

Universidad Nacional Autónoma de México



Facultad de Estudios Superiores
Cuautitlán

**Síntesis de óxidos mixtos y dopados por el
método sol-gel como soporte de
nanopartículas bimetálicas basadas en oro**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ALAN SOTO SÁNCHEZ

Asesor: Dr. Rodolfo Zanella Specia



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Síntesis de óxidos mixtos y dopados por el método sol-gel
como soporte de nanopartículas bimetálicas basadas en oro"

que presenta el pasante: Alan Soto Sánchez
con número de cuenta: 40403733-2 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 30 de octubre de 2008

PRESIDENTE	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
VOCAL	MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura	
SECRETARIO	Dr. Rodolfo Zanella Specia	
PRIMER SUPLENTE	MC. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
SEGUNDO SUPLENTE	IQ. Elvia Mayen Santos	

Agradecimientos

A mis padres María del Socorro y Juventino, que con su apoyo y comprensión me han ayudado a dar este paso en mi vida. Gracias a ustedes por darme la vida y encaminarme a lo que ahora soy. A ti mamá, que me enseñaste la responsabilidad y la dedicación. A ti papá por haberme enseñado, con tu ejemplo, la pasión a cualquier trabajo que uno haga, la necesidad del trabajo y de la constancia, y que todo lo importante en la vida cuesta, pero vale la pena luchar por conseguirlo.

A mis hermanos Erik Marlon y Brenda Karen, también, les dedico este trabajo y confié en que ustedes logren aún más de lo que yo he hecho.

A mi novia, Ana Laura que en las buenas y malas ha estado siempre a mi lado, brindándome su apoyo. A ti, especialmente, te dedico este trabajo y aprovecho para decirte que confié plenamente en que próximamente serás tú la que también este dando este paso.

A mi asesor, el Dr. Rodolfo Zanella Specia, por sus enseñanzas, paciencia y el interés mostrado en el desarrollo de este trabajo. A quien admiro no sólo por su trayectoria profesional sino por su calidad humana.

A mis maestros del Colegio de Estudios Científicos y Tecnológicos del Estado de México plantel Cuautitlán Izcalli y de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, quienes compartieron conmigo sus conocimientos y contribuyeron de manera importante a mi formación tanto académica como personal.

A todos mis compañeros de generación con quienes compartí esta maravillosa carrera. Espero que no se vea truncada su formación académica y que todos concluyan esta etapa.

Además, doy las gracias, por el apoyo financiero para la realización de este trabajo, a los siguientes proyectos:

-Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA-IMPULSA01)

-Proyecto PAPIIT IN106507, "*Preparación de nanopartículas de metales del grupo IB soportadas, como catalizadores para el abatimiento de la contaminación atmosférica y para producción de hidrógeno*".

-Proyecto CONACYT 55154, "*Estudio fisicoquímico de nanopartículas de oro, plata y cobre soportadas para su uso en catálisis ambiental*".

Al I.Q. Iván Puentes Lee, por el apoyo en la caracterización de las muestras mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

A Luis Rendón por el apoyo en la caracterización de las muestras por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Contraste Z.

A la M. en C. Leticia Baños López por el apoyo en la caracterización de las muestras por Difracción de Rayos X (DRX).

Al Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

Al Dr. Alejandro Reyes Esqueda por el apoyo en la caracterización de las muestras por Espectroscopía UV-Visible.

A todos ustedes gracias.

Alan Soto Sánchez

Contenido

CAPÍTULO 1	OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 2	INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO 3	GENEREALIDADES	5
3.1	CATÁLISIS	5
3.1.1	CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y SU IMPORTANCIA	5
3.2	METALES SOPORTADOS EN CATÁLISIS	7
3.2.1	EL ORO EN CATÁLISIS	8
3.2.1.1	SÍNTESIS DE CATALIZADORES DE AU SOPORTADO	8
3.2.1.1.1	DEPÓSITO DE ORO	9
3.2.1.1.2	EL SOPORTE Y SU EFECTO	11
3.2.1.1.2.1	SÍNTESIS DE ÓXIDOS METÁLICOS (MÉTODO SOL-GEL)	12
3.2.1.1.2.2	ÓXIDOS MIXTOS ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)	13
3.2.1.1.3	ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR (TRATAMIENTO TÉRMICO)	14
3.2.1.1.4	ALMACENAMIENTO DEL CATALIZADOR	15
3.2.1.1.5	ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL ORO. MECANISMO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CO	15
3.2.2	LA PLATA EN LA CATÁLISIS	16
3.2.3	CATALIZADORES BIMETÁLICOS	17
3.2.3.1	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS	18
3.2.3.1.1	CATALIZADORES AU-Ag SOPORTADOS	18
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS	19
3.3.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	19
3.3.2	ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	20

3.3.3 ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE (UV-Vis)	21
3.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	22
3.3.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	23
CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES	26
4.1.1 TITANIA (TiO ₂) DEGUSSA P25	27
4.1.2 RUTILO	27
4.1.3 TITANIA SINTETIZADA POR EL MÉTODO SOL-GEL	27
4.1.4 TITANIA DOPADA CON CERIO (Ce/TiO ₂) SINTETIZADA POR EL MÉTODO SOL-GEL	30
4.1.5 ÓXIDOS MIXTOS, Fe ₂ O ₃ /TiO ₂	33
4.1.6 ÓXIDO DE CERIO (IV), CeO ₂	37
4.1.7 TRITITANATO DE SODIO, Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	37
4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS	39
4.2.1 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	39
4.2.1.1 DEPÓSITO DE ORO EN LOS SOPORTES	39
4.2.1.2 DEPÓSITO DE PLATA EN LOS SOPORTES	42
4.2.2 CATALIZADORES BIMETÁLICOS	44
4.3 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	45
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	48
4.5 PRUEBAS CATALÍTICAS Y PRUEBAS DE ESTABILIDAD	51
4.5.1 PRUEBAS CATALÍTICAS	51
4.5.2 PRUEBAS DE ESTABILIDAD	54
CAPÍTULO 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
5.1 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS BASADOS EN PLATA	56
5.1.1 ANÁLISIS ELEMENTAL (EDS)	56
5.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	57
5.1.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	57
5.1.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	59
5.1.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	61
5.2 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS BASADOS EN EL ORO	64
5.2.1 ANÁLISIS ELEMENTAL (EDS)	64
5.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	65
5.2.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	68
5.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA (TEM)	69
5.2.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	71
5.2.6 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD	72
5.3 CATALIZADORES BIMETÁLICOS AU-AG	77
5.3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL (EDS)	77
5.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	78
5.3.3 ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	80
5.3.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	81

5.3.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA Y ESTABILIDAD.....	81
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXOS	96
APÉNDICE I FICHAS PDF	104

Capítulo 1

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar óxidos metálicos mixtos y dopados para que sobre de ellos se depositen nanopartículas monometálicas y bimetálicas basadas en oro, con la finalidad de determinar sus propiedades catalíticas y estabilidad en la reacción de oxidación de CO.

Objetivos Particulares.

- a) Sintetizar óxidos mixtos ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), usando métodos en fase líquida (impregnación y depósito-precipitación); y dopados (Ce/TiO_2), por el método sol-gel y por un método sol-gel modificado (mediante el uso de ultrasonido).
- b) Depositar nanopartículas monometálicas de oro y bimetálicas (Au-Ag), vía depósito precipitación, sobre los materiales sintetizados (óxidos mixtos y dopados), para evaluar que parámetros de la síntesis del soporte influyen en las propiedades catalíticas pero principalmente en la estabilidad y durabilidad del catalizador en la reacción de oxidación de CO.
- c) Determinar el tamaño de partícula, las propiedades estructurales y composición de los catalizadores sintetizados, por medio de EDS, UV-Visible, DRX, TPR, TEM y HRTEM con el fin de relacionar estas características con la actividad catalítica y la estabilidad del material.
- d) Evaluar la actividad catalítica, la estabilidad y durabilidad de estos materiales en la reacción de oxidación de CO.

Hipótesis

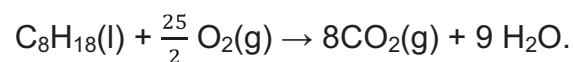
En este trabajo de tesis se pretende averiguar si el uso de óxidos metálicos mixtos y dopados, como soporte de nanopartículas basadas en oro, sirve para propiciar la estabilidad y durabilidad de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO.

Capítulo 2

Introducción

Los principales óxidos del carbono son el monóxido de carbono, CO, y el dióxido de carbono, CO₂. Hay alrededor de 380 ppm de CO₂ en el aire (0.038 por ciento en volumen) ^[1]. El CO se encuentra en una concentración mucho menor.

El dióxido de carbono es el único óxido de carbono que se forma cuando el carbono o los compuestos que contienen carbono se queman en exceso de aire. Esta situación se produce cuando se quema una mezcla deficiente en combustible en un motor de automóvil. Así, para la combustión del componente de la gasolina octano,



Si la combustión tiene lugar con una cantidad *limitada* de aire, se produce también monóxido de carbono. Esta situación prevalece cuando se quema una mezcla enriquecida en combustible en un motor de automóvil. Una posible reacción para la combustión incompleta del octano es



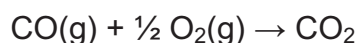
La combustión incompleta de la gasolina no sólo contribuye a la contaminación del aire, sino que representa una pérdida de eficiencia. Una determinada cantidad de gasolina proporciona menos calor si se forma CO(g) como producto de combustión en lugar de CO₂(g).

La contaminación del aire por CO procede principalmente de la combustión incompleta de los combustibles fósiles en motores de los automóviles. El CO es un veneno por inhalación debido a que las moléculas de CO se unen a los átomos de Fe de la hemoglobina de la sangre y desplazan a las moléculas de O₂ que transportan normalmente la hemoglobina ^[1], este compuesto nocivo es el responsable de la muerte de muchas personas en minas de carbón, incendios y lugares cerrados (garajes, habitaciones con braseros, etc.).

| 2

A diferencia del CO, el CO₂ no es tóxico, sin embargo su efecto final sobre el medio ambiente puede ser muy significativo. Un aumento paulatino del CO₂(g) en la atmósfera puede perturbar el balance de energía sobre la tierra, provocando el denominado efecto invernadero.

En condiciones normales la oxidación de CO



aunque es una reacción espontánea ($\Delta G^\circ = -257.2 \text{ kJ/mol}$) ^[1] su cinética de reacción es lenta, ya que si se pone en contacto aire (el cual provee O₂) con CO es necesario un tiempo demasiado largo para que ocurra la reacción química. Debe obviarse la importancia en la búsqueda de catalizadores que favorezcan la conversión del CO a CO₂, por su reacción con el oxígeno. En la actualidad las medidas que se han tomado para reducir las emisiones atmosféricas de CO en los gases resultantes de combustión consisten en la implementación de mofles catalíticos basados en metales nobles como el platino y rodio, ya que estos mofles contienen en su interior catalizadores que aceleran la reacción de oxidación del CO.

Uno pensaría que el problema en cuanto a la reducción en las emisiones de CO está resuelto, pues ya se cuenta con catalizadores que facilitan esta reacción. Sin embargo, la abundancia del platino y rodio en la corteza terrestre es escasa y esto hace que estos metales sean caros. En la década de los 80's Haruta, evidenció que el Au en forma de nanopartículas soportadas sobre óxidos metálicos mostraba una alta actividad catalítica para la oxidación del CO a CO₂ ^[2]. Sin embargo, una de las principales limitaciones de estos catalizadores a base de nanopartículas de oro es la baja estabilidad, ya que durante periodos de tiempo relativamente cortos (unas cuantas semanas) dejan de ser activos. No obstante, el simple hecho de pensar que el Au es efectivo en la elaboración de catalizadores para la oxidación de CO, ha creado el interés científico en que dicho metal pudiera ser una opción real para la

sustitución del platino o del rodio que se utilizan actualmente en los mofles catalíticos, ya que se estima que el platino y el rodio son, respectivamente, 1.8 y 8.8 veces más caros que el oro ^[ii, iii]. Además podría constituir un catalizador muy eficiente para la reducción de contaminantes ambientales en medios abiertos o cerrados.

El principal objetivo de este trabajo consiste en la prueba de diferentes formulaciones de catalizadores basados en oro para llevar a cabo la oxidación del monóxido de carbono, así como la evaluación de su estabilidad. Enseguida se presentará una revisión de los conceptos que se consideran necesarios para la mejor comprensión del tema que se trata en este trabajo de tesis.

Capítulo 3

Generalidades

3.1 CATÁLISIS

Generalmente se puede acelerar una reacción elevando la temperatura. Otra manera de acelerar una reacción es utilizando un catalizador. Un **catalizador** proporciona una secuencia alternativa de la reacción con una menor energía de activación. El catalizador participa en una reacción química sin experimentar un cambio permanente.

El éxito de un proceso químico radica frecuentemente en encontrar el catalizador adecuado.

Existen dos tipos básicos de catálisis, homogénea y heterogénea. En la catálisis homogénea los reactivos y los productos, así como el catalizador, se encuentran siempre presentes en una mezcla homogénea. Por el contrario en la catálisis heterogénea, generalmente, el catalizador es un sólido y los productos y reactivos forman parte de una fase fluida (líquida o gaseosa) ^[3].

3.1.1 Catalizadores heterogéneos y su clasificación

La mayor parte de los productos químicos son preparados por la conversión de materias primas mediante reacciones químicas, dichas reacciones generalmente requieren del uso de catalizadores, para acortar los tiempos de reacción, haciendo que las reacciones transcurran sobre una superficie apropiada. Los intermedios de la

reacción cruciales se sitúan sobre la superficie. Una característica clave de la catálisis heterogénea es que los reactivos de una fase gaseosa o líquida se adsorban o se unan a la superficie del catalizador.

Básicamente la catálisis heterogénea implica los siguientes pasos ^[4], todos ellos mostrados en la Figura 3.1:

- 1) Transporte de los reactivos del seno del fluido a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- 2) Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa).
- 3) Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
- 4) Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5) Desorción de los productos adsorbidos.
- 6) Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 7) Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido al seno del fluido.

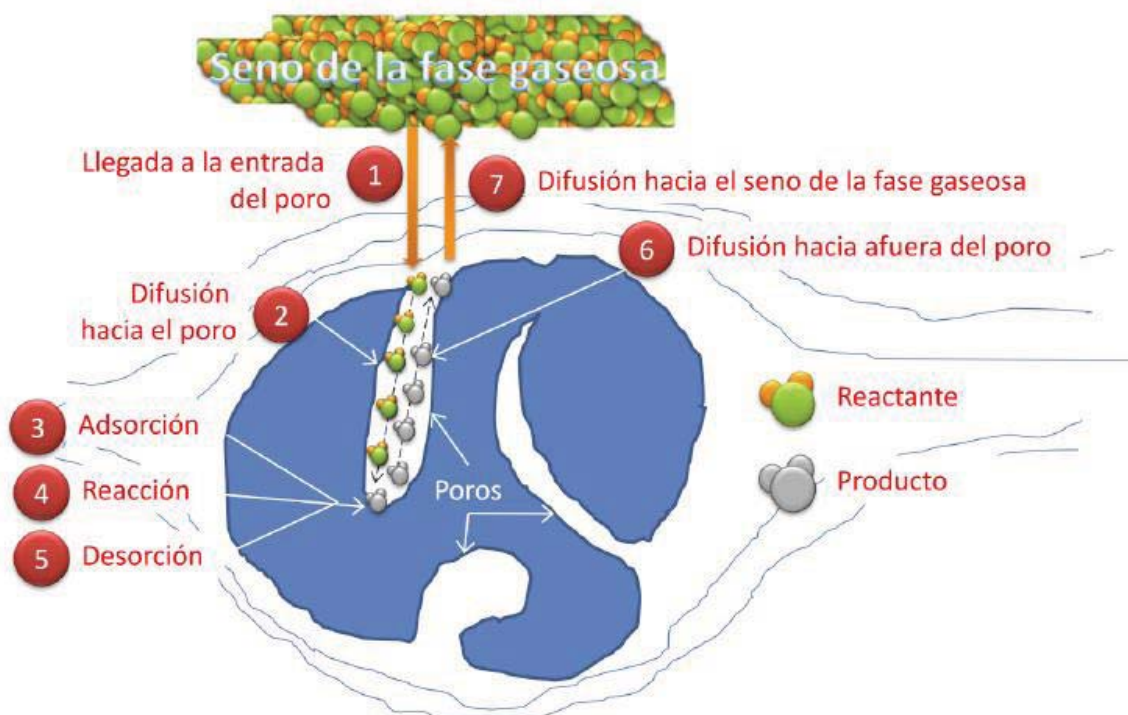


Figura 3.1 Eventos involucrados en el proceso de conversión de reactivos a productos en catálisis heterogénea.

Los catalizadores heterogéneos son clasificados en tres tipos de compuestos: óxidos metálicos, sulfuros metálicos y metales. Los óxidos metálicos son usados principalmente para la oxidación selectiva de hidrocarburos y la reducción selectiva de NO_x con NH₃. Los sulfuros metálicos son usados para la hidrodesulfuración del petróleo. Los metales son ampliamente utilizados en una variedad de reacciones, incluyendo la hidrogenación, la oxidación completa y parcial, y reducción de NO_x con hidrocarburos.

3.2 METALES SOPORTADOS, EN CATÁLISIS

Los catalizadores heterogéneos, específicamente, los del tipo metal-soporte pueden ser descritos en base a tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

- La *fase activa*, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta puede tener un costo muy elevado, o puede ser muy sensible a la temperatura por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas^[3,4].
- El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada^[3]. Los soportes generalmente usados en los catalizadores para la oxidación de CO son óxidos metálicos y están divididos en reducibles (Fe₂O₃, TiO₂, Co₂O₃, CeO₂, ZrO₂) y no reducibles (SiO₂, Al₂O₃, MgO)^[5].
- El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad.^[5]

Actualmente, los metales catalíticos (fase activa) están limitados a 12 elementos del grupo VIII y IB de la Tabla periódica. Más ampliamente usados son los metales Fe, Co, Ni y Cu, los metales 4*d* Rh, Pd y Ag, y el metal 5*d* el Pt. El Rutenio (4*d*) e Ir (5*d*) tienen sólo aplicaciones limitadas, en el caso del iridio, probablemente porque las fuentes de iridio son raras y de alto precio. El Osmio es excluido como componente catalizador porque su óxido es tóxico. El Oro (5*d*) era la única excepción y había sido considerado pobremente activo como catalizador^[6].

3.2.1 El oro en catálisis

Antes de la década de los 80's el rol del oro en la catálisis era despreciable, pues se le consideraba químicamente inerte. Sin embargo, en 1987 Masatake Haruta y su grupo de colaboradores presentaron al mundo su descubrimiento, en donde evidenciaron que el Au en forma de nanopartículas (<5nm) soportadas sobre óxidos metálicos (usando el método de depósito precipitación con NaOH) mostraba actividades sorprendentemente altas, a temperaturas tan bajas como -76°C, en la oxidación de CO ^[2]. Además de ser efectivo en la oxidación de CO, el oro ha presentado buenas actividades en otras reacciones entre las que destacan algunas relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire, como la reducción de N₂O y de NO tanto con propeno ^[7,8,9,10,11] como con monóxido de carbono ^[12] y con hidrógeno, ^[13] la descomposición de ozono ^[14] y la oxidación completa de hidrocarburos ^[15,16,17,18,19].

A lo largo de los años que han pasado, desde el descubrimiento de Haruta, la oxidación de CO con O₂ ha sido la reacción más estudiada en catálisis heterogénea ^[20] y se ha concluido que la reactividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores ^[21]:

- el tamaño de las partículas de oro,
- el método de preparación;
- las condiciones de preparación;
- el tipo de soporte empleado.

3.2.1.1 Síntesis de catalizadores de Au soportado

En la Figura 3.2 se muestra esquemáticamente la metodología a seguir para la preparación de un catalizador basado en oro, este esquema, general, corresponde a una de las dos clases, en cuanto a métodos de preparación, existentes. En la primera clase (tema en cuestión), el precursor de oro es aplicado al soporte prefabricado. A diferencia de este método, la segunda clase se basa en la técnica denominada *coprecipitación* en donde el soporte y el precursor son formados al mismo tiempo.

Enseguida se explicaran uno a uno los componentes mostrados en la Figura 3.2.



Figura 3.2 Esquema general para la preparación de catalizadores Au/soporte.

3.2.1.1.1 Depósito del oro

El depósito del oro en el soporte se puede hacer por diferentes métodos:

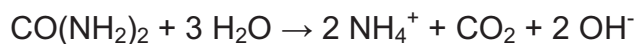
- Impregnación
- Adsorción iónica (catiónica y aniónica)
- Deposición química de vapor
- Depósito-precipitación (DP)

De los cuatro métodos anteriores se prefiere el depósito-precipitación y la adsorción catiónica ya que con estos métodos se ha logrado la preparación de nanopartículas ($\approx 2\text{nm}$) de Au/TiO_2 [22]. Por otra parte, se ha estudiado que los métodos como la impregnación y la adsorción aniónica, los que aunque no producen partículas tan pequeñas como los primeros, constituyen alternativas que en un momento dado pudieran ser provechosas en aplicaciones en las que se requieran partículas de mayor tamaño (5-20 nm).

Entre los métodos de depósito-precipitación destacan el depósito-precipitación con NaOH (DP NaOH) y el depósito-precipitación con urea (DPU), con los que se ha logrado obtener muy pequeñas partículas de oro soportadas.

El depósito-precipitación es llamado así porque se supone que el hidróxido del metal precipita en el soporte. Haruta utilizó la base de este método usando al NaOH como agente precipitante [23], en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH de la suspensión que contiene al precursor y al soporte; logrando así el depósito del oro en el soporte

y no en la solución. Aunque presenta el inconveniente de que no todo el Au presente en el precursor se deposita, siendo no mayor al 35% de Au que se encuentra en el producto final ^[24]. En la síntesis de nanopartículas de oro soportadas se ha utilizado también el método de depósito-precipitación con urea ^[22], que permite una basificación gradual y homogénea de la solución. La urea (CO(NH₂)₂) se descompone a temperaturas arriba de 60°C, dando como resultado la liberación de OH⁻, como se muestra en la siguiente ecuación



El precipitado resultante contiene a las especies de oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia del DP NaOH, este método permite el depósito total del Au en el soporte, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm⁸.

De acuerdo al párrafo anterior puede deducirse que el DPU es mejor método para depositar el oro, en comparación con el DP NaOH.

Típicamente se emplea el ácido cloroáurico (HAuCl₄) como precursor del oro; aunque, también puede usarse cloruro de oro (AuCl₃); aunque sería deseable usar compuestos que no involucren a los cloruros los cuales son más caros y deben manejarse en ausencia de aire. La presencia de cloruros en el soporte, debida al precursor, hace que las partículas de oro adquieran una alta movilidad; lo cual genera una sinterización (aglomeración) y por consecuencia un mayor tamaño de partícula. Es por esta razón que en lo posible debe eliminarse la presencia de los cloruros después del depósito del oro.

El mecanismo que sigue el DPU ya ha sido comprobado experimentalmente y se ha visto que cuando el pH aumenta, hay precipitación de un compuesto de oro en el soporte, el cual no es Au(OH)₃. El precipitado responsable del depósito del Au ha sido aislado. Éste se forma muy rápido (es amorfo), a pH ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro ^[25]. La rápida formación de este precipitado de oro a un pH cercano a 3 explica el hecho de que el oro sea totalmente depositado en el soporte en la primera hora de la preparación. Para este método ^[22] se ha encontrado que la coordinación Au-O y la coordinación Au-N son las dominantes. La coordinación Au-N es debida a la reacción entre las especies de oro en solución y la urea o los productos de su descomposición. La coordinación Au-O es debida al mecanismo de depósito-precipitación, el cual podría involucrar primero una interacción electrostática inicial entre especies aniónicas de oro [AuCl₄]⁻ y/o [AuCl₃(OH)]⁻ y la superficie del TiO₂ positivamente cargada a pH ácido, después el crecimiento de las partículas de oro que precipitan en estos sitios, el cual actúa como núcleo. Cuando el pH aumenta durante el DP Urea, la densidad de carga de la superficie de las partículas del precipitado de oro es modificada, conduciendo a la

fragmentación, y después a la disminución del tamaño de partícula de oro con el aumento del tiempo de depósito.

3.2.1.1.2 El soporte y su efecto

En varias de las reacciones en las que el oro ha sido estudiado, pero principalmente en el caso de la oxidación de CO, hay discordancia en lo que respecta al papel que juega el soporte durante la reacción. Hay autores que proponen que los óxidos metálicos reducibles como TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 y NiO generan catalizadores más activos que los óxidos inertes como el Al_2O_3 y el SiO_2 [6,26,27]. Sin embargo muchas veces las conclusiones de estos trabajos han sido obtenidas con materiales con tamaños de partícula de oro diferentes o bien preparados por métodos de síntesis diferentes. Hay otros trabajos que muestran que la actividad catalítica es la misma en catalizadores de oro sobre Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 preparados por coprecipitación y con los mismos tamaños de partícula [28], lo que indicaría que el tipo de soporte no tendría efecto sobre la actividad catalítica.

Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos podrían también derivar de la variación en las propiedades de los óxidos. Por ejemplo el efecto del punto isoeléctrico en el depósito del Au o el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de oro. Debido a que el oro no adsorbe bien el oxígeno, la elección del soporte es muy importante, de tal manera que éste pueda proveer oxígeno reactivo. En el caso de soportes inertes, el tamaño de partícula debe ser estrictamente controlado en el intervalo de 2-3 nm, de tal forma que ambos, el oxígeno y el monóxido de carbono puedan ser adsorbidos y activados en la superficie del oro. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte (sobre todo el grado de reducibilidad) además de afectar la actividad catalítica puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de oro, ya que las interacciones partícula sustrato pueden verse considerablemente modificadas [29]. También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en oxidación de CO [30]. Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando la difusión que produce partículas más grandes. Así el dopar el óxido de titanio incorporando otro metal a su estructura como por ejemplo el cerio o hierro pudiera incrementar el número de defectos estructurales, lo que estabilizaría las partículas de oro.

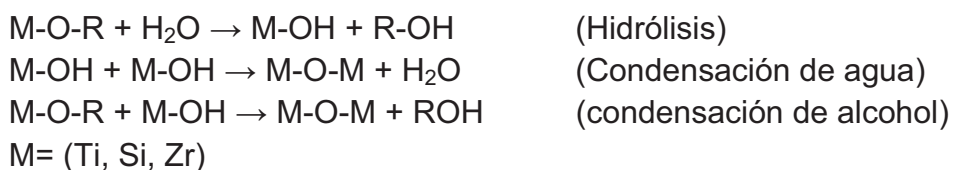
En este trabajo, se sintetizaron y modificaron óxidos de titanio por el método sol-gel, además se prepararon óxidos mixtos para ser empleados como soporte.

3.2.1.1.2.1 Síntesis de óxidos metálicos (método sol-gel)

Existen varias rutas para llevar a cabo la síntesis de óxidos metálicos, sin embargo uno de los propósitos de este trabajo es el estudio del método sol-gel para preparar soportes. Este método presenta muchas ventajas como la gran cantidad de material que puede ser obtenido con un alto nivel de pureza química. Y es una de las razones por las cuales se eligió trabajar con éste método. Además de que los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar, presentan bajas temperaturas de reacción, menos contaminación y menos pérdida.

El proceso sol-gel es básicamente la disolución, en un solvente orgánico, de un alcóxido metálico, el cual es hidrolizado con una cantidad limitada de agua. Las reacciones de hidrólisis son catalizadas por ácidos o bases, en este trabajo se presentan dos ácidos como catalizadores (HNO_3 y H_3PO_4); además se recurrió al uso de ultrasonido ya que se ha visto que promueve la velocidad de las reacciones mediante la producción, por implosión cavitacional, de radicales OH formados a partir del agua.

Durante la adición de agua, ocurren reacciones de hidrólisis y de condensación las cuales conducen a la formación de una nueva fase (SOL).



El SOL está hecho de partículas sólidas (de unos 100 nm) suspendidas en una fase líquida. Después, las partículas condensan en una nueva fase (GEL); en la cual una macromolécula sólida está inmersa en la fase líquida (solvente). Posteriormente, el solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual ^[31]. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico. En la Figura 3.3 se muestran las etapas que ocurren en el método, pueden verse los tiempos relativos requeridos en cada etapa así como el perfil de temperatura entre cada etapa.

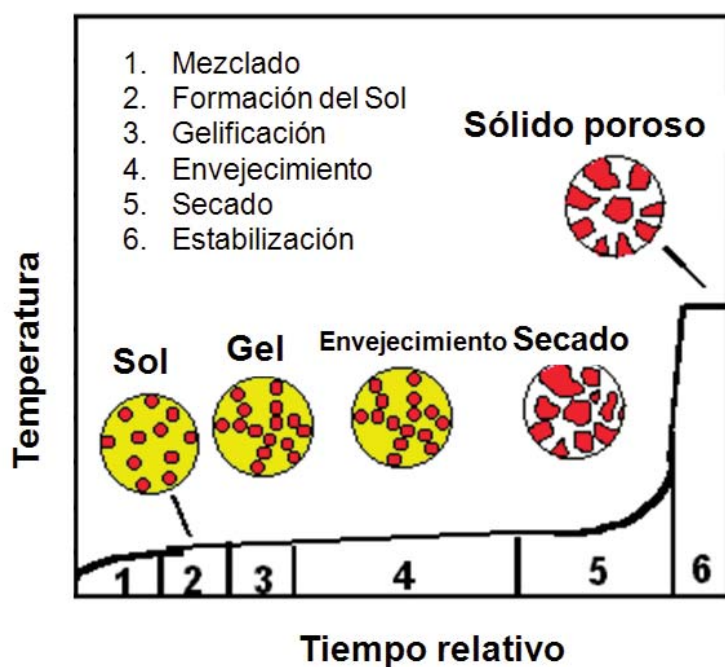


Figura 3.3 Método sol-gel.

3.2.1.1.2.2 Óxidos mixtos ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)

Recientemente se ha publicado que la adición de óxidos metálicos a la titania (óxidos mixtos) para su uso como soporte de partículas de oro promueve la actividad catalítica, y lo que es mejor la estabiliza; se han estudiado diferentes óxidos mixtos entre los cuales destacan $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $\text{Au}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$, $\text{Au}/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ [32]. En todos estos trabajos, la adición del metal a la titania se realizó por el método de impregnación. Trabajos como este son escasos y más aún, no existen muchos resultados con $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

En trabajos previos, realizados en el CCADET, se ha evidenciado que los catalizadores $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ han presentado un mayor rendimiento y estabilidad en comparación con los catalizadores soportados en los óxidos metálicos solos (Fe_2O_3 y TiO_2) [33]. Es por esta razón que se ha decidido estudiar un poco más a fondo el papel que tiene la síntesis de estos óxidos mixtos, por lo que se probarán diferentes métodos para depositar al hierro en el soporte tales como la impregnación, y el depósito-precipitación.

3.2.1.1.3 Activación del catalizador (tratamiento térmico)

Una vez que el oro se ha depositado en el soporte, preferentemente por el método del DPU. Es necesario aplicarle un tratamiento térmico para reducir Au^{3+} en Au^0 con cualquier gas (gases reductores como H_2 o gases oxidantes como el aire) [34]. Es indistinto el uso de un gas oxidante o uno reductor, esto es debido a la inestabilidad del óxido de oro, Au_2O_3 ($\Delta H_f = +19.3$ kJ/mol), lo que provoca la descomposición del complejo al aumentar la temperatura reduciéndose el oro.

Las condiciones de tratamiento térmico que pueden variar son [34]:

1) *naturaleza del gas*: El tratamiento térmico bajo hidrógeno o argón conduce a partículas más pequeñas que bajo aire. Dos interpretaciones fueron propuestas por el grupo de Haruta para explicar el tamaño de la partícula de oro más pequeño obtenido con H_2 : (i) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte TiO_2 , y previene de sinterización a las partículas; (ii) la reducción bajo H_2 elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl . A pesar de esto, Haruta [35] recomienda calcinar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de CO , con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con TiO_2 con una superficie enriquecida de oxígeno [34].

2) *velocidad del flujo de gas y el peso de la muestra*: El tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución empieza a ser más estrecha cuando la *velocidad del flujo* aumenta o cuando el *peso de la muestra* disminuye [36]. El tiempo de contacto más corto conduce a menor tamaño de partícula debido a la más eficiente eliminación de agua y/o de cloruro remanente [37].

3) *temperatura de tratamiento*: El tamaño de partícula aumenta con la *temperatura del tratamiento térmico*, pero el crecimiento de la partícula no es drástico, especialmente en el caso del tratamiento bajo H_2 . Una vez que el oro es reducido completamente entre ~ 150 - 200°C , el tamaño de partícula no aumenta drásticamente entre 200 y 500°C a pesar de que las temperaturas de Tamman (temperatura a la que las partículas comienzan a ser móviles en la superficie) y de fusión de las pequeñas partículas de oro están cerca de esta temperatura. Lo que indica que las partículas son estabilizadas por el soporte. Por lo que las condiciones de tratamiento bajo las cuales el oro se reduce completamente son críticas para el tamaño de partícula [34].

3.2.1.1.4 Almacenamiento del catalizador

Tanto el oro reducido como las partículas de oro soportadas en óxidos no son estables en condiciones ambientales, el oro no reducido es reducido y las partículas de Au⁰ son sinterizadas^[34]. Estas evoluciones son inducidas por la luz y el agua en el ambiente de aire. Así, el almacenamiento de las muestras es una etapa crítica para evitar que la muestra madure y por lo tanto para obtener actividades catalíticas reproducibles. El almacenamiento de las muestras secas en un desecador en la oscuridad, y su reducción antes de ser usadas para caracterización o catálisis es recomendado. Resultados similares pueden ser obtenidos almacenando muestras en un refrigerador o un congelador, en la oscuridad. Para evitar la fotoreducción de precursores de Au^{III}, es recomendable realizar la preparación de catalizadores en la oscuridad. El oro no reducido puede también ser muy sensible a las técnicas de caracterización^[34].

3.2.1.1.5 Actividad catalítica del oro. Mecanismo para la reacción de oxidación de CO

Se ha discutido, ampliamente, el mecanismo que sigue la oxidación del CO catalizada con Au sobre TiO₂. Uno de los modelos establece que la adsorción del oxígeno ocurre directamente en las partículas de Au (1), el enlace O-O se debilita en un sitio común de adsorción junto con el CO, que toma una de las partículas de oxígeno formando el CO₂. En este modelo el soporte toma una participación de estabilización de las partículas de Au^[38,39]. En otro modelo, se asume que el oxígeno en forma superóxida^[40] es adsorbido en la interfase del metal-soporte (2), y el CO en la partícula metálica. Para después ocurrir la disociación del O₂ para formarse el CO₂^[41,42,43], ya sea a través de la partícula metálica (a) o directamente (b). También existe la propuesta de que el O₂ al adsorberse con el soporte, se disocie inmediatamente (3) y reaccione con el CO adsorbido en la partícula metálica^[42,43]. Todas estas teorías están esquematizadas en la Figura 3.4.

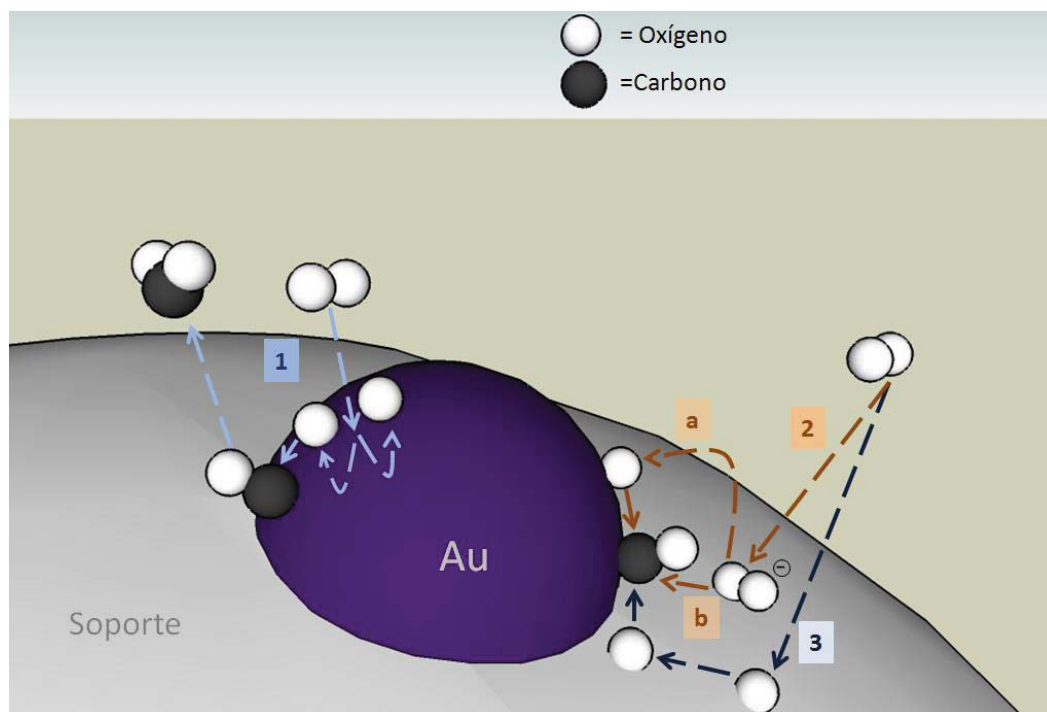


Figura 3.4. Mecanismo de reacción de la oxidación del CO en el catalizador de oro sobre un óxido metálico [44].

Además de los factores mencionados en las secciones 2.2.1.1.1-3 la actividad del catalizador de Au depende del fuerte contacto de las partículas de Au con el soporte. En el caso del catalizador de Au/TiO₂, el método de depósito precipitación (DP) produce partículas metálicas hemisféricas con sus partes planas pegadas al TiO₂ mientras que los métodos de depósito fotocatalítico e impregnación producen partículas esféricas simplemente cargadas sobre el soporte TiO₂. Se ha probado que las partículas esféricas de Au simplemente cargadas sobre el soporte necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la oxidación completa del CO para producir el CO₂. En el caso de las partículas hemisféricas fuertemente adheridas al soporte TiO₂, éstas transforman el CO a CO₂ a más bajas temperaturas debido al mayor contacto interfacial entre la partícula y el soporte lo cual le proporciona mayor estabilidad a la partícula metálica.^[6]

3.2.2 La plata en la catálisis

La plata como catalizador es utilizada para la epoxidación de etileno, oxideshidrogenación de metanol, reducción de tioles.^[45,46] Recientemente se descubrió que la plata soportada sobre alúmina es extremadamente activa para el abatimiento de los NO_x de los efluentes del motor de gasolina y en la oxidación de

amoniaco.^[47] La plata al igual que el oro tienen la ventaja de un costo bajo frente a los ya conocidos y probados catalizadores de Pt, Pd y Co, etc.

En lo que se refiere a la oxidación de CO, se ha estudiado ^[47] un catalizador de Ag/SiO₂ sintetizado vía irradiación de rayos γ lo cual lleva a la formación de nanopartículas de plata, las cuales mostraron una baja actividad catalítica en la oxidación de CO pero fueron más estables a altas temperaturas que las del catalizador de Ag/SiO₂, preparado mediante la calcinación a 500°C del precursor AgNO₃/SiO₂, sintetizado por impregnación húmeda incipiente.

Por otro lado, Tu, y col.^[47] prepararon un catalizador activo el cual consiste en nanopartículas de Ag soportadas sobre un material mesoporoso llamado SBA-15, el cual exhibe alta actividad catalítica para la oxidación de CO. Las partículas de plata altamente dispersadas con un tamaño promedio de partícula de alrededor de 5 nm fueron uniformemente distribuidas en los canales del SBA-15. Se encontró que al aumentar la temperatura de la reacción de oxidación de CO, la conversión de CO aumentó y alcanzó 100% a 120°C.

La plata soportada en titanía ya ha sido probada en la oxidación de CO y se ha visto que presenta actividades a temperaturas superiores a 120°C ^[47].

3.2.3 Catalizadores Bimetálicos ^[47]

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés debido a la modificación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas de las partículas monometálicas, no sólo debidas a efectos de tamaño sino también como resultado de la nueva estructura que se forma al combinar diferentes metales ya sea como una aleación o como una estructura *core-shell*.

Los catalizadores bimetálicos preparados exitosamente (en los casos en que se combinen satisfactoriamente las características positivas de los constituyentes individuales), generalmente exhiben selectividades y actividades catalíticas significativamente mejores que las correspondientes a catalizadores monometálicos.

La selección de un par de metales como candidatos para un catalizador bimetálico puede clasificarse dentro de los 3 siguientes casos:

- i) pares de metales que muestran alta miscibilidad y forman soluciones sólidas,
- ii) pares de metales que muestran miscibilidad limitada y,
- iii) pares de metales que tienen miscibilidad muy limitada.

Así hay tres posibilidades en torno a la composición de partículas bimetálicas a) las partículas pueden ser bimetálicas y de composición homogénea (aleaciones), b) los metales pueden existir como fases separadas pero estar en contacto íntimo (por ejemplo la segregación en superficie de uno de los metales) y c) los metales se segregan en islotes, conteniendo cada cristalito sólo uno de los metales respectivos.

3.2.3.1 Preparación de Catalizadores Bimetálicos Soportados ^[47]

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos conteniendo oro pueden ser divididos en tres clases principales: (i) los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución; (ii) los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear estas interacciones; (iii) en los que se usan precursores bimetálicos. Entre los métodos sin interacción entre precursores en solución están:

- *Co-impregnación*, la cual consiste en la impregnación de un soporte por una solución conteniendo precursores de los metales.
- *Co-adsorción de cationes*, las especies catiónicas de los metales son adsorbidas a través de interacción electrostática por la superficie de grupos O^- del soporte cuando el pH de la solución es mayor que el punto de cero carga (PZC), o los precursores aniónicos de los metales son adsorbidos por la superficie de grupos OH^+ cuando el pH de la solución es menor que el PZC del soporte.
- *Co-depósito-precipitación o coprecipitación*, el método es similar al aplicado para el oro sólo que en este caso el soporte es añadido a una solución acuosa de los precursores metálicos, el pH de esta suspensión acuosa se lleva a un valor fijo, generalmente por adición de carbonato o hidróxido de sodio. En este caso también se puede hacer uso de urea como base precipitante que permite la adición gradual y homogénea de iones hidróxido a la solución entera.
- *Depósito-precipitación secuencial* en esta técnica se usa un método de depósito-precipitación para el primer metal y posteriormente el material resultante es usado como soporte para el depósito del segundo metal.

3.2.3.1.1 Catalizadores de Au-Ag Soportados.

En el caso de los catalizadores de oro soportado se ha mostrado que la adsorción y activación del O_2 es el paso clave en la reacción de oxidación del CO. Así, una alternativa para modificar los catalizadores de oro es encontrar un segundo metal

que pueda formar una aleación con el oro y que posea una más intensa afinidad con el O_2 que el oro. Esto, es que dos metales estén próximos el uno del otro, como en una aleación, y el O_2 activado pueda reaccionar con el CO activado en el átomo de oro vecino dando el producto CO_2 . Se sabe que la adsorción de O_2 ocurre más fácilmente en Ag pero no en Au y por el otro lado el oro es capaz de adsorber CO y la plata no ^[45].

En un estudio previo ^[47] se vio que el método de depósito- precipitación secuencial, depositando primero la plata por el método de DP NaOH y después el oro por el método de DPU, generó el catalizador bimetálico más activo. Además, en este trabajo se vio que la naturaleza del gas empleado en el tratamiento térmico para la activación del catalizador es un factor importante, el uso de hidrógeno generó catalizadores más activos; en comparación con el oxígeno. Además, se cree que la combinación de oro y plata genera una aleación ^[47]; la cual puede servir para obtener catalizadores más estables, en comparación con los catalizadores que se obtendrían con el Au solo.

3.3 Técnicas de Caracterización Utilizadas ^[47]

3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, éstos pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 000 angstroms (400 nm). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 angstroms. Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Entre los principales tipos de microscopios electrónicos se encuentran: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una

imagen aumentada del mismo. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. El rango de trabajo de TEM es de 10 a 1000 Å. Y para HRTEM de aprox. 5 a 100 Å.

Estas técnicas de imagen como la microscopia de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF) son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como $\rho T Z^{3/2}$, donde T es el espesor de la muestra, ρ es la densidad y Z es el número atómico. Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos).

3.3.2 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS o EDX)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del objeto. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100 000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario de los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

El análisis químico se puede llevar a cabo en un SEM midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra. Con el acoplamiento de un espectrómetro de energía dispersiva o EDS (Energy Dispersive Spectrometer), la composición elemental precisa de los materiales se puede obtener con una alta resolución.

En general, el proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector, que generan pulsos eléctricos por medio de un preamplificador; las señales se amplifican más y se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente

se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad o conteos contra voltaje. Para entender cómo trabaja un EDS es importante observar que cada pulso eléctrico es proporcional a la energía de rayos X recibida. La forma más simple de relacionar la intensidad con la masa es la siguiente ecuación:

$$k_{\text{elemento}} = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = [\text{ZAF}]_{\text{elemento}} \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde C es la concentración, I la intensidad, y k un valor característico para cada elemento. Esta relación es una modificación de la llamada ecuación de Castaing, ya que para la mayoría de los elementos esta ecuación no es correcta, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. El término ZAF se refiere a la corrección ZAF.

Z hace referencia al efecto del número atómico del elemento. Éste es una combinación de la dispersión y pérdida debida al elemento. Para los elementos con alto valor de Z la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar Z .

A denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Éste es usualmente el mayor factor de corrección.

F indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

Las correcciones por ZAF se llevan a cabo automáticamente por software de computadora.

3.3.3 Espectroscopía de UV- Visible (UV-Vis).

Cuando nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con luz, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al núcleo, una fuerza restauradora surge, como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones, lo que da lugar a una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo.

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, la forma y el tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula. Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal, para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles, la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV-Visible, ^[70] cada metal presenta una banda de absorción característica, a la que se hará referencia como banda de plasmón.

La banda de plasmón para el oro metálico está entre 550-560 nm; en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada. En cuanto a la plata metálica sobre un soporte mesoporoso se ha reportado que la banda de plasmón está en 394 nm y de 433 nm para plata coloidal.

3.3.4 Difracción de Rayos X (DRX).

En el presente trabajo, las muestras tanto monometálicas como bimetálicas, fueron caracterizadas por difracción de rayos X.

La radiación X se produce generalmente, bombardeando materia con electrones de alta energía o con rayos X, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones y el metal que sirve de blanco.

La intensidad de la corriente electrónica es tal que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1 kW; sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose en el ánodo en forma de calor.

Se dice que cuando la radiación electromagnética incide sobre un átomo, los electrones oscilan con la misma frecuencia que el campo. Como los rayos X son una onda electromagnética que viaja en el espacio, es de suponerse que gran parte de los electrones que se encuentran en su trayectoria, oscilan con la misma frecuencia.

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las

ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que ésta sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos atómicos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos, interfieren de manera aditiva.

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es $2d \cdot \sin\theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así la condición de interferencia aditiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg y muestra cómo se pueden evaluar las distancias interreticulares de los cristales haciendo medidas de difracción, siempre y cuando se conozca la longitud de onda de la radiación utilizada.

Para la determinación del tamaño de cristal, se empleó el análisis de anchura de pico, utilizando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{\lambda \cdot k}{B \cos \theta} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

donde: θ es el ángulo de Bragg de difracción para el pico, B es la anchura del pico a la mitad de la altura máxima (full width at half-maximum o FWHM), L es la longitud del cristal en la dirección del espacio d, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y $k = 0.9$.

3.3.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Las técnicas termoanalíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase gaseosa con un detector de termoconductividad (TCD) y/o un espectrofotómetro, con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

Como la temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema en estudio (tanto de la composición de la muestra como de la atmósfera que lo rodea) y los factores que afectan directamente a la cinética de la transformación, es posible obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza y reactividad de las fases presentes en el sistema de estudio.

Entre las técnicas de caracterización se encuentran las pruebas a temperatura programada, de las cuales en este trabajo se utiliza la reducción a temperatura programada (TPR).

La técnica TPR es una técnica en la que un precursor catalítico oxidado se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente H_2 diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa y el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

Capítulo 4

Desarrollo experimental

La experimentación llevada a cabo para la elaboración de ésta tesis se realizó, prácticamente en su totalidad, en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM; específicamente, en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología.

Antes de describir el trabajo experimental desarrollado, es conveniente presentar cual fue la metodología general llevada a cabo (Diagrama 4.1). En la mayoría de los catalizadores, fue necesario sintetizar el soporte; y una vez sintetizado, se efectuó el depósito del metal o los metales (Au y Ag). Se prepararon 21 formulaciones de catalizadores, y cada uno fue activado mediante un tratamiento térmico; el cual, básicamente, consiste en realizar un calentamiento gradual al mismo tiempo que se hace fluir gas a través de la muestra. Después de ser activados, todos los catalizadores fueron caracterizados con las técnicas descritas en la sección 3.3.

Finalmente, todos los catalizadores fueron probados en la oxidación de CO y como se verá adelante, en algunos casos se evaluó la estabilidad.

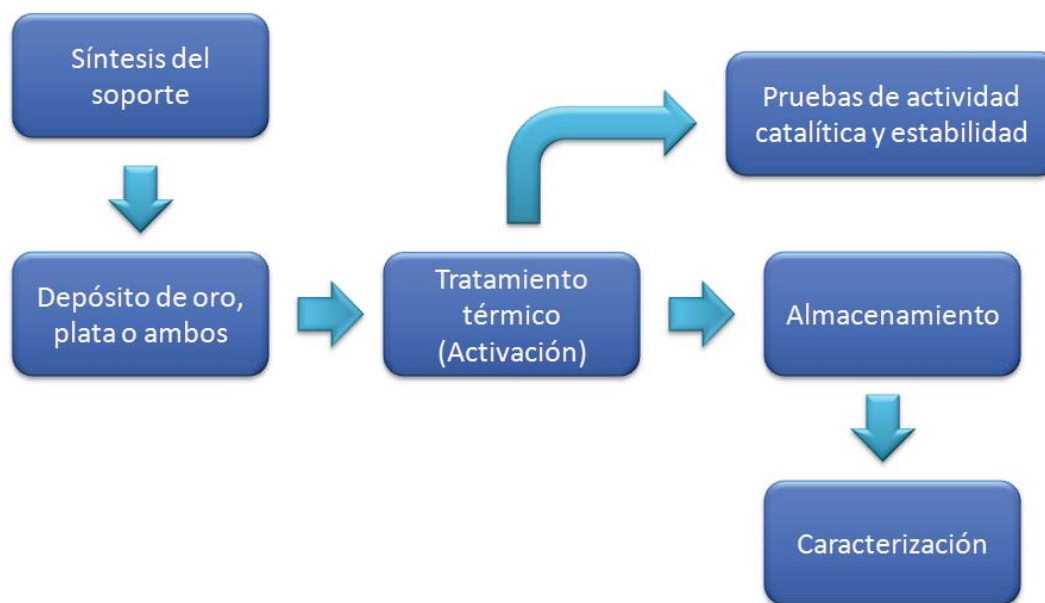


Diagrama 4.1 Trabajo experimental (Esquema general).

4.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES

Los soportes empleados en la preparación de los catalizadores fueron los siguientes:

- Titania (TiO_2) Degussa P25 (comercial).
- TiO_2 RUTILO sintetizado por el método sol-gel.
- TiO_2 ANATASA sintetizada por el método sol-gel.
- Titania dopada con Cerio (Ce/TiO_2) sintetizada por el método sol-gel.
- Óxidos mixtos, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, sintetizados por impregnación y depósito-precipitación.
- Óxido de Cerio (IV), CeO_2 Alfa Aesar (comercial).
- Trititanatos de sodio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

En seguida se presentará la metodología que se siguió para la síntesis de cada soporte.

4.1.1 Titania (TiO₂) Degussa P25.

Este soporte, es una presentación comercial de la titania u óxido de titanio. El nombre comercial de este óxido de titanio es Degussa P25 y es un material no poroso, cuya área superficial BET es de 45 m²g⁻¹; tiene una pureza > 99.5 %.

Es una mezcla de anatasa (70%) y rutilo (30%).

4.1.2 Rutilo.

Se empleó rutilo puro como soporte. Este material, fue preparado en el Instituto de Física de la UNAM. La metodología empleada para su preparación fue la siguiente [21].

A temperatura ambiente, a 130 moles de agua se añadieron, gota a gota, 27 moles de ácido nítrico mientras que la solución estuvo en agitación por 1 hora. Después de esto, 1 mol de butóxido de titanio fue adicionada, gota a gota, a la disolución del ácido nítrico, mientras esto ocurría la disolución se estuvo agitando durante 30 minutos. Esta solución fue calentada a 90°C y se mantuvo en esta temperatura por 15 h en reflujo. Al final, el precipitado generado se secó en aire a 60°C.

4.1.3 Titania sintetizada por el método sol-gel [46-50].

El óxido de titanio se sintetizó utilizando el método sol-gel clásico, mediante la adición de ácidos (nítrico y fosfórico) para catalizar la reacción. Además se utilizó un método sol-gel modificado que utiliza ultrasonido en lugar de ácidos.

Los reactivos empleados fueron los siguientes:

- El precursor empleado fue butóxido de titanio (IV) Sigma Aldrich 97%, PM 340.36 g mol⁻¹, ρ= 0.97 g cm⁻³.
- Disolvente: t-butanol Fluka 99.7%, PM = 74.12 g mol⁻¹, ρ= 0.79 gcm⁻³.
- Ácido fosfórico (H₃PO₄) 85%, PM = 98 g mol⁻¹, ρ= 1.427 g cm⁻³.
- Ácido nítrico (HNO₃) 65.7%, PM = 63 g mol⁻¹, ρ= 1.401 g cm⁻³.
- Se utilizó una sonda ultrasónica de las siguientes características: Marca Cole Parmer Ultrasonic Homogenizer, modelo CPX600, con una frecuencia de 20 kHz y una potencia máxima de 600 W. De la cual sólo se utilizó el 30%, es decir 180 W de potencia.

La relación molar ácido/alcóxido que se empleó fue de 0.05, y la relación molar disolvente/alcóxido fue de 65, mientras que la relación molar agua/alcóxido fue de 10.

Método sol-gel clásico

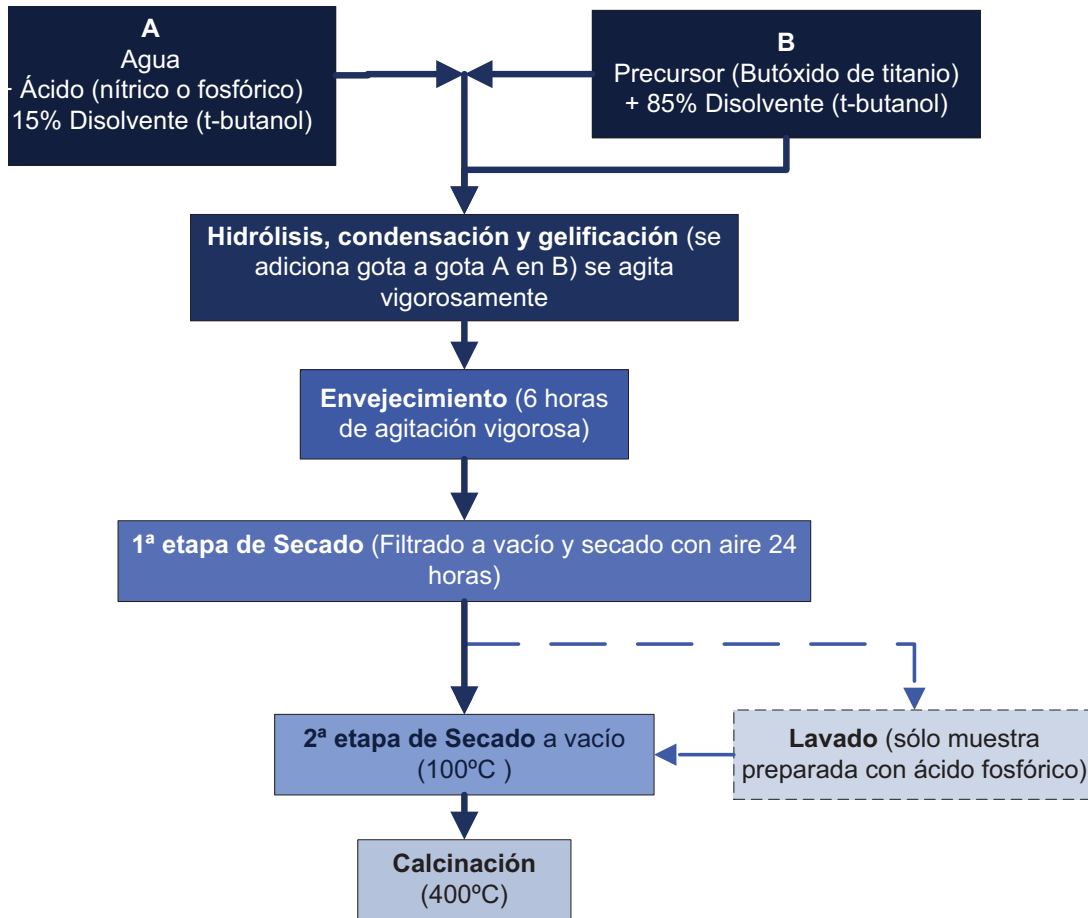
Para preparar el óxido de titanio por el método sol-gel clásico se siguió el esquema mostrado en la Figura 4.1(a). Primero se mezclaron el precursor (butóxido de titanio) y el 85% del disolvente total (t-butanol), mientras que por otra parte se mezclaron el agua, el ácido (nítrico o fosfórico) y el 15% restante del disolvente total (Figura 4.1 (b)). Esta última mezcla se adicionó, gota a gota, a la primera solución; todo se hizo a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. Después de terminar el goteo, se mantuvo la agitación por 6 horas. Una vez concluido el tiempo de agitación, se obtuvo un gel el cual pasó a una *primera etapa de secado*, en donde se le somete a una filtración a vacío, en un flujo de aire durante 24 horas para quitarle el exceso de líquido (que principalmente es solvente). Ya concluida la primera etapa de secado se obtuvo un sólido, el cual pasó a una *segunda etapa de secado*, y se introdujo en una estufa a vacío donde estuvo 1 hora a temperatura ambiente y se fue calentando gradualmente hasta 100°C para permanecer a esta temperatura por 2 horas más. Cuando el material ya ha pasado por las etapas de secado, entonces es sometido a un tratamiento térmico (denominado *calcinación*) en donde se calienta y se le hace fluir aire extra seco de acuerdo a las siguientes condiciones de operación:

- Se empleó una relación de flujo de aire de 100 mL/min por cada gramo de material.
- El tratamiento térmico se realizó en un horno, con una rampa de temperatura de 2°C/min hasta 400°C y después se mantuvo en esta temperatura durante 4 horas.

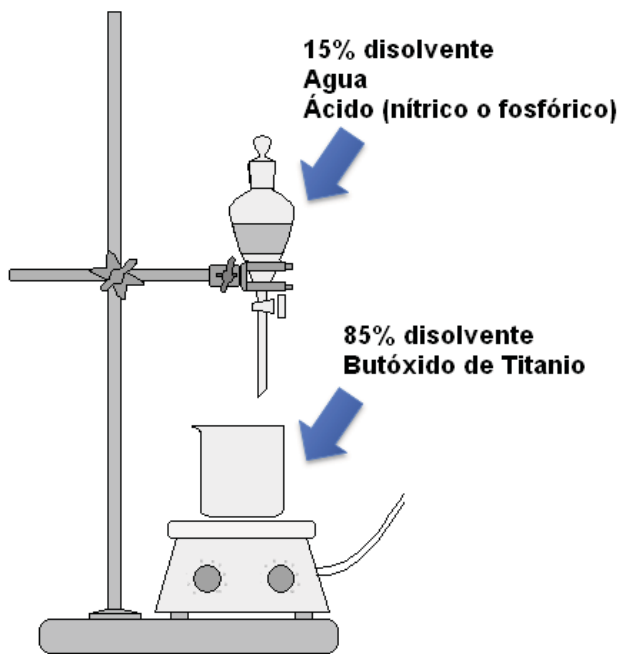
Después del tratamiento térmico, el soporte quedó listo para que sobre de él se deposite el oro. La nomenclatura utilizada para la muestra preparada con ácido nítrico es TiO_2 c/ HNO_3 , mientras para la muestra preparada con ácido fosfórico fue TiO_2 c/ H_3PO_4 .

Además de obtener los dos materiales antes mencionados, se obtuvo un tercer soporte de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Cuando se sintetizó la titania usando ácido fosfórico, parte del material obtenido en la primera etapa de secado se sometió a un lavado con agua,



(a)



(b)

Figura 4.1, (a) Preparación de titania por el método sol-gel clásico; (b) Dispositivo experimental usado para la síntesis de titania.

en el cual los sólidos obtenidos se suspendieron en agua (se usaron 100 mL de agua por cada gramo de material lavado), después se agitó por 10 minutos a temperatura ambiente y finalmente se separó el sólido del líquido por centrifugación a 10 000 rpm. Después de separar el sólido, se repitió el procedimiento descrito hasta completar 4 lavados. El lavado del material se hizo para remover impurezas en el sólido tales como iones PO_4^{3-} . Después de hacer los lavados, el material siguió el esquema mostrado en la Figura 4.1(a), se procedió a la 2ª etapa de secado y tratamiento térmico (calcinación).

La nomenclatura utilizada para la muestra preparada con ácido fosfórico y lavada con agua es TiO_2 c/ H_3PO_4 - H_2O .

Método sol-gel modificado

El método sol-gel modificado básicamente es igual al método sol-gel clásico, la diferencia radica en el hecho de que aquí se usa ultrasonido en lugar de ácidos y agitación.

La síntesis se realizó con las mismas relaciones molares alcóxido, agua y disolvente empleadas en el método clásico. Después de haber preparado las mezclas correspondientes A y B (refiérase a la Figura 4.2), se adiciona gota a gota A en B y simultáneamente se coloca la sonda ultrasónica, descrita al inicio de esta sección. Una vez iniciado el goteo, la sonicación dura 6 horas y al final se obtiene un precipitado. El precipitado es secado en 2 etapas y tratado térmicamente, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el método sol-gel clásico.

La nomenclatura utilizada para la muestras preparada con ultrasonido es TiO_2 c/US.

4.1.4 Titania dopada con Cerio (Ce/TiO_2) sintetizada por el método sol-gel ^[49-47].

La síntesis de la titania dopada con cerio se realizó, al igual que la titania sin dopar (sección 4.1.3), mediante el método sol-gel clásico y modificado.

Para sintetizar la titania dopada con cerio se empleó nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ con las siguientes características:

- Nitrato de cerio SIGMA ALDRICH, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PM} = 434.23 \text{ g mol}^{-1}$, 99.9%.

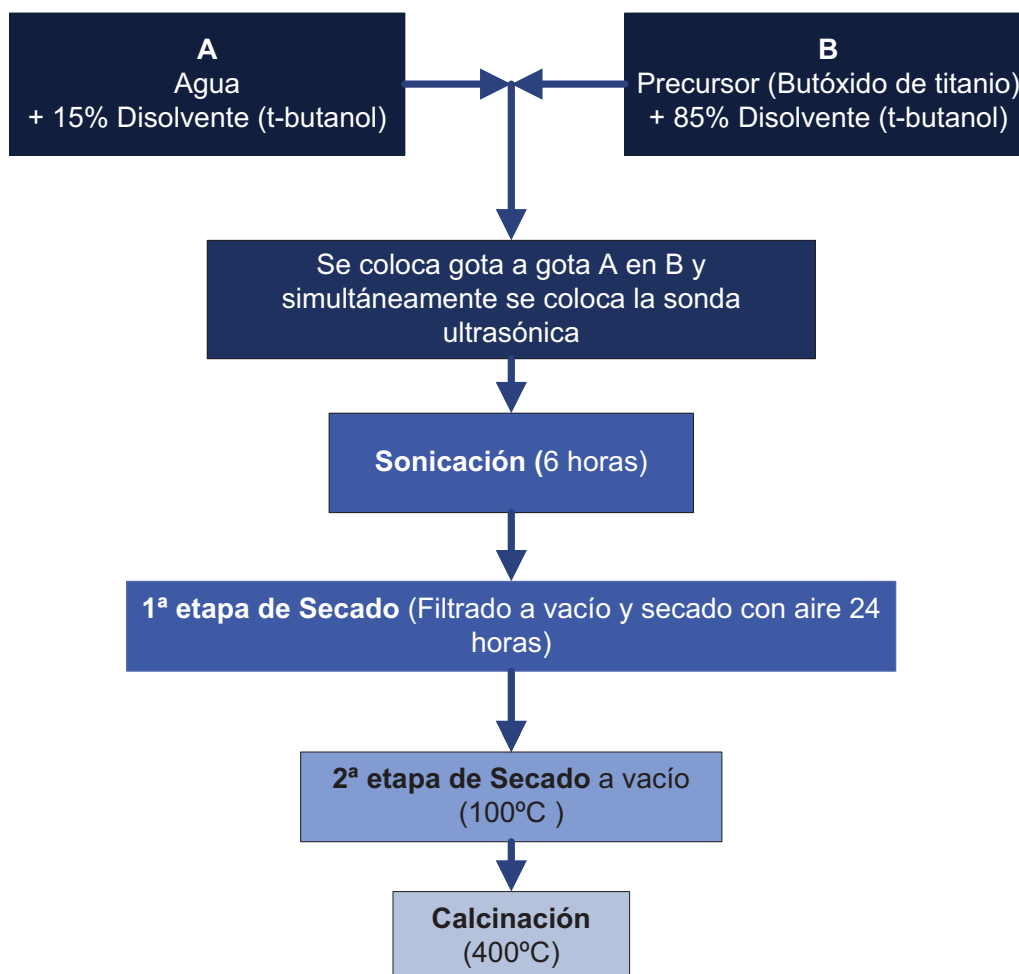


Figura 4.2 Preparación de titanía por el método sol-gel modificado.

La cantidad de metal fijada fue del 5% p/p en TiO_2 . Se emplearon las mismas relaciones molares agua, alcóxido y disolvente presentadas en 4.1.3.

Para sintetizar la titanía dopada con cerio se siguió el esquema mostrado en la Figura 4.3. Como puede verse este es, básicamente, el mismo esquema mostrado en la Figura 4.1 y cuya descripción detallada se encuentra en la sección 4.1.3; la única modificación que se tiene es que al preparar la mezcla A (agua, ácido, disolvente) se añade un componente extra que es el nitrato de cerio. Una vez realizadas las mezclas A y B se añade, gota a gota, la primera a la segunda y se mantiene en agitación vigorosa; la agitación continúa por 6 horas más, después de añadida la última gota. Después se realizan las etapas de secado y por último se trata térmicamente, todo de la misma forma como se hizo para sintetizar la titanía (sin dopar) por el método sol-gel clásico.

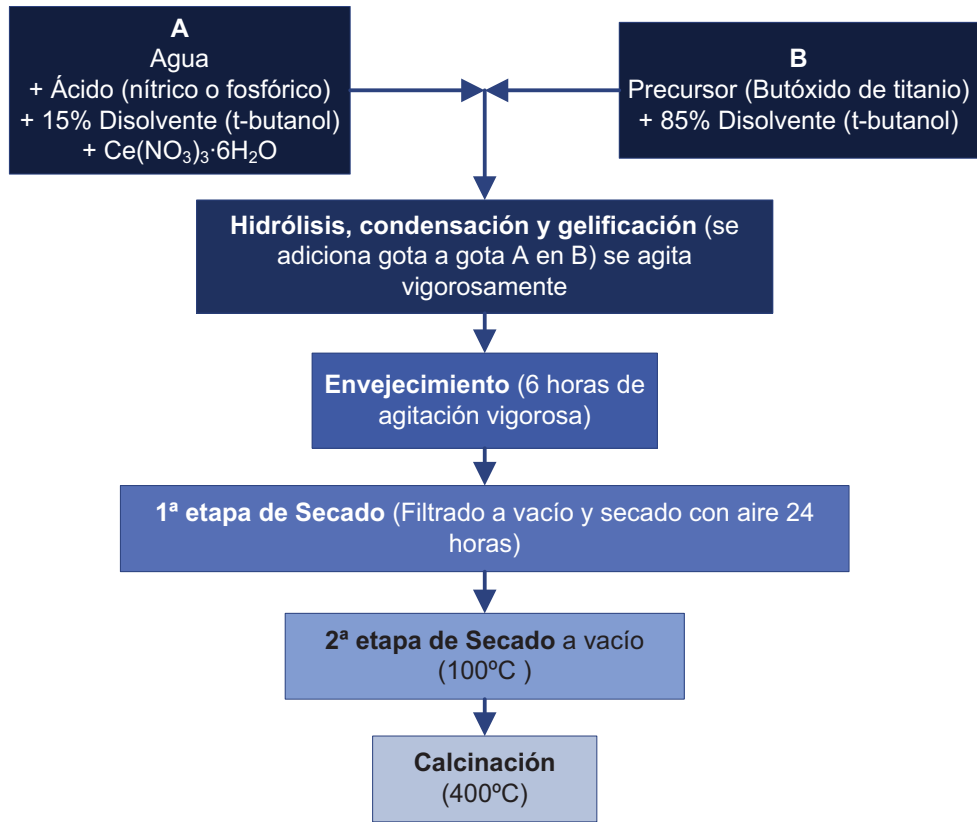


Figura 4.3 Preparación de titania dopada con cerio por el método sol-gel clásico.

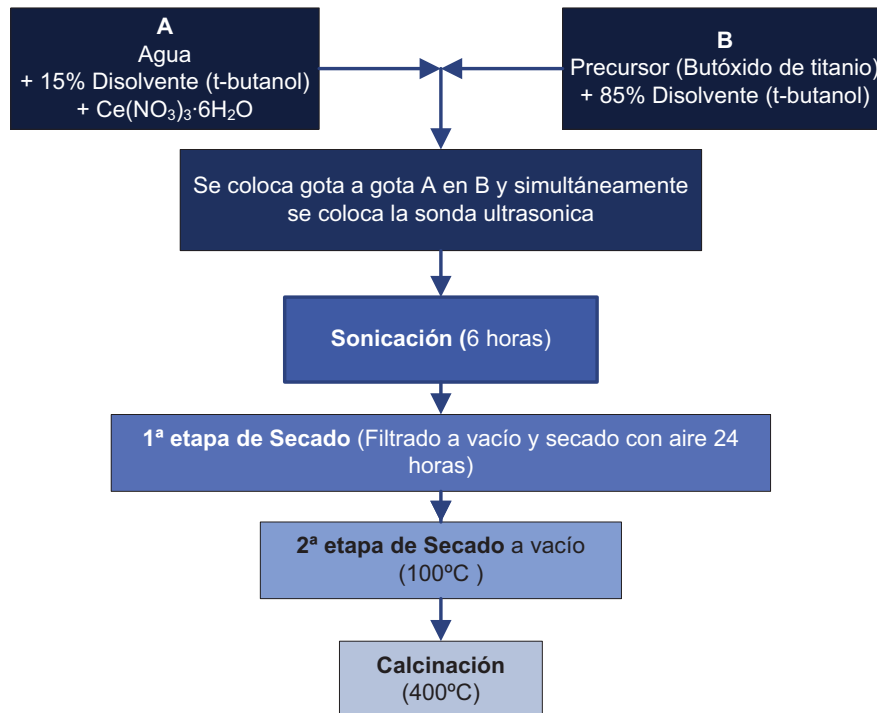


Figura 4.4 Preparación de titania dopada con cerio por el método sol-gel modificado.

En el caso de la titania dopada con cerio sintetizada por el método sol-gel modificado pasó lo mismo. Se siguió el esquema mostrado en la Figura 4.4, que también es parecido al esquema mostrado en la Figura 4.2, la única diferencia es que a la mezcla A se le agregó nitrato de cerio.

La nomenclatura de las muestras obtenidas por el método sol-gel clásico son Ce-TiO₂ c/HNO₃ y Ce-TiO₂ c/H₃PO₄, cuando se usaron ácido nítrico y fosfórico, respectivamente; y Ce-TiO₂ c/US cuando se usó el método sol-gel modificado.

4.1.5 Óxidos mixtos, Fe₂O₃/TiO₂.

Para preparar los óxidos mixtos Fe₂O₃/TiO₂, se partió de óxido de titanio Degussa P25 al cual se le depositó Fe³⁺; el cual después de ser calentado y exponerlo a un flujo de aire formó Fe₂O₃.

El depósito de Fe³⁺ sobre el óxido de titanio se hizo empleando los siguientes 3 métodos:

- Impregnación incipiente (ImpN)
- Depósito precipitación con Hidróxido de Sodio (DP NaOH)
- Depósito precipitación con Urea (DPU)

Experimentalmente, se empleó nitrato de hierro (III) nonahidratado, Fe(NO₃)₃·9H₂O, PM=404 g·mol⁻¹. En cada método se utilizó una carga del 10% p/p de Fe/TiO₂.

En seguida se describen cada uno de los métodos empleados para la síntesis de los soportes.

Impregnación incipiente (ImpN)

Para depositar el hierro en el óxido de titanio por impregnación se partió de 3 elementos (véase la Figura 4.5). Como puede verse se requiere de agua, nitrato de hierro y óxido de titanio.

La cantidad de agua está delimitada por el volumen del poro, que es la cantidad de agua necesaria para humedecer el sólido sin que se formen 2 fases (sólido-líquido). De acuerdo a experiencias previas se determinó que el volumen del poro para el óxido de titanio es de 0.77 mL H₂O por cada gramo de sólido*.

* Este volumen de poro sólo es válido para el óxido de titanio Degussa p25

El nitrato de hierro es otro de los componentes requeridos, la cantidad necesaria de este reactivo se puede calcular sabiendo que se empleó una carga del 10% p/p de $\text{Fe}/\text{TiO}_2^\dagger$.

Se usó óxido de titanio Degussa P25, el cual fue secado previamente en aire a $\sim 100^\circ\text{C}$ por al menos 24 horas.

Con los tres componentes listos (agua, nitrato de hierro y titania), se formó una mezcla homogénea (*Pasta*); la cual se dejó reposando 2 horas (*Maduración*) para llevar a cabo la interacción de las especies de hierro (Fe^{3+}) con la superficie de la titania.

Una vez transcurrido el tiempo de la maduración, el sólido obtenido se introdujo en una estufa a vacío donde se fue calentando gradualmente desde temperatura ambiente hasta 100°C para permanecer a esta temperatura por 1 hora.

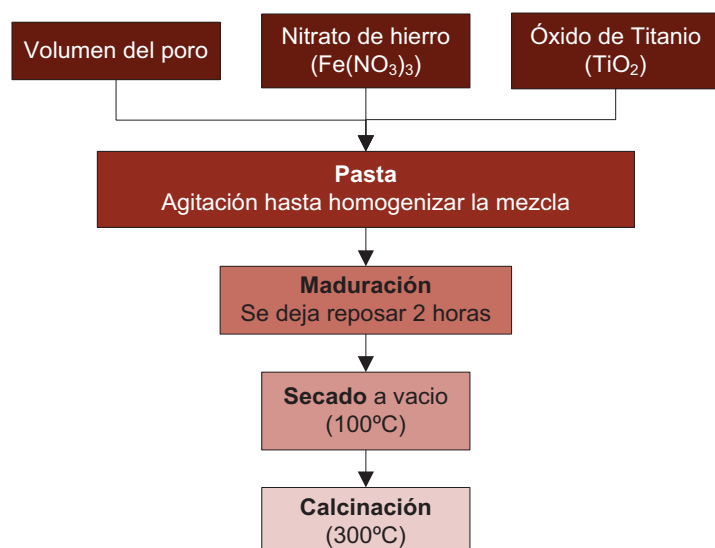


Figura 4.5 Preparación de óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante impregnación incipiente.

Con el material ya seco, se hizo un tratamiento térmico (denominado *calcinación*) en donde se calentó a 300°C y se hizo fluir aire extra seco de acuerdo a las siguientes condiciones de operación:

- Se empleó una relación de flujo de aire de 100 mL/min, por cada gramo de material.

[†] Nótese que en todo este capítulo no se presentan los cálculos realizados para la preparación de los soportes y los catalizadores. Sin embargo, en el Anexo 1 se muestra la forma en la que se hicieron.

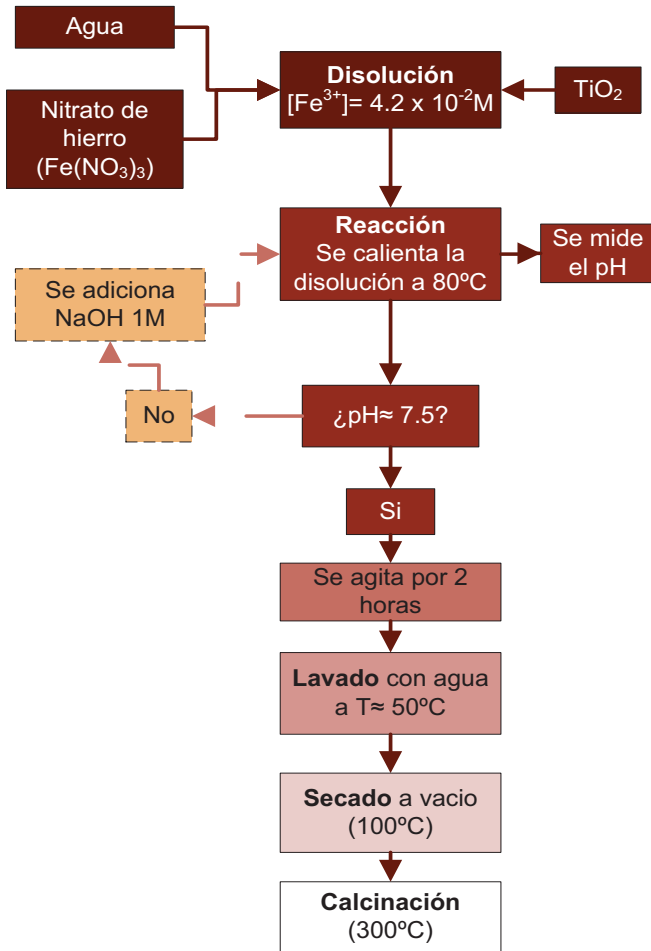


Figura 4.6 Preparación de óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante depósito-precipitación con hidróxido de sodio.

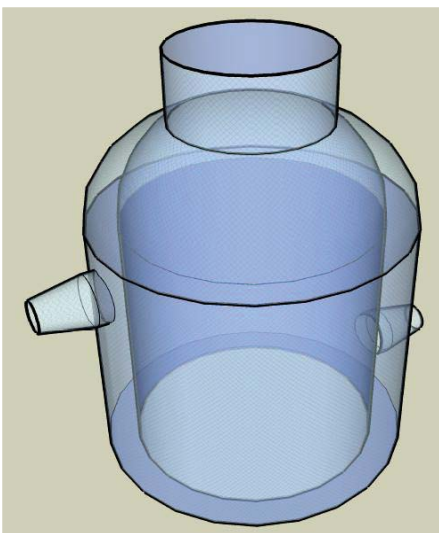


Figura 4.7 Reactor tipo batch empleado.

- El tratamiento térmico se realizó en un horno, con una rampa de temperatura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 300°C y después se mantuvo en esta temperatura durante 4 horas.

En el tratamiento térmico se logra la oxidación del Fe^{3+} depositado sobre la titania a óxido de hierro (III), Fe_2O_3 . Después de este tratamiento, el soporte está listo. La nomenclatura utilizada para el material obtenido por impregnación es Fe/TiO_2 ImpN.

Depósito-precipitación con Hidróxido de Sodio (DP NaOH)

El depósito precipitación con hidróxido de sodio se hizo siguiendo el esquema mostrado en la Figura 4.6. Al igual que en la impregnación incipiente, para depositar el hierro en el óxido de titanio se partió de 3 elementos: agua, nitrato de hierro y óxido de titanio.

En este caso, la cantidad de agua está delimitada por la concentración de hierro en la disolución que ha de realizarse. La concentración de Fe^{3+} que se manejó fue de 4.2×10^{-2} M.

Al igual, como se hizo en la impregnación, la carga de hierro empleada en la preparación del soporte es del 10% p/p de Fe/TiO_2 . Esta relación es importante para saber la cantidad de nitrato de hierro que ha de adicionarse.

Se usó óxido de titanio Degussa P25, el cual fue secado previamente en aire a $\sim 100^{\circ}\text{C}$ por al menos 24 horas.

Con los tres componentes listos (agua, nitrato de hierro y titania), se formó una disolución, la cual se introdujo en un reactor de doble pared tipo Batch (como el mostrado en las Figuras 4.7 y 4.10) forrado en su totalidad con papel aluminio. El reactor se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 80°C . Al inicio, se midió el pH de la solución, el cual aproximadamente era de 2. Después el pH fue fijado en 7.5 adicionando gota a gota una solución de NaOH 1M. A este último valor de pH se observó en experimentos previos que el hierro en solución precipitaba como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en su totalidad.

Una vez fijado el pH de la disolución en 7.5, se dejó agitando la mezcla por 2 horas y después se hicieron 4 lavados al sólido con agua a 50°C . En cada lavado se hizo lo siguiente:

- Los sólidos obtenidos se suspendieron en agua (se usaron 100 mL de agua por cada gramo de material lavado), después se agitó por 10 minutos a 50°C y finalmente se separó el sólido del líquido por centrifugación a 10 000 rpm.

Después de ser lavado, el material fue secado a vacío y tratado térmicamente (a 300°C) como se describió en el método de impregnación incipiente.

Con este método se obtuvo el soporte cuya nomenclatura es Fe/TiO_2 DP NaOH.

Depósito-precipitación con urea (DPU)

El último método empleado para depositar el hierro sobre el óxido de titanio fue el depósito-precipitación con urea (DPU), mostrado en la Figura 4.8. En este método se emplearon: urea, agua, nitrato de hierro y óxido de titanio.

Al igual que en el DP NaOH, la cantidad de agua está definida por la concentración de hierro en la disolución que fue 4.2×10^{-2} M.

De la misma manera como se hizo en la impregnación y DP NaOH, la carga de hierro empleada en la preparación del soporte es del 10% p/p de Fe/TiO_2 .

Se usó óxido de titanio Degussa P25, el cual fue secado previamente en aire a $\sim 100^{\circ}\text{C}$ por al menos 24 horas.

La relación molar urea:Fe empleada fue de 10:1.

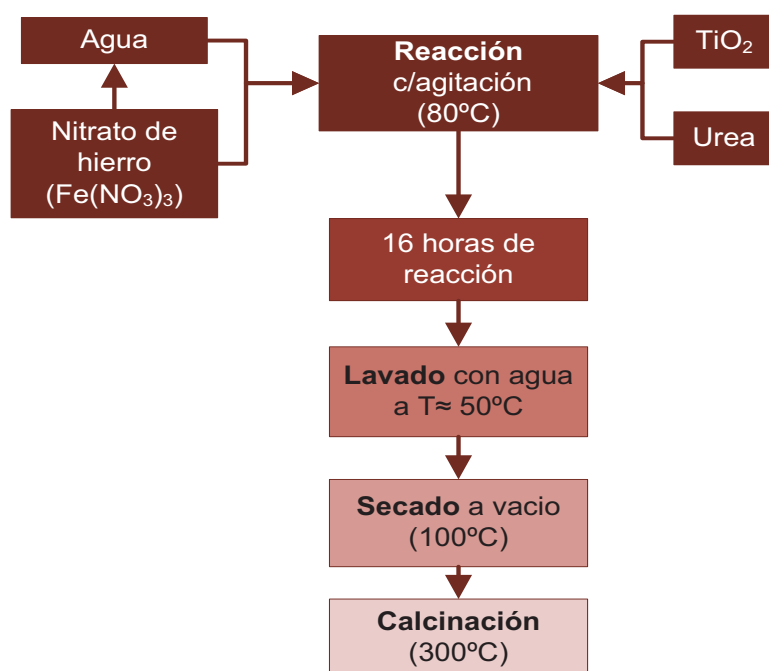


Figura 4.8. Preparación de óxidos mixtos $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ mediante depósito-precipitación con urea.

Los cuatro reactivos se introdujeron en un reactor de doble pared tipo batch (como el mostrado en las Figuras 4.7 y 4.10) forrado en su totalidad con papel aluminio. El reactor se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 80°C . La reacción dura 16 horas y después, el sólido obtenido se lava con agua, se seca y se trata térmicamente siguiendo el procedimiento descrito en el DP NaOH.

Al final se obtuvo el soporte con la siguiente nomenclatura Fe/TiO_2 DPU.

4.1.6 Óxido de Cerio (IV), CeO_2 .

Se utilizó óxido de cerio (IV), marca Alfa Aesar con un área superficial BET de $76 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.7 Trititanato de sodio, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

El trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) fue preparado por el método sol-gel y por el método de reacción en estado sólido.

Para la síntesis por el método sol-gel, 0.11 mol de isopropóxido (Aldrich 99.99%) se adicionaron, gota por gota, a una disolución que contenía 0.7 mol de agua destilada, 104.5 mol de etanol (DEQ 99%) y 0.36 mol de acetato de sodio (Aldrich 99%). Una vez terminada la adición del isopropóxido de titanio, el pH de la solución fue ajustado a 9, mediante el uso de hidróxido de amonio (25-28% vol., DEQ). Después, la solución gelificada estuvo en reflujo por 3 días a 70°C bajo agitación constante. Terminado esto último, el material fue secado a 100°C y después tratado térmicamente a 800°C por 72 horas.

El método de reacción en estado sólido fue realizado mediante la mezcla de Na_2CO_3 (Aldrich) y TiO_2 (Aldrich 99.8%) en cantidades estequiométricas. La solución

sólida fue colocada dentro de un horno eléctrico; y después, fue tratada térmicamente con aire a 750°C por 32h, usando una rampa de calentamiento de 1.3°C/min

La nomenclatura usada para cada trititanato es trititanato SG (sol-gel) y trititanato ES (estado sólido)

En la Tabla 4.1 se muestra un resumen de los soportes empleados en la experimentación.

Tabla 4.1 Nomenclatura de los soportes empleados

Tipo de soporte	Nomenclatura
<ul style="list-style-type: none"> • Titania (TiO₂) Degussa P25. 	TiO ₂ DEGUSSA
<ul style="list-style-type: none"> • Rutilo. 	TiO ₂ RUTILO
<ul style="list-style-type: none"> • Titania sintetizada por el método sol-gel. 	TiO ₂ c/HNO ₃ TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O TiO ₂ c/US
<ul style="list-style-type: none"> • Titania dopada con Cerio (Ce/TiO₂) sintetizada por el método sol-gel. 	Ce/TiO ₂ c/HNO ₃ Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ Ce/TiO ₂ c/US
<ul style="list-style-type: none"> • Óxidos mixtos, Fe₂O₃/TiO₂. 	Fe/TiO ₂ ImpN Fe/TiO ₂ DP NaOH Fe/TiO ₂ DPU
<ul style="list-style-type: none"> • Óxido de Cerio (IV), CeO₂. 	CeO ₂
<ul style="list-style-type: none"> • Trititanatos, Na₂Ti₆O₁₃ 	Trititanato SG Trititanato ES

4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS

4.2.1 Catalizadores monometálicos

Los metales utilizados para la preparación de los catalizadores monometálicos fueron oro (Au) y plata (Ag). La nomenclatura general empleada para distinguir a cada tipo de catalizador monometálico es: Au/soporte y Ag/soporte. Debe de sobreentenderse que el término “soporte” es una forma genérica de nombrar a cada uno de los soportes enlistados en la Tabla 4.1.

Los catalizadores de oro soportados (Au/soporte) fueron preparados por el método de depósito-precipitación con urea, DPU; mientras que los catalizadores de plata soportados (Ag/soporte) fueron preparados por el método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio, DP NaOH. En las secciones 4.2.1.1 y 4.2.1.2 se describen las razones del porque se decidió trabajar con cada método así como el procedimiento seguido.

4.2.1.1 Depósito de oro en los soportes

El depósito de oro se realizó sobre los soportes mostrados en la Tabla 4.2 En cada soporte se realizó el procedimiento descrito enseguida.

La Figura 4.9 muestra, esquemáticamente, la metodología seguida para el depósito de oro. El depósito de este metal, sobre el soporte, se hizo siguiendo el método de depósito precipitación con urea (DPU), ya que como se mencionó anteriormente (véase sección 3.2.1.1.1) con este método se ha comprobado la obtención de partículas pequeñas y el depósito de oro en solución se lleva a cabo prácticamente al 100%, en contraste con el DP NaOH ^[48].

Tabla 4.2 Soportes utilizados para el depósito de oro

Nomenclatura del soporte
▪ TiO ₂ DEGUSSA
▪ TiO ₂ c/HNO ₃
▪ TiO ₂ c/H ₃ PO ₄
▪ TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O
▪ TiO ₂ c/US
▪ Ce/TiO ₂ c/HNO ₃
▪ Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄
▪ Ce/TiO ₂ c/US
▪ Fe/TiO ₂ ImpN
▪ Fe/TiO ₂ DP NaOH
▪ Fe/TiO ₂ DPU

Para llevar a cabo el depósito del oro se emplearon los siguientes reactivos:

- Precursor del oro: Ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), marca Aldrich.
- Soporte: cada uno de los mencionados en la Tabla 4.2.
- Urea: $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{PM}=60.06 \text{ g mol}^{-1}$.
- Agua destilada.

Como puede verse, se requieren 4 componentes para realizar el depósito de oro por DPU. En primer lugar, la cantidad de soporte depende de cuánto catalizador quiera obtenerse. El soporte, sea cual sea, debe ser secado previamente en aire a $\sim 100^\circ\text{C}$

La cantidad necesaria del ácido cloroáurico (precursor), se puede calcular sabiendo que se empleó una carga del 4% p/p de Au en el soporte.

La cantidad de agua está delimitada por la concentración del precursor, la cual es de $4.2 \times 10^{-3} \text{ mol}_{\text{Au}} \text{ mL}^{-1}$. Experimentalmente se ha comprobado ^[5] que usando una concentración de oro equivalente a $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, el complejo de oro que se forma puede precipitar en un tiempo de aproximadamente 1 hora y madurar el tiempo restante.

La relación molar urea : Au empleada fue de 100:1. En este caso, también, se

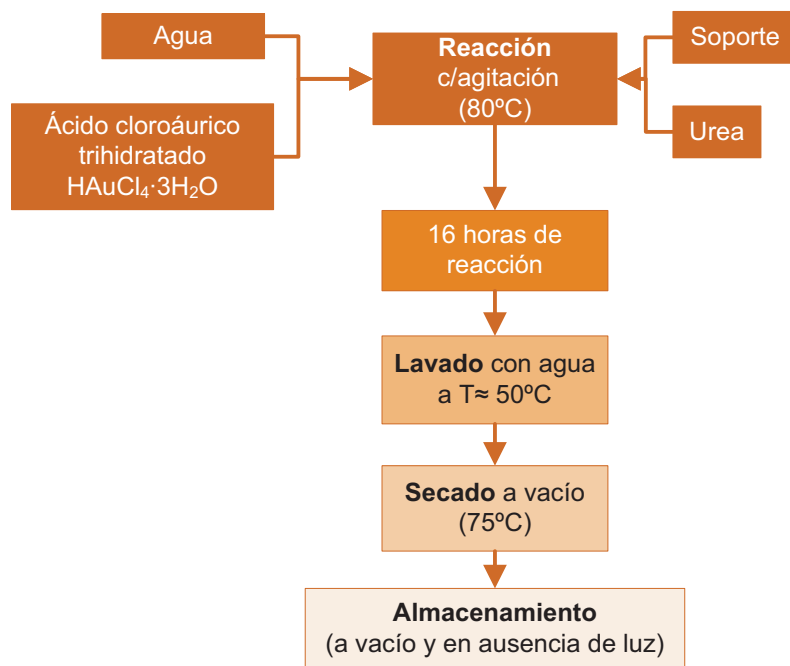


Figura 4.9. Depósito de oro mediante depósito-precipitación con urea.

ha demostrado ^[5] que usando esta relación Urea:Au se logra el depósito completo de oro que se encuentra en solución y se obtiene el menor tamaño de partícula posible.

Los cuatro reactivos se introdujeron en un reactor de doble pared tipo Batch (como el mostrado en las Figuras 4.7 y 4.10) forrado en su totalidad con papel aluminio. El reactor se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 80°C (con ayuda de un recirculador de agua). La reacción dura 16 horas, ya que durante este tiempo se han obtenido las partículas más pequeñas y el depósito completo de oro en solución ^[5].

Después, el sólido obtenido se lava con agua y se seca[‡] siguiendo el método descrito en la sección 4.1.5 para la preparación de óxidos mixtos por DP NaOH y DPU. En este caso, la serie de lavados que se le hacen al sólido sirven para remover

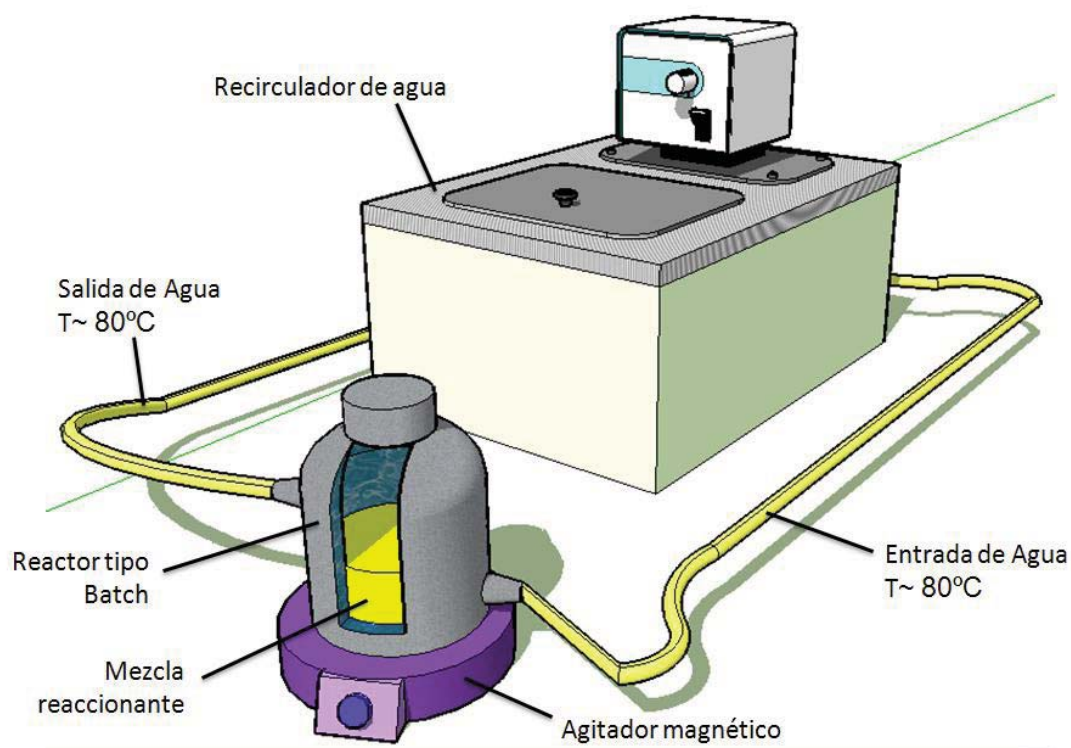


Figura 4.10 Las reacciones de DPU y DP NaOH se hicieron en un reactor tipo batch, forrado con papel aluminio. La temperatura de reacción fue controlada con la ayuda de un recirculador de agua.

[‡] **NOTA:** Es importante recalcar que el secado a vacío en este caso se llevó a cabo a 75°C y no a 100°C como se describió en la sección 4.1.5.

los iones Cl^- residuales, principalmente, así como las especies del metal que no interactuaron con el soporte; ya que de alguna manera cualquiera de estas especies puede fungir como veneno catalítico.

Después de haber secado el material, este es almacenado, en ausencia de luz y a vacío, en un desecador con el fin de evitar el contacto con la humedad, presente en el aire, y la reducción del Au^{3+} presente en la superficie del soporte.

En la Tabla 4.3 se muestran los catalizadores Au/soporte preparados.

Tabla 4.3 Catalizadores Au/soporte

Nomenclatura del catalizador

- Au/TiO₂ DEGUSSA
- Au/TiO₂ c/HNO₃
- Au/TiO₂ c/H₃PO₄
- Au/TiO₂ c/H₃PO₄-H₂O
- Au/TiO₂ c/US
- Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃
- Au/Ce/TiO₂ c/H₃PO₄
- Au/Ce/TiO₂ c/US
- Au/Fe/TiO₂ ImpN
- Au/Fe/TiO₂ DP NaOH
- Au/Fe/TiO₂ DPU

4.2.1.2 Depósito de plata en los soportes.

Para preparar los catalizadores Ag/soporte se empleó el método de depósito precipitación con NaOH. Para depositar la plata no se usó el DPU debido a que la urea forma un complejo muy soluble con la plata, haciéndose imposible la presencia de un precipitado y por tanto no hubo depósito de plata en la superficie del TiO₂ ^[49].

En este caso, los soportes empleados para preparar los catalizadores fueron: los trititanatos y el TiO₂ RUTILO (véase la Tabla 4.1).

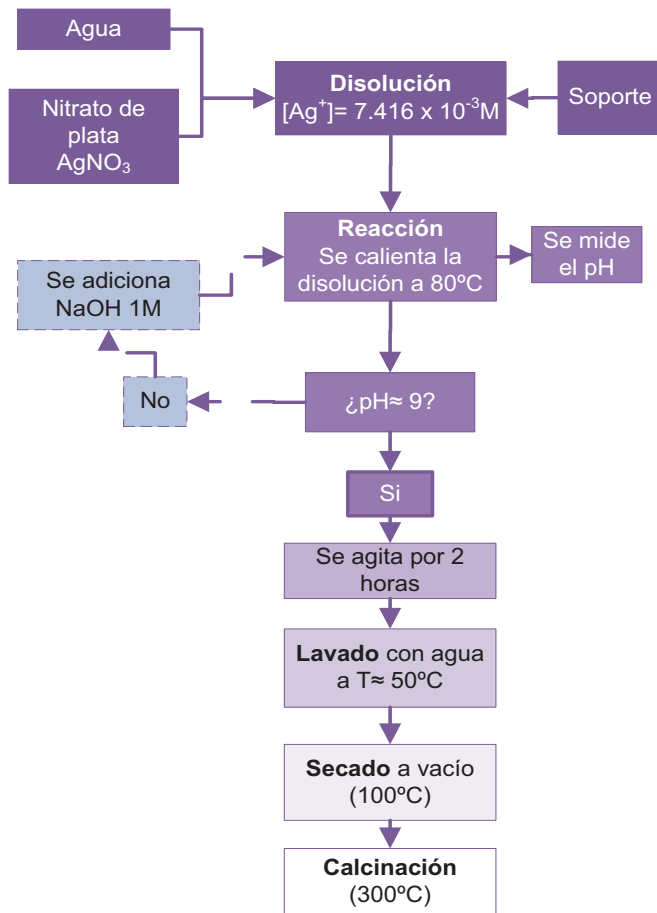


Figura 4.11 Depósito de plata mediante depósito-precipitación con hidróxido de sodio.

El depósito de la plata se hizo siguiendo el esquema mostrado en la Figura 4.11. Puede verse que se requiere de agua, nitrato de plata y el soporte. En este caso, la cantidad de agua está delimitada por la concentración de la plata en la disolución que ha de realizarse. La concentración de Fe^{3+} que se manejó fue de $7.416 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Las cargas de plata empleadas en la preparación de los catalizadores se fijaron en 2, 3 y 4% p/p de Ag/TiO_2 RUTILO y 0.75% p/p de $\text{Ag}/\text{trilitanatos}$.

Los soportes fueron secados previamente en aire a $\sim 100^\circ\text{C}$ por al menos 24 horas para poder ser usados.

Con los tres componentes listos (agua, nitrato de plata y soporte), se formó una disolución, la cual se introdujo en un reactor

de doble pared tipo Batch (como el mostrado en las Figuras 4.7 y 4.10) forrado en su totalidad con papel aluminio. El reactor se mantuvo en agitación constante y a una temperatura de 80°C . Al inicio, se midió el pH de la solución, el cual era de aproximadamente 4, después el pH fue fijado en 9 adicionando gota a gota una solución de NaOH 1M; éste fue fijado en 9 ya que este valor de pH la especie de plata en solución es AgOH , la cual precipita y se encuentra a una considerable concentración en el soporte ^[52].

Una vez fijado el pH a 9 en la disolución, la suspensión se dejó agitando por 2 horas ya que se ha probado que este tiempo es suficiente para el depósito del AgOH en el soporte ^[52,50]. Después se hicieron 4 lavados al sólido con agua a 50°C . En cada lavado se hizo lo siguiente:

- Los sólidos obtenidos se suspendieron en agua (se usaron 100 mL de agua por cada gramo de material lavado), después se agitó por 10 minutos

a 50 °C y finalmente se separó el sólido del líquido por centrifugación a 10 000 rpm.

Después de lavar el material, el sólido obtenido se introdujo en una estufa a vacío donde se fue calentando gradualmente desde temperatura ambiente hasta 100°C para permanecer a esta temperatura por 1 hora.

Finalmente, el material seco se almacenó en ausencia de luz y a vacío, en un desecador. La Tabla 4.4 muestran los catalizadores Ag/soporte preparados.

Tabla 4.4 Catalizadores Ag/soporte

Nomenclatura del catalizador
▪ 2% Ag/TiO ₂ RUTILO
▪ 3% Ag/TiO ₂ RUTILO
▪ 4% Ag/TiO ₂ RUTILO
▪ 0.75% Ag/trititanato SG
▪ 0.75% Ag/trititanato ES

4.2.2 Catalizadores bimetálicos

Para sintetizar los catalizadores bimetálicos de Au/Ag se utilizó el método depósito-precipitación secuencial, ya que con este método se ha demostrado que el catalizador presenta mejor actividad en la oxidación de CO ^[47].

El método de depósito-precipitación secuencial consiste en depositar uno de los dos metales por algún método de DP y el material resultante sirve como soporte para el metal restante. En este caso, se ha visto que el depósito de plata, seguido del de oro, ambos por DP NaOH y DPU, respectivamente; genera los catalizadores bimetálicos más activos, en comparación con otros métodos de preparación ^[47].

Los soportes empleados para la preparación de los catalizadores bimetálicos fueron:

- TiO₂ DEGUSSA
- TiO₂ RUTILO
- CeO₂

Los depósitos de plata y oro en cada soporte siguieron la metodología descrita en las secciones 4.2.1.1 y 4.2.1.2, respectivamente. En cada catalizador sintetizado se fijó una carga total de metales correspondiente al 8% p/p. En la Tabla 4.5 se muestran las cargas de cada metal en los 5 catalizadores bimetálicos preparados, así como la

nomenclatura manejada en cada catalizador. Todos estos materiales fueron almacenados en un desecador, a vacío, y en ausencia de luz.

Tabla 4.5 Catalizadores Bimetálicos

Carga por metal (%Au/%Ag/soporte)	Nomenclatura del catalizador
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 6.71% Au/ 1.29%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 5.13% Au/ 2.87%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 4% Au/ 4%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 4% Au/ 4%Ag/TiO₂ RUTILO ▪ 4% Au/ 4%Ag/CeO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA[‡] ▪ 1:1 Au/Ag /TiO₂ DEGUSSA ▪ 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ Au/Ag/TiO₂ RUTILO ▪ Au/Ag/CeO₂

[‡] El término 3:1 Au/Ag significa que la relación molar en el material es de 3 moles de Au por 1 mol de Ag. Refiérase al Anexo 1 para más información.

4.3 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Antes de realizar la caracterización e incluso las pruebas de catálisis en los catalizadores mono y bimetálicos[§], preparados, es necesario activarlos. Para ello, las muestras, secas, fueron calentadas a ciertas temperaturas y en determinados flujos de gases reductores (aire e hidrógeno), mostradas en la Tabla 4.6. Al someter los materiales a estas condiciones de tratamiento térmico se provoca que las especies de Au³⁺ y Ag¹⁺ presentes en los soportes se reduzcan a su forma metálica, Au⁰ y Ag⁰ [47]. Se ha demostrado que el oro depositado en el soporte, sólo presenta actividad catalítica hasta que se encuentre en forma metálica [22].

En cada tratamiento térmico o activación de los catalizadores se siguió la misma metodología; se colocó una cierta cantidad de catalizador en un reactor en forma de U con un plato poroso, como el mostrado en la Figura 4.12. Se hizo circular un flujo de gas, constante (aire para la *calcinación* o hidrógeno para la *reducción*), y se calentó gradualmente con una rampa de calentamiento hasta llegar a la temperatura deseada; para permanecer en ella el tiempo necesario para lograr la reducción de los metales.

[§] La activación que se realizó de acuerdo al procedimiento en cuestión sólo sirve para obtener los catalizadores activados que posteriormente serán caracterizados. La activación relacionada con las pruebas de catálisis se describe en la sección 4.5.

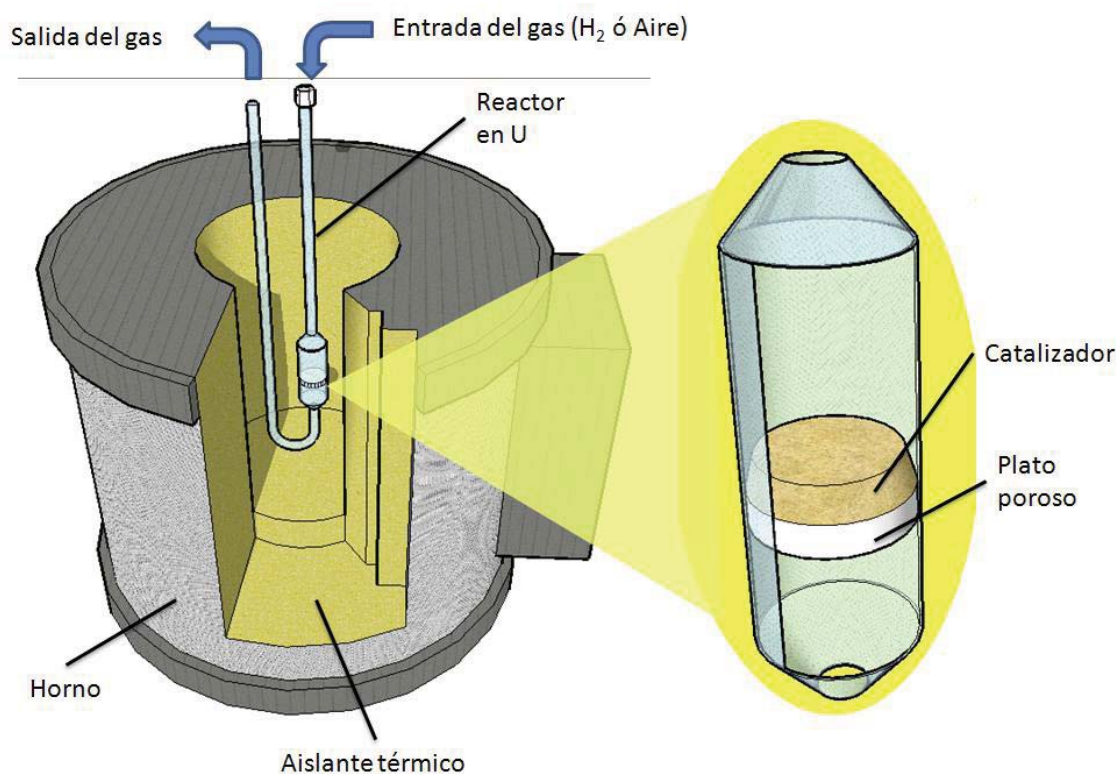


Figura 4.12 Dispositivo experimental empleado para tratar térmicamente los catalizadores. Los tratamientos térmicos de los catalizadores se realizaron en un reactor en forma de U, acoplado en un horno en donde se puede controlar la temperatura.

Como puede verse en la Tabla 4.6 se empleó aire para lograr la activación de los catalizadores monometálicos Au/soporte. Aunque el aire es una mezcla oxidante, la reducción del oro es posible debido a que el óxido de oro (Au_2O_3) que se forma es termodinámicamente inestable ($\Delta H_f = +19.3 \text{ kJ/mol}$) y se descompone en Au^0 [36].

Para los catalizadores Ag/soporte se empleó como agente reductor hidrógeno. El uso de hidrógeno permite la formación de plata metálica; mientras que la calcinación (usando aire), genera la formación de óxido de plata Ag_2O . Se ha visto que la única especie que presenta actividad catalítica en la oxidación de CO es la Ag^0 [51], es por esta razón que se usó hidrógeno en lugar de aire para tratar térmicamente todos los catalizadores Ag/soporte.

En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos, el tratamiento térmico se hizo en una atmósfera de hidrógeno ya que se ha propuesto que estos metales forman una aleación Au-Ag [47], la cual es la que responsable de la actividad catalítica; cuando el tratamiento térmico se hace en aire, además de la formación de

la aleación Au-Ag, se produce Ag_2O (el cual no presenta gran actividad) y por consiguiente la actividad catalítica en estas condiciones de tratamiento es menor que la obtenida en la reducción, con hidrógeno.

Después de haber sido tratadas térmicamente todas las muestras fueron almacenadas, a temperatura ambiente, en un desecador; el cual mantuvo los catalizadores en la oscuridad y sin aire, para prevenir cualquier alteración por la luz y la humedad del aire ^[34].

Tabla 4.6 Condiciones para el tratamiento térmico (activación) de los catalizadores mono y bimetálicos

Tipo de catalizador	Nomenclatura	Rampa de temperatura	Gas reductor	Flujo de gas (por mg de catalizador)
Au/soporte	Au/TiO ₂ DEGUSSA Au/TiO ₂ c/HNO ₃ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O Au/TiO ₂ c/US Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃ Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ Au/Ce/TiO ₂ c/US Au/Fe/TiO ₂ ImpN Au/Fe/TiO ₂ DP NaOH Au/Fe/TiO ₂ DPU	2°C/min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Aire	1.5 mL/min
Ag/soporte	2% Ag/TiO ₂ RUTILO 3% Ag/TiO ₂ RUTILO 4% Ag/TiO ₂ RUTILO	2°C/min hasta 500°C y 4 horas a 500°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.75% Ag/trititanato SG 0.75% Ag/trititanato ES	2°C/min hasta 250°C y 2 horas a 250°C		
Au/Ag/soporte	3:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA 1:1 Au/Ag /TiO ₂ DEGUSSA	2°C/min hasta 500°C y 4 horas a 500°C	Hidrógeno	1 mL/min
	0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	2°C/min hasta 450°C y 4 horas a 450°C		
	Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	2°C/min hasta 400°C y 4 horas a 400°C		
	Au/Ag/CeO ₂	2°C/min hasta 450°C y 4 horas a 450°C		

4.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Una vez que los catalizadores fueron activados (tratados térmicamente), se les aplicaron diferentes técnicas de caracterización tales como espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía de ultravioleta-visible, microscopía electrónica de transmisión de alta y baja resolución (HRTEM y TEM respectivamente), difracción de rayos X (DRX) y reducción a temperatura programada (TPR); todo esto, con el fin de relacionar las características de las partículas con la actividad catalítica y la estabilidad del material.

Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).

Para analizar la composición química de los catalizadores, se empleó un SEM Marca JEOL Modelo 5900LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS. El SEM operado a un voltaje de 20 kV, en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM a cargo del IQ Iván Puente Lee.

La carga de los metales es expresada en gramos de metal por 100 gramos de muestra, por ejemplo, para el Au/TiO₂ DEGUSSA se tiene que:
$$\%p/p = [m_{Au}/(m_{Au}+m_{Ti}+m_{O})]*100.$$

Espectroscopía UV Visible.

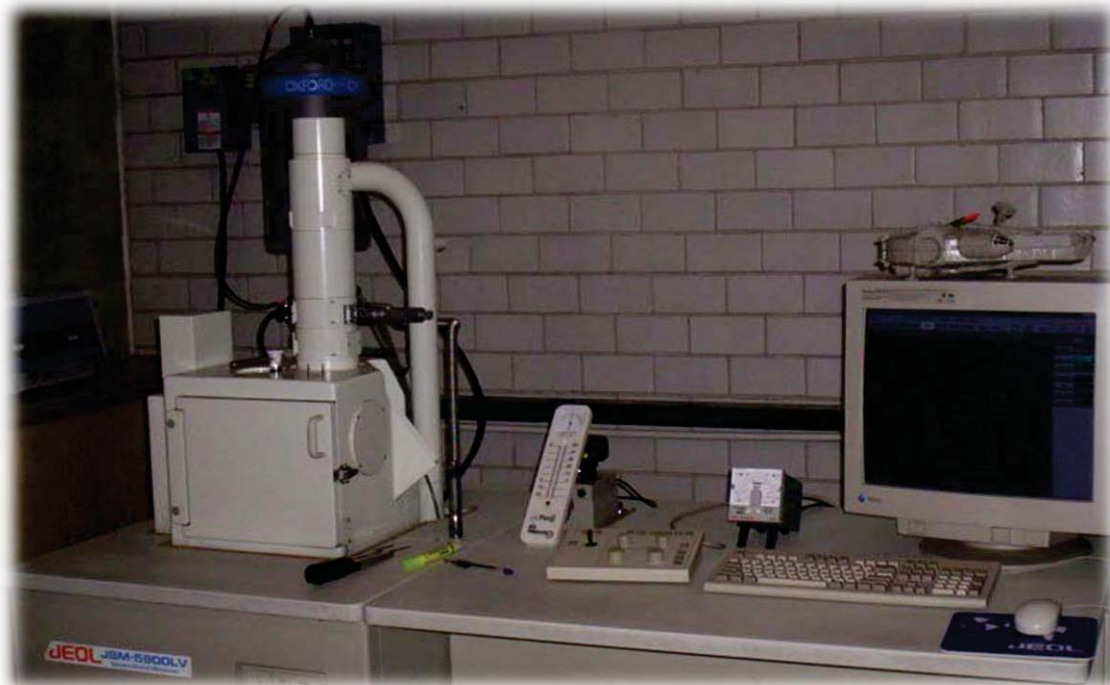
Los espectros UV-Vis de los catalizadores, fueron obtenidos en un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca Ocean Optics, modelo USB 2000. Las pruebas consistieron en irradiar diferentes muestras de los catalizadores ya tratadas térmicamente ya sea en aire o en hidrógeno con un haz luminoso en el rango de ultravioleta a visible (200-850 nm), registrando la absorbancia y obteniendo el espectro correspondiente.

Microscopía Electrónica de Transmisión de Baja y Alta resolución (TEM y HRTEM).

Las imágenes de TEM y HRTEM de los catalizadores fueron obtenidas utilizando un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 Fas Tem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.



Figura 4.13 Arriba, microscopio electrónico de transmisión (TEM); abajo, microscopio electrónico de barrido (SEM).



Difracción de Rayos X (DRX).

Los gráficos de DRX fueron obtenidos en un instrumento BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α , del Laboratorio de Rayos X en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a cargo de la M. en C. Leticia Baños López.

Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Las mediciones de reducción a temperatura programada por H₂ fueron hechas usando un sistema de micro-reacción en fase gas (in-situ research, RIG-150) equipado con un detector de conductividad térmica, TCD. Donde 50 mg de muestra, de catalizador sin tratar térmicamente, fueron colocados en un reactor de cuarzo y donde se hizo pasar una corriente de ~100 mL/min de argón por ~15 min, hasta estabilizar la señal del TCD. El experimento de TPR-H₂ se realizó con una corriente de 10% H₂/Ar con un flujo de ~100 mL/min con una rampa de temperatura de 10°C/min en un rango de temperatura de 25°C a 600°C.

4.5 PRUEBAS CATALÍTICAS Y PRUEBAS DE ESTABILIDAD.

4.5.1 Pruebas catalíticas

Las pruebas de catálisis se realizaron a cada uno de los 21 catalizadores preparados. En cada prueba se siguió una misma metodología, la cual es descrita en los siguientes párrafos.

En la Figura 4.14 se presenta, en primera instancia, un panorama general de los pasos seguidos en cada prueba. Antes de ser probado, el catalizador fue tratado térmicamente *in-situ* en un sistema de micro-reacción en fase gas (*in-situ* reserch, RIG-150); específicamente, en un micro-reactor de cuarzo provisto de un plato poroso de 1.36 cm de diámetro como el mostrado en la Figura 4.15. El catalizador fue colocado encima de una cama de lana de cuarzo, la que a su vez descansaba sobre el plato poroso; la lana de cuarzo se usó para evitar la contaminación del plato, por el contacto directo, con el catalizador. Las condiciones empleadas para el tratamiento térmico de cada catalizador se muestran en la Tabla 4.7; la cantidad de muestra tratada se fijó en 40 mg. El tratamiento térmico se realizó *in-situ* para evitar posibles cambios del material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o las de la reacción.

Después de haber activado el catalizador, se empezó la prueba de actividad catalítica; para la cual se empleó un flujo total de 100 mL/min de una fase gaseosa compuesta por 1% de O₂, 1% de CO y 98% de N₂. De acuerdo a lo anterior, el flujo de CO alimentado fue de 1 mL/min que para una muestra de 40 mg corresponde a un espacio velocidad (S) de alrededor de 38 000 h⁻¹, véase Anexo 2.

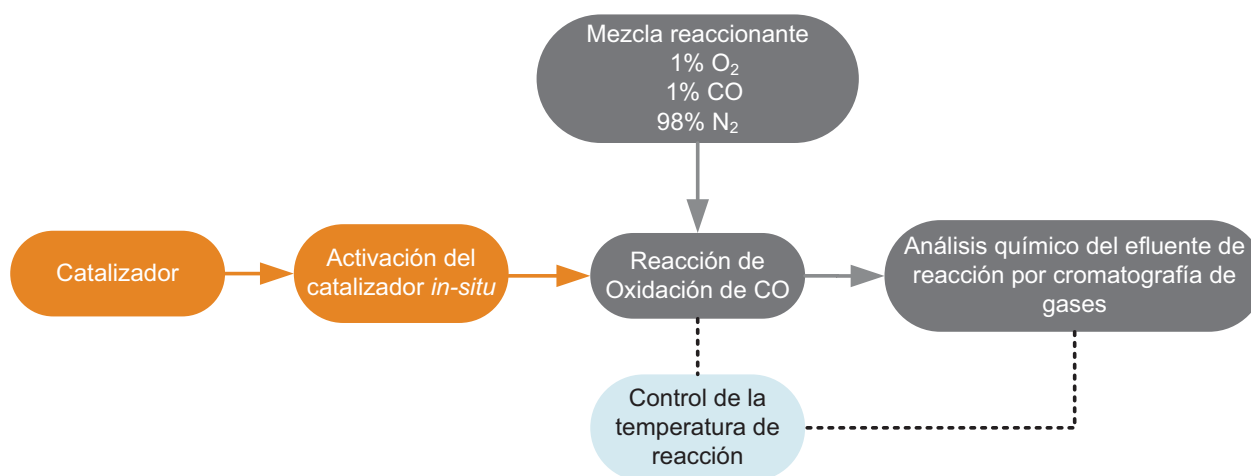


Figura 4.14 Esquema general para las pruebas de actividad catalítica.

Tabla 4.7 Condiciones para pruebas de actividad catalítica de catalizadores mono y bimetálicos

Tipo de catalizador	Nomenclatura	Rampa de temperatura	Gas reductor	Flujo de gas (por 40 mg de catalizador)
Au/suporte	Au/TiO ₂ DEGUSSA Au/TiO ₂ c/HNO ₃ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O Au/TiO ₂ c/US Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃ Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ Au/Ce/TiO ₂ c/US Au/Fe/TiO ₂ ImpN Au/Fe/TiO ₂ DP NaOH Au/Fe/TiO ₂ DPU	2°C/min hasta 300°C y 2 horas a 300°C	Aire	60 mL/min
Ag/suporte	2% Ag/TiO ₂ RUTILO 3% Ag/TiO ₂ RUTILO 4% Ag/TiO ₂ RUTILO	2°C/min hasta 500°C y 4 horas a 500°C	Hidrógeno	40 mL/min
	0.75% Ag/trititanato SG 0.75% Ag/trititanato ES	2°C/min hasta 250°C y 2 horas a 250°C		
Au/Ag/suporte	3:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA 1:1 Au/Ag /TiO ₂ DEGUSSA	2°C/min hasta 500°C y 4 horas a 500°C	Hidrógeno	40 mL/min
	0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	2°C/min hasta*: 450°C y 4 horas a 450°C; 500°C y 4 horas a 500°C; 550°C y 4 horas a 550°C; 600°C y 4 horas a 600°C.		
	Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	2°C/min hasta*: 200°C y 4 horas a 200°C; 300°C y 4 horas a 300°C; 350°C y 4 horas a 350°C; 400°C y 4 horas a 400°C. 450°C y 4 horas a 450°C; 500°C y 4 horas a 500°C; 600°C y 4 horas a 600°C		
	Au/Ag/CeO ₂	2°C/min hasta 450°C y 4 horas a 450°C		

* Cada temperatura enlistada corresponde a un tratamiento térmico diferente. Por ejemplo, el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA se trató en un experimento a 450°C y en otro a 500°C.

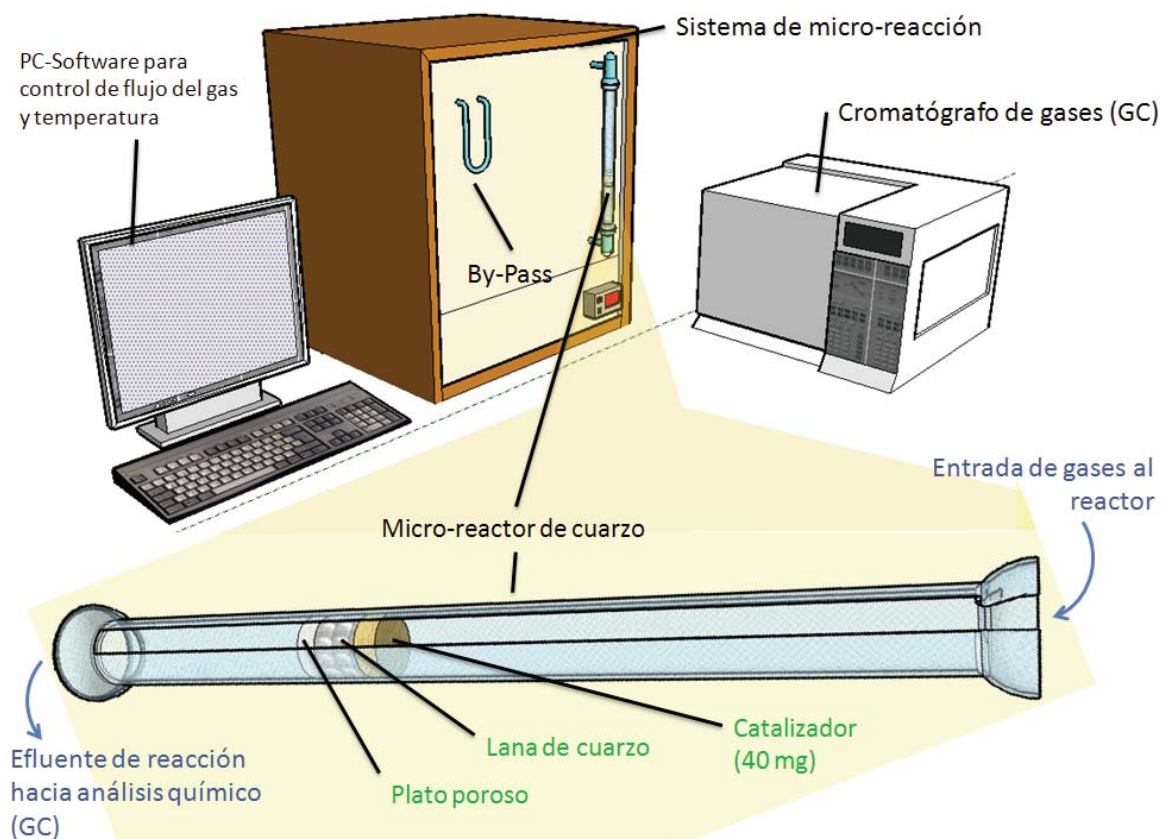


Figura 4.15 Representación del equipo empleado para realizar las pruebas de catálisis.

La prueba de actividad consistió en hacer pasar la mezcla gaseosa por el reactor para llevar a cabo la siguiente reacción: $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$. Esta reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas y para lograrlo, el reactor fue envuelto en una chaqueta de enfriamiento para alcanzar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente ($\sim -6^\circ\text{C} < T > 20^\circ\text{C}$) y con una chaqueta de calentamiento para alcanzar las temperaturas de reacción por encima de la temperatura ambiente (de $\sim 25^\circ\text{C}$ hasta 600°C). En cada catalizador se hizo la prueba de actividad partiendo de temperaturas $< 0^\circ\text{C}$ y se fue calentando gradualmente, $2^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta la temperatura a la que se trató térmicamente (véase la Tabla 4.7). Una vez empezada la prueba cada 5 minutos se inyectó, automáticamente, una muestra del efluente del reactor a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N, equipado con un metanizador y un detector FID); para hacer el análisis químico y así cuantificar e identificar el CO y CO_2 . En el minuto 4.5, antes de cada inyección, se registró la temperatura en el reactor la cual corresponde a la temperatura de reacción de la muestra que será enviada al cromatógrafo. Finalmente, con los resultados

arrojados por el cromatógrafo se pudo evaluar el funcionamiento del catalizador con el grado de conversión logrado. La conversión es definida como la cantidad de CO₂ producida dividida por la cantidad de CO alimentado al catalizador.

4.5.2 Pruebas de estabilidad

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores se hicieron 2 tipos de pruebas llamadas *pruebas de desactivación larga y corta*.

La prueba de desactivación larga se realizó a los catalizadores 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA y Au/Ag/TiO₂ RUTILO de acuerdo a la siguiente estrategia: se evaluó la actividad catalítica a lo largo de un mes, midiendo día a día durante la primera semana y en lapsos más largos las siguientes semanas; en cada día planeado para llevar a cabo las mediciones de actividad los materiales fueron expuestos a condiciones ambientales por un lapso corto (aprox. 2 horas). La activación de estos catalizadores se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.3 (en el reactor en forma de U), mientras que la medición de la actividad se hizo de acuerdo a lo descrito en la sección 4.5.1 (llevando a cabo la reacción en el reactor de cuarzo).

La prueba de desactivación corta se efectuó en la formulación Au/soporte que resultó más activa y en el catalizador Au/TiO₂ DEGUSSA. Esta prueba como su nombre lo dice fue más corta, ya que duró 50 horas (un poco más de 2 días) y consistió en tratar térmicamente el catalizador *in-situ* (de acuerdo a las condiciones mostradas en la Tabla 4.7) para permanecer en condiciones estacionarias de reacción a una temperatura de reacción de 10°C, para ambos catalizadores.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la experimentación. Para tener una mejor visión, los resultados se irán mostrando por grupos de catalizadores; primero se mostrarán los resultados correspondientes a los catalizadores monometálicos de plata, después los de oro y finalmente los bimetálicos (Au/Ag). En cada grupo de catalizadores, se mostrará la discusión de los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de caracterización realizadas (EDS, Uv-Visible, TEM, TPR, DRX), así como las pruebas de actividad catalítica.

5.1 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS BASADOS EN PLATA

Las pruebas realizadas a este grupo de catalizadores fueron:

- Caracterización por análisis elemental (EDS),
- caracterización por difracción de rayos X (DRX),
- caracterización por espectroscopía UV-Visible;
- caracterización por TPR,
- pruebas de actividad catalítica.

5.1.1 Análisis elemental (EDS)

Los catalizadores Ag/soporte fueron sometidos a pruebas de análisis elemental EDS, en la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos, respecto al porcentaje de plata depositado en cada material.

Tabla 5.1 Porcentaje de Ag plata depositado en los catalizadores Ag/soporte

Nomenclatura del catalizador	% p/p	
	Teórico	Real
▪ 2% Ag/TiO ₂ RUTILO	2	0.47
▪ 3% Ag/TiO ₂ RUTILO	3	2.1
▪ 4% Ag/TiO ₂ RUTILO	4	4.01
▪ 0.75% Ag/trititanato SG	0.75	0.72
▪ 0.75% Ag/trititanato ES	0.75	0.56

Puede verse que hay 2 materiales en los que el depósito fue, prácticamente, completo (4% Ag/TiO₂ RUTILO y 0.75% Ag/trititanato SG); mientras que los otros 3 catalizadores presentaron un porcentaje de plata menor al teórico (menos de 25 y hasta 75%).

Se ha visto ^[47] que el depósito de plata siguiendo el método de DP NaOH es un buen método para obtener altas cargas de plata en el catalizador. Además, la técnica de análisis empleada para determinar la composición del catalizador se basó en 10 mediciones puntuales sobre la muestra; es decir, que del total de la muestra analizada sólo en algunos puntos se determinó la composición química. De acuerdo

a estos argumentos, se esperaba que las cargas de plata en los 5 catalizadores fueran altas, sin embargo en 3 de ellos no fue así.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio realizado a los catalizadores Ag/soporte, por difracción de rayos X, se hizo con el fin de tener una idea de la dispersión de las partículas metálicas de plata sobre el soporte. Las fichas PDF de las especies que pudieron haberse encontrado en las muestras (Ag, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y TiO_2 RUTILO), se presentan en el apéndice I.

La Figura 5.1 muestra las gráficas de DRX de los catalizadores monometálicos Ag/trititanatos y Ag/ TiO_2 RUTILO. En los catalizadores Ag/trititanatos pueden verse los picos correspondientes al trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$), pero en el caso de la muestra 0.75% Ag/trititanato SG también se observa la presencia de rutilo (una de las fases cristalográficas de la titanía); en estos dos catalizadores no se obtuvo ningún pico correspondiente a la plata, lo cual es indicativo que existe una buena dispersión de las partículas de Ag y por tanto el tamaño de éstas es muy pequeño, y no es posible detectarlas por DRX.

En todos los catalizadores Ag/ TiO_2 RUTILO se observan picos correspondientes a la fase cristalográfica del óxido de titanio rutilo, lo cual es coherente, ya que el soporte empleado en todos estos materiales fue rutilo puro. En el catalizador 2% Ag/ TiO_2 RUTILO la dispersión de las partículas de plata es buena, y por tanto las partículas fueron tan pequeñas que el análisis por DRX no las detectó (tal y como ocurrió con los catalizadores Ag/trititanatos). En los catalizadores 3 y 4% Ag/ TiO_2 RUTILO se observaron picos correspondientes a la plata, posicionados a $2\theta=38.062^\circ$ y 38.206° , respectivamente; con estos picos fue posible estimar el tamaño promedio de las partículas de Ag. Empleando la ecuación de Scherrer (véase anexo 3) se determinó que los catalizadores 3 y 4% Ag/ TiO_2 RUTILO tienen partículas de Ag cuyo tamaño promedio es de 18.9 y 20.2 nm, respectivamente.

5.1.3 Espectroscopía UV-Visible

Con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de Ag, de manera cualitativa, se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-Visible. Las pruebas consistieron en irradiar los catalizadores Ag/soporte con un haz luminoso en el rango del ultravioleta-visible (200-850 nm) para así obtener los espectros de absorción de los materiales. La Figura 5.2 muestra los espectros de UV-Visible obtenidos para los

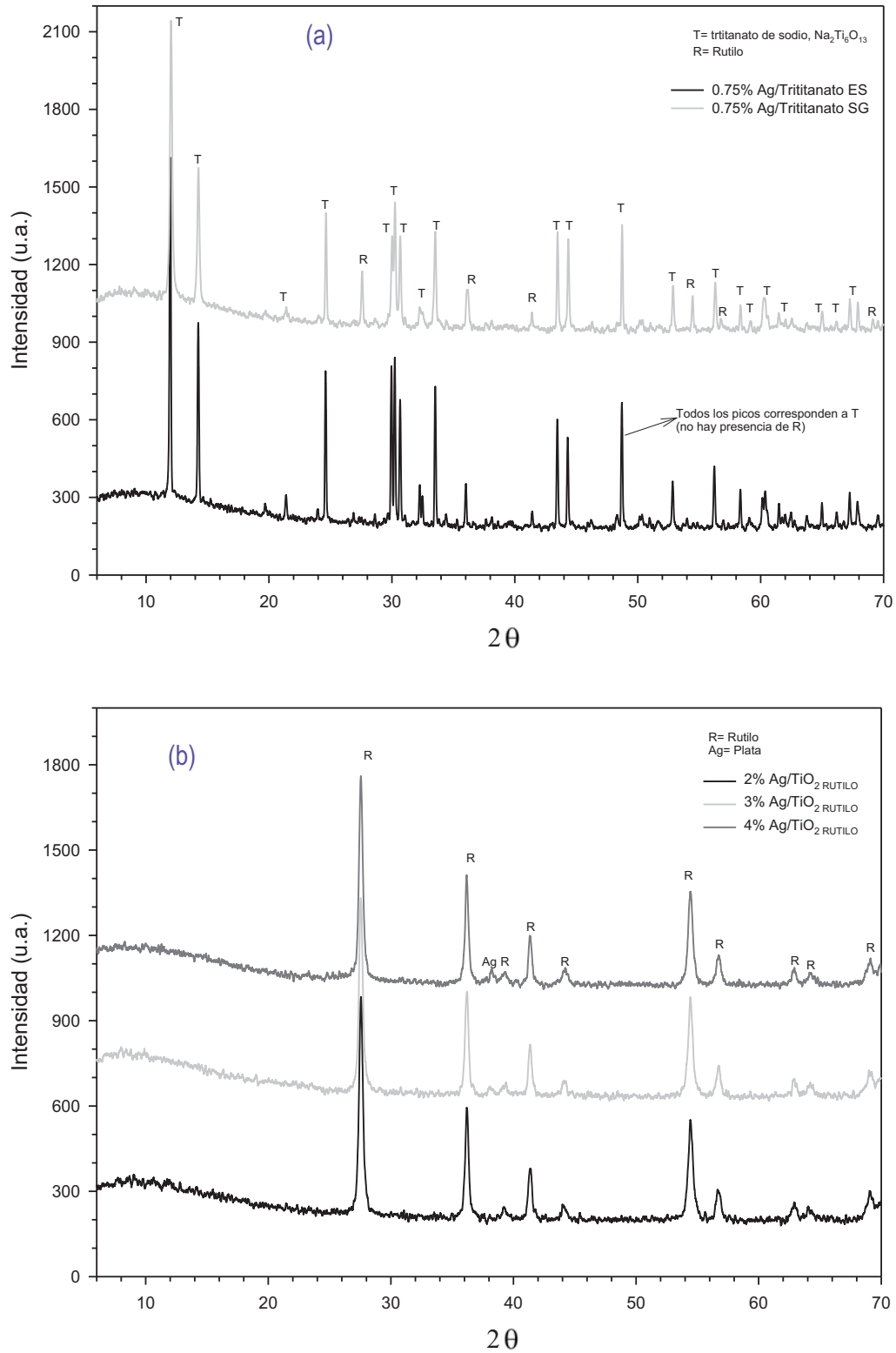


Figura 5.1 Gráficos de DRX, (a) de los catalizadores monometálicos Ag/trititanatos; y, (b) de los catalizadores monometálicos Ag/ TiO_2 RUTILO.

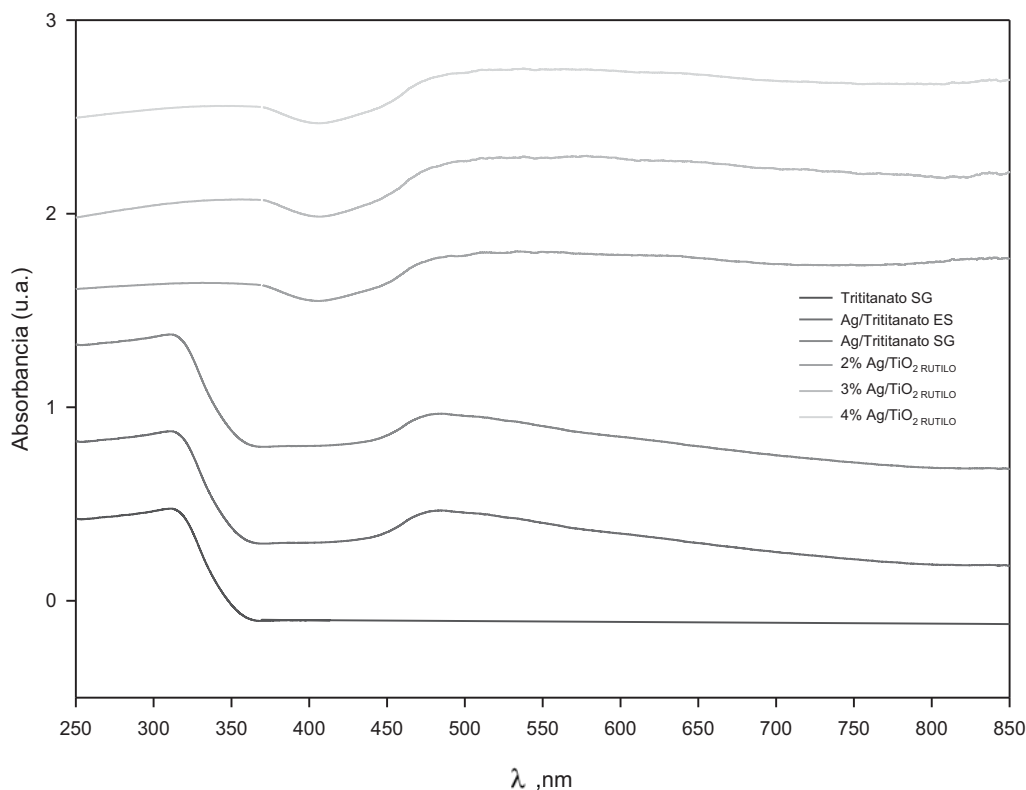


Figura 5.2 Espectros de UV-Visible de los catalizadores Ag/suporte.

catalizadores monometálicos Ag/suporte. En cada espectro se pueden observar 2 picos, el primero corresponde al soporte (trititanato o rutilo); mientras que el segundo pico observado, aparentemente corresponde a la plata. En los catalizadores Ag/trititanatos y Ag/TiO₂ RUTILO, se observaron bandas de absorción con máximos en 480 nm y 520 nm, respectivamente. Se ha reportado en la literatura ^[52] que la plata tiene una longitud de onda máxima de 433 nm, comparando este valor con los obtenidos de 480 y 520 nm; puede verse que el tipo de soporte empleado, genera un efecto de desplazamiento en el espectro de absorción de la plata.

5.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con el fin de conocer la temperatura exacta a la cual las partículas de Ag se reducen, se aplicaron reducciones a temperatura programada a cada uno de los catalizadores Ag/suporte. En la Tabla 5.2 se muestran las temperaturas máximas de reducción alcanzadas en cada prueba.

Se ha reportado que la reducción de Ag/TiO₂ se lleva a cabo a una temperatura de 100°C ^[53], lo cual es coherente con los resultados, aunque para el

catalizador 0.75% Ag/trititanato ES no se notó, tan claramente, el pico de reducción y la temperatura de reducción fue de 193.8°C.

Después de los picos de reducción de la plata, apareció un segundo pico; en los trititanatos a una temperatura de ~440°C y en el TiO_2 RUTILO a ~580°C. Estos picos pueden deberse a la descomposición del soporte, específicamente a la reducción del $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$.

Tabla 5.2 Temperaturas máximas de reducción para los catalizadores Ag/soporte

Nomenclatura del catalizador	$T_{\text{máx}}$, °C
■ 2% Ag/ TiO_2 RUTILO	103.5
■ 3% Ag/ TiO_2 RUTILO	115.0
■ 4% Ag/ TiO_2 RUTILO	142.0
■ 0.75% Ag/trititanato SG	120.0
■ 0.75% Ag/trititanato ES	193.8

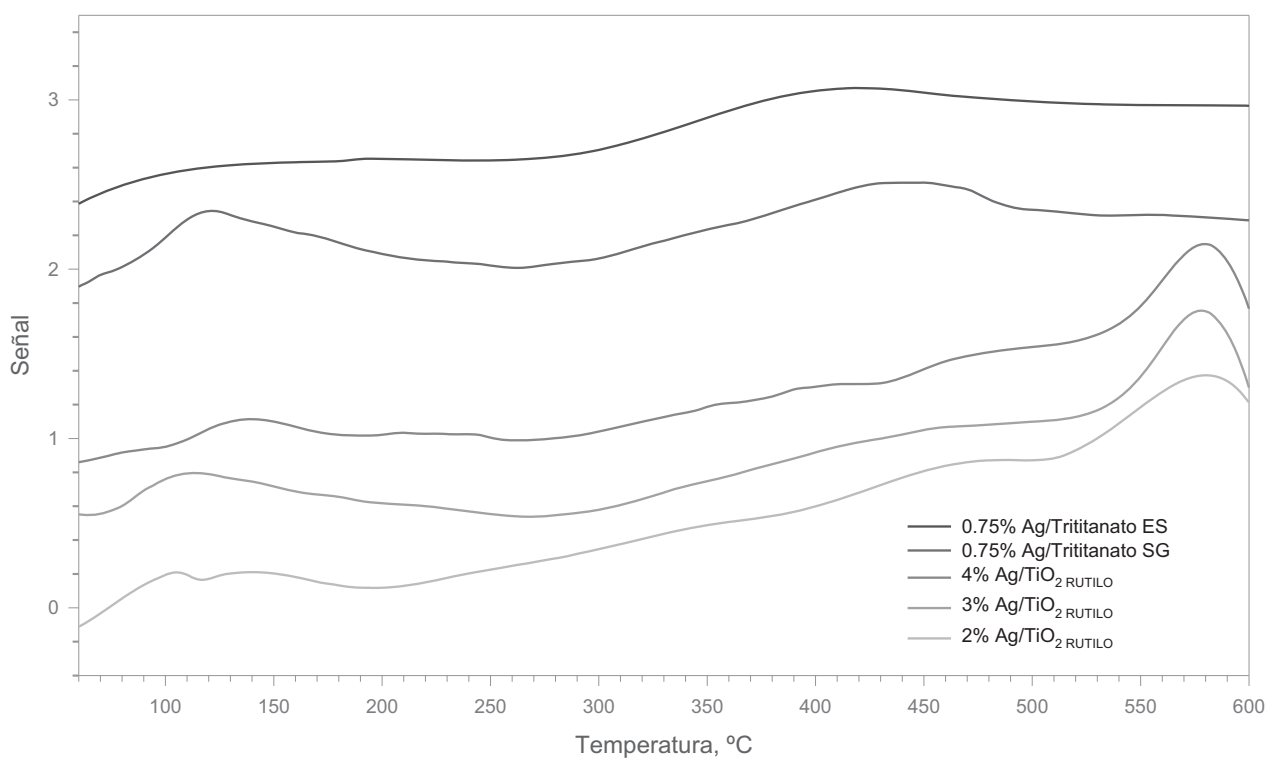


Figura 5.3 Gráficas de TPR para los catalizadores Ag/soporte.

4.1.5 Pruebas de actividad catalítica

Con los resultados del análisis químico, por cromatografía de gases, del efluente de reacción, se calcularon las conversiones de CO a CO₂ a las diferentes temperaturas; con esto se obtuvieron las curvas de conversión de CO vs temperatura de reacción, correspondientes a las pruebas de actividad catalítica realizadas a cada uno de los catalizadores Ag/suporte.

La Figura 5.4 muestra los resultados de las pruebas realizadas en los catalizadores 2, 3 y 4 % Ag/TiO₂ RUTILO; cuando se realizaron las pruebas en estos catalizadores sólo se contaba con resultados de la temperatura óptima para el tratamiento térmico del catalizador Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA, la cual fue de 500°C y se hizo la suposición de que esta temperatura posiblemente era también la temperatura de tratamiento térmico óptima para los catalizadores Ag/TiO₂ RUTILO, y es por esta razón que estos últimos fueron tratados a 500°C, aunque cabe aclarar que la temperatura óptima para el tratamiento térmico del catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO resultó ser de 450°C (véase sección 5.3.6). Puede verse que la actividad de estos catalizadores va disminuyendo conforme el porcentaje de Ag disminuye; por ejemplo, a 217°C las conversiones de CO obtenidas fueron 0.45, 0.29 y 0, para los catalizadores 2, 3 y 4 % Ag/TiO₂ RUTILO,

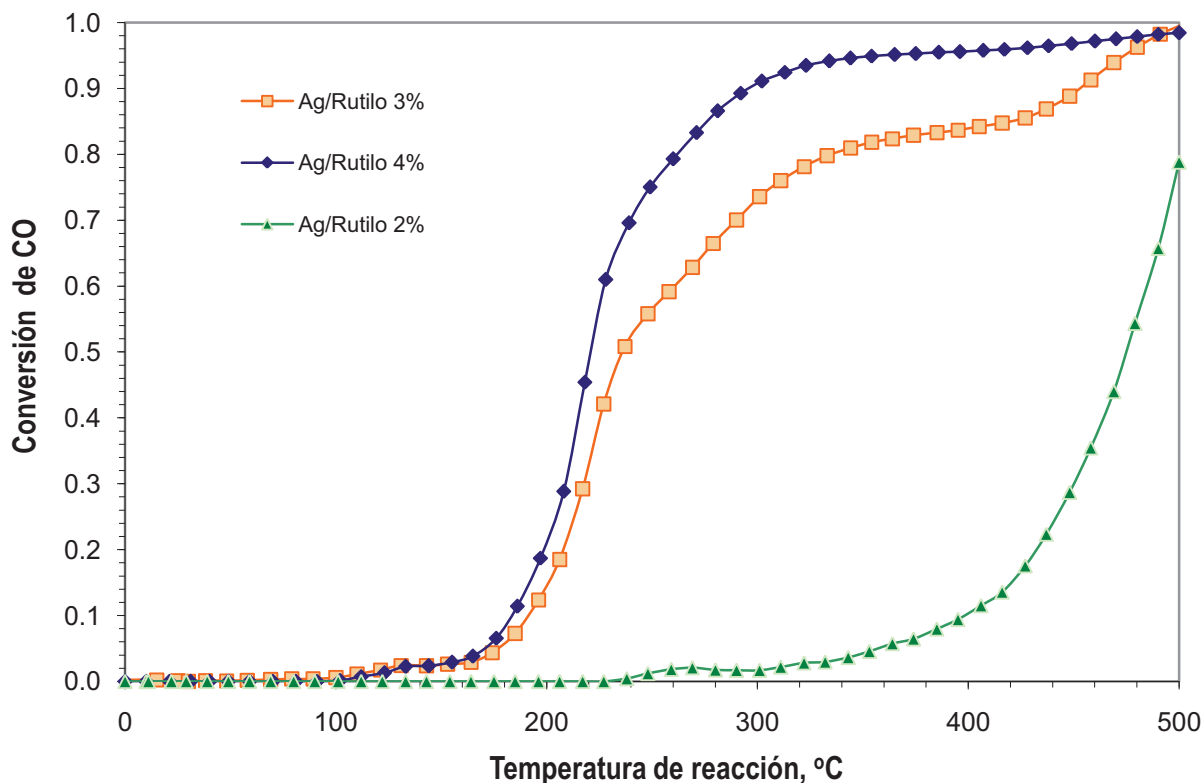


Figura 5.4 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores 2, 3 y 4% Ag/TiO₂ RUTILO.

respectivamente. Todos estos catalizadores son prácticamente inactivos en un rango de temperatura de 0°C a ~150°C y después de los 150°C los catalizadores con el 3 y 4% de Ag incrementan considerablemente su actividad hasta alcanzar conversiones de ~0.99 a los 500°C; por otro lado, el catalizador con el 2% de Ag empieza a presentar actividad a temperaturas más altas ~300°C hasta alcanzar una conversión de ~0.8 a los 500°C.

La Figura 5.5 muestra los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores Ag/trititanatos realizadas, en estas pruebas los catalizadores fueron tratados a 250°C y puede verse que el catalizador Ag/trititanato SG presentó mejor actividad que el catalizador Ag/trititanato ES; sin embargo, ambos catalizadores son prácticamente inactivos, pues a 250°C la máxima conversión alcanzada por el catalizador Ag/trititanato SG es de ~0.1.

Comparación entre el TiO_2 RUTILO y los trititanatos (SG y ES) como soportes de partículas de Ag

Los catalizadores Ag/soporte fueron preparados con diferentes cargas de Ag y tratados térmicamente a diferentes temperaturas; sin embargo, serán comparados para poder establecer una comparación entre la actividad de cada catalizador. A partir de los datos reportados en las Figuras 5.4 y 5.5 se calcularon las velocidades de reacción, expresadas como $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Ag}}\text{h}$, desde 0 hasta 250°C dado que los

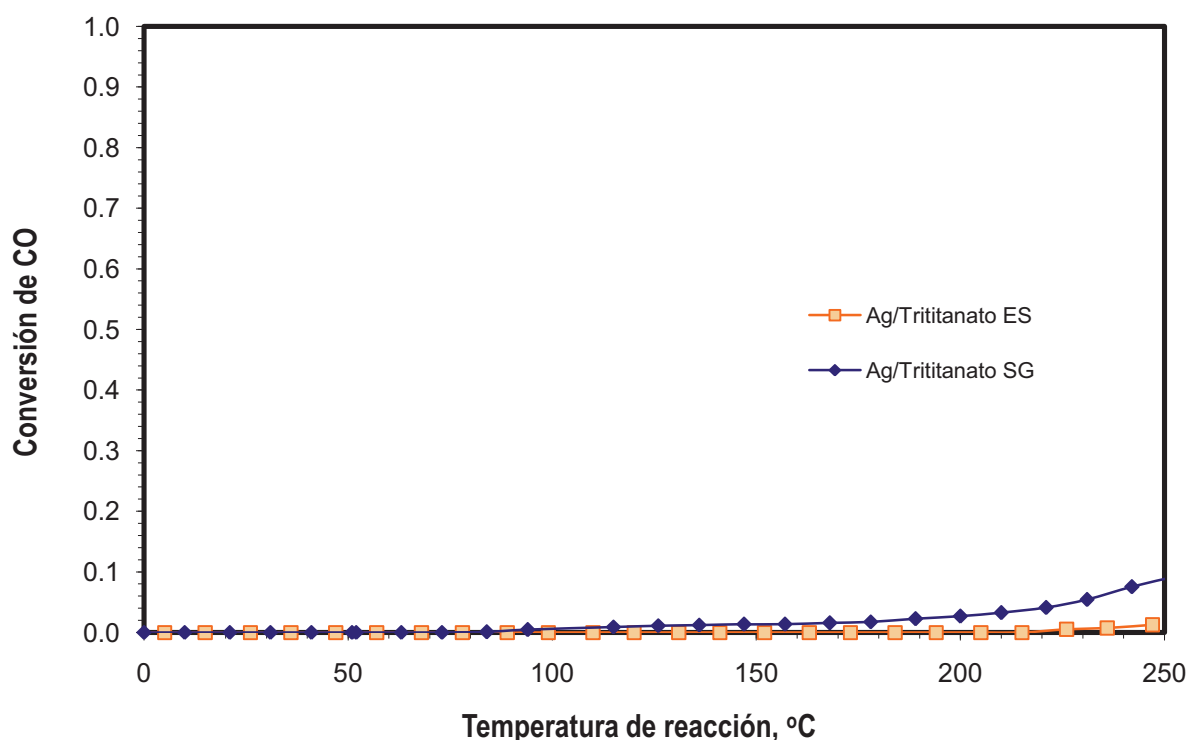


Figura 5.5 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Ag/trititanatos.

catalizadores Ag/trititanatos solo llegaron a esta última temperatura; los resultados obtenidos se presentan gráficamente en la Figura 5.6. En esta gráfica se puede ver que el soporte con el que se obtiene el catalizador más activo es el trititanato preparado por el método sol-gel (trititanato SG).

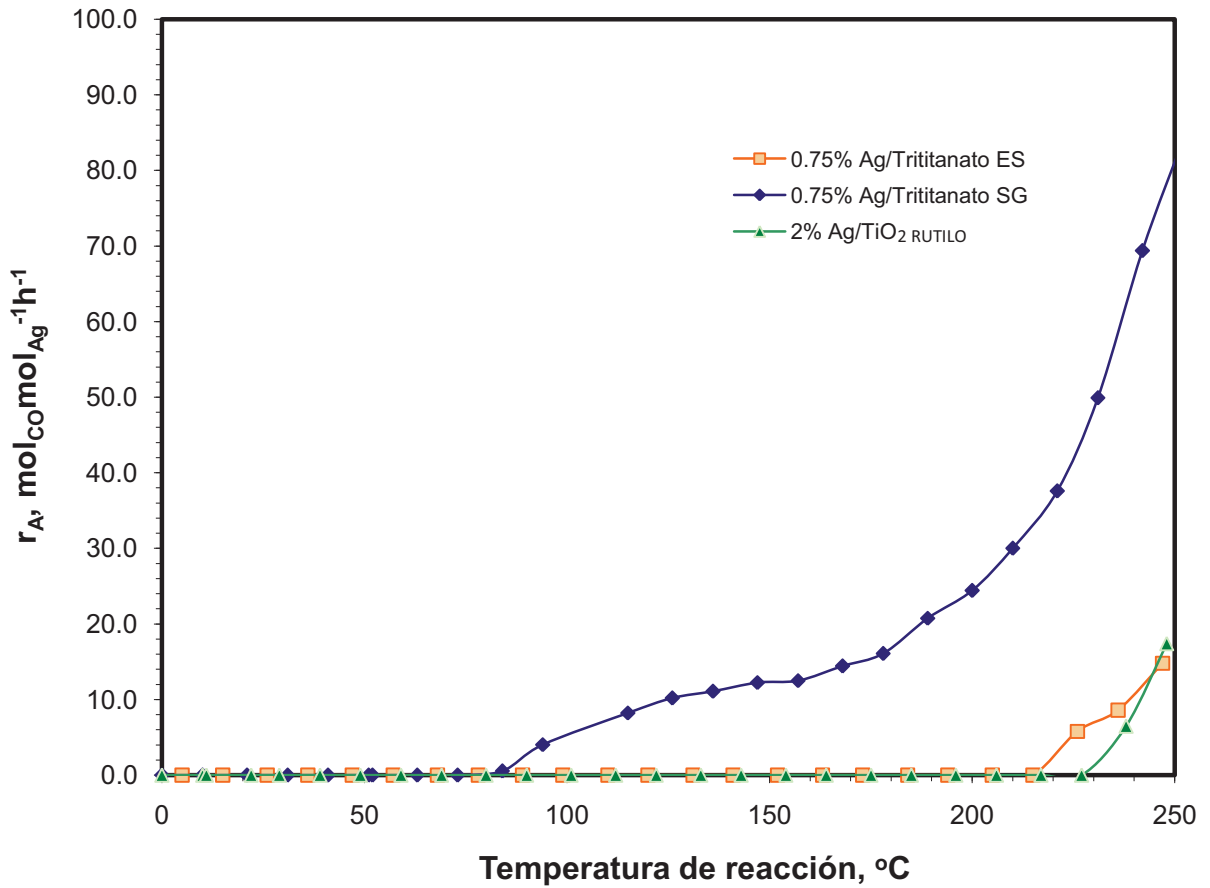


Figura 5.6 Comparación entre los catalizadores 0.75% Ag/trititanatos y 2% Ag/TiO₂ RUTILO; curvas de actividad, r_A , vs temperatura de reacción.

5.2 CATALIZADORES MONOMETÁLICOS BASADOS EN EL ORO

Las pruebas realizadas a este grupo de catalizadores fueron:

- Caracterización por análisis elemental (EDS),
- caracterización por difracción de rayos X (DRX),
- caracterización por espectroscopía UV-Visible;
- caracterización por microscopía electrónica (TEM);
- caracterización por TPR,
- pruebas de actividad catalítica y estabilidad.

5.2.1 Caracterización por análisis elemental (EDS)

Los catalizadores Au/soporte también fueron sometidos a pruebas de análisis elemental por EDS. En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos, para el porcentaje de oro depositado en cada material. En casi todos los catalizadores, se obtuvieron valores, de las cargas por metal (Au, Fe ó Ce), mayores a las cargas teóricas debido a que con esta técnica se mide la composición sólo en algunos puntos de la muestra y la técnica, en sí, tiene un error del $\pm 10\%$.

Tabla 5.3 Porcentaje de Ag plata depositado en los catalizadores Ag/soporte

Nomenclatura del catalizador	%Au p/p		%Ce p/p		%Fe p/p	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
▪ Au/TiO ₂ DEGUSSA	4	4.4	-	-	-	-
▪ Au/TiO ₂ c/HNO ₃	4	4.3	-	-	-	-
▪ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	4	4.1	-	-	-	-
▪ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O	4	4	-	-	-	-
▪ Au/TiO ₂ c/US	4	4.6	-	-	-	-
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃	4	3.8	5	5	-	-
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	4	4.5	5	4.5	-	-
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/US	4	4	5	4.4	-	-
▪ Au/Fe/TiO ₂ ImpN	4	4.3	-	-	10	10.5
▪ Au/Fe/TiO ₂ DP NaOH	4	4.2	-	-	10	10.5
▪ Au/Fe/TiO ₂ DPU	4	4.1	-	-	10	10

El depósito de oro en todos los metales se hizo siguiendo el método de depósito precipitación con urea, y como puede verse en todos los materiales se logró el depósito completo del metal en el soporte. Esto nos indica una vez más que el método de depósito precipitación con urea es un método adecuado para el depósito de oro.

En los catalizadores Au/Fe/TiO₂ se observa que el depósito de hierro sobre el óxido de titanio también se llevó a cabo al 100%, independientemente del método empleado (ya sea impregnación, DPU o DP NaOH). Lo mismo pasó en los catalizadores de Au/Ce/TiO₂ en donde la carga teórica de Ce fue del 5% y se comprobó que prácticamente en los 3 catalizadores, la titania dopada con cerio tuvo una carga equivalente a la teórica.

5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Para tener una idea de la dispersión de las partículas de oro en el soporte, los catalizadores Au/soporte fueron estudiados por difracción de rayos X. Las fichas PDF de las especies que pudieron haberse encontrado en las muestras probadas (Au, TiO₂ ANATASA y TiO₂ RUTILO), se presentan en el apéndice I.

En la Figura 5.7 se muestran las curvas de DRX obtenidas para los catalizadores monometálicos Au/soporte; estas curvas están agrupadas por tipo de catalizador, de arriba abajo se muestran los catalizadores Au/TiO₂, Au/Fe/TiO₂ y Au/Ce/TiO₂.

En todos los catalizadores Au/Fe/TiO₂ (ImpN, DP NaOH y DPU) sólo se observaron los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, la anatasa y el rutilo; esto quiere decir que hay una buena dispersión de las partículas de oro y por lo tanto el tamaño de estas es tan pequeño, que no es posible detectarlas por DRX.

En los catalizadores Au/Ce/TiO₂ pueden verse picos de anatasa, pero no hay presencia de rutilo. En cada uno de los tres catalizadores, se observan picos correspondientes al oro, en el caso del catalizador Au/Ce/TiO₂ c/H₃PO₄ se tiene 2 picos; la Tabla 5.4 muestra las posiciones de estos, con respecto al ángulo 2θ, así como los tamaños promedio de las partículas de oro^{**}. De acuerdo a esta Tabla, puede verse que los catalizadores Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃ y Au/Ce/TiO₂ c/US son los que presentaron partículas de oro de menor tamaño en comparación con el catalizador Au/Ce/TiO₂ c/H₃PO₄ (6.36 y 6.69 nm, respectivamente). El catalizador

^{**} En el anexo 3 se muestran los cálculos realizados para obtener estos valores, empleando la ecuación de Scherrer.

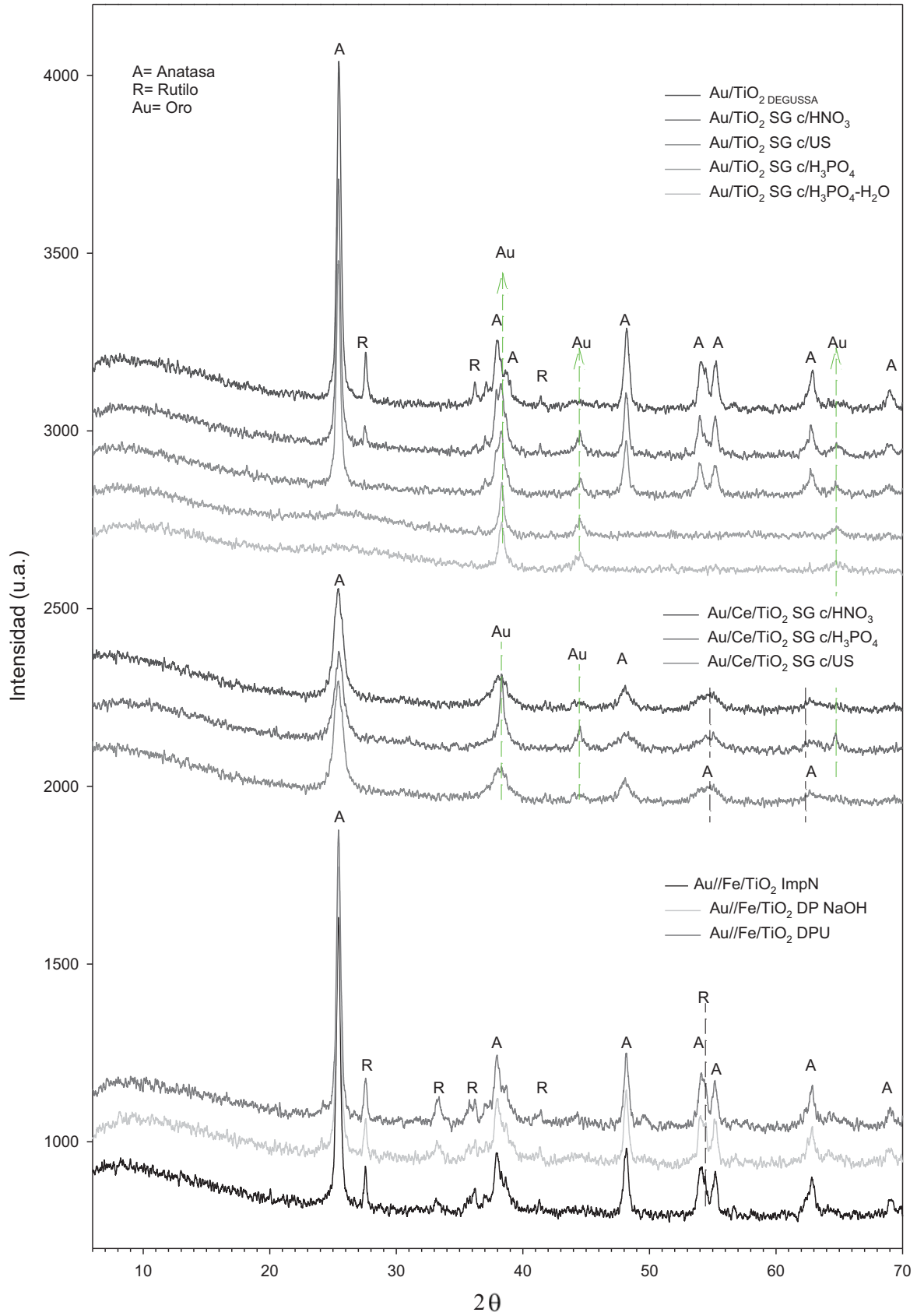


Figura 5.7 Gráficos de DRX de los catalizadores monometálicos Au/soporte.

Au/Ce/TiO₂ c/ H₃PO₄ presentó partículas con tamaños promedio de 12.10 y 27.33 nm.

Tabla 5.4 Tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores Au/Ce/TiO₂

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2	
	2θ	L, nm	2θ	L, nm
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃	38.285°	6.36	---	---
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	38.193°	27.33	44.486°	12.10
▪ Au/Ce/TiO ₂ c/US	38.329°	6.69	---	---

Los catalizadores Au/TiO₂, también mostrados en la Figura 5.7, presentaron picos correspondientes a oro; a excepción del catalizador Au/TiO₂ DEGUSSA en donde sólo se observaron picos de anatasa y el rutilo. En los catalizadores Au/TiO₂ c/HNO₃ y Au/TiO₂ c/US se observó que la titania estaba cristalizada, dado que se observaron picos de anatasa y rutilo (sólo con Au/TiO₂ c/HNO₃); en los catalizadores Au/TiO₂ c/H₃PO₄ y Au/TiO₂ c/ H₃PO₄-H₂O se observó que la titania no presentó fases cristalográficas, es decir, la titania era amorfa. Los tamaños promedio de las partículas de oro en los catalizadores Au/TiO₂ SG se muestran en la Tabla 5.5 y como puede verse corresponden a los tres picos de oro reportados en los difractogramas correspondientes; puede notarse que los tamaños de partícula son grandes y varían entre los 11 y los 60 nm.

Tabla 5.5 Tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores Au/TiO₂

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	2θ	L, nm	2θ	L, nm	2θ	L, nm
▪ Au/TiO ₂ c/HNO ₃	38.278°	11.87	44.544°	23.48	64.823°	24.35
▪ Au/TiO ₂ c/US	38.292°	15.98	44.568°	19.08	64.736°	60.74
▪ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	38.346°	26.22	44.524°	20.62	64.850°	19.35
▪ Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O	38.309°	19.40	44.575°	34.85	64.743°	19.85

5.2.3 Espectroscopía UV-Visible

Al igual como se hizo en los catalizadores Ag/soporte, a los catalizadores Au/Soporte se les realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-Visible, con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de Au, de manera cualitativa.

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente en la Figura 5.8, en todos los espectros obtenidos se observa la presencia de 2 picos. El primer pico es debido a la presencia del soporte. En la literatura ^[54] se ha reportado que el oro absorbe energía a longitudes de onda entre 550 y 560 nm; dado este hecho, se

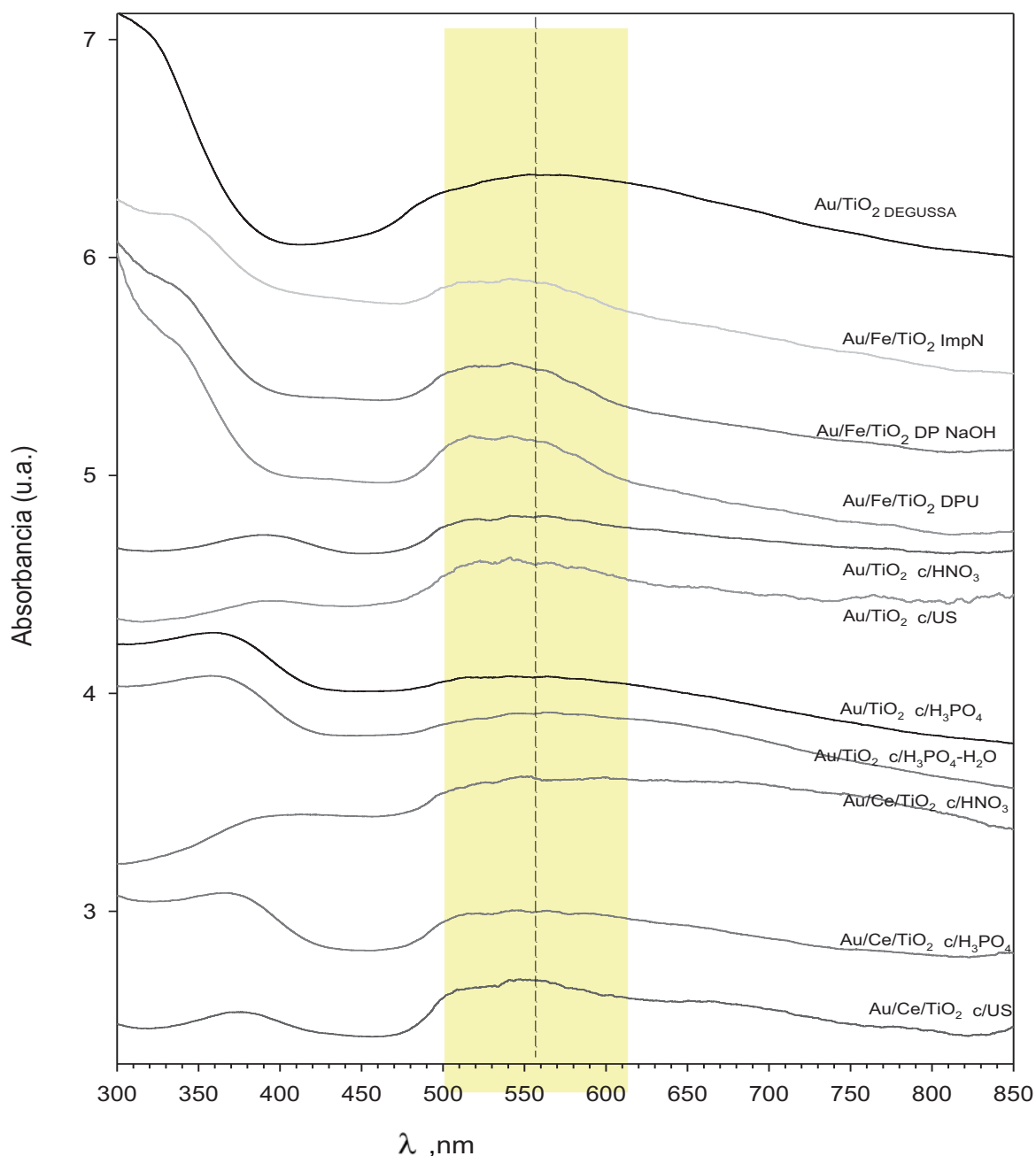


Figura 5.8 Espectros UV-Visible de los catalizadores Au/soporte.

puede afirmar que el segundo pico, cuyo máximo promedio en todos los catalizadores es de 545 nm (véase la línea vertical, punteada de la Figura 5.8), corresponde al oro metálico depositado en cada soporte. En algunos materiales el pico correspondiente al Au es alto y estrecho, sin embargo en algunos otros el pico es bajo y ancho; esto puede deberse a que los picos altos y estrechos corresponden a materiales con partículas de oro pequeñas como ocurre con los catalizadores Au/Fe/TiO₂, mientras que los picos bajos y anchos predominan en los catalizadores Au/TiO₂ SG.

5.2.4 Microscopia Electrónica, TEM.

La caracterización por microscopía electrónica sirve para determinar el tamaño de las partículas de oro y su distribución en el soporte. Es importante conocer el tamaño de estas, porque se ha visto que de él depende la actividad del catalizador en la oxidación de CO ^[55].

Sólo se realizó microscopía electrónica a dos catalizadores, ya que fueron de los más activos en el grupo Au/soporte. Los catalizadores Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃ y Au/Fe/TiO₂ DPU fueron sometidos a esta prueba, en ambos casos se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y en el último catalizador se obtuvieron imágenes por contraste Z; la Figura 5.9 muestra las imágenes obtenidas en el microscopio, mientras que en la Figura 5.10 se muestran los histogramas del tamaño de partícula obtenidos para ambos catalizadores.

Puede verse que el catalizador Au/Fe/TiO₂ DPU presenta partículas muy pequeñas cuyo tamaño promedio es de 3.09 nm (Figuras 5.9A-B y 5.10); esto confirma lo dicho en los estudios realizados a la misma muestra por difracción de rayos X, en donde se vio que las partículas de oro eran tan pequeñas que no fue posible detectarlas por DRX.

Para el catalizador Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃ puede verse que las partículas de oro están bien dispersas en el soporte, pero se observa (Figura 5.9C- D) la presencia de partículas pequeñas y grandes (de 2 a 16 nm). De acuerdo al histograma para este catalizador, mostrado en la Figura 5.10, la distribución del tamaño de partícula va de 1 a 16 nm, en una distribución bimodal centrada en 5.5 y 7.5 nm, estando el tamaño promedio de partícula centrado en 6 nm.

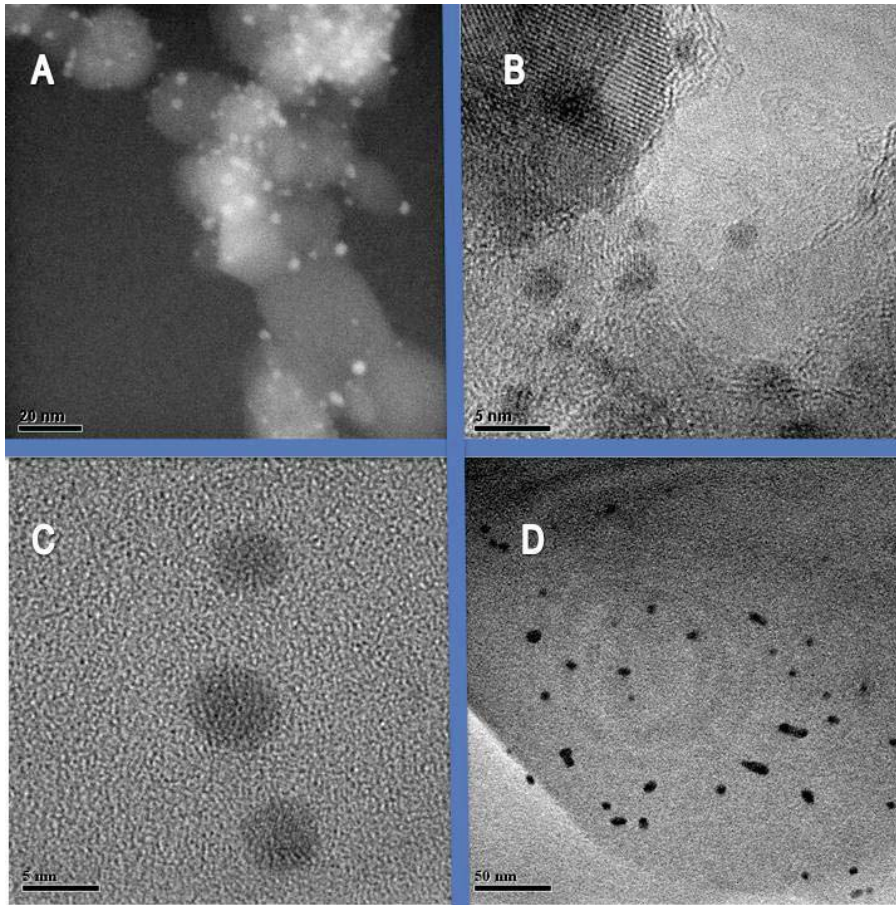


Figura 5.9 (A) Imagen de contraste Z del catalizador Au/Fe/TiO₂ DPU, (B) imagen HRTEM del catalizador Au/Fe/TiO₂ DPU, (C y D) imágenes HRTEM del catalizador Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃.

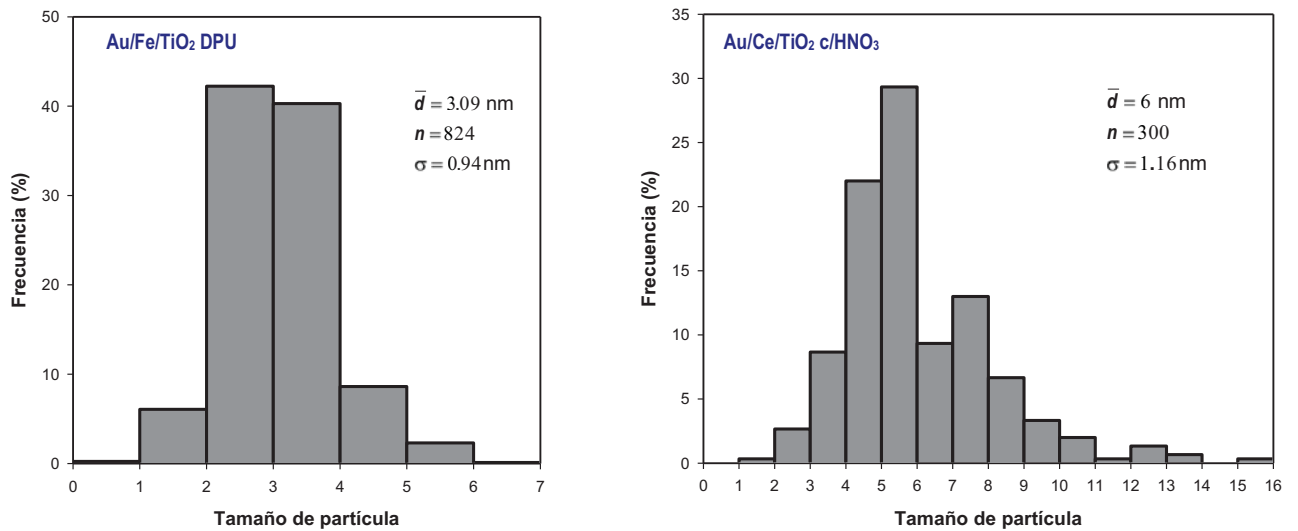


Figura 5.10 De izquierda a derecha, histogramas de tamaño de partícula de los catalizadores Au/Fe/TiO₂ DPU y Au/Ce/TiO₂ c/HNO₃.

5.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Todos los catalizadores Au/soporte fueron sometidos a las pruebas de reducción a temperatura programada, TPR. Las gráficas obtenidas se muestran en la Figura 5.11, puede verse que en todas las curvas se presenta un primer pico (en algunos casos el único) el cual corresponde a la reducción de Au^{3+} a Au^0 , dado que el oro presente en los catalizadores antes de cada tratamiento térmico es Au^{3+} [25]. En la Tabla 5.6 se muestran las temperaturas a las que se llevó a cabo la reducción del oro, puede notarse que las temperaturas varían en cada catalizador entre 114 y 207 °C, esta diferencia puede deberse a la estructura de cada catalizador que en cierta forma

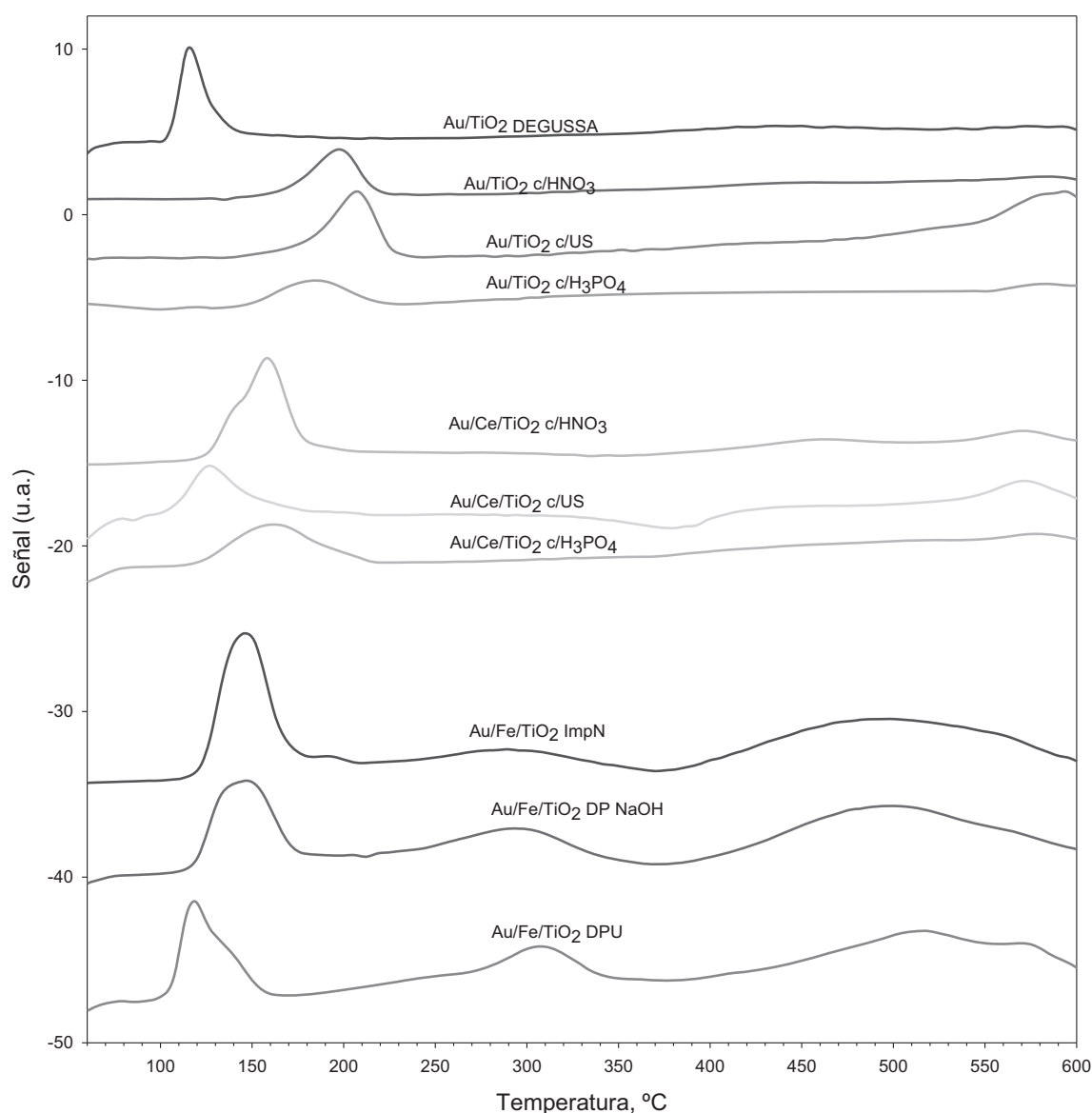


Figura 5.11 Gráficas TPR para los catalizadores Au/soporte.

Tabla 5.6 Temperaturas máximas para la reducción del Au³⁺, en los catalizadores Au/suporte

Nomenclatura del catalizador	T _{máx} , °C
Au/TiO ₂ DEGUSSA	114.3
Au/TiO ₂ c/HNO ₃	198.1
Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	207.6
Au/TiO ₂ c/US	185.2
Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃	157.2
Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	126.0
Au/Ce/TiO ₂ c/US	164.6
Au/Fe/TiO ₂ ImpN	145.3
Au/Fe/TiO ₂ DP NaOH	148.0
Au/Fe/TiO ₂ DPU	119.3

oculta a las partículas de oro, en los intersticios o en los defectos estructurales generados por la modificación del soporte, lo que dificulta la transferencia de calor hacia la partícula y retarda su reducción. El cambio en la temperatura de reducción, también puede deberse a la mayor estabilización de los complejos de oro, debido al depósito en ciertos sitios del soporte en los que se anclan más fuertemente.

En los catalizadores Au/Fe/TiO₂ además del pico correspondiente al oro, se observan 2 picos más. Se ha reportado ^[56] que la reducción del Fe₂O₃ a hierro metálico no es un proceso directo; el primer pico observado a ~310°C, después de la reducción del Au, es atribuido a la conversión incompleta del Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (una mezcla de Fe₂O₃ + FeO) ^[59]. Después de esto, el incremento en la temperatura de reducción da lugar al segundo pico, con una temperatura máxima de ~510°C, en donde el Fe₃O₄ se reduce completamente a Fe metálico ^[59].

5.2.6 Pruebas de actividad catalítica y estabilidad.

Actividad catalítica

La Figura 5.12 muestra gráficamente las curvas obtenidas de conversión de CO vs temperatura de reacción para todos los catalizadores Au/suporte; puede verse que los catalizadores Au/Fe/TiO₂ (representados por rombos) son los que tuvieron mejor actividad catalítica, mientras que los catalizadores Au/TiO₂ (representados por cuadrados), a excepción del Au/TiO₂ DEGUSSA, fueron los que presentaron menor actividad catalítica.

De los catalizadores Au/Fe/TiO₂ puede notarse que el mejor método para preparar el soporte Fe₂O₃/TiO₂ (óxidos mixtos) es el depósito precipitación con urea, DPU, seguido de la impregnación incipiente (ImpN) y finalmente el DP NaOH, ya que a 0°C se alcanzaron conversiones de 0.93, 0.84 y 0.81, respectivamente. El método del DPU empleado para preparar el soporte Fe₂O₃/TiO₂ y el depósito de oro, produjo el catalizador más activo, con respecto a todas las formulaciones Au/soporte probadas. En la sección 5.2.4, se vio que el tamaño promedio de las partículas de Au en este catalizador fue de 3.09 nm hecho que confirma la razón de la buena actividad catalítica, ya que se ha demostrado ^[16] que con tamaños de partícula de entre 2 y 3 nm se obtienen buenas actividades.

En el caso de los catalizadores Au/TiO₂ (representados por cuadrados) que son los que presentaron una pobre actividad catalítica, a excepción del

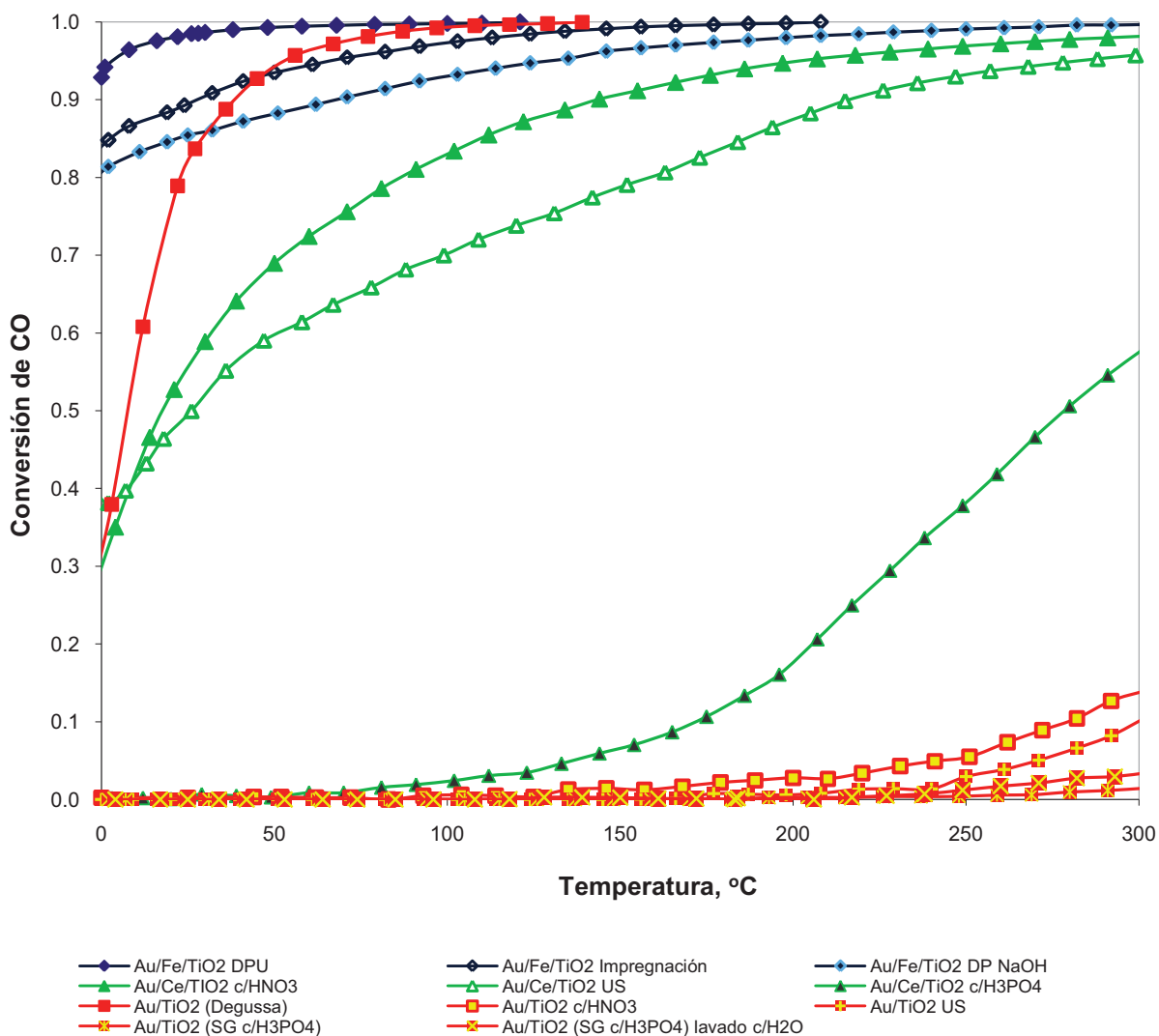


Figura 5.12 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Soporte.

Au/TiO₂ DEGUSSA, se notó que la forma de sintetizar la titania tuvo repercusión en la actividad catalítica. Cuando la titania fue sintetizada con HNO₃ se obtuvieron mejores resultados, al usar H₃PO₄ (con y sin lavar el soporte con agua) la actividad fue la menor y al emplear el ultrasonido se obtuvo un comportamiento intermedio entre el HNO₃ y el H₃PO₄. En todos los materiales se registraron partículas de oro con tamaños grandes (entre 11 y 60 nm) lo cual explica su baja actividad catalítica (sección 5.2.2). Una explicación a los grandes tamaños de partícula obtenidos en estos materiales tiene lugar en la síntesis del soporte; ya que se emplearon compuestos orgánicos de los cuales pudieron quedar residuos, en el material, los cuales junto con algunas otras impurezas no permitieron la formación de partículas pequeñas. Además, se observó que en algunos materiales la titania no cristalizó adecuadamente; cuando se usó HNO₃ y US hubo presencia de anatasa y rutilo en pequeñas proporciones, mientras que con el H₃PO₄ se tuvo titania amorfa, lo cual es indicativo de que la calcinación a 400°C que se realizó a los soportes no fue la temperatura adecuada; es decir, la temperatura a la que fueron tratados térmicamente los soportes debió haber sido mayor que 400°C, esto puede explicar también la baja actividad catalítica de los catalizadores ya que de alguna forma la titania amorfa pudiera no ser un buen soporte para las partículas de oro.

En los catalizadores Au/Ce/TiO₂ (curvas representadas por triángulos) puede verse que se tiene un comportamiento catalítico intermedio entre los grupos de catalizadores antes descritos. Al igual que en los catalizadores Au/TiO₂, el HNO₃ fue el mejor ácido para sintetizar la titania dopada con cerio, seguido del ultrasonido y por último el H₃PO₄. En estos materiales se obtuvieron partículas de tamaños menores (entre 6.0 y 6.69 nm) que las obtenidas en la titania sin dopar, pero no tan pequeñas como las obtenidas en el catalizador Au/Fe/TiO₂ DPU cuyo tamaño promedio es de 3.09 nm, esto explica la *mediana* actividad de estos materiales en la oxidación de CO; de igual forma el hecho de que el tamaño de las partículas no sea tan pequeño puede deberse a la presencia de algunas impurezas en el soporte (propias de su síntesis). Según los estudios realizados por DRX se observa que en ningún material se tuvo titania amorfa, por el contrario la fase cristalográfica de la titania presente en todos los materiales fue sólo la anatasa quizás este factor también contribuyó a la formación de partículas relativamente pequeñas. Lo que sí es un hecho es que la adición del cerio a la titania, de alguna manera, provocó que a 400°C sólo se formara una de las fases cristalográficas de la titania (anatasa).

Estabilidad

Partiendo de los resultados mostrados en la Figura 5.12, se notó que el catalizador más activo fue el Au/Fe/TiO₂ DPU y por esta razón fue sometido a una prueba de estabilidad corta, que duró 50 horas. Como referencia, también se le aplicó la prueba al catalizador Au/TiO₂ DEGUSSA en las mismas condiciones. Los catalizadores se

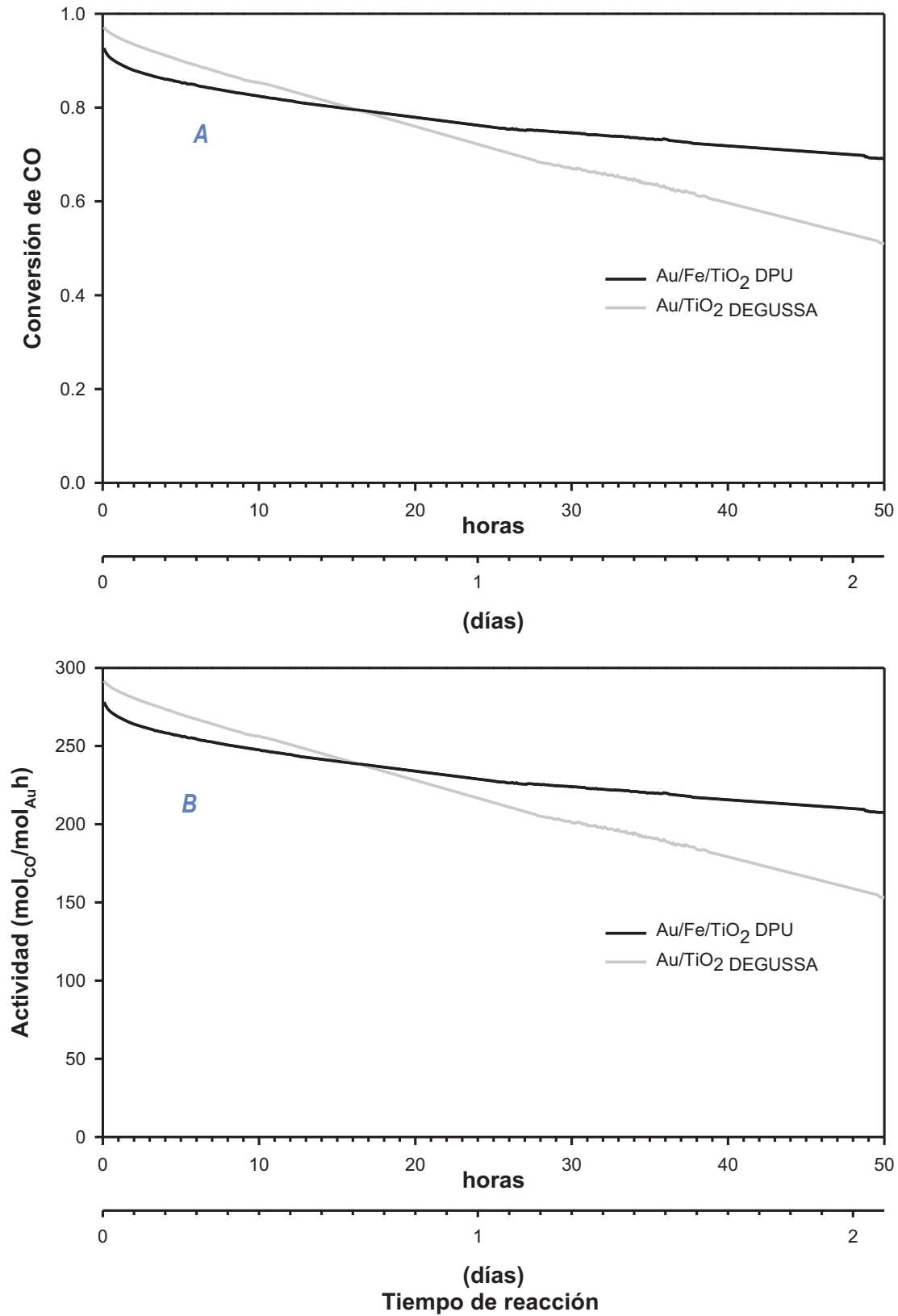


Figura 5.13 A) Conversión de CO vs temperatura de reacción, B) Actividad vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/TiO₂ DEGUSSA y Au/Fe/TiO₂ DPU a en condiciones de reacción constantes a 10°C.

activaron *in-situ* y se mantuvieron a una temperatura de reacción de 10°C en todo momento durante el tiempo que duró la prueba. La cantidad de muestra empleada, en ambos materiales, para la prueba fue de 40 mg. Los resultados se muestran en la Figura 5.14; puede verse que a lo largo de las 50 horas la actividad del catalizador

Au/TiO₂ disminuyó drásticamente (lo cual es el comportamiento normal de este material), pues al inicio la conversión era de ~0.97 y después del tiempo que duró la prueba terminó en ~0.51. En el caso del catalizador Au/Fe/TiO₂, aunque también se fue desactivando a lo largo de poco más de dos días, lo hizo en menor grado que el primero, ya que al inicio reportó conversiones de CO alrededor de 0.93 y al final de 0.69. Todo esto demuestra que la adición de Fe, específicamente Fe₂O₃ a la titania, le da estabilidad al catalizador de oro depositado sobre titania.

5.3 CATALIZADORES BIMETÁLICOS Au-Ag

Las pruebas realizadas a este grupo de catalizadores fueron:

- Caracterización por análisis elemental (EDS),
- caracterización por difracción de rayos X (DRX),
- caracterización por espectroscopía UV-Visible;
- caracterización por TPR,
- pruebas de actividad catalítica y estabilidad.

5.3.1 Análisis elemental (EDS)

La Tabla 5.7 muestra los resultados arrojados por el análisis por EDS realizado a todos los catalizadores bimetálicos preparados. Puede verse que la carga de oro en todos los catalizadores es mayor a la teórica, como ya se dijo esto se debe a que esta técnica mide la composición sólo en algunos puntos de la muestra y, en sí, el análisis tiene un error del $\pm 10\%$. De lo anterior se deduce que el depósito de oro en todos los catalizadores fue completo, después de haber empleado el método de depósito precipitación con urea lo cual es indicativo, una vez más, que es un buen método para el depósito de oro.

Las cargas de plata en todos los catalizadores, a excepción del Au/Ag/CeO₂, fueron ligeramente menores a las teóricas. Sin embargo puede decirse que el DP NaOH es un método viable para el depósito de plata.

Tabla 5.7 Porcentaje de Ag plata depositado en los catalizadores Ag/suporte

Nomenclatura del catalizador	%Ag p/p		%Au p/p		Relación molar Au:Ag	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
3:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	1.29	1.1	6.71	6.75	3:1	3.36:1
1:1 Au/Ag /TiO ₂ DEGUSSA	2.87	2.75	5.13	6.28	1:1	1.25:1
0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	4	3.6	4	4.6	0.54:1	0.70:1
Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	4	3.6	4	4.6	0.54:1	0.70:1
Au/Ag/CeO ₂	4	2.3	4	4.2	0.54:1	1.00:1

5.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual como se hizo para los catalizadores Au/soporte y Ag/soporte se realizaron estudios por difracción de rayos X, para tener una idea de la dispersión de las partículas de oro y plata en los catalizadores.

En la Figura 5.14 se muestran difractogramas obtenidos para los catalizadores Au/Ag/soporte. Puede verse que en los catalizadores 3:1 y 1:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA sólo existe la presencia de picos correspondientes a las fases cristalográficas de la titania, anatasa y rutilo, lo cual es indicativo que el tamaño de las partículas, de oro y plata, en los catalizadores es bastante pequeño que no fue posible detectarlas por este medio.

En los catalizadores Au/Ag/CeO₂, Au/Ag/TiO₂RUTILO y 0.54:1 Au/Ag/TiO₂DEGUSSA, además de los respectivos picos de CeO₂, anatasa y rutilo, se observaron picos correspondientes a las partículas de oro y plata presentes en el soporte, de las cuales se tienen evidencias de que forman una aleación Au-Ag^[47], en la Tabla 5.8 se muestran las posiciones de cada pico AuAg observado, con respecto al ángulo 2θ, así como los tamaños promedio de las partículas (calculados con la ecuación de Scherrer, anexo 3).

Vale la pena aclarar que las muestras correspondientes a los catalizadores Au/Ag/TiO₂RUTILO y 0.54:1 Au/Ag/TiO₂DEGUSSA, empleadas en el estudio fueron tomadas al final de las pruebas de estabilidad, que se verán más adelante sección 5.3.5, en donde los materiales ya tenían casi un mes de haber sido activados y es de esperarse que el tamaño de las partículas es relativamente grande como se ve en la Tabla 5.8; en donde se reportan tamaños de partícula entre 12 y 38 nm. En el caso del catalizador Au/Ag/CeO₂ también se presentaron partículas AuAg de tamaños grandes (en promedio 15.6 nm).

Tabla 5.8 Tamaño promedio de las partículas AuAg en los catalizadores bimetálicos

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	2θ	L, nm	2θ	L, nm	2θ	L, nm
0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	38.575°	12.4	---	---	---	---
Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	38.277°	37.96	44.421°	21.95	64.582°	24.808
Au/Ag/CeO ₂	38.255°	15.6	---	---	---	---

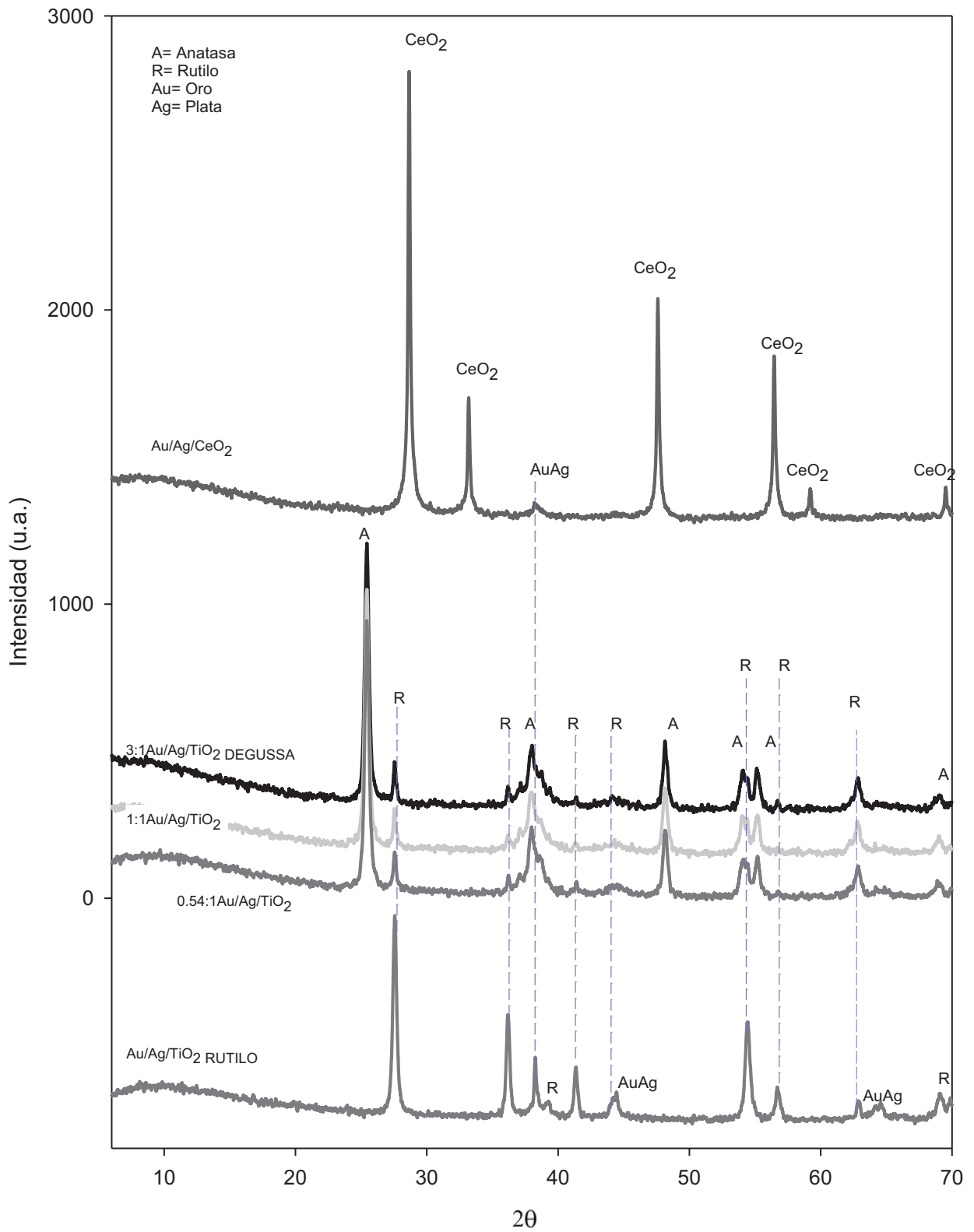


Figura 5.14 Gráficos de DRX de los catalizadores bimetalicos Au/Ag/Soporte.

5.3.3 Espectroscopía UV-Visible

Al igual como se hizo en los grupos de catalizadores, mostrados páginas atrás, los catalizadores Au/Ag/soporte fueron sometidos a pruebas de absorción luminosa de UV-Visible, con el fin de detectar la presencia de partículas metálicas de Au y Ag, de manera cualitativa.

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente en la Figura 5.15, en todos los espectros obtenidos se observa la presencia de 2 picos. El primer pico es debido a la presencia del soporte. En los catalizadores 3:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA, 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ RUTILO y 0.54:1 Au/Ag/CeO₂ el segundo pico está a una longitud de onda

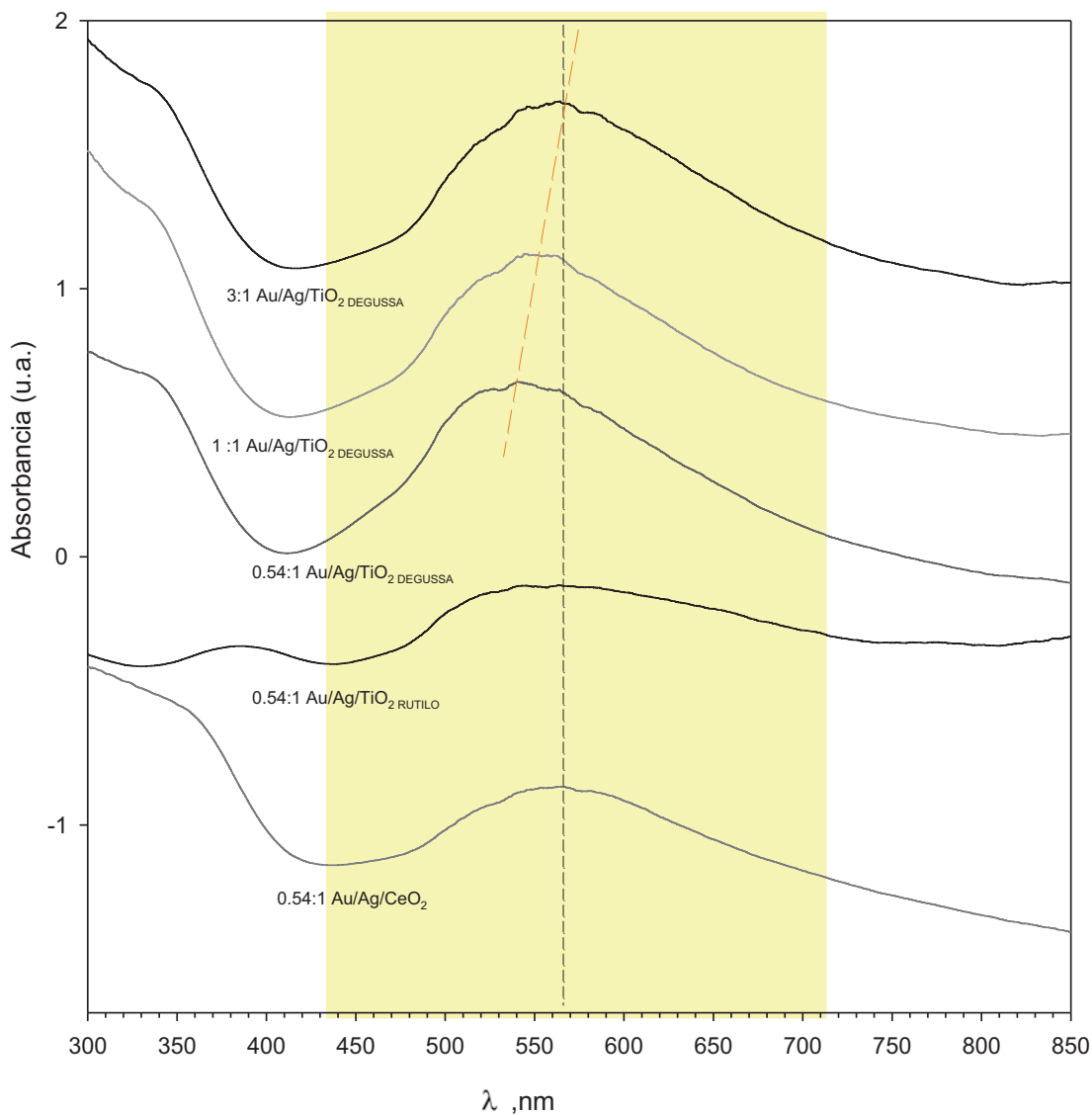


Figura 5.15 Espectros UV-Visible de los catalizadores Au/Ag/Soporte.

máxima promedio de 565 nm (véase la línea vertical en la Figura 5.15); esto nos confirma la presencia de una aleación Au-Ag, como se ha propuesto en experiencias previas^[47]. En el caso de los catalizadores Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA con relaciones Au:Ag de 3:1, 1:1 y 0.54:1 (véase la línea diagonal en la Figura 5.15) se observa que los picos, debidos a la aleación Au-Ag, se van desplazando hacia la izquierda 565 nm, 550 nm y 480 nm, respectivamente; esto se debe al aumento en la cantidad de plata cuya longitud de onda máxima es de 433 nm^[55].

5.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

Todos los catalizadores Au/Ag/soporte fueron sometidos a las pruebas de reducción a temperatura programada, TPR. Las gráficas obtenidas se muestran en la Figura 5.16, además se presenta la curva obtenida de la reducción del catalizador Au/TiO₂ DEGUSSA la cual servirá como punto de comparación, en cuanto a las temperaturas máximas de reducción. Puede verse que en todas las curvas se presenta un sólo pico para la reducción de la aleación Au-Ag. En la Tabla 5.9 se muestran las temperaturas a las que se llevó a cabo la reducción de esta aleación, puede notarse que las temperaturas varían en cada catalizador entre 158 y 186°C, y además todas ellas son mayores a la temperatura de reducción del catalizador Au/TiO₂ DEGUSSA la cual fue de 114.3 °C.

5.3.5 Pruebas de actividad catalítica y estabilidad

Actividad catalítica

Todos los catalizadores bimetalicos fueron tratados térmicamente con hidrógeno, ya que se tenía como antecedente^[47] que este gas reductor da los mejores resultados, en comparación con el uso de aire. Una de las pruebas de actividad, en los catalizadores Au/Ag/TiO₂ tanto Degussa (0.54:1) como rutilo, consistió en la optimización de la temperatura de tratamiento térmico; en la Figuras 5.17 y 5.18 se muestran las curvas obtenidas a las diferentes temperaturas probadas. Puede verse que para el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO la temperatura de tratamiento térmico óptima es de 450°C, mientras que para el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA la temperatura de tratamiento térmico óptima es de 500°C.

El catalizador Au/Ag/CeO₂ fue tratado en una atmósfera de hidrógeno a 450°C, ya que en ese momento se sabía que esta temperatura era la óptima para el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO y se supuso que quizás también lo sería para él.

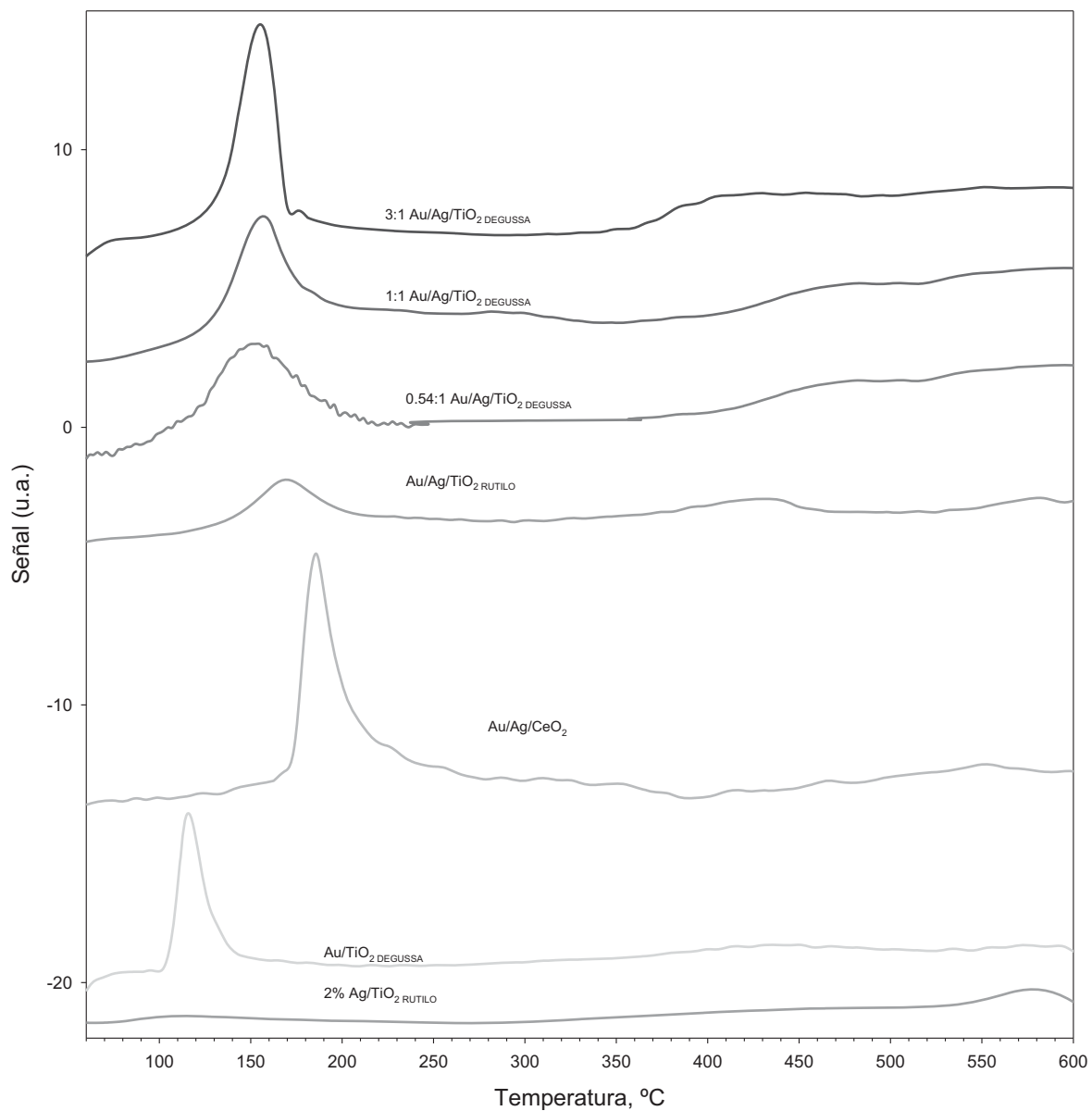


Figura 5.16 Gráficas TPR para los catalizadores Au/Ag/soposte.

Tabla 5.9 Temperaturas máximas para la reducción del Au^{3+} , en los catalizadores Au/soposte

Nomenclatura del catalizador	$T_{\text{máx}}$, °C
3:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	157.9
1:1 Au/Ag /TiO ₂ DEGUSSA	154.6
0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	154.9
Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	171.8
Au/Ag/CeO ₂	185.8
Au/TiO ₂ DEGUSSA	114.3

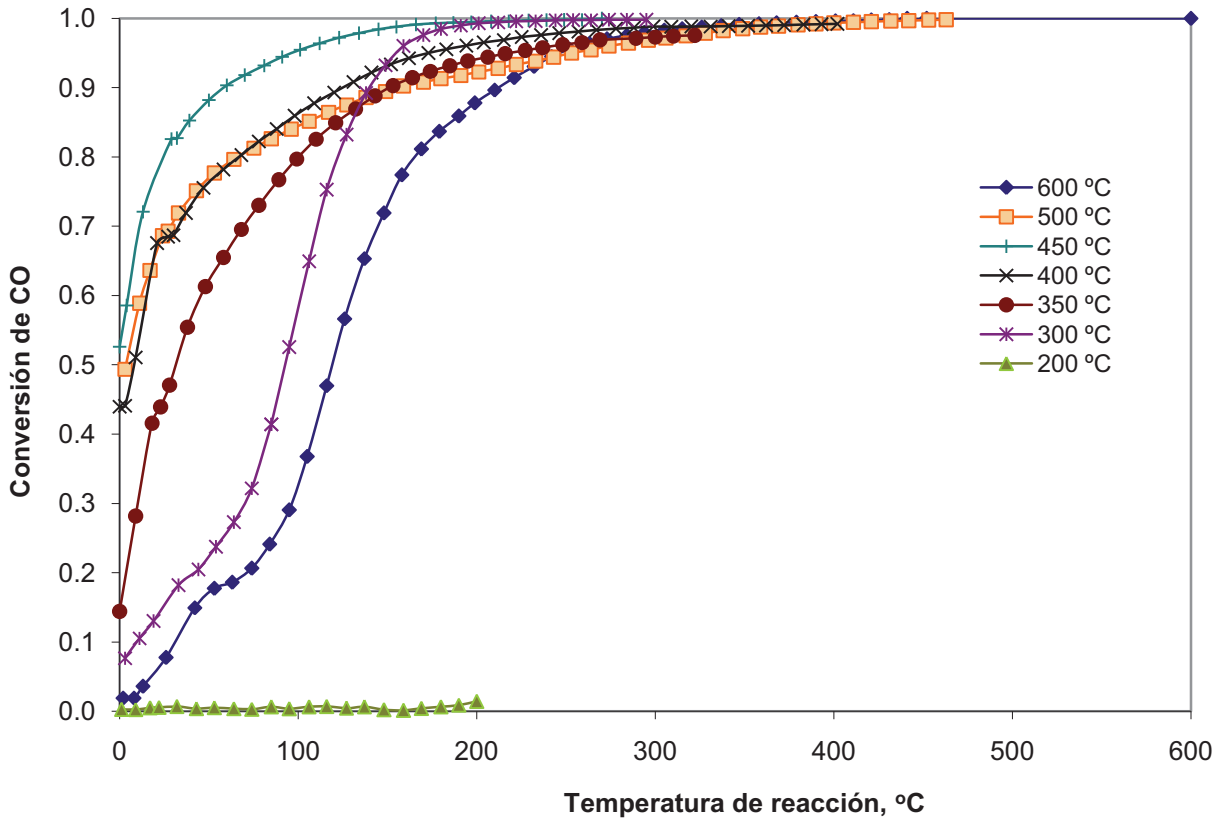


Figura 5.17 Optimización de la temperatura de tratamiento térmico para el catalizador Au/Ag/TiO₂_{RUTILO}.

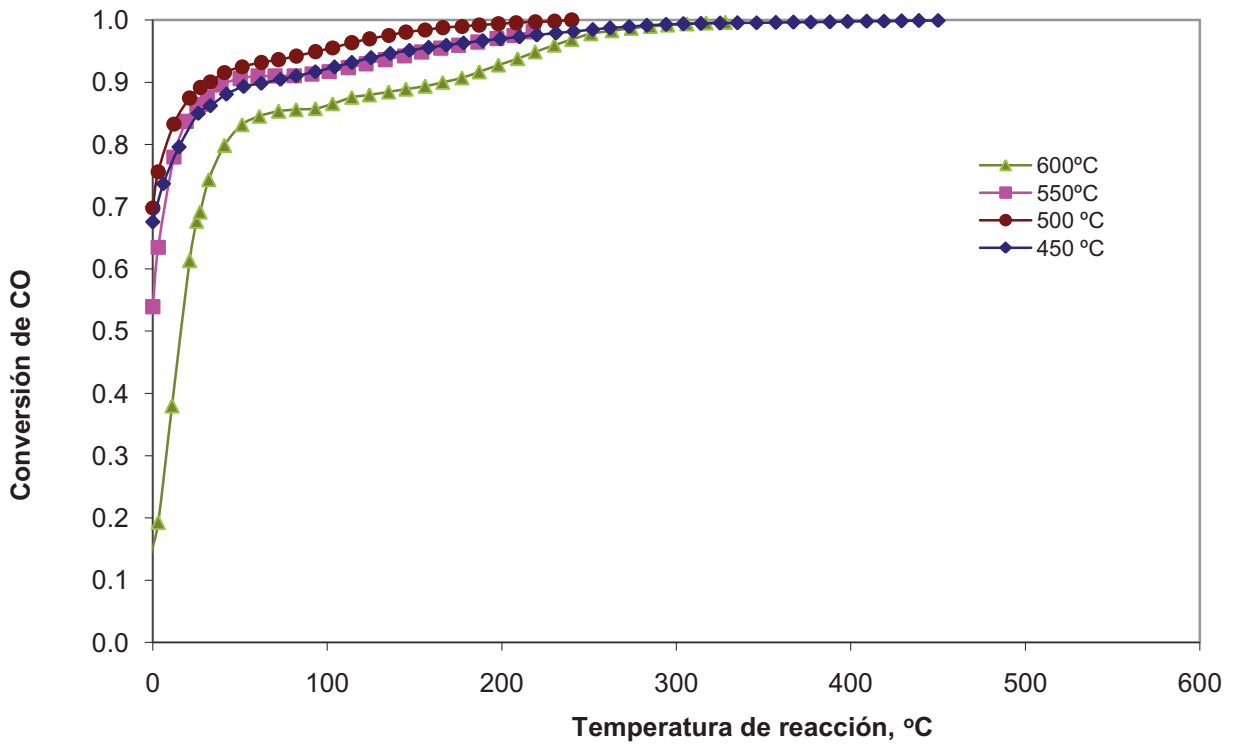


Figura 5.18 Optimización de la temperatura de tratamiento térmico para el catalizador Au/Ag/TiO₂_{DEGUSSA}.

En la Figura 5.19 se muestra una comparación entre la actividad de los catalizadores bimetalicos; para poder ser comparables en todos estos materiales se manejó la misma carga de oro y plata (4% en ambos metales, 8% metales total), por lo que es correcto mostrar la gráfica como conversión de CO vs temperatura de reacción, esta gráfica muestra las curvas de actividad de los catalizadores tratados a la temperatura óptima; aunque no se tiene la certeza de que la temperatura de tratamiento térmico para el catalizador Au/Ag/CeO₂ fue la óptima. De acuerdo a esta Figura, puede verse que el mejor catalizador es el Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA, ya que a bajas temperaturas (de 0 a 80°C) presenta mejores actividades que el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO, aunque después de 80°C el comportamiento catalítico en ambos materiales es el mismo. El catalizador Au/Ag/CeO₂ prácticamente fue inactivo por lo que quizás pueda concluirse que la temperatura de tratamiento térmico no fue la óptima.

Comparación entre el comportamiento catalítico en los catalizadores monometálicos y bimetalicos (Ag, Au, Au-Ag).

En la Figura 5.20 se muestra una comparación entre los comportamientos catalíticos obtenidos después de probar los catalizadores Au/TiO₂ DEGUSSA, 4% Ag/TiO₂ RUTILO y Au/Ag/TiO₂ RUTILO (tratado a 600°C). Aunque estos catalizadores utilizaron TiO₂ como

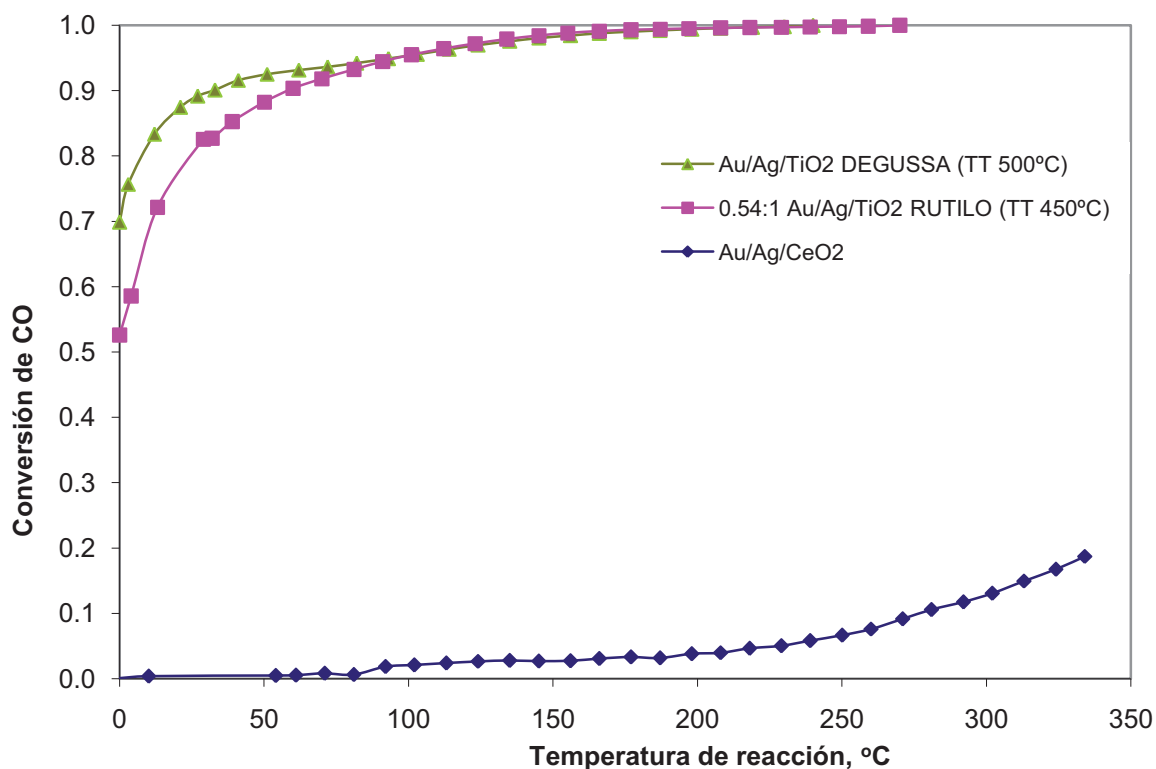


Figura 5.19 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Ag/soporte.

soporte, este óxido no fue exactamente el mismo ya que la fase cristalográfica en el Degussa es una mezcla de anatasa y rutilo y por otra parte se empleó rutilo puro, sin embargo se hará la comparación. En los catalizadores que contienen plata puede verse que la actividad aumenta con la temperatura a una velocidad casi constante a bajas temperaturas, pero existe un rango de temperatura, entre 50 y 90 °C para el catalizador bimetalico y entre 110 y 180°C para el catalizador monometálico de plata, en donde la actividad aunque sigue aumentando la hace en forma más lenta; es decir, se logran conversiones pequeñas en intervalos de temperaturas pequeños, después de pasar esta zona (representada por rectángulos en las gráficas correspondientes) la actividad vuelve a aumentar normalmente, como ocurre con el catalizador Au/TiO_2 DEGUSSA. Este comportamiento, peculiar, ya ha sido reportado^[47,54] pero los soportes empleados fueron diferentes y se sugiere que hay una diferencia entre el mecanismo de reacción entre el catalizador monometálico y el bimetalico, en función de la temperatura, justamente por la presencia de la plata.

Efecto de la variación en la relación Au:Ag para los catalizadores $\text{Au}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ DEGUSSA

Otro estudio realizado a los catalizadores bimetalicos, específicamente $\text{Au}/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ DEGUSSA, fue la variación en la relación Au:Ag. En todos los catalizadores bimetalicos se fijó una carga correspondiente al 8% total de metales.

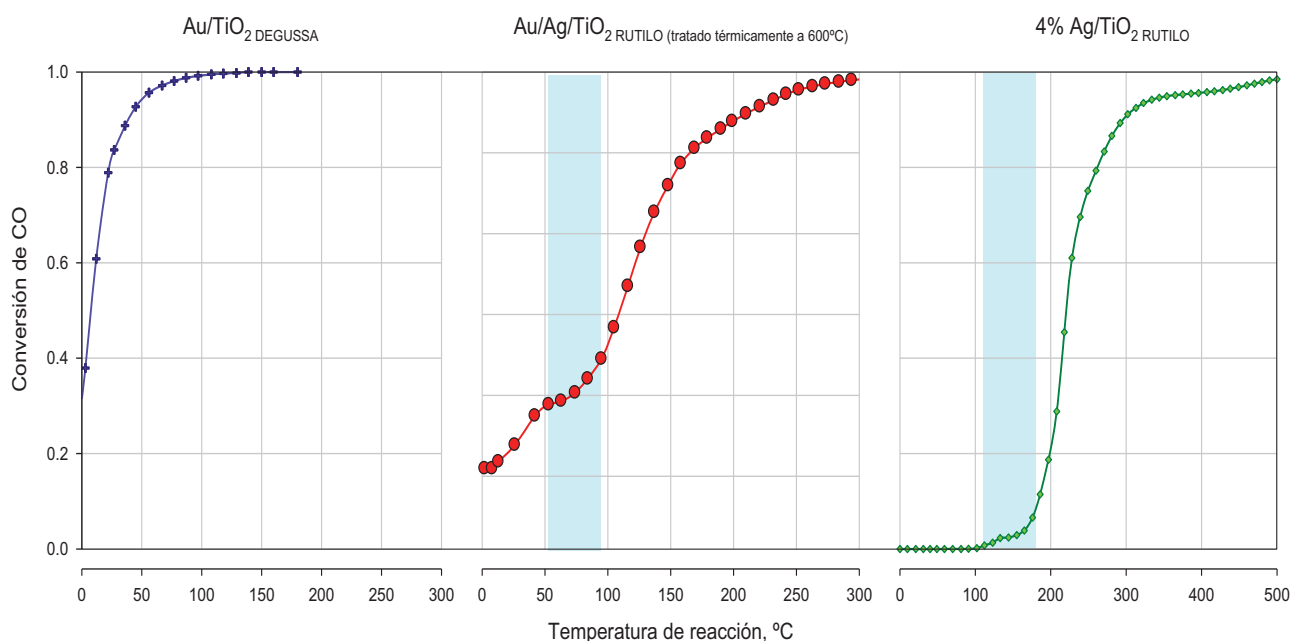


Figura 5.20 Comparación entre el comportamiento catalítico en los catalizadores monometálicos y bimetalicos (Ag, Au, Au-Ag).

Las relaciones Au:Ag empleadas fueron 3:1 (6.71%Au, 1.29%Ag), 1:1 (5.13%Au, 2.87% Ag) y 0.54:1 (4% Au, 4% Ag). Para poder comparar la actividad de los 3 catalizadores se calcularon las velocidades de reacción, expresadas como $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{metal}}\text{h}$, para cada temperatura de reacción (ver anexo 2), los resultados se muestran en la Figura 5.21. En esta gráfica se observa que el catalizador más activo es el que presentó la relación Au:Ag de 3:1, ya que con él se obtuvieron las mayores velocidades de reacción a cualquier temperatura (de 0 a 250°C). Puede verse que los otros dos catalizadores (relaciones 1:1 y 0.54:1) tuvieron un comportamiento parecido, sin embargo, en el catalizador 0.54:1 fue más activo entre 0 y 75°C.

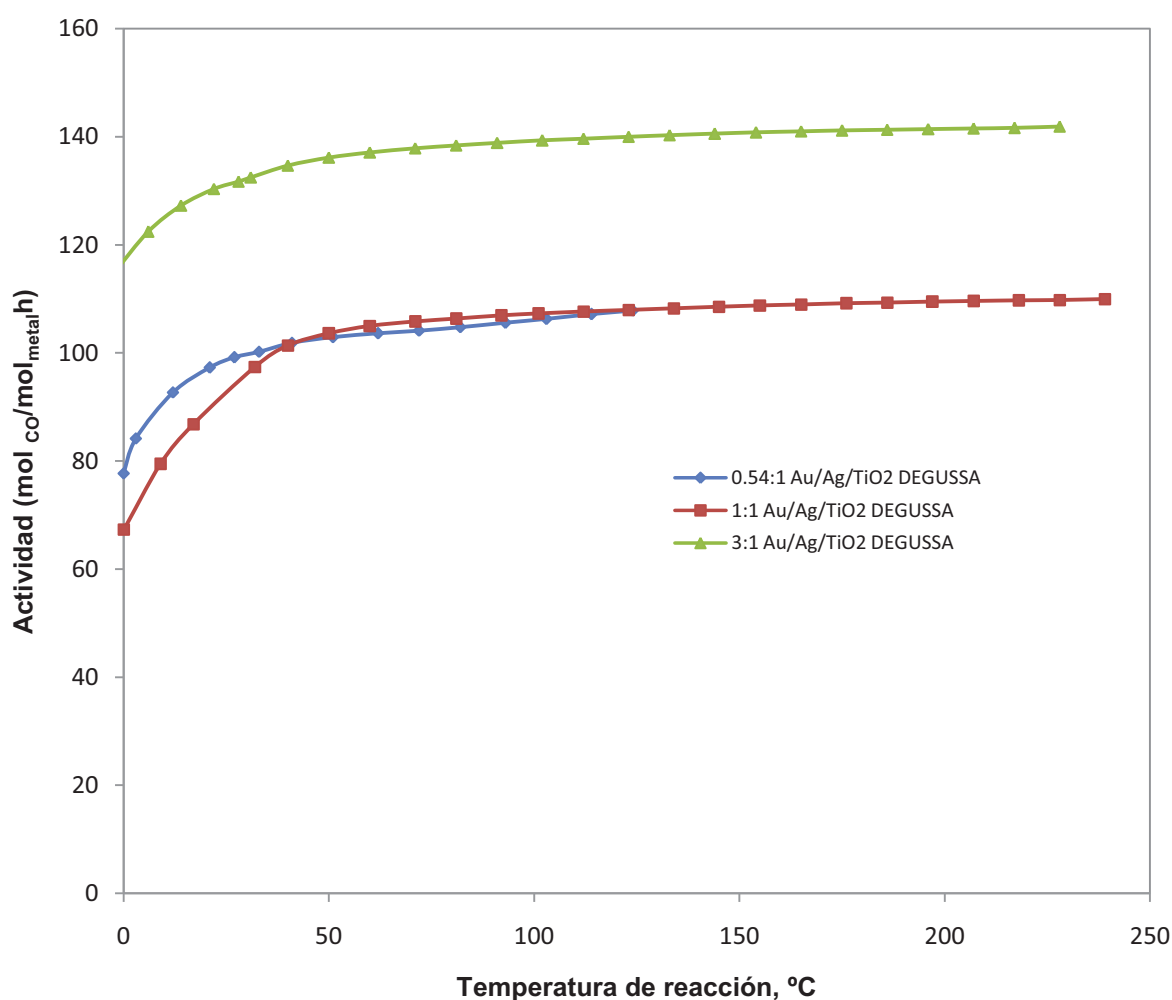


Figura 5.21 Efecto de la variación en la relación Au:Ag para el catalizador Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA, actividad ($\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{metal}}\text{h}$) vs temperatura de reacción.

En la Figura 5.22 se muestran las curvas de obtenidas para los catalizadores expresando las velocidades de reacción como $\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Au}}\text{h}$, para cada temperatura de reacción (ver anexo 2). De acuerdo a esta gráfica se observa que el catalizador más activo es el que presentó la relación Au:Ag de 0.54:1, ya que con él se obtuvieron las mayores velocidades de reacción a cualquier temperatura. En cuanto a los dos restantes catalizadores, puede verse que a temperaturas entre 0 y 30°C el catalizador más activo fue el 3:1 y a temperaturas mayores a 30°C lo fue el catalizador con una relación 1:1.

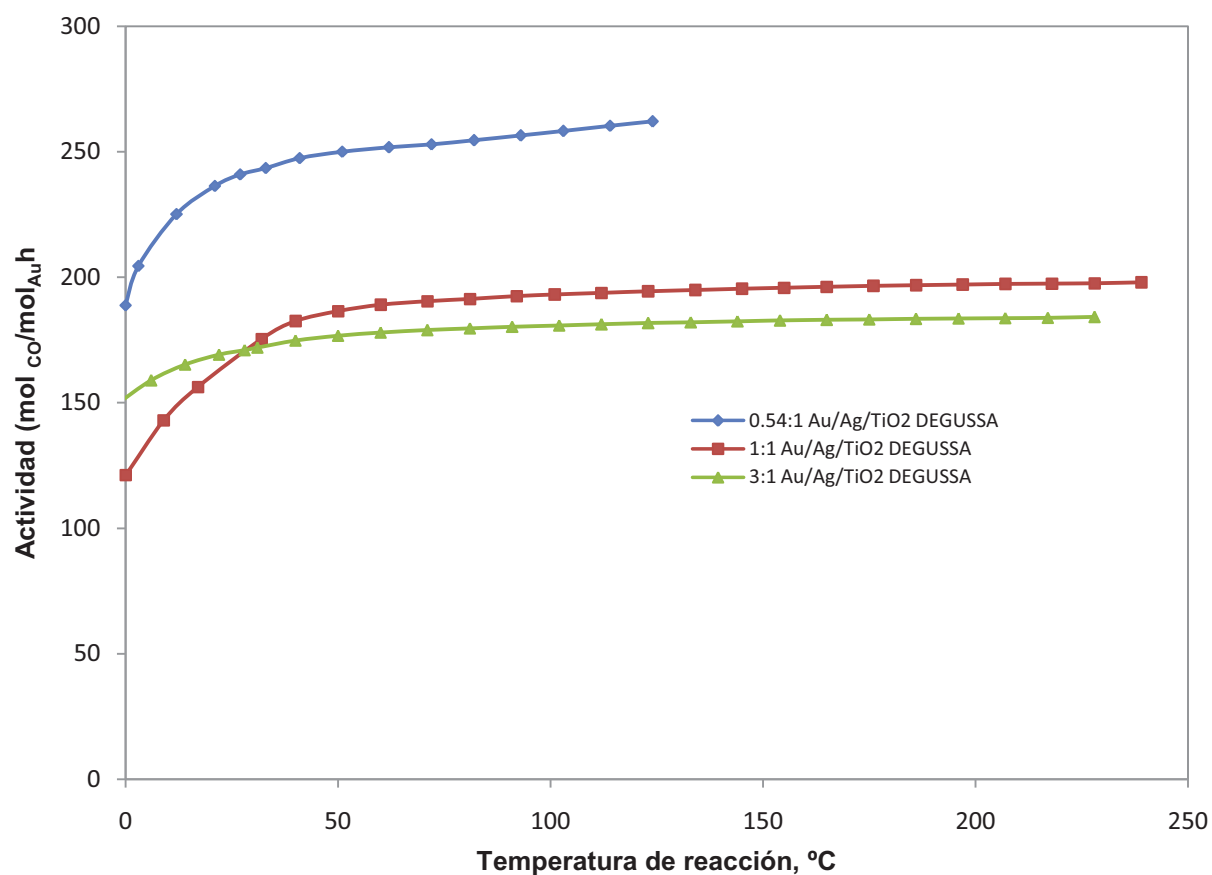


Figura 5.22 Efecto de la variación en la relación Au:Ag para el catalizador Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA, actividad ($\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{Au}}\text{h}$) vs temperatura de reacción.

Estabilidad

Anteriormente se vio que para el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO la temperatura de tratamiento térmico óptima fue de 450°C, mientras que para el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA fue de 500°C. Sin embargo, en la experimentación llevada a cabo, los catalizadores fueron tratados a temperaturas diferentes a las óptimas, ya que en ese momento los resultados de estas últimas temperaturas aun no se conocían. El catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO fue tratado térmicamente a 400°C, mientras que el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA fue tratado a 450°C. En todo momento, el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO estuvo inmerso en una atmósfera rica en H₂; sin embargo, el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA al inicio fue tratado con N₂ hasta ~120°C y después el flujo de gas se cambió por hidrógeno, como estaba planeado.

En la Figura 5.23A-B se muestran las curvas obtenidas, a lo largo del tiempo que duró la prueba, en cada catalizador; en ambos catalizadores se midió la actividad a lo largo de 3 semanas y puede verse la desactivación diaria de ambos catalizadores, ya que las curvas entre día y día se van desfasando hacia la derecha. En ambos materiales la desactivación es más grande a bajas temperaturas (de 0 a 250 °C), mientras que a temperaturas mayores a 250°C el efecto de la desactivación es prácticamente nulo. En todas las curvas se muestra la misma tendencia analizada en la Figura 5.20, de modo que se reafirma el hecho de que probablemente hay una diferencia entre el mecanismo de reacción entre el catalizador monometálico y el bimetálico, en función de la temperatura, por la presencia de la plata.

Refiriéndose a la Figura 5.23A puede verse que el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO se desactivó gradualmente día a día pero entre el día 11 y 21 al parecer no ya no hubo una desactivación aparente. Esto da indicios para suponer que en ese momento el catalizador terminó de desactivarse, ya que presentó la misma actividad después de 10 días. Por otra parte, en la Figura 5.23B se muestran los resultados para el catalizador 0.54:1 Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA en donde la desactivación fue más grande ya que entre el día 13 y 21 aún el material seguía perdiendo actividad, y aparentemente no se estabilizó como ocurrió con el otro material.

Por último, aunque en ambos catalizadores se usó TiO₂ y este no es exactamente la misma fase entre cada soporte puede decirse que el rutilo generó el catalizador más estable a lo largo de los 21 días que duró la prueba.

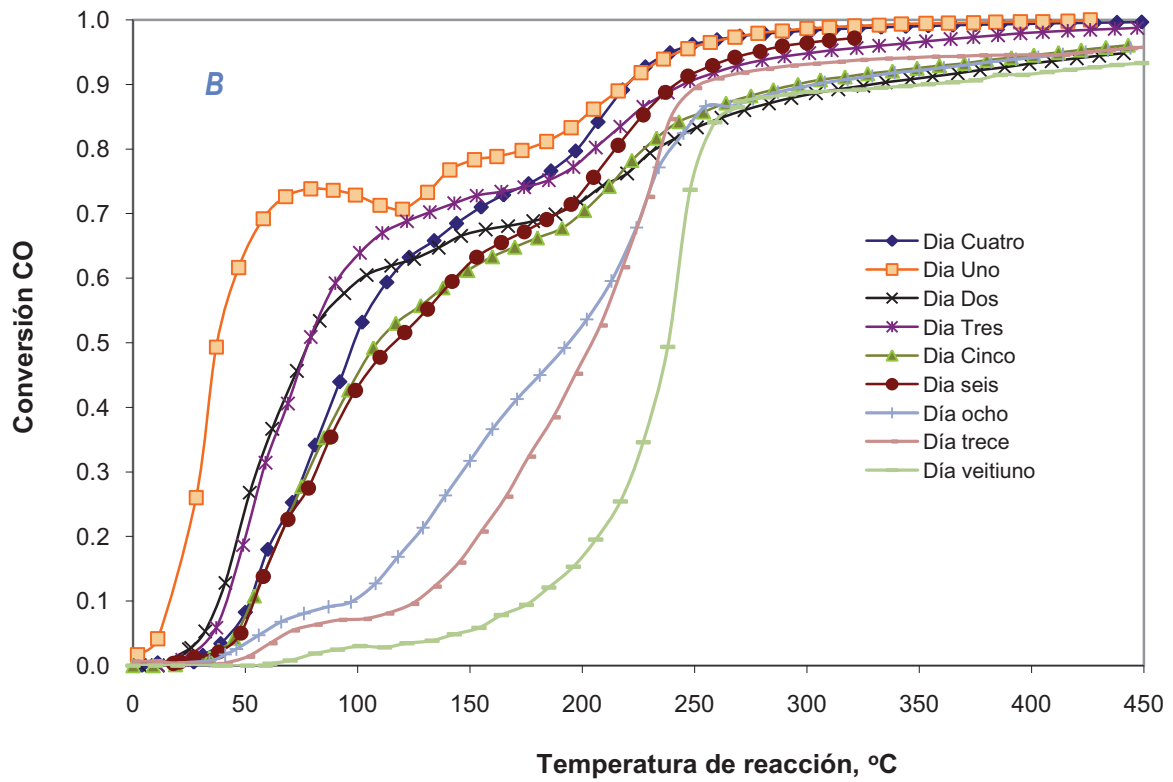
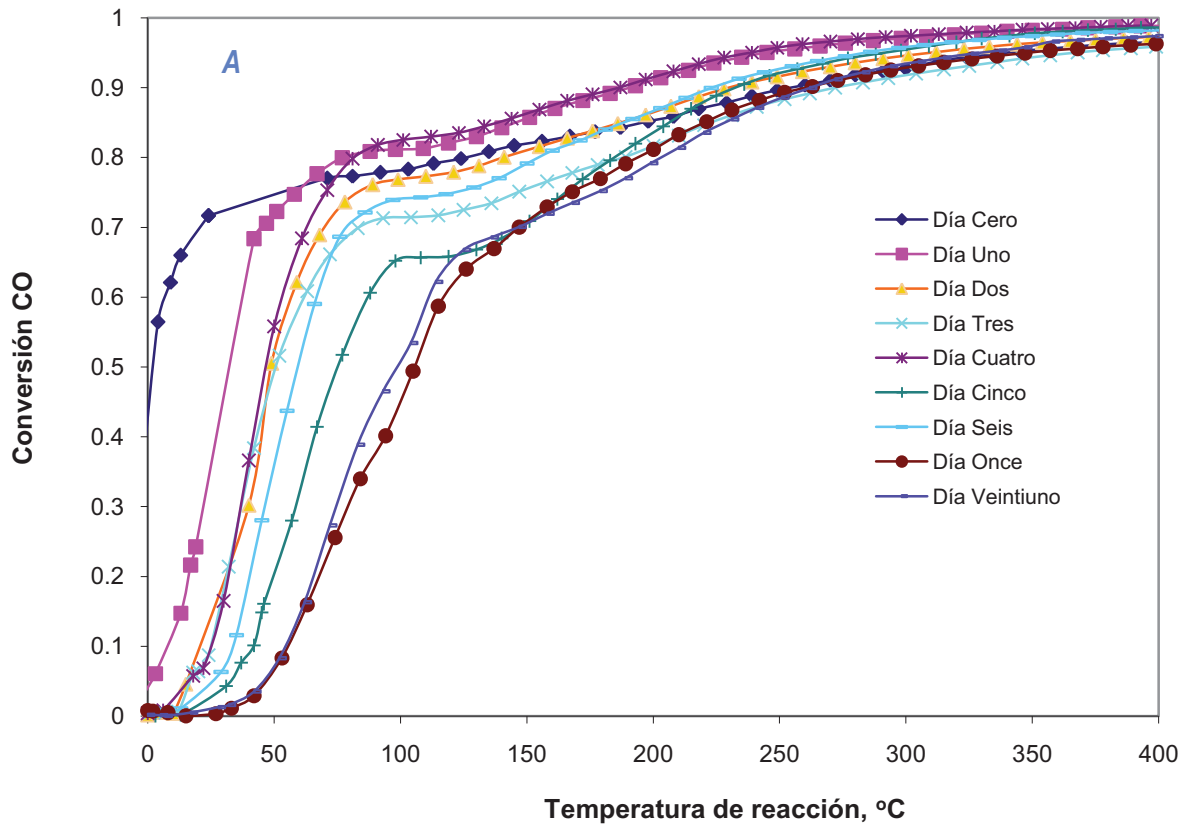


Figura 5.23 Estabilidad de los catalizadores bimetalicos: A) Au/Ag/TiO₂ RUTILO, B) Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA.

Conclusiones

Las conclusiones a las que se pudieron llegar, después de haber hecho la experimentación y el análisis de los resultados serán presentadas siguiendo el orden presentado en el capítulo 5. De acuerdo a este orden, primero se presentarán las conclusiones obtenidas en los catalizadores Ag/soporte, después los catalizadores Au/soporte, y finalmente los bimetálicos.

Catalizadores Ag/soporte

En general, el depósito de plata en los soportes siguiendo el método de DP NaOH logró el depósito total de la plata en forma de nanopartículas

Todos los catalizadores basados en la plata resultaron ser inactivos entre 0°C y ~150°C, y después de esta temperatura aumentaron su actividad considerablemente hasta lograr conversiones de CO altas (0.99) a 500°C en el caso de los catalizadores 3 y 4 % Ag/TiO₂ RUTILO.

Haciendo una comparación entre los soportes empleados para la elaboración de los catalizadores basados en plata (rutilo y trititanato de sodio) se observó que el soporte con el que generó el catalizador más activo es el trititanato de sodio preparado por el método sol-gel.

Catalizadores Au/soporte

En estos catalizadores se distinguen los siguientes grupos:

- Au/Fe/TiO₂
- Au/Ce/TiO₂
- Au/TiO₂

Los catalizadores Au/Fe/TiO₂ presentaron las mejores actividades en la oxidación de CO. En todos estos materiales se logró el depósito completo de nanopartículas de oro por el DPU, lo cual se comprobó a través del análisis elemental EDS; y en el caso de Au/Fe/TiO₂ DPU se determinó, por TEM, que el tamaño promedio de las partículas fue de 3.09 nm. En el caso de la síntesis de los soportes Fe/TiO₂ usados en estos catalizadores, se puede concluir que el método del DPU genera catalizadores más activos, seguido del método de impregnación y, finalmente el DP NaOH genera catalizadores, relativamente, menos activos; en todos los soportes se observó que con cualquier método se logró el depósito completo del hierro. En cuanto a la estabilidad, se puede concluir que la adición de Fe₂O₃ a la titania resultó en un incremento de la estabilidad.

Los catalizadores Au/Ce/TiO₂ también presentaron buenas actividades catalíticas, aunque inferiores a la de los catalizadores Au/Fe/TiO₂. En estos catalizadores se logró el depósito completo de nanopartículas de oro, lo cual se comprobó a través del análisis elemental EDS; sin embargo, los tamaños de partícula fueron variables (entre 6 y 27 nm). Se puede concluir que el método de preparación del soporte tiene repercusión en la actividad catalítica, el HNO₃ generó el catalizador más activo, seguido del US y por último el H₃PO₄.

En el caso de los catalizadores Au/TiO₂, en donde la titania se sintetizó por el método sol-gel se obtuvieron catalizadores poco activos. Esto puede explicarse por los grandes tamaños de partícula observados por DRX. En este caso, se vio que el uso de ácidos, como catalizadores, en la síntesis de la titania por el método sol-gel tuvo repercusión en la actividad catalítica. A pesar de que estos catalizadores fueron pobremente activos, se observó una vez más que el HNO₃ generó el catalizador más activo, seguido del US y finalmente el H₃PO₄. Además, se puede decir que la temperatura de tratamiento térmico para la titania (400°C) no fue la correcta debido a que en la mayoría de los casos se observó titania amorfa.

Catalizadores bimetálicos Au/Ag/soporte

Para los catalizadores bimetálicos, se puede concluir que:

El método de depósito precipitación secuencial, empleando el depósito de Ag primero seguido del depósito de Au usando los métodos de DPU y DP NaOH, respectivamente, lograron la obtención de nanopartículas metálicas lo cual se verificó con los estudios de DRX realizados a los catalizadores.

La temperatura de tratamiento térmico óptima para el catalizador Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA es de 500°C, mientras que para el catalizador Au/Ag/TiO₂ RUTILO es de 450°C.

La relación Au:Ag en el catalizador (8% metal) Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA influye sobre la actividad catalítica. La relación 3:1 generó el catalizador más activo en comparación con las relaciones 0.54:1 y 1:1.

En lo que se refiere a la estabilidad, se puede concluir que el TiO₂ RUTILO generó el catalizador más estable en comparación con el TiO₂ DEGUSSA a lo largo de los 21 días que duró la prueba de estabilidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Petrucci, R. H. et. al. *Química General*. Octava edición. Madrid, España 2003.
- [2] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. *Chem. Lett.* (1987);2:405-408.
- [3] Fuentes, S., Díaz, G., *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, La ciencia para Todos, México 1997.
- [4] Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, México 1986.
- [5] Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, A. Vladimir, Saniger, L. M., *J. Phys.Chem. B* 110 (2006), 8559.
- [6] Haruta, M., *CATTECH* 6, 3 (2002), 102-109.
- [7] Ueda, A., Haruta, M., *Gold Bull*, 32 (1999) 3.
- [8] Nieuwenhuys, B.E., *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
- [9] Mihut, C., Descorme, C., Duprez D., Amiridis, M. D., *J. Catal.* 212 (2002) 125.
- [10] Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorphongpaiboon, P., Osuwan, S., *Appl. Catal. A Gen.* 183 (1999) 121.
- [11] Ueda, A., Oshima, T., Haruta, M., *Appl. Catal. B: Env.* 12 (1997) 81.
- [12] Cant, N.W., Frederickson, P. W., *J. Catal.* 37 (1975) 53.
- [13] Dekkers, M. A. P., *Tesis de doctorado*, Leiden University, 2000.
- [14] Dhandapani, B., Oyama, S.T., *Appl. Catal. B : Env.* 11 (1997) 129.
- [15] Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., *J. Catal.* 153 (1995) 304.
- [16] Andreeva, A., Tabakova, T., Ilieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., Abreshev, M. V., *Appl. Catal. A : Gen.* 209 (2001) 291.
- [17] Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., Odriozola, J.A., *Appl. Catal. A: Gen.* 234 (2002) 65.
- [18] Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., Blin, J. L., Gigot, L., Su, B. L., *Appl. Catal. A: Gen.* 243 (2003) 25.
- [19] Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Naydenov, A., *Gold Bull*, 31 (1998) 105.
- [20] Wieckowski A., Vayenas C.G. *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle Surfaces*, editorial Marcel Dekker, USA 2003
- [21] Xim Bokhimi, and Rodolfo Zanella. *J. Phys. Chem. C* (2007), 111, 2525-2532

- [22] Zanella, R., S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry and C. Louis. *J. Catal.*, (2004). 222: 357-367.
- [23] Tsubota S, Haruta M, Kobayashi T, Ueda A, Nakahara Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991); 72:695-704.
- [24] Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995); 91:227-235.
- [25] Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., *Appl. Catal. A: General* 291 (2005) 62.
- [26] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [27] M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75.
- [28] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 53.
- [29] B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L7.
- [30] T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.
- [31] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
- [32] Zhen Ma, Steven H. Overbury, Sheng Dai. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 273 (2007) 186-197
- [33] Aguilar T. A., Reza G. O. Efecto del tipo de soporte en catalizadores de oro para la oxidación de CO. Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Edo. de México, 2008.
- [34] Zanella, R.; Louis, C. *Catal. Today* (2005), 107-108, 768.
- [35] Haruta, M, Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon, B., *J. Catal.* 144 (1993) 175
- [36] Bond, G. C. *Gold Bull.* 2001, 34, 117.
- [37] Bond, C. G., Louis, C., Thompson, D. T., *Catalysis by Gold*, Catalytic Science Series-Vol. 6, Imperial College Press, Londres 2006.
- [38] Bondzie VA, Parker SC, Campbell CT. *Catal. Lett.* (1999);63:143-151
- [39] Valden M, Pak S, Lai X, Goodman DW. *Struct. Catal. Lett.* (1998); 56:7-10.
- [40] Liu H, Kozlov AI, Kozlova AP, Shido T, Asakura K, Iwasawa Y. *J. Catal.* (1999); 185:252-264.
- [41] Bollinger MA, Vannice MA. *Appl. Catal. B* (1996); 8:417-443.
- [42] Grunwaldt J-D, A. B. *J. Phys. Chem.* (1999); 144:1002.
- [43] Tripathi AK, Kamble VS, Gupta NM. *J. Catal.* (1999); 187:332-342.
- [44] Schubert MM, Hackenberg S, Veen ACv, Muhler M, Plzak V, Behm RJ. *J. Catal.* (2001);197:113-122.
- [45] Chimentao, R. J., Kira, Medina, F., Rodríguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P. Suegras, J. E., *Chem. Commen* 846 (2004) 35.
- [46] Sano, T., Negeshi, N., Mas, D., Tak, K., *J. Catal.*, 194 (2000) 71.
- [47] De Lucio, P., L. *Síntesis de nanopartículas bimetalicas basadas en oro como catalizadores de oxidación de CO*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Edo. de México, 2008.
- [48] Wang, A., Liu, J., Lin, S. D., Lin, T., Mou, C, *J. Catal.* 233 (2005) 186.
- [49] Vásquez, L., A., A. *Síntesis de óxido de titanio por el método sol-gel para fotodegradación de azul de metileno*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Edo. de México, 2007.
- [50] Zanella, R., S. Síntesis y caracterización de Titania dopada con Ce para uso como soporte en catalizadores para HDS., Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, D.F., 2000.

- [51] Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., Louis, C., *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634.
- [52] Mireles, E.A., *Síntesis y Caracterización: Oro sobre Nanotubos de Carbono y Plata sobre Óxido de Titanio*, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1 UNAM; 2006
- [53] Galicia, L. R., *Síntesis de catalizadores Bimetálicos de Oro y Plata para la reacción de oxidación del Monóxido de Carbono*, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1 UNAM, 2007.
- [54] Wang, A., Chang, C., Mou, M., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860.
- [55] Wang, A., Liu, J., Lin, S. D., Lin, T., Mou, C, *J. Catal.* 233 (2005) 186.
- [56] *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, 22 (2006) 714.
- [57] Sandoval, A., Gómez-Cortés, A., Zanella, R., Díaz, G., Saniger, J.M., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 278 (2007) 200-208.
- [58] N. Lopez, T.V.W. Janssens, B.S. Clausen, Y. Xu, M. Mavrikakis, T. Bligaard, and J.K. Nørskov. *Journal of Catalysis* 223 (2004) 232–235
- [59] Niemantsverdriet J. W. *Spectroscopy in catalysis: an introduction*, Editorial Wiley-VCH, 2000.

Páginas electrónicas

- I. <http://www.semarnat.gob.mx>
- II. <http://www.thebulliondesk.com>
- III. <http://www.taxfreegold.co.uk/rhodiumpricesusdollars.html>

Anexos

ANEXO 1

Cálculos para la síntesis de los soportes y catalizadores

Soportes

Durante la síntesis de los soportes y los catalizadores se presentaron en forma general las proporciones de cada elemento utilizado. Enseguida se muestran los cálculos para la preparación de 1.5 g de los soportes Fe/TiO₂ vía ImpN y DP.

Cantidad de nitrato de hierro

En este soporte se fijó una carga equivalente al 10% p/p de Fe/TiO₂. El por ciento en peso está expresado como:

$$\%p/p = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}} + m_{\text{TiO}_2}} \times 100$$

donde m_{Fe} = masa de hierro

m_{TiO_2} = masa de óxido de titanio

despejando m_{Fe}

$$m_{\text{Fe}} = \frac{\%p/p/100}{1 - (\%p/p/100)} m_{\text{TiO}_2} = \frac{0.1}{1 - 0.1} (1.5) = 0.166\bar{6} \text{ g}_{\text{Fe}}$$

Sabiendo que se empleó nitrato de hierro (III) noahidratado, Fe(NO₃)₃·9H₂O, PM=404 g mol⁻¹ y que el peso molecular del hierro es de 55.85 g/mol, la cantidad de nitrato de hierro requerida se puede calcular con:

$$m_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \frac{m_{\text{Fe}}}{\text{PM}_{\text{Fe}}} \text{PM}_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \frac{0.1666}{55.85} (404) = 1.2056 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Cantidad de agua

La cantidad de agua está delimitada por el volumen del poro, es cual es de 0.77 mL de agua por gramo de óxido de titanio. En este caso se emplearon 1.5 g de TiO_2 por lo que el volumen de agua requerido es de:

$$\text{Volumen de agua} = 0.77 (1.5) = 1.16 \text{ mL H}_2\text{O}$$

En el caso de los catalizadores Au/Fe/TiO_2 preparados vía depósito-precipitación, DP, con hidróxido de sodio y con urea, la cantidad de agua se calculó empleando la concentración de Fe^{3+} en la disolución; la cual fue, en ambos casos, de 4.2×10^{-3} M. El cálculo de agua requerida para la preparación de estos materiales es el siguiente:

$$\text{Volumen de agua}_{\text{DP}} = \frac{0.1666 \text{ g}_{\text{Fe}} / (55.85 \text{ g}_{\text{Fe}} / \text{mol}_{\text{Fe}})}{4.2 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Fe}} / \text{L}} = 0.0711 \text{ L} = 71.1 \text{ mL}$$

Resumiendo, las cantidades requeridas para preparar los soportes Fe/TiO_2 fueron:

- 1.5 g de TiO_2 para cualquier método (ImpN, DPU y DP NaOH).
- 1.16 mL de H_2O para el método de ImpN y 71.1 mL para cada método de depósito-precipitación (DPU y DP NaOH).
- 1.2056 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para cada método.

Tomando como referencia los cálculos anteriores, en todos los soportes se realizaron cálculos similares. Resultaría tedioso e impráctico presentar uno a uno los cálculos de todos los soportes, por lo que es más conveniente haberlos presentado con un solo soporte.

Catalizadores (Depósito de los metales Au, Ag)

En el caso del depósito de los metales en los soportes se tiene la misma situación. Se considera oportuno mostrar los cálculos de un catalizador, los cuales son equivalentes en los demás materiales. Se seguirá con el soporte descrito anteriormente, para presentar los cálculos realizados en la preparación de 1 g de catalizador.

En seguida se muestran los cálculos para la preparación de 1 g del soporte Au/Fe/TiO_2 ImpN.

Cantidad de precursor de oro (ácido cloroáurico, HAuCl₄·3H₂O)

La carga de oro fue fijada en 4% y el precursor empleado fue el ácido cloroáurico. La cantidad de ácido cloroáurico puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$m_{\text{Au}} = \frac{\%p/p/100}{1 - (\%p/p/100)} m_{\text{TiO}_2} = \frac{0.04}{1 - 0.04} (1) = 0.0417 \text{ g}_{\text{Au}}$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} = \frac{m_{\text{Au}}}{\text{PM}_{\text{Au}}} \text{PM}_{\text{HAuCl}_4} = \frac{0.0417}{196.96} (392.624) = \mathbf{0.0831 \text{ g}_{\text{HAuCl}_4}}$$

Cantidad de urea

Se empleó una relación urea:Au de 100:1. Sabiendo que el peso molecular de la urea es de 60.05 g/mol, la cantidad de urea es:

$$0.0417 \text{ g}_{\text{Au}} \left| \frac{1 \text{ mol}_{\text{Au}}}{196.96 \text{ g}_{\text{Au}}} \right| \left| \frac{100 \text{ mol}_{\text{Urea}}}{1 \text{ mol}_{\text{Au}}} \right| \left| \frac{60.05 \text{ g}_{\text{Urea}}}{1 \text{ mol}_{\text{Urea}}} \right| = \mathbf{1.2701 \text{ g}_{\text{Urea}}}$$

Cantidad de agua

El volumen de agua requerido, puede determinarse sabiendo que la concentración del oro en la disolución es de 4.2×10^{-3} M:

$$41.7 \text{ mg}_{\text{Au}} \left| \frac{1 \text{ mmol}_{\text{Au}}}{196.96 \text{ mg}_{\text{Au}}} \right| \left| \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ mmol}_{\text{Au}}} \right| = \mathbf{50.4 \text{ mL H}_2\text{O}}$$

Resumiendo, las cantidades requeridas para preparar el catalizador Au/Fe/TiO₂ ImpN fueron:

- 1 g de TiO₂
- 50.4 mL de H₂O
- 1.2701 g de Urea.
- 0.0831 g de HAuCl₄·3H₂O

Catalizadores bimetálicos

En todos los catalizadores bimetálicos se fijó una carga total de metales de 8%. En el caso de los catalizadores Au/Ag/TiO₂ DEGUSSA se tuvo la variante de cambiar la relación Au:Ag.

Para el catalizador con una relación 3:1 se tiene que por cada 3 moles de Au en el catalizador debe existir una mol de Ag, pero con la restricción de que el porcentaje de oro y plata en el catalizador se ajuste a 8%. En este caso, los cálculos realizados para la preparación de estos catalizadores, condujeron a la resolución de un sistema de ecuaciones con 2 incógnitas (el % de Au y Ag):

$$\% \text{ Au} + \% \text{ Ag} = 8\%$$

$$\frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{TiO}_2}} + \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}} + m_{\text{TiO}_2}} = 0.08 \dots \dots \dots (1)$$

$$3 \text{ mol}_{\text{Au}} = 1 \text{ mol}_{\text{Ag}} \dots \dots \dots (2)$$

pero también:

$$\text{mol}_{\text{Au}} = \frac{m_{\text{Au}}}{196.96}; \quad \text{mol}_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{107.87} \dots \dots \dots (3)$$

sustituyendo (3) en (2)

$$3 \frac{m_{\text{Au}}}{196.96} = \frac{m_{\text{Ag}}}{107.87} \dots \dots \dots (4)$$

despejando m_{Ag} en (4)

$$m_{\text{Ag}} = 3 \frac{107.87 m_{\text{Au}}}{196.96} = 1.643 m_{\text{Au}} \dots \dots \dots (5)$$

por último, sustituyendo (5) en (1)

$$\frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{TiO}_2}} + \frac{1.643 m_{\text{Au}}}{1.643 m_{\text{Au}} + m_{\text{TiO}_2}} = 0.08 \dots \dots \dots (6)$$

A partir de la ec. (6) se inicia un método iterativo. Primero se fija una cantidad de óxido de titanio arbitraria, por ejemplo 1 g, y se resuelve m_{Au} hasta que se cumpla la igualdad. En este caso, la masa de oro requerida fue de 0.0719 g y la cantidad de plata fue de 0.0131 g. Con estas cantidades de metal se puede calcular ahora el porcentaje al que deben de ser preparados los catalizadores para obtener una relación Au:Ag de 3:1:

$$\% \text{Au} = \frac{m_{\text{Au}}}{m_{\text{Au}} + m_{\text{TiO}_2}} = \frac{0.0719}{0.0719 + 1} = 6.71$$

$$\% \text{Ag} = \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}} + m_{\text{TiO}_2}} = \frac{0.0131}{0.0131 + 1} = 1.29.$$

Este mismo protocolo fue seguido para las relaciones 1:1 y para los catalizadores con 4% Au y 4% Ag, en donde los porcentajes ya se conocían y lo que se calculó fue la relación Au:Ag. En la tabla A.2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla A.1 Catalizadores Bimetálicos

Carga por metal (%Au/%Ag/Soporte)	Relación Au:Ag
<ul style="list-style-type: none"> ▪ 6.71% Au/ 1.29%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 5.13% Au/ 2.87%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 4% Au/ 4%Ag/TiO₂ DEGUSSA ▪ 4% Au/ 4%Ag/TiO₂ RUTILO ▪ 4% Au/ 4%Ag/CeO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3:1 ▪ 1:1 ▪ 0.54:1 ▪ 0.54:1 ▪ 0.54:1

ANEXO 2.

Cálculo de la velocidad de reacción

Para calcular las velocidades de reacción se empleó el siguiente protocolo:

Partiendo del balance de materia de un reactor continuo y diferencial, donde A corresponde al CO:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{r_A}$$

despejando la velocidad de reacción, se tiene:

$$r_A = \frac{F_{A_0}}{W_{\text{metal(es)}}} X_A [=] \frac{\text{mol CO}}{\text{molAu} \cdot \text{h}}$$

para calcular el valor de F_{A_0} :

- 1% v/v de CO con 100 mL/min de mezcla de reacción.
- $PM_{\text{CO}} = 28 \text{ g/mol}$
- Densidad del CO a condiciones estándar 60°F y presión atmosférica ^[59]
 $\rho = 0.001178 \text{ g/mol}$

$$F_{A_0} = \frac{1 \text{ mL CO}}{\text{min}} * \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} * \frac{0.001178 \text{ g CO}}{\text{mL CO}} * \frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} = 0.0025 \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{h}$$

Para conocer la carga en moles de los metales (Au y/o Ag, según sea el caso), se parte de la carga obtenida en el análisis elemental. Por ejemplo, para el catalizador Ag/Trititanato SG se tiene:

$$\begin{array}{ll} 0.72 \text{ g de Ag} & 100 \text{ g de catalizador} \\ W_{\text{Ag}} & 0.04 \text{ g de muestra para reacción} \end{array}$$

$$W_{\text{Ag}} = 0.04 \text{ g} * \left(\frac{0.72 \text{ g}}{100 \text{ g}} \right) = 0.000288 \text{ g de Ag}$$

$$0.000288 \text{ g}_{\text{Ag}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{Ag}}}{107.87 \text{ g}_{\text{Ag}}} \right) = 2.67 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{Ag}}$$

Cálculo del espacio velocidad

Para el cálculo de espacio velocidad (el cual se define como el número de volúmenes de alimentación en condiciones determinadas que puede tratarse en la unidad de tiempo medidos en volúmenes de catalizador):

$$S = \frac{1}{\tau} = \frac{Q}{V} = \frac{F_{A0}}{VC_{A0}}$$

El flujo de alimentación F_{A0} , como se calculó (en la página anterior) es de 0.0025 mol_{CO}/h.

Para conocer C_{A0} , se sabe que, se tiene una mezcla al 1% v/v de CO, $PM_{CO} = 28$ g/mol y $\rho_{CO} = 0.001178$ g/mol.

$$C_{A0} = \frac{1 \text{ mL CO}}{100 \text{ mL de mezcla de reacción}} \left(\frac{0.001178 \text{ g CO}}{1 \text{ mL CO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}}{28 \text{ g CO}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Para conocer el volumen del catalizador, V:

La densidad del catalizador se calculó midiendo el peso y volumen que ocupaba ese peso de un catalizador elegido arbitrariamente (ya que la densidad no varía significativamente de un tipo de catalizador a otro).

$$\rho_{\text{Catalizador}} = \frac{1.0193 \text{ g}}{4 \text{ mL}} = 0.255 \text{ g/mL}$$

La muestra de catalizador en el reactor es de 40mg y conociendo la densidad del catalizador, se sabe que corresponde a un volumen de:

$$V = 0.04 \text{ g}_{\text{Catalizador}} * \frac{1 \text{ mL}}{0.255 \text{ g}} = 0.157 \text{ mL} = 1.57 \times 10^{-4} \text{ L}$$

Para 40 mg de muestra, el espacio velocidad es:

$$S = \frac{0.0025 \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{h}}{1.57 \times 10^{-4} \text{ L} (4.2 \times 10^{-4} \text{ mol}_{\text{CO}}/\text{L})} = 37914 \text{ h}^{-1} \approx \mathbf{38000 \text{ h}^{-1}}$$

ANEXO 3.

Ecuación de Scherrer

Para el cálculo de tamaño de partícula, se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{\lambda * k}{B \cos \theta}$$

Con los siguientes valores constantes:

$$\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$$

$$k = 0.9$$

Los valores de B y θ se obtuvieron de los difractogramas correspondientes. En la tabla A.2 se muestran los valores de B y θ , así como los tamaños calculados. Para tener una mejor visión de la forma de cálculo a continuación se presenta el cálculo del tamaño de las partículas de plata en el catalizador 3% Ag/ TiO₂ RUTILO:

Pico 1.

$$B_1 = 0.45^\circ = 7.85 \times 10^{-3} \text{ radianes}$$

$$\Theta_1 = 38.062^\circ$$

$$L_1 = \frac{\lambda k}{B \cos \theta} = \frac{1.5418(0.9)}{(7.85 \times 10^{-3}) \cos(38.062^\circ)} = 189 \text{ \AA} = 18.9 \text{ nm}$$

Tabla A.2 Tamaño promedio de las partículas de oro y plata en los catalizadores monometálicos y bimetalicos

Nomenclatura del catalizador	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm
3% Ag/TiO ₂ RUTILO	38.062°	0.45°	18.9	---	---	---	---	---	---
4% Ag/TiO ₂ RUTILO	38.206°	0.45°	20.2	---	---	---	---	---	---
Au/Ce/TiO ₂ c/HNO ₃	38.285°	1.5°	6.36	---	---	---	---	---	---
Au/Ce/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	38.193°	0.36°	27.33	44.486°	0.75°	12.1	---	---	---
Au/Ce/TiO ₂ c/US	38.329°	1.35°	6.69	---	---	---	---	---	---
Au/TiO ₂ c/HNO ₃	38.278°	0.8°	11.87	44.544°	0.4°	23.48	44.544°	0.8°	24.35
Au/TiO ₂ c/US	38.292°	0.6°	15.98	44.568°	0.5°	19.08	44.568°	0.4°	60.74
Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄	38.346°	0.38°	26.22	44.524°	0.45°	20.62	44.524°	0.95°	19.35
Au/TiO ₂ c/H ₃ PO ₄ -H ₂ O	38.309°	0.5°	19.4	44.575°	0.275°	34.85	44.575°	1.2°	19.85

Tabla A.2 Tamaño promedio de las partículas de oro y plata en los catalizadores monometálicos y bimetálicos (*Cont.*)

Nomenclatura del catalizador	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm
0.54:1 Au/Ag/TiO ₂ DEGUSSA	38.575°	1.00°	12.4	---	---	---	---	---	---
Au/Ag/TiO ₂ RUTILO	38.277°	0.25°	37.96	44.421°	0.4°	21.95	64.582°	0.5°	24.81
Au/Ag/CeO ₂	38.255°	0.6°	15.59	---	---	---	---	---	---

Apéndice I

Fichas PDF

Pattern : 03-065-8424		Radiation = 1.540600		Quality : Calculated		
AgAu Gold Silver		d (Å)	i	h	k	l
		2.35328	999	1	1	1
		2.03800	458	2	0	0
		1.44108	233	2	2	0
		1.22896	235	3	1	1
		1.17664	65	2	2	2
		1.01900	28	4	0	0
		0.93510	84	3	3	1
		0.91142	80	4	2	0
		0.83201	68	4	2	2
Lattice : Face-centered cubic S.G. : Fm-3m (225) a = 4.07600		Mol. weight = 304.83 Volume [CD] = 67.72 Dx = 14.950 Z = 2 I/cor = 21.19				
<p> NIST M&A collection code: A 157 48842 12/ Temperature factor: TF TF was not given, B set to 1.000 for calc. Sample preparation: Prepared by melting in induction furnace under argon atmosphere, then annealed and quenched to room temperature. Remarks from ICSD/CSD: Unit cell dimension taken from figure. Solute Ag1-xAux, x=0-1 at 300 K, a=4.086-4.078, non linear dependence, (information taken from figure) Data collection flag: Ambient. </p>						
<p> Lihl, F., Ebel, H., Baumgartner, W., Z. Metallkd., volume 62, page 42 (1971) Calculated from NIST using POWD-12++ </p>						
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F9=1000(0.0001,9)		Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings				

86-1157

Wavelength= 1.54060

Ti0.7202		d(Å)	Int	h	k	l
Titanium Oxide						
		3.5144	999*	1	0	1
		2.4277	14	1	0	3
		2.3742	159	0	0	4
Anatase, syn		2.3306	18	1	1	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		1.8915	260	2	0	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lcor.: 3.60		1.6974	160	1	0	5
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)		1.6655	134	2	1	1
Ref: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996)		1.4921	8	2	1	3
		1.4794	87	2	0	4
		1.3622	46	1	1	6
		1.3374	50	2	2	0
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)		1.2770	2	1	0	7
a: 3.783(1) b:	c: 9.497(6) A:	1.2633	75	2	1	5
	C: 2.5104	1.2500	17	3	0	1
α:	β:	1.1871	1	0	0	8
	γ:	1.1714	2	3	0	3
Ref: Ibid.	Z: 4 mp:	1.1653	28	2	2	4
		1.1600	6	3	1	2
Dx: 3.249	Dm:	ICSD #: 082084				

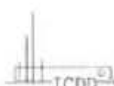
Peak height intensity. 02 Ti type. PSC: t110.88. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996). Mwt: 66.49. Volume[CD]: 135.91.

89-0555

Wavelength= 1.54060

Ti0.92402		d(Å)	Int	h	k	l
Titanium Oxide						
		3.246	999*	1	1	0
		2.4864	400	1	0	1
		2.2952	52	2	0	0
Rutile, syn		2.1863	190	1	1	1
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		2.0529	64	2	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/lcor.: 3.20		1.6865	448	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++		1.6230	134	2	2	0
Ref: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996)		1.4790	60	0	0	2
		1.4516	56	3	1	0
		1.4228	5	2	2	1
		1.3591	142	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)		1.3458	67	1	1	2
a: 4.59053(5) b:	c: 2.958(4) A:	1.3031	9	3	1	1
	C: 0.6444	1.2731	2	3	2	0
α:	β:	1.2432	12	2	0	2
	γ:	1.2000	8	2	1	2
Ref: Ibid.	Z: 2 mp:	1.1694	24	3	2	1
		1.1476	17	4	0	0
Dx: 4.063	Dm:	1.1133	7	4	1	0
	ICSD #: 082086	1.0931	40	2	2	2

Peak height intensity. PSC: tP5.85. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Sanchez, E et al., J. Solid State Chem., 122, 309 (1996). Mwt: 76.26. Volume[CD]: 62.33.



87-0720		Wavelength= 1.54060				C
Ag		d(A)	Int	h	k	l
Silver		2.354	999*	1	1	1
		2.0386	452	2	0	0
		1.4415	223	2	2	0
Silver 3C		1.2293	220	3	1	1
		1.177	61	2	2	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated						
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 17.20						
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)						
Ref: Becherer, G., Iiland, R., Naturwissenschaften, 41, 471 (1954)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 4.07724(4)	b:	c:	A:	C:		
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 10.571 Dm: 10.500 ICSD #: 064997						

Peak height intensity. PSC: cF4. Replace: see 87-717; Jeff Dann 12/00. Calc. density unusual but tolerable. No R value given. At least one TF missing. Structural reference: Becherer, G., Iiland, R., Naturwissenschaften, 41, 471 (1954). Mwt: 107.87. Volume[CD]: 67.78.

04-0784		Wavelength= 1.54060				
Au		d(A)	Int	h	k	l
Gold		2.355	100	1	1	1
		2.039	52	2	0	0
		1.442	32	2	2	0
Gold, syn		1.230	36	3	1	1
		1.177	12	2	2	2
Rad.: CuKα1	λ: 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ICor.:				
		.9358	23	3	3	1
		.912	22	4	2	0
		.8325	23	4	2	2
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 33 (1953)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 4.0786	b:	c:	A:	C:		
α:	β:	γ:	Z: 4	mp: 1061.6-1063.2		
Ref: Ibid.						
Dx: 19.283 Dm: 19.300 SS/FOM: F _g = 129(.0078, 9)						
εα:	ηωβ: 0.366	εγ:	Sign: 2V:			
Ref: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17						

Color: Yellow metallic
 Pattern taken at 26 C. Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. CAS #: 7440-57-5.
 Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=.384, .391, 72.7. Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type. Gold SuperGroup, 1C-disordered Group. PSC: cF4. Optical data reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17. Structural reference: Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 17. Mwt: 196.97. Volume[CD]: 67.85.



