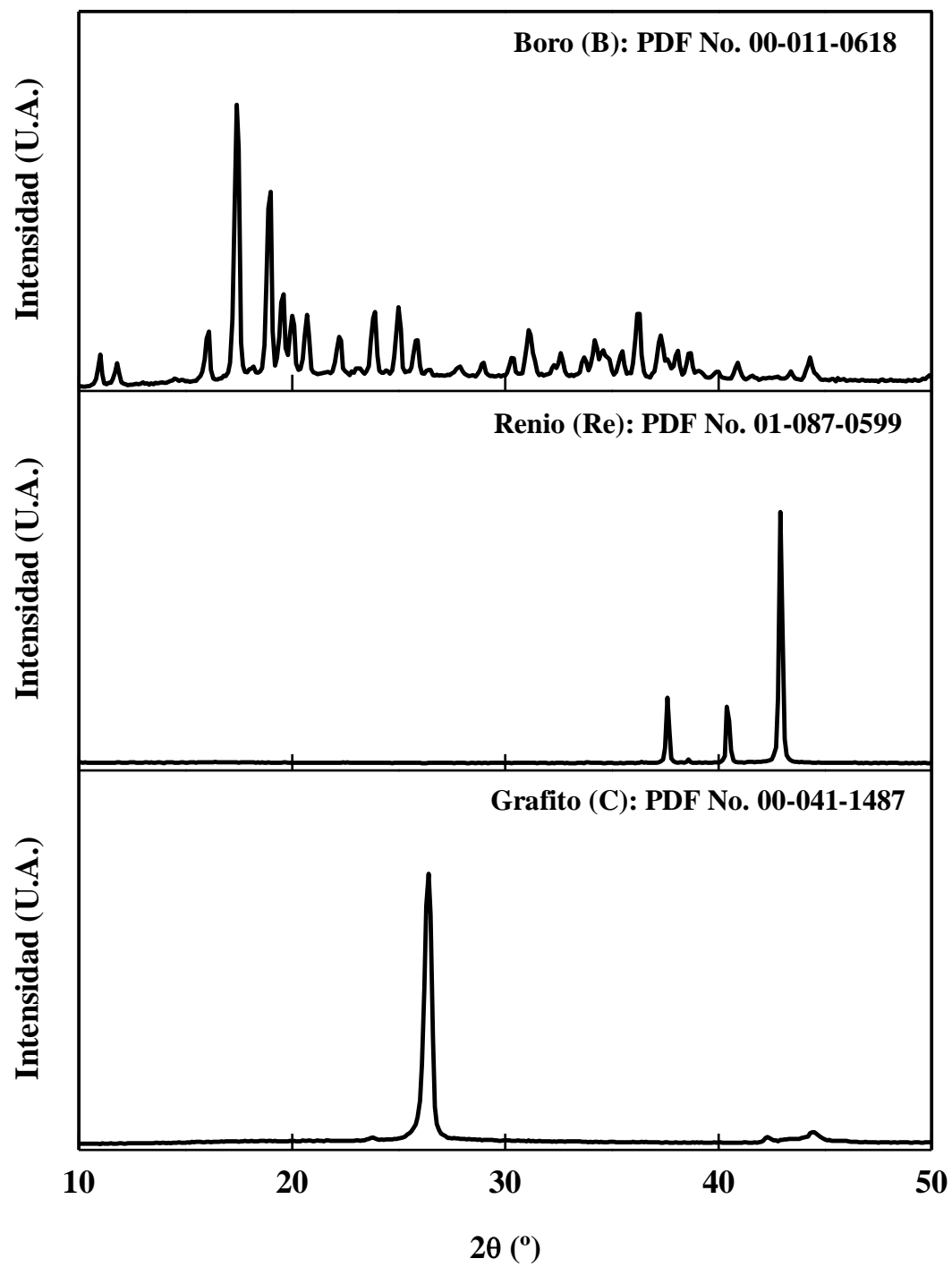
- [38] Latini A. *et al. Chem Mater.* 20, 4507-4511, 2008.
- [39] De Bonis A. *et al. Appl Surf Sci.* 257, 5315-8, 2011.
- [40] Juarez-Arellano E.A. *et al. Solid State Sci.* 25, 85-92, 2013
- [41] Ivanov B. *et al. J Am Chem Soc.* 131, 11744-11750, 2009.
- [42] Orlovskaya N. *et al. J Mater Res.* 26, 2772-9, 2011.
- [43] Guo S. *J Eur Cera Soc.* 34, 4443-9, 2014.
- [44] Rojas E. *Gobernar las metrópolis.* USA, BDI, 555 pp., 2006.
- [45] Fraume J. *Diccionario ambiental.* ECOE, 465 pp., 2007.
- [46] Tyler G. *Ciencia ambiental: preservemos la tierra.* 5^{ta} Edición, 456 pp., 2002.
- [47] Zúñiga B. *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados.* México, 109 pp., 1999.
- [48] Zakzeski J. *et al. Chem Rev.* 110, 3552-3599, 2010.
- [49] Torres W. *et al. Catal Rev.* 49, 407-456, 2007.
- [50] Huber G. *et al. Chem ReV.* 106, 4044-4098, 2006.
- [51] FAOSTAT 2012.
- [52] Daud W. Ali W. *Bioresour Technol.* 93, 63-9, 2004.
- [53] Hu Z. *et al. Sep Purif Technol.* 31, 47-52, 2003.
- [54] Afrane G. Achaw O. *Bioresour Technol.* 99, 6678-6682, 2008.
- [55] Li W. *et al. Ind Crop Prod.* 28, 190-8, 2008.
- [56] Gua S. *et al. Appl Surf Sci.* 255, 8443-9, 2009.
- [57] Geng X. *et al. J Environ Sci.* 25, S118-17, 2013.
- [58] Babel S. Kurniawan T. *Chemosphere.* 54, 951-967, 2004.
- [59] Shrestha S. *et al. Chemosphere.* 92, 1053-1061.
- [60] Ashish S. *et al. Chinese J Chem Eng.* 20, 768-775, 2012.
- [61] Gimba C. *et al. Electron J Environ Agric Food Che.* 8, 1194-1201, 2009.
- [62] Abiko H. *et al. Ind Health.* 48, 52-60, 2010.
- [63] Kumagi S. *et al. Fuel.* 89, 365-371, 2010.
- [64] Ello A. *et al. Micropor Mesopor Mat.* 180, 280-3, 2013.
- [65] Din A. *et al. J Hazard Mater.* 161, 1522-9, 2009.
- [66] Oh W. Chen M. *J Ceram Process Res.* 8, 316-323, 2007.
- [67] Le H. *et al. Powder Technol.* 225, 167-175, 2012.
- [68] Kainulainen T. *et al. J Mol Catal-Chem.* 140, 173-184, 1999.
- [69] Zhang C. *et al. J Solid State Electr.* 15, 2645-2652, 2011.
- [70] Jurewicz K. Babel K. *Energy and fuels.* 24, 3429-3435, 2010.
- [71] Selvam A. *et al. J Mater Sci Lett.* 17, 57-60, 1998.
- [72] Gunasekaran K. *et al. Constr Build Mater.* 25, 92-8, 2011.
- [73] Gunasekaran K. *et al. Mater Design.* 50, 293-301. 2013.
- [74] Fechete I. *et al. Catal Today.* 189, 2-27, 2012.
- [75] Behr A. Neubert P. *Applied homogeneous catalysis.* Almenaia, Wiley, 688 pp., 2012
- [76] Rothernber G. *Catalysis: concepts and green applications.* Alemania, Wiley, 279 pp, 2008.
- [77] Raveendran N. Guliants V. *Appl Catal A-Gen.* 356, 1-17, 2009.
- [78] Cotton F. *et al. Multiple bonds between metal atoms.* EUA, Springer, 848 pp., 2006.

- [79] Kessler V. Seisenbaeva G. *Minerals*. 2, 244-257, 2012.
- [80] Wang L. *et al. J Catal.* 190, 276-283, 2000.
- [81] Escalona N. *et al. Appl Catal A-Gen.* 234, 45-54, 2002.
- [82] Shu Y. *et al. Appl Catal A-Gen.* 252, 315-329, 2003.
- [83] Wang L. *et al. Catal Today.* 82, 99-104, 2003.
- [84] Hong U. *et al. Appl Catal A-Gen.* 415-6, 141-8, 2012.
- [85] Escalona N. *et al. Catal Commun.* 8, 285-8, 2007.
- [86] Mandelli D. *et al. J Mol Catal A-Chem.* 168, 165-171, 2001.
- [87] Nikonova O. *et al. J Catal.* 279, 310-8, 2011.
- [88] Sang L. *et al. J Nat Gas Chem.* 21, 352-9, 2012.
- [89] Kostanje T. *et al. ACS Catal.* 2, 2173-2181, 2012.
- [90] Kojima R. Aika K. *Appl Catal A-Gen.* 209, 317-325, 2001.
- [91] Tsoncheva T. *et al. J Mol Catal A-Chem.* 225, 245-251, 2005.
- [92] Simonetti D. *et al. J Catal.* 247, 298-306, 2007.
- [93] King D. *et al. Appl Catal B-Environ.* 99, 206-213, 2010.
- [94] Burch R. *et al. J Catal.* 283, 89-97, 2011.
- [95] Murata K. *et al. Energ Fuel.* 24, 2404-9, 2010.
- [96] Chayekul K. *et al. Catal Today.* 175, 420-9, 2011.
- [97] Kothari R. *et al. Renew Sust Energ Rev.* 12, 553-563, 2008.
- [98] Capilla R. *El potencial de las energías renovables en España: en energías y cambio climático.* España, Ediciones Universidad de Salamanca, 29 pp., 2014.
- [99] Gao N. *et al. Bioresour Technol.* 100, 4271-7, 2009.
- [100] Parthasarathy P. Narayanan K. *Renew Energ.* 66, 570-9, 2014.
- [101] Saratele G. *et al. J Sci Ind Res.* 67, 962-979, 2008.
- [102] Gua L. *et al. Catal Today.* 129, 275-286, 2007.
- [103] Armor J. *Appl Catal A-Gen.* 176, 159-176, 1999.
- [104] Hoque M. Bhattacharya S. *Energy.* 26, 101-110, 2001.
- [105] Fagbemi L. *et al. Appl Energ.* 69, 293-306, 2001.
- [106] Tsai W. *et al. J Anal Appl Pyrolysis.* 76, 230-7, 2006.
- [107] Siengchum T. *et al. Fuel.* 105, 559-565, 2013.
- [108] Burmeister C. Kwade A. *Chem Soc Rev.* 42, 7660-7, 2013
- [109] Lyman C. *Scanning electron microscopy, x-ray microanalysis, and analytical electron microscopy.* EUA, Springer, 407 pp., 1990.
- [110] Lynch J. *Physico-chemical analysis of industrial catalysts: a practical guide to characterisation.* Francia, TECHNIP, 305 pp, 2003.
- [111] Li T. *et al. Mater Sci A-Eng.* 430, 113-9, 2006.
- [112] Piippanen T. *et al. Fresen J Anal Chem.* 357, 405-410, 1997.
- [113] Loehman R. *Characterization of ceramics.* Taiwan, Momentum Press, 295 pp., 2009.
- [114] Soliman H. *et al. Int J Electrochem Sci.* 7, 258-271, 2012.
- [115] Bai M. *et al. Trans Nonferrous Met Soc China.* 23, 538-542, 2013.
- [116] Devadatha D. Reveendran R. *J Material Sci Eng.* s-11, 2013.
- [117] Lu M. *et al. Appl Phys Lett.* 64, 1514-6, 1994.
- [118] Mirkarimi P. *et al. Mater Sci Eng.* R21, 47-100, 1997.
- [119] Barakat N. *et al. J Phys Chem C.* 112, 12225-12233, 2008.

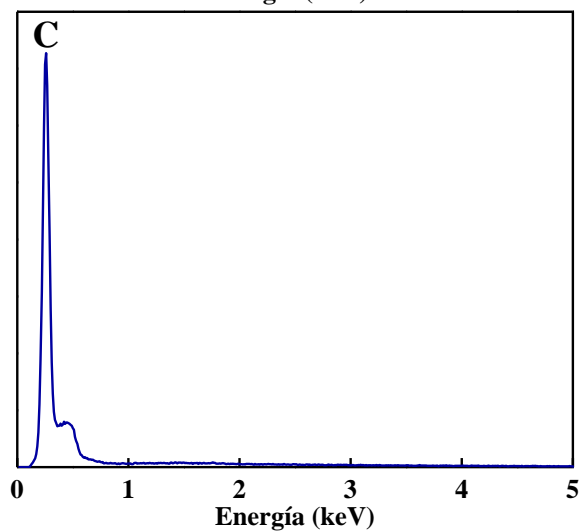
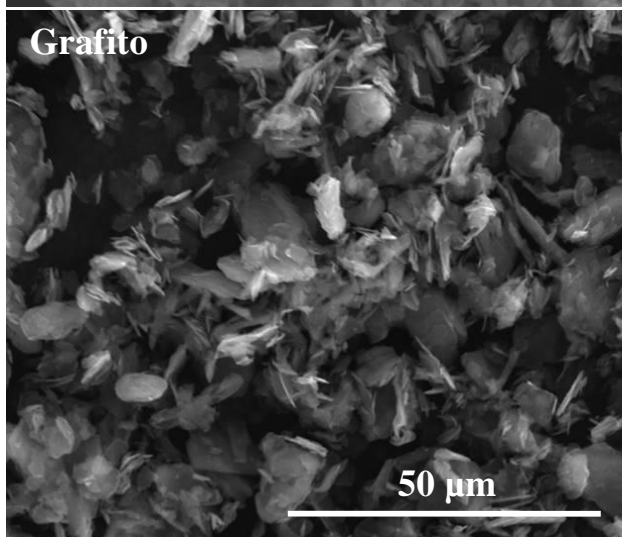
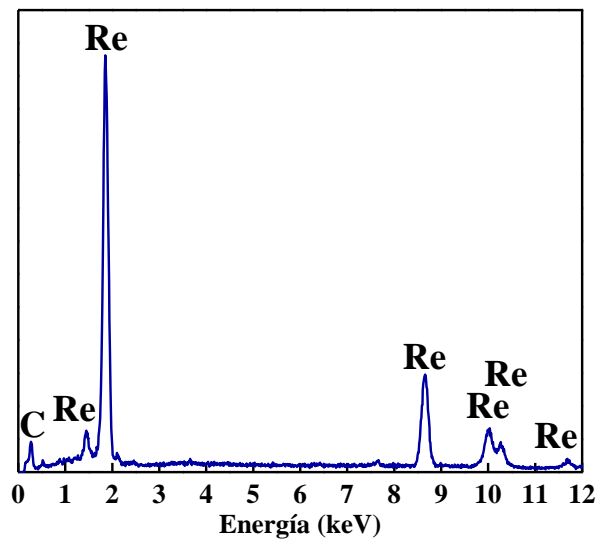
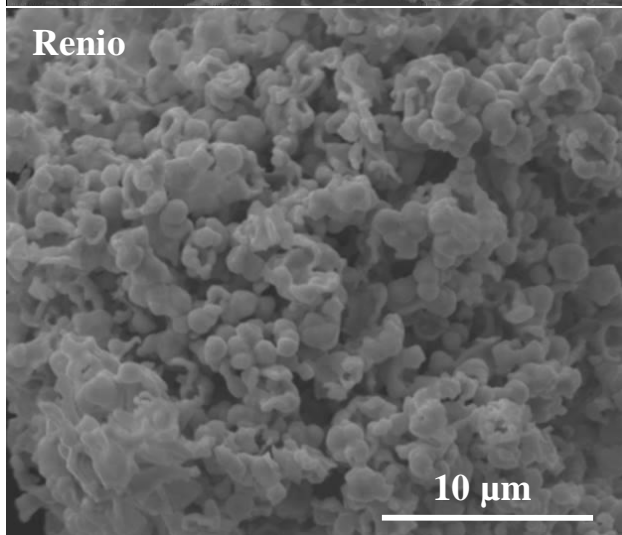
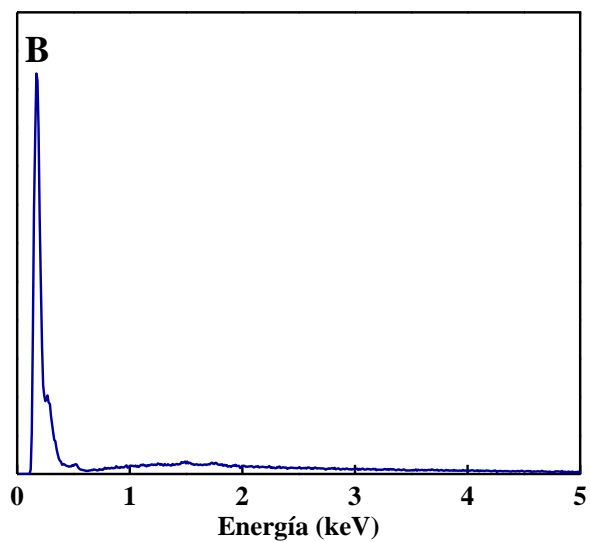
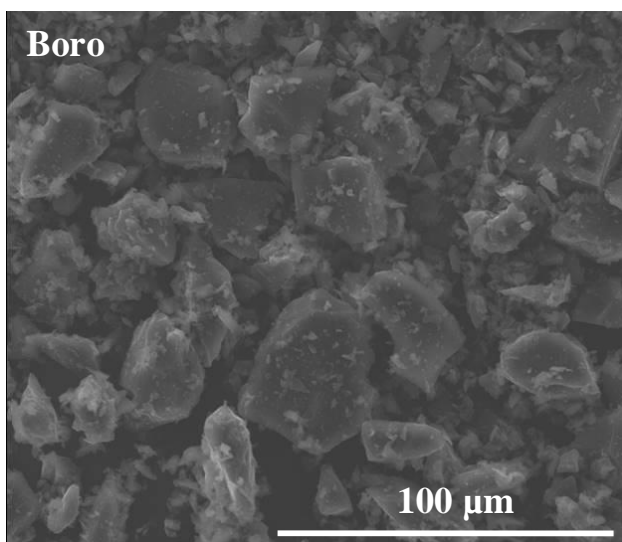
- [120] Alburquenque D. *et al. Mater Charact.* 93, 191-7, 2014.
- [121] Ding Y. *et al. Biosens Bioelectron.* 26, 542-8, 2010.
- [122] Uscategui A. *et al. J Solid State Chem.* 220, 17-21, 2014.
- [123] Ayvali T. *et al. Chem Commun.* 50, 10809-10811, 2014.
- [124] Lappi S. *et al. Spectrochim Acta A.* 60, 2611-9, 2004.
- [125] Wang Y. *et al. Ceram Int.* 40, 12533-7, 2014.
- [126] Tsou H. Kowbel W. *Surf Coat Tech.* 79, 139-150, 1996.
- [127] Shin W. *et al. J Nanopart Res.* 13, 7187-7191, 2011.
- [128] Deshpande S. *et al. Appl Phys Lett.* 65, 1757-9, 1994.
- [129] Brunauer S. *et al. J Am Chem Soc.* 60, 309-319, 1938.
- [130] Barrett E. *et al. J Am Chem Soc.* 73, 373-380, 1951.
- [131] Sing K. *et al. Pure Appl Chem.* 57, 603-619, 1985.
- [132] Bansal R. Goyal M. *Activated carbon adsorption.* CRC Press, 520 pp., 2005.
- [133] Brown R. *Thermochemical processing of biomass, conversion into fuels, chemicals and power.* EUA, John Wiley & Sons, 348 pp., 2011.
- [134] Di Blasi C. *Prog Energ Combust.* 34, 47-90, 2008.
- [135] Wu C. *et al. Appl Catal B-Environ.* 108-109, 6-13, 2011.
- [136] Wang J. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 38, 14200-7, 2013.
- [137] Zhang Y. *et al. Int J Hydrogen Energ.* 39, 4234-4243, 2014.

VIII. APÉNDICES

VIII.1 Patrones de difracción de rayos-X de los materiales precursores



VIII.2 Caracterización de los materiales precursores por SEM



VIII.3 Tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-26-1355 para Re₂C

Name and formula

Reference code: 00-026-1355
PDF index name: Rhenium Carbide
Empirical formula: CRe
Chemical formula: ReC

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194
a (Å): 2.8403
b (Å): 2.8403
c (Å): 9.8543
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 19.15
Measured density (g/cm³): 17.90
Volume of cell (10⁶ pm³): 68.85
Z: 4.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Quality: Indexed (I)

Comments

General comments: Cell parameters generated by least squares refinement.
Sample preparation: Above 60 kbar and 800 C.
Unit cell: Reference reports: a=2.840, c=9.85.

References

Primary reference: Popova, Boiko., *High Temp. High Pressures* **3**, 237, (1971)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	4	2.46200	36.465	100.0
2	1	0	1	2.38600	37.670	100.0
3	1	0	3	1.96900	46.060	100.0
4	1	0	4	1.74000	52.553	60.0
5	0	0	6	1.64100	55.992	20.0
6	1	0	5	1.53700	60.155	20.0
7	1	1	0	1.42000	65.703	80.0

VIII.4 Tarjeta cristalográfica de referencia PDF No. 00-011-0581 para ReB₂

Name and formula

Reference code: 00-011-0581
PDF index name: Boron Rhenium
Empirical formula: B₂Re
Chemical formula: ReB₂

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P6₃/mmc
Space group number: 194
a (Å): 2.9000
b (Å): 2.9000
c (Å): 7.4780
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 12.68
Volume of cell (10⁶ pm³): 54.46
Z: 2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
Quality: Indexed (I)

Comments

Additional pattern: See ICSD 02-3871 (PDF 73-1392).

References

Primary reference: LaPlaca, S., Post, B., *Acta Crystallogr.* **15**, 97, (1962)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	3.73000	23.836	65.0
2	1	0	0	2.51000	35.744	30.0
3	1	0	1	2.38000	37.768	100.0
4	1	0	2	2.08000	43.473	20.0
5	0	0	4	1.86800	48.707	12.0
6	1	0	3	1.76800	51.658	40.0
7	1	0	4	1.49900	61.845	8.0
8	1	1	0	1.44900	64.228	14.0
9	1	1	2	1.35100	69.524	16.0
10	1	0	5	1.28400	73.729	10.0

VIII.5 Tabla de los enlaces químicos en el análisis por FTIR de ReC640 y ReB640

ReC640		ReB640	
Enlace químico	Número de onda (cm ⁻¹)	Enlace químico	Número de onda (cm ⁻¹)
Co-O	657	B-O	547
Re-O	913	B-B	642
O-H	1624	B-O	793
O-H	3382	Re-O	913
-	-	B-O	1193
-	-	B-OH	1431
-	-	O-H	1624
-	-	B-H	2260
-	-	B-OH	3212
-	-	B-OH	3406

VIII.6 Análisis de costos de los métodos de producción de hidrógeno

Método	Eficiencia energética (%)	Costo de producción de H ₂ (USD/kg)	Escala de producción	Principales ventajas	Principales desventajas
Reformado de metano	83	0.75	Grande, actualmente disponible	Tecnología probada, alta eficiencia, económica	Dependencia de los combustibles fósiles, calentamiento global
Oxidación parcial	70-80	1.39	Grande, disponible	Establecida, costo efectivo	Calentamiento global, producción de CO ₂
Reformado auto térmico	71-74	1.93	Grande, actualmente disponible	Tecnología probada, costo de capital menor	Producción de CO ₂ , limitado suministro de metano
Gasificación de carbón	63	0.92	Grande, actualmente disponible	Establecida, costo efectivo	Producción de CO ₂ , baja calidad
Gasificación de biomasa	40-50	1.21-2.42	Mediana, actualmente disponible	Renovable	Disponibilidad estacional, problemas de transportación
Pirólisis de biomasa	56	1.21-2.19	Mediana, actualmente disponible	Renovable	Disponibilidad estacional, problemas de transportación
Electrólisis	25	2.56-2.97	Poco, actualmente disponible	Tecnología probada, libre de emisiones	Baja eficiencia, costo alto
Termoquímico	42	2.01	Bajo investigación	Fuente alternativa, libre de emisiones	Costo de capital alto, condiciones de operación extrema
Fotocatalítico	10-14	4.98	Bajo investigación	Renovable, fuente alternativa	Baja eficiencia, costoso