



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS ORO COBRE EN FORMA DE
NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE ÓXIDO DE
TITANIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HUMBERTO IBRAIM GONZÁLEZ DELGADO

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO
CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
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 y caracterización de catalizadores bimetalicos oro cobre en forma de nanopartículas soportadas sobre óxido de titanio".

que presenta el pasante: Humberto Ibraim González Delgado
con número de cuenta: 09503787-9 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 28 de mayo de 2008

PRESIDENTE Dr. Ricardo Paramont Hernández García

VOCAL MC. Gilberto Attilano Amaya Ventura

SECRETARIO Dr. Rodolfo Zanelis Specin

PRIMER SUPLENTE Dr. Rodolfo Gómez Balderas

SEGUNDO SUPLENTE IQ. Paula Alvarez Fernández

Dedicatoria

A MI FAMILIA POR TODO EL CARIÑO Y AMOR QUE ME HAN BRINDADO A TRAVES DE ESTOS AÑOS Y QUE NO EXISTEN PALABRAS PARA EXPRESAR MIS SENTIMIENTOS HACIA USTEDES.

Agradecimientos

A Dios, por haberme colocado en este tiempo y espacio, ya que el universo y el tiempo le pertenecen.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, por permitirme realizar este trabajo bajo su tutela; por estar dispuesto a resolver mis dudas y escuchar mis opiniones.

Al CCADET (Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico) perteneciente a la UNAM, y a todo su personal, por las facilidades otorgadas tanto en investigación como en experimentación de este proyecto.

Al proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA).

Al proyecto CONACYT de ciencia básica, convocatoria (55154).

Al proyecto PAPIIT IN106507 "Preparación de nanopartículas de metales del grupo IB (Au, Ag, Cu) soportadas, como catalizadores para el abatimiento de la contaminación atmosférica y producción de hidrógeno".

Al I.Q. Ivan Puente Lee, del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Química de la UNAM por su colaboración en la parte de análisis por (EDX).

A la M. Leticia Baños, del Instituto de Investigación en Materiales por su colaboración en la parte de análisis de difracción de rayos X.

A los maestros de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán que me hicieron amar el ser Ingeniero Químico.

Y a mis amigos: Francisco (Pancho), José, Alfredo (Abuelo), Gabriel (Cabrito), Carlos, Roberto (Mujer), Humberto (Toca), Miriam, Yegros y todos los demás I.Q.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.	2
1.1 Los catalizadores y la Humanidad.	2
1.2 Los catalizadores y la contaminación ambiental.	3
1.3 El oro y la catálisis.	4
1.3.1 Métodos de síntesis de catalizadores de oro.	6
1.3.2 Tratamiento Térmico.	8
1.3.3 Desventajas de los catalizadores metálicos.	9
1.4 El cobre y la catálisis.	9
1.5 Catalizadores bimetalicos.	10
2. OBJETIVOS.	12
3. PARTE EXPERIMENTAL.	13
3.1 Síntesis de los catalizadores.	13
3.1.1 Metodología de síntesis de catalizadores Au/TiO ₂ y Cu/TiO ₂ .	13
3.1.2 Metodología de síntesis de catalizadores bimetalicos.	17
3.2 Pruebas de actividad catalítica y pruebas de estabilidad.	18
3.2.1 Influencia del gas usado en el tratamiento térmico en la actividad de los catalizadores.	19
3.2.2 Influencia sobre la actividad de los catalizadores debido a la temperatura de tratamiento térmico.	20
3.2.3 Pruebas de estabilidad.	20
3.3 Caracterización de materiales.	21
3.3.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de alta transmisión (HRTEM).	21
3.3.2 Análisis Elemental.	23
3.3.3 Espectrofotometría UV-Vis.	24
3.3.4 Difracción de rayos X.	26
4. RESULTADOS.	28
4.1 Estructura de los catalizadores.	28
4.1.1 Porcentaje de depósito del metal.	28
4.1.2 Tamaño promedio de partícula.	29
4.1.3 Difracción de rayos X.	32
4.1.4 UV-Visible.	34
4.2 Actividad catalítica.	37
4.2.1 Influencia del gas usado en el tratamiento térmico sobre la actividad de los catalizadores.	37
4.2.2 Influencia en la actividad en los catalizadores debido a la temperatura de tratamiento térmico.	40
4.2.3 Efecto en la actividad de los catalizadores debido al método de síntesis.	43
4.2.4 Desactivación de los catalizadores.	47
4.2.5 Pruebas de estabilidad.	51
5. CONCLUSIONES.	60
6. BIBLIOGRAFIA.	62

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Los catalizadores y la humanidad.

La humanidad ha usado los catalizadores desde la antigüedad, la reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación para producir vino, ésta es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima limaza transforma selectivamente los azúcares en alcohol. Le sigue la aplicación de la hidrólisis de grasas animales para la elaboración de jabón utilizando como catalizador las cenizas de madera.

Ya en la edad media los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas por ejemplo la transformación de alcohol en éter usando el ácido sulfúrico como catalizador.

En esta época la investigación principal fue la búsqueda de un catalizador mágico que pudiera convertir metales bases (hierro, plomo, cobre) en metales nobles (oro y plata). En 1597 Andreas Libavuius escribió en su libro “Alchemia” la primera referencia de la catálisis en un fenómeno químico. En 1835 Berzelius al estudiar varias reacciones llamó a esa fuerza misteriosa que llevaba a cabo las reacciones “Fuerza Catalítica” y a la descomposición de los cuerpos provocados por esa fuerza “Catálisis” dijo: *“la separación de las partes de los cuerpos por medio de fuerzas químicas ordinarias. La energía catalítica significa que las sustancias pueden despertar las afinidades que están dormidas a esa temperatura por su mera presencia...”*. Fue F.W. Ostwald que definió al catalizador como: *“una sustancia que incrementa la velocidad con la cual un sistema químico se aproxima al equilibrio, sin que sea consumido en el proceso.”*

La investigación de los catalizadores era a escala de laboratorio, fue hasta que ocurrieron las dos guerras mundiales que los catalizadores tomaron importancia en la industria [1], la necesidad de combustibles, explosivos, y materiales sintéticos, crearon la necesidad de desarrollar nuevos procesos catalíticos para satisfacer su demanda.

Después de las guerras mundiales, la demanda de esos nuevos productos, hizo que se buscaran mejores catalizadores para obtener mayores rendimientos. Ya en 1970 la preocupación sobre la contaminación ha dominado la búsqueda de nuevos catalizadores que se ha enfocado a la protección del ambiente en la disminución de las temperaturas de proceso de las materias primas, en la creación de fuentes de energía alternativas como las baterías de hidrógeno y en el abatimiento de los contaminantes del aire y agua [1] .

1.2 Los catalizadores y la contaminación ambiental.

La contaminación del aire es hoy uno de los severos problemas de salud de las grandes urbes, en el mundo actual sus habitantes están expuestos a grandes cantidades de contaminantes [2], dentro de los cuales se encuentra el monóxido de carbono [3, 4], que es producido principalmente por la combustión incompleta de los combustibles fósiles [5].

El monóxido de carbono contiene un átomo de carbono por uno de oxígeno ($C=O$), es un gas incoloro, insípido y sin olor que las personas pueden inhalar sin saberlo. Una vez que se ha inhalado el gas, éste es absorbido por los pulmones, se enlaza rápidamente a la hemoglobina formando carboxihemoglobina y captura el oxígeno que normalmente es transportado en los glóbulos rojos, provocando que en el cuerpo exista una falta de oxígeno y causando una condición de asfixia conocida como hipoxia. También se ha discutido que puede provocar otros efectos en el cuerpo humano como son la pérdida de oído, asma y elevar el riesgo de contraer cáncer.

El mayor productor del monóxido de carbono es el automóvil, ya que durante su arranque este produce el 80-90% de las emisiones de monóxido de carbono.

Para reducir las emanaciones de monóxido de carbono de los automóviles se desarrollaron catalizadores que lo oxidan a dióxido de carbono en presencia de aire.

En el automóvil los catalizadores que generalmente se utilizan son los llamados “convertidores catalíticos” contienen como metales activos al platino, rodio y el paladio, estos metales son usados por permanecer la mayoría del tiempo en estado metálico bajo condiciones de operación y no tener óxidos volátiles que lleven a la pérdida del metal. El inconveniente de estos catalizadores es el alto precio de los metales, que es debido a su escasa abundancia en la corteza terrestre y a las elevadas temperaturas con la que se lleva la eliminación de los contaminantes. Por eso se han buscado otros metales que oxiden el monóxido de carbono así como de otros contaminantes, sean más económicos y abundantes en la corteza terrestre y que la reacción de oxidación del monóxido de carbono así como la de otros contaminantes sea a bajas temperaturas. En estudios recientes los metales como el oro y el cobre que pertenecen al grupo IB han mostrado ser eficientes en la oxidación del monóxido de carbono en forma de nanopartículas [6].

1.3 El oro y la catálisis.

El oro desde la antigüedad se ha utilizado como material para crear instrumentos de cocina, monedas y joyería. Actualmente se utiliza para la electrónica, electrodos, sensores, etc. Su uso como producto químico era escaso debido a que anteriormente se le consideraba inerte debido a su configuración electrónica como metal noble. El oro no se disuelve en ningún ácido común, se necesita una mezcla de ácido nítrico y clorhídrico para disolverlo. Este concepto permaneció sin cambio hasta 1973 cuando Bond et al. reportaron la hidrogenación de olefinas usando un catalizador de oro. Fue hasta 1983 cuando Haruta [7] encontró que si es depositado como nanopartículas en un óxido metálico presentaba una alta actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono a bajas temperaturas, y Hutchings [8] la hidrocloración del etileno a cloruro de vinilo. Con esto se inicio el interés en las propiedades catalíticas del oro.

En el caso de la oxidación del monóxido de carbono, las características que debe tener el oro para actuar como catalizador, son el contacto de las nanopartículas con el soporte, la adsorción del CO y el O₂, el tipo de soporte y el tamaño de la partícula de oro con un diámetro de alrededor de 2-4 nm. Para entender mejor estos factores se explicará el mecanismo de reacción de CO propuesto por Haruta que se muestra en la figura 1 [9].

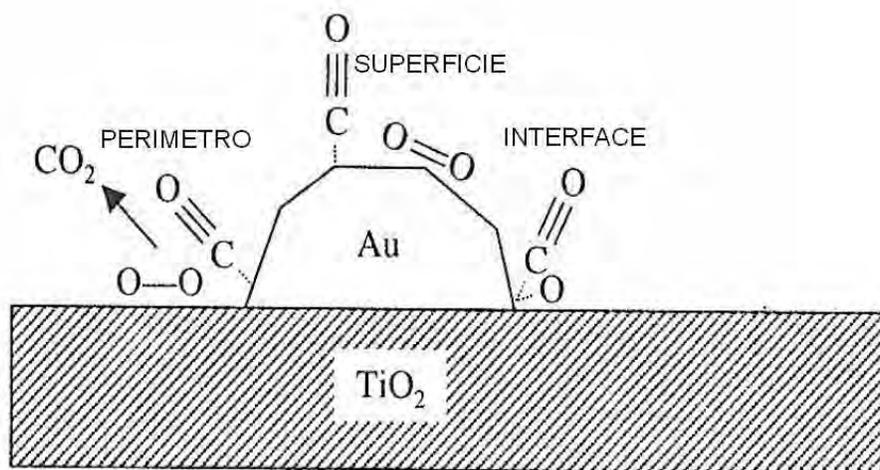


Figura 1. Mecanismo de reacción propuesto por Haruta.

En este mecanismo se propone como primer paso la adsorción del CO por la partícula de oro por medio de un enlace carbonilo en la superficie de la partícula metálica o en la interfase de la partícula y del soporte, además se adsorbe en la superficie del soporte formando carbonatos y carboxilatos, el O₂ se adsorbe en la superficie de la partícula de oro y en interfase de la partícula y del soporte, este paso tiene gran importancia ya que este adsorbe el oxígeno el cual se superoxida debilitando el enlace O-O, ya debilitado el enlace O-O este reacciona con la molécula de CO adsorbida por el oro, como último paso el monóxido reacciona con el oxígeno formando CO₂.

Las reacciones son las siguientes:

1. Adsorción reversible del CO en el perímetro interfacial, en la superficie de la partícula metálica o en la interfase de la partícula y del soporte: $\text{Au} + \text{CO} \rightarrow \text{Au-C}\equiv\text{O}$.
2. Adsorción irreversible de O_2 en el perímetro interfacial del soporte y la partícula de oro: $\text{Au-TiO}_2 + \text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{Au-O}_2^- \text{-TiO}_2$.
3. Reacción en la superficie del oro: $\text{Au-C}\equiv\text{O} + \text{Au-O}_2^- \text{-TiO}_2 \rightarrow \text{Au-O}^- + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{AuTiO}_2$ (en la interfase del perímetro de la partícula: rápida) y $\text{Au-C}\equiv\text{O} + \text{Au-O}^- \rightarrow \text{Au-O}^- \text{-C}\equiv\text{O} \rightarrow 2\text{Au} + \text{CO}_2(\text{g}) + e^-$ (en la superficie del oro: lenta) [10].

Este mecanismo funciona para soportes que son reducibles y tiene óxidos vacantes como el TiO_2 que posiblemente existen cerca de las partículas metálicas de oro, Si se tienen partículas muy pequeñas y dispersas se tendrán más sitios activos. Este mecanismo también explica el porqué de la desactivación de los catalizadores la adsorción de O_2 y CO pueden formar carbonatos que se adsorben en los sitios activos del catalizador por ende disminuyendo su actividad catalítica.

1.3.1 Métodos de síntesis de catalizadores de oro.

La obtención de las nanopartículas de oro y por ende su actividad depende del método de preparación, tipo de soporte o tratamiento térmico utilizado [10-12].

Existen varios métodos de preparación de los catalizadores de oro entre los más comunes se encuentran:

- i) Co-precipitación.
- ii) Impregnación
- iii) Depósito-precipitación.

i) En el método de impregnación los poros del soporte son rellenados por la solución precursora de oro que generalmente son: el ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) el complejo oro-etilendiamina ($\text{Au(en)}_2\text{Cl}_3$) y cloruro de oro (AuCl_3), al evaporar el solvente la solución finalmente se concentra en los poros. Las principales desventajas de este método son debido a los iones cloruros que quedan aun después de los lavados los catalizadores. La presencia de los iones cloruros promueve la movilidad y aglomeración de partículas de oro. En la mayoría de las preparaciones se obtiene partículas de tamaño promedio de 3 a 5 nm después del tratamiento térmico, pero se tiene un bajo depósito de oro de alrededor del 0.9% y un catalizador de baja actividad [13].

ii) El método de co-precipitación consiste, como su nombre lo indica, en la precipitación tanto del soporte como del metal activo. Se utilizan carbonato de amonio o bicarbonato de sodio para elevar el pH para la formación de los hidróxidos. Estos son fácilmente descompuestos durante el tratamiento térmico, obteniendo partículas menores a 10 nm. La desventaja de este método es que sólo trabaja en ciertos óxidos metálicos, debido a la velocidad de precipitación de sus hidróxidos su afinidad determina el tamaño de partícula de oro. Además que al utilizar el bicarbonato de sodio como precipitante, en el caso del óxido de titanio, que proviene de un compuesto que contiene cloruros, éstos pueden ser venenos para el catalizador y son difíciles de remover mediante el lavado del mismo [10].

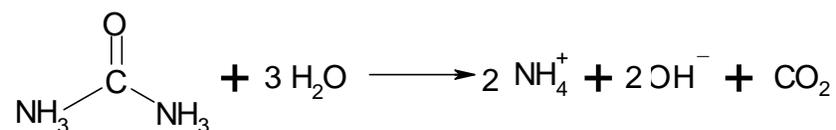
iii) En el método de depósito-precipitación se obtienen partículas de tamaño promedio menores a 5 nm. Este método desarrollado por Geus et al. [14] consiste en poner el agente precursor en una suspensión acuosa que contiene el soporte y basificar la solución con urea para precipitar el metal en forma de hidróxido a una temperatura determinada.

Haruta y col. [7] adaptaron este método para el oro usando como base el hidróxido de sodio y usando como soporte TiO_2 . Una preparación típica consiste en agregar el soporte a una solución de HAuCl_4 , elevar el pH a un valor entre 7 y 8. Por medio de hidróxido de sodio o carbonato y calentar alrededor de 2 horas a una temperatura de 80°C . Después es lavado con agua a 50°C para remover la mayor cantidad de iones sodio y cloruro, luego el

catalizador se seca a vacío a una temperatura de alrededor de 100°C. Este método necesita soportes con un punto isoeléctrico arriba de 5, por ejemplo magnesia, titania, alúmina, óxido de zirconio y óxido de cerio.

Uno de los inconvenientes de esta técnica es el bajo porcentaje de oro depositado en TiO₂, que es alrededor del 3%. Para resolver este inconveniente, Zanella y col. [13] usaron urea como basificante.

La ventaja de usar urea es debido a que se descompone en medio ácido, a temperatura superior a 80°C de la siguiente manera:



La urea al liberar lentamente iones hidróxido en la solución permite una basificación gradual y homogénea de la solución. Con esto se logró depositar el 100% de oro sobre el soporte, manteniendo el tamaño promedio de partícula alrededor de 2 nm [12].

1.3.2 Tratamiento Térmico.

El tratamiento térmico se utiliza para la reducción de las nanopartículas de oro de estado de oxidación Au^{III} a Au⁰. Las condiciones del tratamiento como naturaleza del gas, flujo de gas y peso de la muestra, así como la temperatura del tratamiento térmico, determinan el tamaño promedio de partícula del oro [15].

Los catalizadores sintetizados por depósito-precipitación tratados en hidrógeno a 120-400 °C, dan como resultado partículas pequeñas de (1.5-1.9 nm) y cuando es tratado en aire dan partículas de (2.2-3.0 nm) 200-400 °C, esto se puede deber a que la reducción comienza a bajas temperaturas, permitiendo que halla una fuerte interacción entre las partículas y el soporte evitando la sinterización, el hidrógeno remueve el cloro residual formando HCl,

cuando hay cloro presente en el soporte después del tratamiento éste induce a la sinterización. Los gases más utilizados son el aire, argón e hidrógeno pero en caso del hidrógeno el catalizador es menos activo.

El flujo de aire y el peso de la muestra influyen en el tamaño de partícula de oro, ya que ésta disminuye cuando el flujo de gas aumenta o el peso de la muestra disminuye. Esto se ha relacionado con una mejor remoción del agua contenida en la muestra o los cloruros remanentes. En el caso de la temperatura se ha observado que no influye demasiado en el tamaño de la partícula si la muestra está libre de cloruros, ya que éstos permiten la movilidad de las partículas [16].

1.3.3 Desventajas de los catalizadores metálicos.

La problemática con los catalizadores que tienen depositado oro es su almacenamiento y tratamiento previo ya que los precursores de oro son muy sensibles al aire del ambiente y la luz, se ha reportado que muestras almacenadas en aire muestran un crecimiento de las partículas de oro soportadas en TiO_2 , de ~2nm a 5nm pasadas algunas semanas provocando que su actividad catalítica disminuya [16].

1.4 El cobre y la catálisis.

El cobre fue el primer metal usado por el hombre y ha sido utilizado desde al menos 10 mil años. Las primeras civilizaciones usaron cobre, y sus principales aleaciones como bronce y latón, para un gran número de importantes aplicaciones. La comida se cocinaba y servía en vajillas de bronce o latón. El agua era y aún es guardada en vasijas de cobre y latón para prevenir el crecimiento de patógenos. En aquel entonces, los espejos de bronce permitían a los potentados y las personas de alto nivel admirarse a sí mismos, así como a su joyería de cobre.

Más tarde, en la Era Industrial esparció una cantidad de nuevas aplicaciones del cobre: los vapores de Fulton tenían calderas de cobre, así como las locomotoras a vapor y bombas.

Las primeras maquinarias de producción contenían muchas partes hechas de aleación de cobre. Telégrafos, teléfonos y comunicaciones interoceánicas sólo se pudieron desarrollar como resultado de los cables de cobre.

El rol principal del cobre como catalizador es en la producción de etanol. Se ha utilizado sobre soportes como ZnO, Cr₂O₃, CeO₂, y como catalizador en la deshidrogenación de alcoholes a aldehídos y cetonas. También tiene actividad a bajas temperaturas para la oxidación del monóxido de carbono, para reducción de NO con CO si son tratados térmicamente en un ambiente de hidrógeno [17, 18], y para la reacción de desplazamiento del gas de agua (*water gas shift reaction*), Los soportes más utilizados son el CeO₂, en ZnO, MgO₂ y TiO₂ y los métodos de preparación más comunes son, el de co-precipitación, impregnación, sol-gel y depósito-precipitación [19-26] .

El cobre se ha utilizado como aditivo en soportes en la oxidación de CO. También se ha utilizado para formar catalizadores bimetálicos con oro soportados en Fe₂O₃ y nanotubos de TiO₂, dando buenos resultados oxidando el CO a bajas temperaturas o disminuyendo su desactivación [27, 28].

1.5 Catalizadores Bimetálicos.

Los catalizadores bimetálicos se definen como las partículas bimetálicas que están altamente dispersadas en la superficie del portador [29]. Estos catalizadores generalmente se han preparado uniendo algún metal al grupo del platino, por ejemplo: Re-Pt, Sn-Pt e Ir-Pt han sido utilizados en el tratamiento de gases producidos por los automóviles.

La adición de un segundo metal puede influir con el primer metal a través de interacciones electrónicas o estar envuelta en la reacción uniéndose con los reactivos o intermediarios ayudando al primer metal en la reacción. Otra ventaja de preparar estos catalizadores es tener una estabilidad térmica mejor o resistencia a la desactivación. Por ejemplo catalizadores Ir-Pt son mas resistentes a la aglomeración que los catalizadores que solo contienen Ir.

Los métodos más comunes para preparar catalizadores bimetálicos se dividen en [30]:

1. Métodos que no involucra la interacción entre los dos precursores en la solución. Estos métodos son: co-impregnación, co-adsorción de cationes y co-deposito-precipitación.
2. Técnicas que involucran reacciones en las superficies para crear interacciones.
3. Métodos donde se usan precursores bimetálicos.

En este trabajo se utilizará el método de co-depósito-precipitación para la preparación de los catalizadores bimetálicos. Este método no es muy usado debido a que el método como se explicó anteriormente (**1.3.1**) se basa en la precipitación por un agente precipitante, muchos de los metales no precipitan al mismo pH, dificultando su depósito en el soporte. Afortunadamente el oro y el cobre se precipitan casi al mismo pH que es alrededor de 7 a 8.

Se ha visto que los catalizadores a los que se le han agregado cobre aumentan su actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono [31]. En los catalizadores a los que se ha agregado oro a metales como al platino y paladio han mostrado que ayuda a las reacciones como la hidrogenación de hidrocarburos insaturados en caso del paladio y en la deshidrogenación del ciclohexano para formar benceno para el platino [32].

2. OBJETIVOS.

- **Preparar nanopartículas de Au, Cu y Au-Cu sobre TiO₂ vía DPU (Depósito-Precipitación con Urea) y DPN (Depósito-Precipitación con hidróxido de sodio).**
- **Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas y microscopía electrónica.**
- **Realizar pruebas catalíticas de los catalizadores en la oxidación del CO.**
- **Verificar si existen efectos sinérgicos al combinar el oro y el cobre en la oxidación de CO.**
- **Verificar si las nanopartículas de oro son estabilizadas en presencia del cobre.**

3. PARTE EXPERIMENTAL.

3.1 Síntesis de catalizador.

3.1.1 Metodología de síntesis de catalizadores Au/TiO₂ y Cu/TiO₂.

Reactivos.

Los reactivos que se utilizaron son, como agentes precursores, el ácido tetracloroáurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O) para el oro, el nitrato de cobre hidratado (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O) para el cobre, óxido de titanio (TiO₂) del tipo Degussa (área superficial = 45 m² g⁻¹, no poroso) que consiste en la mezcla de 70% anatasa y 30% rutilo como soporte. Urea e hidróxido de sodio como agentes precipitantes.

Equipo.

La preparación de los catalizadores se realizó en un recipiente de vidrio con enchaquetamiento (reactor), Figura 2, por el cual se hace circular agua caliente para mantener una temperatura de 80 °C y se montó sobre un agitador magnético.

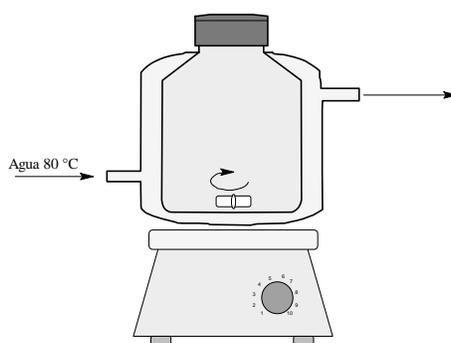


Figura 2. Esquema del Reactor empleado en la síntesis de los catalizadores.

Procedimiento.

El procedimiento de preparación de los catalizadores consta de tres partes, las cuales son:

1. Depósito de precursores metálicos.
2. Lavado y almacenamiento.
3. Tratamiento térmico.

Depósito de precursores metálicos.

La cantidad de oro y cobre que se depositó fue del 4% en peso respectivamente sobre 2 gramos de TiO_2 .

Método de depósito-precipitación usando urea como agente precipitante (DPU).

El precursor metálico y la urea se diluyeron en agua destilada y se aforaron en un matraz aforado con la cantidad de agua requerida, la concentración de oro que se utilizó fue de 4.2×10^{-3} M y la de la urea fue 0.42 M. Esta solución se colocó en el reactor, se agregó el soporte y se hizo pasar agua caliente por medio del enchaquetamiento del reactor a una temperatura de 80 °C. El reactor se aisló de la luz mediante un recubrimiento de papel aluminio, para la síntesis de los catalizadores que contenían oro debido a que el Au^{3+} es inestable en presencia de la luz. El tiempo de agitación del soporte y el precursor fue de 16 horas para el oro. Esto es debido a que el oro se deposita en las dos primeras horas de agitación y gradualmente con el tiempo se dispersan las diferentes especies de oro por todo el soporte [33] y 4 horas para el cobre, en caso del cobre se usó este tiempo de agitación, ya que no existe una referencia que use el método de depósito precipitación con urea y óxido de titanio como soporte.

En caso de la coprecipitación de los precursores metálicos éstos se diluyeron en agua destilada junto con la urea y se aforaron en un matraz aforado con la cantidad de agua requerida, la concentración del oro fue de 4.2×10^{-3} M y la del cobre 1.64×10^{-2} M esta

solución se colocó en el reactor, se agregó el soporte y se hizo pasar agua caliente por medio del enchaquetamiento del reactor a una temperatura de 80 °C el cual también se recubrió con papel aluminio. El tiempo de agitación del soporte y el precursor fue de 16 horas, esto fue para obtener las nanopartículas de oro.

Método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio como agente precipitante (DPN).

El precursor metálico se diluyó en agua destilada y se aforó en un matraz aforado con la cantidad de agua requerida, la concentración de cobre que se utilizó fue de 8.2×10^{-3} M y la de la urea fue 0.41 M, esta solución se colocó en el reactor, se agregó el soporte y se hizo pasar agua caliente por medio del enchaquetamiento del reactor a una temperatura de 80 °C. El reactor se aisló de la luz mediante un recubrimiento con papel aluminio. Previamente se preparó una solución de hidróxido de sodio 1M, con un pipeta Pasteur se fue agregando gota por gota la solución hasta llegar a un pH de 8. Para esto se usó un pHmetro, dejando agitar la mezcla durante 2 horas.

En caso de la coprecipitación de los precursores metálicos éstos se diluyeron en agua destilada y se aforaron en un matraz aforado con la cantidad de agua requerida, la concentración del oro fue de 4.2×10^{-3} M y la del cobre 1.64×10^{-2} M esta solución se colocó en el reactor, se agregó el soporte y se hizo pasar agua caliente por medio del enchaquetamiento del reactor a una temperatura de 80 °C el cual también se recubrió con papel aluminio. La solución se ajustó a un pH de 8 por medio de una solución de hidróxido de sodio 1M con una pipeta Pasteur usando un pHmetro. El tiempo de agitación del soporte y el precursor fue de 4 horas.

Lavado y almacenamiento.

Una vez pasado el tiempo de agitación el sólido se separó de la solución por centrifugación por 10 minutos y se lavó con agua destilada agitando a una temperatura de alrededor de 40°C, este proceso se repitió al menos 4 veces, esto es para la eliminación de los iones cloruro y otras impurezas.

El material lavado se secó en una estufa, con vacío de 25 in de Hg durante 2 horas usando una rampa de temperatura 2°C/min hasta una temperatura de 85°C, para posteriormente dejarlo enfriar dentro de la misma estufa, hasta alcanzar la temperatura ambiente. El producto obtenido es un polvo, con un color que varía del amarillo opaco al beige para el oro en caso del método de DPU en el método de DPN era de color blanco y el caso del cobre de café al grisáceo en ambos casos. Antes de ser almacenados los catalizadores se muelen en un mortero de cuarzo para obtener un polvo fino, el cual se almacena en un frasco ámbar. Los frascos, se colocaron en un desecador en vacío a temperatura ambiente y aislado de la luz.

Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico se utiliza en el caso del oro para reducirlo ya que inicialmente se deposita en la forma de un complejo catiónico de Au^{3+} , y para que puedan emplearse como catalizadores. Dichos iones deben de reducirse hasta llegar a la forma metálica Au^0 . En el caso del cobre el tratamiento se utiliza en la formación del óxido CuO o del cobre Cu^0 . Los gases que se emplearon fueron aire y H_2 . Con un flujo de 1 cm^3 por miligramo de catalizador. Las muestras a reducir, fueron de 50 mg. Para el tratamiento de las muestras que se utilizaron en las pruebas de caracterización se usó un reactor, el cual está constituido por un plato poroso como se muestra en la figura 3, que está conectado con un par de tubos que salen de sus extremos superior e inferior todo de cuarzo.

En donde se hace circular una corriente de gas, y mediante la elevación de la temperatura de la muestra a través de una rampa de calentamiento programada, manteniéndose a esa temperatura por 2 horas.

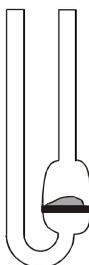


Figura 3. Reactor empleado en el tratamiento térmico de los catalizadores

3.1.2 Catalizadores Bimetálicos.

En esta sección se explicará brevemente cuales fueron los catalizadores bimetálicos que se prepararon y su nomenclatura.

La preparación de los catalizadores fue la combinación de los pasos de síntesis, lavado y tratamiento térmico. Por ejemplo, se hizo un catalizador que contenía tanto el oro como cobre precipitándolos juntos usando el método de (DPN) y otro usando el método de (DPU), otro catalizador se sintetizó hasta la parte de lavado y al material húmedo se le agregó el oro o el cobre. En otro caso, el material se preparó hasta la parte de secado y posteriormente se usó como soporte para depositar el segundo metal. Esto se hizo para ver como influye el método de preparación en la actividad del catalizador.

Se sintetizaron 13 catalizadores bimetálicos los cuales se describen a continuación:

- Se coprecipitaron el oro y cobre usando el método de depósito precipitación usando NaOH (AuCuDPN).
- Se coprecipitaron el oro y cobre por el método de depósito precipitación usando urea (AuCuDPU).
- Se depositó el oro por DPU hasta la parte de lavado y el cobre por DPU (CuAu_H).
- Se depositó el oro por DPU hasta la parte de secado y el cobre por DPU (CuAu_S).
- Se depositó el oro por DPU hasta la parte de tratamiento térmico usando hidrógeno como gas de tratamiento a 200°C y el cobre por DPU (CuAu_{TTH}).
- Se depositó el oro por DPU hasta la parte de tratamiento térmico usando aire como gas de tratamiento a 200°C y el cobre por DPU (CuAu_{TTA}).
- Se depositó el cobre por DPU hasta la parte de lavado y el oro por DPU (AuCu_H).
- Se depositó el cobre por DPU hasta la parte de secado y el oro por DPU (AuCu_S).
- Se depositó el cobre por DPU hasta la parte de tratamiento térmico usando hidrógeno como gas de tratamiento a 295°C y el oro por DPU (AuCu_{TTH}).
- Se depositó el cobre por DPU hasta la parte de tratamiento térmico usando aire como gas de tratamiento a 295°C y el oro por DPU (AuCu_{TTA}).

- Se sintetizó el oro por DPU hasta la parte de lavado y el cobre por DPN ($\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{HDPU}}$).
- Se depositó el oro por DPU hasta la parte de secado y el cobre por DPN ($\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{SDPU}}$).
- Se depositó el cobre por DPN hasta la parte de lavado y el oro por DPU ($\text{Au}_{\text{DPU}}\text{Cu}_{\text{HDPN}}$).

En el caso de los catalizadores monometálicos se usará la siguiente nomenclatura:

- Oro depositado por el método DPU (Au(U))
- Oro depositado por el método DPN (Au(N))
- Cobre depositado por el método DPU (Cu(U))
- Cobre depositado por el método DPN (Cu(N))

3.2 Pruebas de actividad catalítica y pruebas de estabilidad.

Para las pruebas de actividad se utilizó un sistema de reacción en fase gas consistente en un sistema de 10 micro-reactores (Combi-RIG, *in situ research*) conectados en paralelo el cual permite realizar un tratamiento térmico *in-situ* de los materiales evitando posibles cambio del material al ser expuesto a condiciones distintas del tratamiento o las de la reacción, el equipo permite un estudio rápido de actividad catalítica y así obtener más rápidamente el catalizador óptimo. Además, el sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N), lo que permitió identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

Ya reconocidos los catalizadores que mostraron mayor actividad se hicieron pruebas de estabilidad en un sistema de micro-reacción (*in-situ research*, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizó el tratamiento térmico *in-situ* de los materiales, unido también a la unidad de caracterización cromatográfica.

3.2.1 Influencia del gas usado en el tratamiento térmico en la actividad de los catalizadores.

En el sistema (Combi-RIG, *in situ research*) a cada microreactor se le colocó 25 mg de catalizador. Se trató térmicamente en una corriente de hidrógeno con un flujo de 200 mL/min y se calentó hasta 300 °C desde temperatura ambiente con una rampa de 2 °C/min y dejándolo en esa temperatura durante 2 horas. Posteriormente dejando enfriar a temperatura ambiente, se pasó una mezcla de gases de 640 cm³ dividida en 128 cm³ de una mezcla de 5% CO/N₂, 128 cm³ de una mezcla de 5% O₂/N₂ y 384 cm³ de N₂, quedando con una mezcla de reacción del 1% para el CO y el O₂, luego usando una rampa de temperatura 2 °C/min hasta una temperatura de 50 °C que se mantuvo durante 2 horas para su desactivación. Después de la desactivación se hizo la toma de muestras en dos ocasiones. Pasadas las dos rondas se elevó la temperatura a 100 °C usando de nuevo la rampa de temperatura 2 °C/min y se mantuvo durante 31 minutos, pasado ese tiempo se comenzó a tomar dos rondas de muestras.

Las 2 horas que se dejaron los catalizadores a 50 °C y 31 minutos a 100 °C es debido a que se tienen 10 microreactores y el tiempo de muestreo fue de alrededor de 10 minutos por catalizador es un tiempo demasiado largo entre la toma de muestras del primero al último reactor, y puede ocurrir que la desactivación del catalizador de los últimos reactores cause errores en la determinación de la actividad, haciendo que la toma de muestra no sea confiable y se hicieron 2 rondas de medidas para verificar que en el tiempo transcurrido de reacción no se presentaron desactivaciones importantes de los catalizadores.

Posteriormente usando la misma técnica en la que se utilizó el hidrógeno como gas de tratamiento térmico. Se volvió a colocar 25 mg de catalizador, tratándolos ahora con una corriente de aire y se repitió el mismo análisis.

3.2.2 Influencia sobre la actividad de los catalizadores debido a la temperatura de tratamiento térmico.

Como se dijo anteriormente la temperatura a la que se tratan los catalizadores influye en su actividad, para esto se hicieron tres pruebas a diferentes temperaturas usando la técnica de la sección anterior, las temperaturas fueron a 100 °C, 200 °C y 320 °C usando como gas de tratamiento térmico el aire.

3.2.3 Pruebas de estabilidad.

Para las pruebas de estabilidad se utilizaron los catalizadores que presentaron mayor actividad catalítica. Para esto se utilizó el sistema de micro-reacción (*in-situ research*, RIG-150). En un reactor de cuarzo en que se le colocó 50 mg de catalizador seco, y se le trató térmicamente con un flujo de aire de 50 mL/min y se calentó hasta 320 °C desde temperatura ambiente con una rampa de 2 °C/min y dejándolo en esa temperatura durante 2 horas para después dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente. Teniendo el catalizador tratado, se hizo pasar una corriente de 100 cm³ dividida en 20cm³ de una mezcla de 5% CO/N₂, 20 cm³ de una mezcla de 5% O₂/N₂ y 60 cm³ N₂, quedando con una mezcla de reacción del 1% para el CO y el O₂, utilizando un sistema de refrigeración se lograron temperaturas de alrededor de -6°C en este punto se comenzó a medir la actividad catalítica, al llegar a temperatura ambiente se colocó al reactor una chaqueta de calentamiento con una rampa de temperatura programada de 2 °C/min hasta una temperatura de 300°C. Al llegar a 300°C se dejó enfriar a temperatura ambiente, volviéndole a colocar la chaqueta de calentamiento, este proceso se repitiéndolo 3 veces más, sin dejar de pasar la corriente de gases.

3.3 Caracterización de materiales.

Los materiales tratados térmicamente se analizaron por diferentes técnicas:

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta transmisión (HRTEM)
- EDS (espectroscopía de energía dispersiva)
- Espectroscopia UV-Vis
- Difracción de rayos X

3.3.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de alta transmisión (HRTEM).

Como se ha mencionado en apartados anteriores, el tamaño de la partícula de oro y cobre es fundamental para su desempeño como catalizador. Para saber el tamaño promedio de las nanopartículas, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión para obtener imágenes y así realizar el conteo de partículas. El análisis de las muestras se llevó a cabo en el Instituto de Física usando un microscopio analítico Jeol FasTem 2010 y en el Instituto de fisiología celular usando un microscopio Jeol 1200EXII.

Como es sabido, la utilidad del microscopio óptico acaba cuando queremos observar detalles de tamaño inferior al intervalo de longitudes de onda que abarca la luz visible que oscila entre 380 y 780 nanómetros en el espectro electromagnético. Es entonces cuando entra en juego el microscopio electrónico, cuya capacidad de resolución es de alrededor de 1 Å, Esto se debe a que utiliza como fuente de “luz” una emisión lineal de electrones. Estos electrones incidentes interactúan con la muestra produciendo una serie de radiaciones secundarias, como se ve en la figura 4. Existen dos tipos de técnicas de microscopia electrónica. En la primera técnica, el haz de electrones es estacionario dirigido hacia una dirección. Este haz de electrones puede ser paralelo o convergente (TEM y HRTEM). La segunda técnica un fino haz de electrones es dispersada a través de la muestra y la señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda (STEM).

Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda.

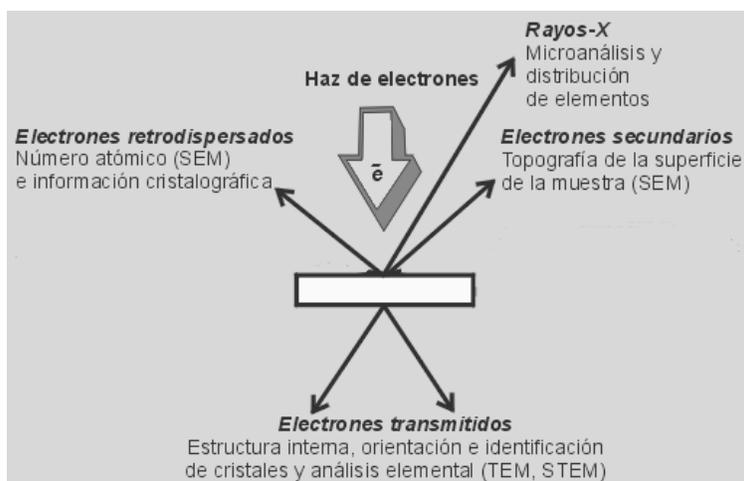


Figura 4. Radiaciones secundarias debidas a la interacción de los electrones incidentes con la muestra.

En los microscopios de transmisión electrónica (TEM y HRTEM), la calidad de la imagen es determinada por lentes formadoras de la imagen de forma muy parecida a los microscopios ópticos convencionales. El microscopio es esencialmente un sistema de tres lentes: un lente objetivo, un lente intermedio y un lente proyector. Para la obtención de la imagen el haz de electrones es dispersado a través de la muestra y la imagen es formada en el plano del lente objetivo. Por lo mientras con un inductor de enfoque, un área es seleccionada y magnificada por el lente intermedio. Esta imagen sirve como objeto para el lente proyector, que forma la imagen final a través de una pantalla fluorescente o una placa fotográfica. La imagen puede ser vista con una pantalla de televisión para realizar ajustes finales. El esquema de un microscopio electrónico se muestra en la figura 5.

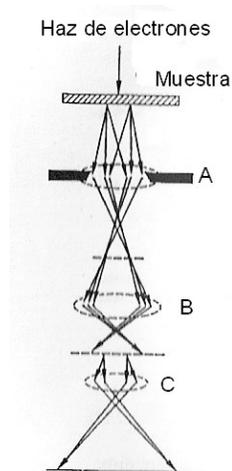


Figura 5. Esquema de un microscopio electrónico: A) Lente objetivo e Inductor de enfoque; B) Lente intermedio; C) Lente proyectores

3.3.2 Análisis Elemental.

Para el análisis elemental se utilizó un microscopio electrónico de barrido (STEM) esta crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un STEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El STEM 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 de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. 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 toda la imagen de la misma en el monitor.

En este microscopio se obtiene un espectro de radiación que puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo, mediante un espectrómetro de energía

dispersiva (EDS). Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

El estudio se realizó con un equipo de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X JOEL JSM 5900LV operado a 20 kV con un detector Oxford ISIS, esto se realizó en el laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química en la UNAM a cargo de IQ Iván Puente Lee.

3.3.3 Espectrofotometría UV-Vis.

Lo que llamamos luz es una pequeña parte del espectro electromagnético que nuestra retina es sensible. El espectro electromagnético presenta un comportamiento dual: Partícula y onda. Como onda, la radiación electromagnética se puede caracterizar por la longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν). Sus unidades son las de longitud, metro m, centímetro cm, nanómetros nm entre otras. El espectro electromagnético está dividido arbitrariamente en regiones de longitud de onda, las cuales son: ultravioleta (UV) que abarca entre los 185-400 nm, visible que abarca entre los 400-700 nm e infrarrojo (IR) que abarca entre los 700-1100nm.

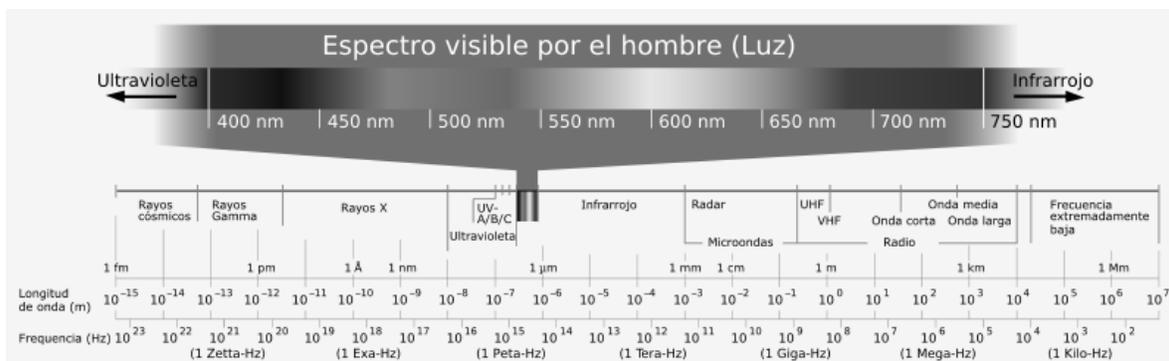


Figura 6. Espectro electromagnético

Cuando un rayo de la radiación electromagnética pasa a través de una muestra, fotones con cierta frecuencia son absorbidos. Esta absorción causa transiciones electrónicas, vibración o rotacionales. Como resultado de esta absorción la fuerza de la radiación decrece. Si está fuerza es F_0 y la fuerza que atravesó la muestra es F , donde $F \leq F_0$. La relación entre F y F_0 . Es llamada transmitancia.

$$T = \frac{F}{F_0}$$

Cuando los fotones no son absorbidos por la muestra, la fuerza de la radiación no disminuye, $F=F_0$, y $T = 1$; por otro lado, cuando la total absorción ocurre $T=0$.

La transmitancia generalmente es expresada como porcentaje $\%T = 100 \times T$. Por definición $-\log T$ es llamada absorbancia, A .

$$A = -\log T$$

Una grafica de absorbancia, transmitancia como función de la longitud de onda, frecuencia, es llamada espectro de absorción.

La espectroscopia en la región de radiación ultravioleta-visible ha sido utilizado como un método de análisis químico.

Como se dijo anteriormente la radiación electromagnética que pasa a través de una muestra, causa transiciones electrónicas, vibración o rotacionales y cuando pequeñas nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con esta radiación, 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 electrónica, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la

partícula. 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-Vis; esto es, que cada metal presenta una banda de absorción característica, conocida como banda de plasmón. El máximo de la banda de plasmón para el oro metálico está entre las longitudes de onda de 550 y 560 nm y para el cobre su banda de plasmón aparece entre las longitudes de 550 y 600 nm.

3.3.4 Difracción de rayos X.

La denominación rayos X designa a una [radiación](#) descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del [siglo XIX](#), invisible, capaz de atravesar cuerpos opacos y de impresionar las [películas fotográficas](#). La [longitud de onda](#) está entre 10 a 0,1 [nanómetros](#) que están en el orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos.

Esta técnica utiliza la ley de Bragg como fundamento. La cual nos indica que cuando hace incidir un haz de electrones, neutrones o rayos X sobre un cristal que posee unos planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h,k,l) y están separados una distancia d. Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre cada familia de planos, y se obtienen únicamente haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren aditivamente. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su λ , es decir :

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Siendo la longitud de onda de los electrones muy pequeña esta ley se satisface para ángulos θ muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos.

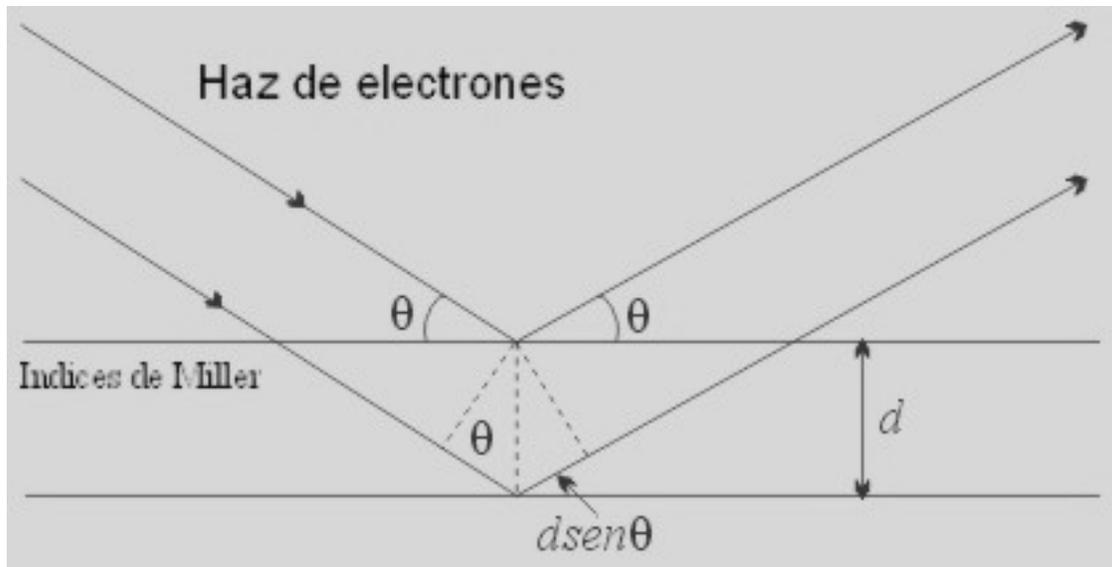


Figura 7. Ley de Bragg.

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización muy útil, que nos proporciona una información estructural muy detallada de estructuras epitaxiales. Es una técnica no destructiva, analiza grandes áreas de la muestra, hasta una penetración del orden de 10 mm, pero al mismo tiempo nos da información a escala atómica.

Se pueden hacer simulaciones con gran detalle, y comparar lo que se intentaba depositar con lo que realmente se ha depositado, por lo que nos da un mejor entendimiento del método en sí mismo.

Esta técnica se utilizó con el fin de tener una idea del tamaño promedio de las nanopartículas, su dispersión y el estado de oxidación de los metales depositados especialmente el cobre, debido que no se obtuvo suficiente información de las fotografías tomadas por TEM y HRTEM.

4. RESULTADOS.

4.1 Estructura de los catalizadores.

4.1.1 Porcentaje de depósito del metal.

La tabla 1 muestra el porcentaje depositado de cobre y oro sobre el óxido de titanio obtenido por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) así como el método de síntesis utilizado.

Tabla 1 Por ciento en peso de metales oro y cobre depositados sobre óxido de titanio

Catalizador	Método de Preparación	Au depositado % p/p	Cu depositado % p/p
Cu(N)	DPN	-----	4.67
Cu(U)	DPU	-----	4.39
Au(N)	DPN	1.6	-----
Au(U)	DPU	4.49	-----
AuCu(DPN)	DPN	4.6	4.06
AuCu(DPU)	DPU	3.78	4.17
Cu _H Au	DPU	5.2	4.37
CuAu _S	DPU	4.33	4.32
CuAu _H	DPU	4.64	4.56
CuAu _{TTH}	DPU	4.01	4.29
Cu _{DPN} Au _{HDPU}	DPN Y DPU	4.31	4.28
Cu _{DPN} Au _{SDPU}	DPN Y DPU	4.38	4.48
CuAu _{TTA}	DPU	4.02	3.64

Los resultados obtenidos muestran que la cantidad de oro y cobre fue de alrededor del 4% y concuerdan con el porcentaje teórico que es del 4%. Como se mencionó anteriormente esta prueba se hace utilizando un microscopio electrónico de barrido (STEM), que explora la superficie punto por punto, debido a esto la técnica tiene un porcentaje de error del $\pm 10\%$.

Como se puede ver en la tabla 1, en los catalizadores Cu(N) y Cu(U) se depositó el total del metal teórico tanto por el método DPU como por el DPN, asimismo el tiempo de síntesis de 4 y 2 horas respectivamente fue suficiente para el depósito total del cobre.

En el catalizador de oro preparado por el método DPU, se logra el depósito total del metal, en cambio para el catalizador preparado por el método DPN no se logra el 4% teórico, estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura [30]. En el caso del catalizador donde se coprecipitaron ambos metales, se obtiene el 4.6% de oro por el método DPN y 3.78% por el método DPU, mientras que para el cobre en los dos casos se deposita aproximadamente el 4% en peso.

Para el resto de los catalizadores donde se depositó primero el oro o el cobre se obtiene el depósito total de los metales, asimismo en los catalizadores $Cu_{DPN}Au_{HDPU}$ y $Cu_{DPN}Au_{SDPU}$, en los cuales se depositó el cobre usando el método DPN y al oro por DPU, también se obtiene el depósito total del 4%.

Los resultados indican que no existe una interferencia negativa entre los métodos de depósito o una interferencia entre los metales mismos.

4.1.2 Tamaño promedio de partícula

La tabla 2 muestra el tamaño de partícula del oro en algunos de los catalizadores, estos resultados se obtuvieron usando las imágenes obtenidas por TEM y HRTEM y usando el programa DigitalMicrograph para el conteo de partículas los datos obtenidos se trataron con la siguiente ecuación: $d_{prom} = \sum n_i d_i / \sum n$ para el diámetro promedio y para la desviación estándar: $\sigma = \left[\sum (d_i - d_{prom})^2 / \sum n_i \right]^{1/2}$, donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i .

Tabla 2. Tamaño promedio de partículas de oro.

Catalizador	Diámetro promedio de partícula (nm)	Desviación estándar
AuCu(DPN)	2.0	0.81
AuCu _S	1.91	1.7
CuAu _S	1.88	1.2
Au _{DPU} Cu _{HDPN}	2.2	1.6
CuAu _{TTH}	1.76	1.8

Estos resultados corresponden sólo a las nanopartículas de oro que coinciden con lo reportado en la literatura en el catalizador donde se depositaron el oro y el cobre suponemos que en las imágenes sólo se observan las nanopartículas de oro debido a que el cobre posiblemente haya formado un óxido, el cual tiene menos contraste. La presencia del segundo metal sea oro o cobre no representa una influencia negativa en la obtención de nanopartículas.

La figuras 8, 9, 10 y 11 muestran imágenes de TEM y de contraste Z donde se pueden observar lo que suponemos son las nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio que corresponden a los catalizadores bimetálicos $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{Cu}_{\text{HDPN}}$, AuCu_5 y $\text{AuCu}(\text{DPN})$, todos los catalizadores fueron tratados a 320°C en un ambiente de aire, donde se observa una buena dispersión de las nanopartículas de oro.

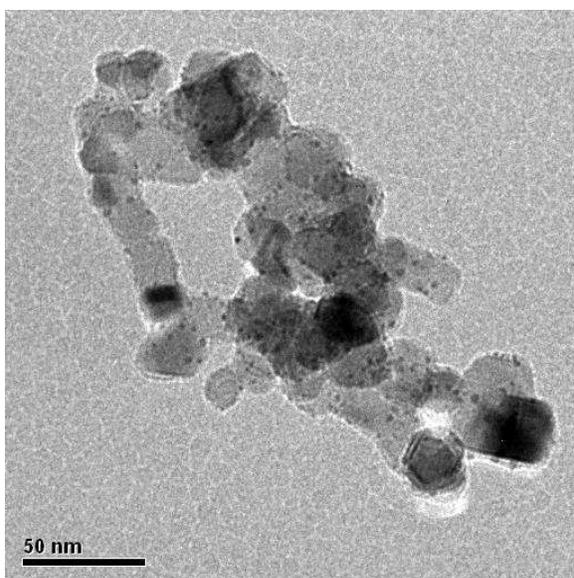


Fig. 8. Catalizador $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{Cu}_{\text{HDPN}}$ tratado en aire a 320°C

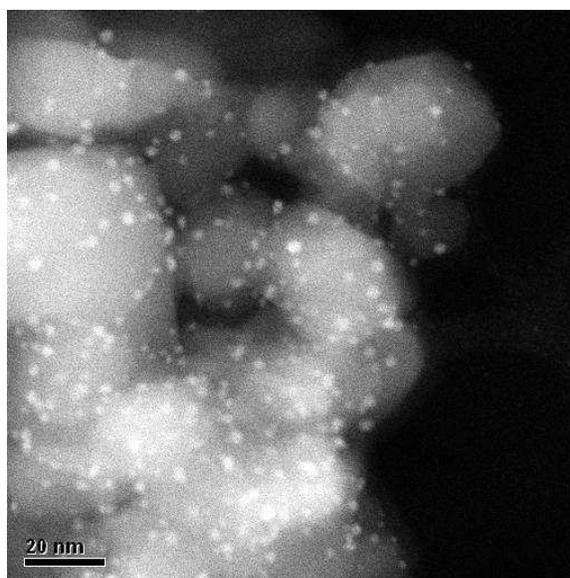


Fig. 9. Catalizador AuCu_5 tratado en aire a 320°C

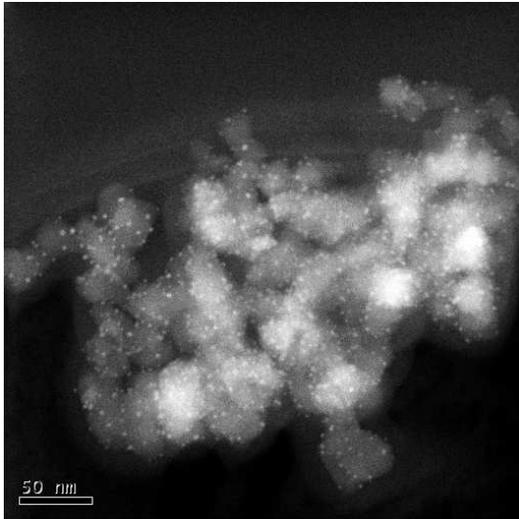


Fig. 10 Catalizador AuCu(DPN)
tratado en aire a 320°C

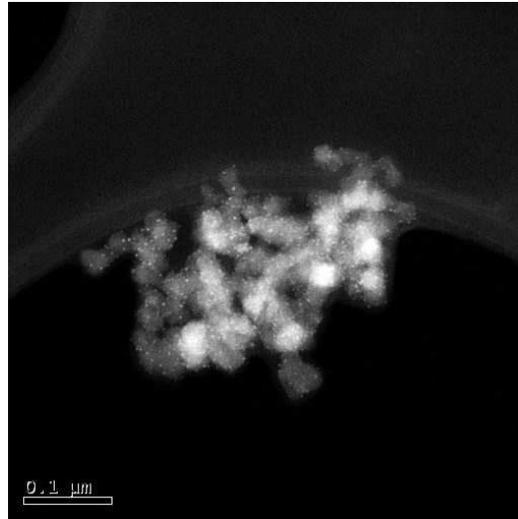


Fig. 11 Catalizador AuCu(DPN) tratado
en aire a 320°C

El tamaño promedio de las nanopartículas de cobre no se pudo determinar por esta técnica debido a que en el caso particular del cobre las partículas aparecen con el mismo contraste que el óxido de titanio en la técnica de contraste Z ya que los números atómicos son muy similares. La figura 12 muestra imágenes de TEM del catalizador de cobre depositado por el método de DPU.

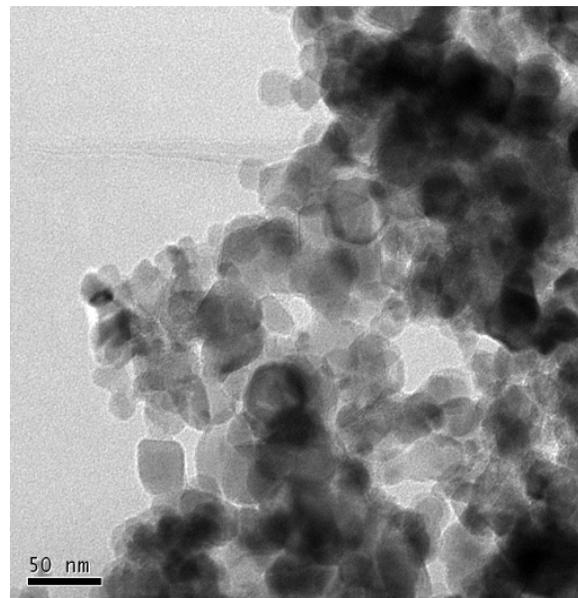
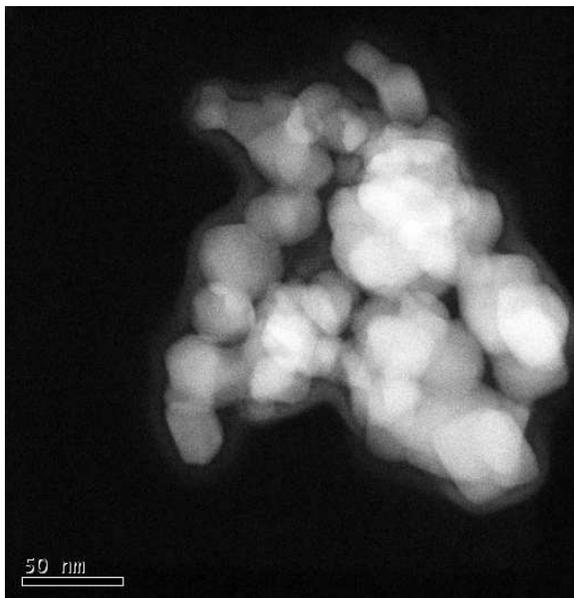


Fig. 12 Catalizador Cu/TiO₂ tratado en H₂ a 300°C

Como se puede ver no aparecen puntos negros o blancos que indican la presencia de partículas de cobre, como en los catalizadores de oro, solo se ve claramente las partículas del óxido de titanio, posiblemente el cobre este en forma de CuO. Para saber el posible tamaño que tiene las partículas y si su estado es en forma metálica o iónica se hicieron estudios de difracción de rayos x a los catalizadores.

4.1.3 Difracción de rayos X.

La figura 13 muestra el espectro de difracción del catalizador Cu(U) que fue tratado térmicamente en aire a 320 °C, el cobre se deposita en la forma de óxido, CuO, con un arreglo cristalino monoclinico esto concuerda con lo reportado por Zhao que indica que el cobre cuando se deposita sobre TiO₂ es en forma de óxido [34].

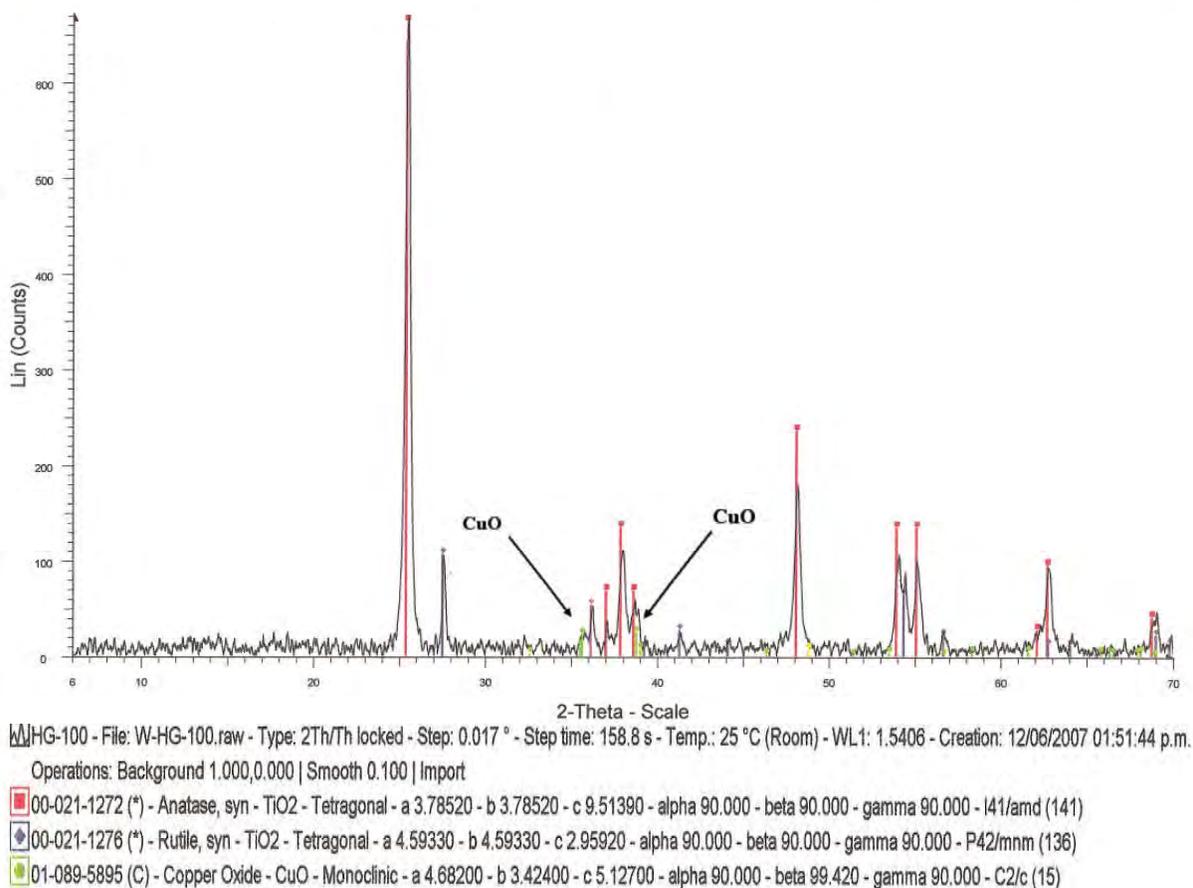


Fig.13 Formas cristalinas del catalizador Cu(U) tratado térmicamente en aire a 320 °C.

La figura 14 muestra el difractograma del catalizador AuCu(DPU) donde el oro está depositado en forma metálica y con un arreglo cristalino cúbico y el cobre tiene la misma estructura cristalina que cuando son depositados individualmente. Para los demás catalizadores bimetálicos el cobre esta depositado en forma de óxido y el oro en forma metálica.

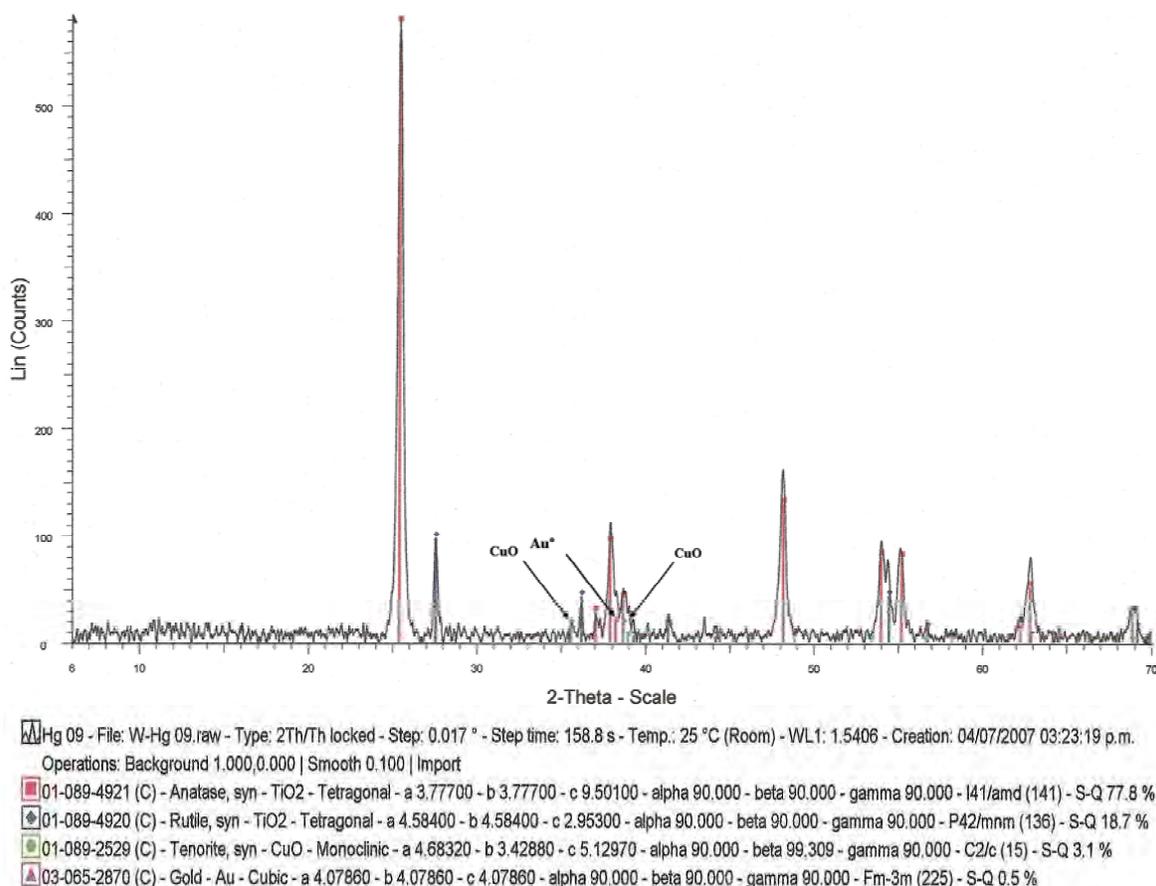


Fig. 14 Formas cristalinas del catalizador AuCu(DPU) tratado térmicamente en aire a 320 °C.

Para saber el posible tamaño de las partículas de cobre, se utilizó la ecuación de Scherrer la cual dice:

$$P = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Donde P es el tamaño de la partícula en Armstrong, k es la constante de Scherrer que tiene un valor de 1, λ es la longitud de onda de los rayos X, β el ancho medio del pico máximo y

θ el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción. Los anchos a la mitad de la altura fueron medidos por la Mtra. Leticia Baños del Instituto de Investigación de Materiales. En la tabla 3 se muestra el tamaño de las partículas de cobre.

Tabla 3. Tamaño de las nanopartículas de cobre.

Catalizadores	Tamaño de partícula de cobre(nm)
Cu(U)	68.3
AuCu(DPU)	76.9
AuCu(DPN)	61.7
AuCu _S	52.9
Au _{DPU} Cu _{HDPN}	52.9
AuCu _{TTA}	126.9
CuAu _{TTA}	71.2
CuAu _{TTH}	64.36
AuCu _H	71.29

Los resultados nos indican que también se obtienen nanopartículas de cobre por el método de depósito precipitación y que si se deposita primero al cobre o al oro o se coprecipitan ambos, no se afecta en gran medida el tamaño de las nanopartículas de cobre.

4.1.4 UV-Visible.

Las Fig. 15 y 16 muestran las absorbancia de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

En la figura 15, se ve claramente de color rojo la banda de plasmón de oro que aparece entre las longitudes de 550 y 560 nm [35]. Como se explicó anteriormente la aparición de la banda de plasmón es causada por la vibración coordinada de las partículas metálicas a cierta longitud de onda y estas bandas solo aparecen para el oro, la plata y el cobre.

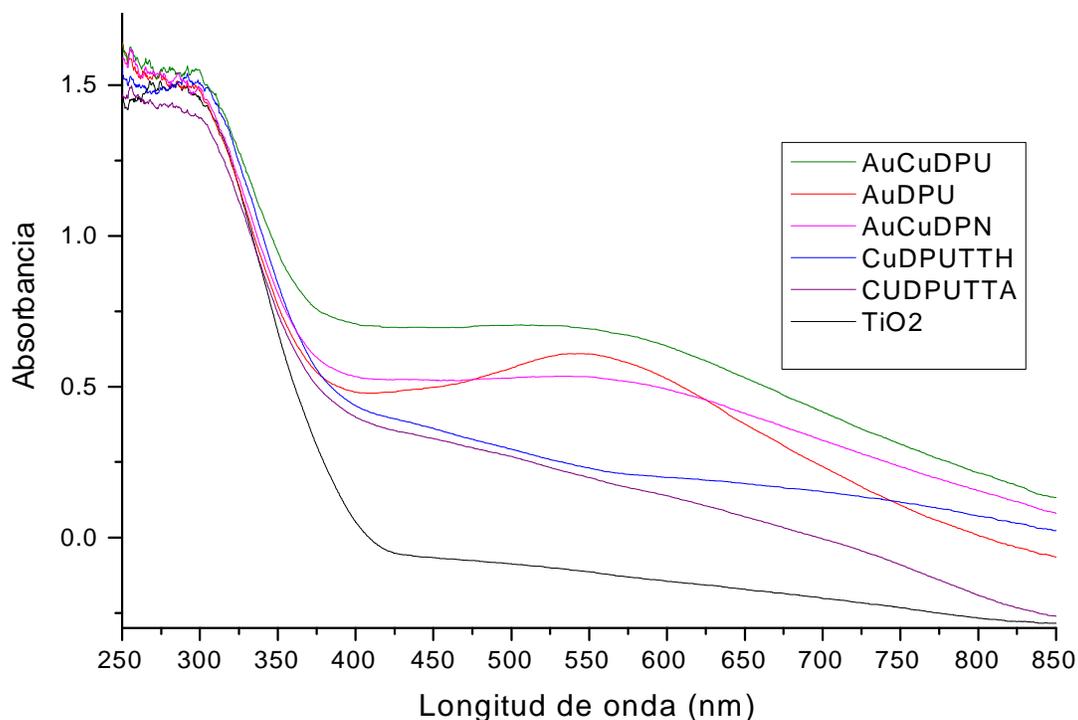


Fig. 15 Bandas de absorción de catalizadores de oro, cobre y bimetalícos tratados térmicamente en aire a 320°C*.

Para los catalizadores de cobre no se aprecia una banda de plasmón lo que nos indica que el cobre no está en forma metálica, aun cuando se tratan térmicamente en hidrógeno a 300 °C (CuDPUTTH o aire (CUDPUTTA) sino en forma de ion, posiblemente como Cu^{2+} , la banda de plasmón de cobre aparece entre las longitudes de 550-600 nm [36]. Cabe mencionar que en los catalizadores de cobre pasado algún tiempo el cobre metálico se oxida a CuO , además la muestras fueron expuestas al aire durante la medición debido a estos dos factores, probablemente pudo haberse dado la transformación de Cu^0 a CuO . También se muestra la banda de absorción del TiO_2 como referencia, el TiO_2 presenta una banda característica entre 200 y 400nm, relacionada con las bandas de transferencia de carga.

Los catalizadores bimetalícos se muestran en la figuras 15 y 16 estos presentan una banda parecida a la del oro aunque un poco atenuada quizás debida a la presencia del cobre. Se ha

* Excepto el catalizador CuDPUTTH que fue tratado en hidrógeno a una temperatura de 300°C

reportado que la banda de plasmón de Au-Cu puede ser calculada por la condición de Mie que predice que puede aparecer entre las longitudes de onda de 530 y 570 nm [36]. En un estudio realizado por U. Pal y col. [37] se sintetizaron nanopartículas de Au/Cu en forma coloidal mostrando una banda de absorción parecida a la mostradas en la figuras 15 y 16. Otros investigadores han reportado que la banda de plasmón de Au-CuO aparece a una longitud de onda de 600nm [35]. La banda de plasmón de las nanopartículas son influenciadas por diferentes propiedades físicas, la constante dieléctrica, el índice de reflexión y el medio circundante. Debido a esto suponemos que posiblemente se tengan nanopartículas de Au-Cu/TiO₂, o Au-CuO/TiO₂ y que son atenuadas debido a la presencia del TiO₂, excepto para los catalizadores AuTTHCu y CuTTAAu que se muestran en la figura 16, donde su banda de absorción es casi igual a la del oro, lo que proporcionaría una indicación de que las partículas de oro y cobre se segregaron y no se tendría formación de partículas de Au-Cu.

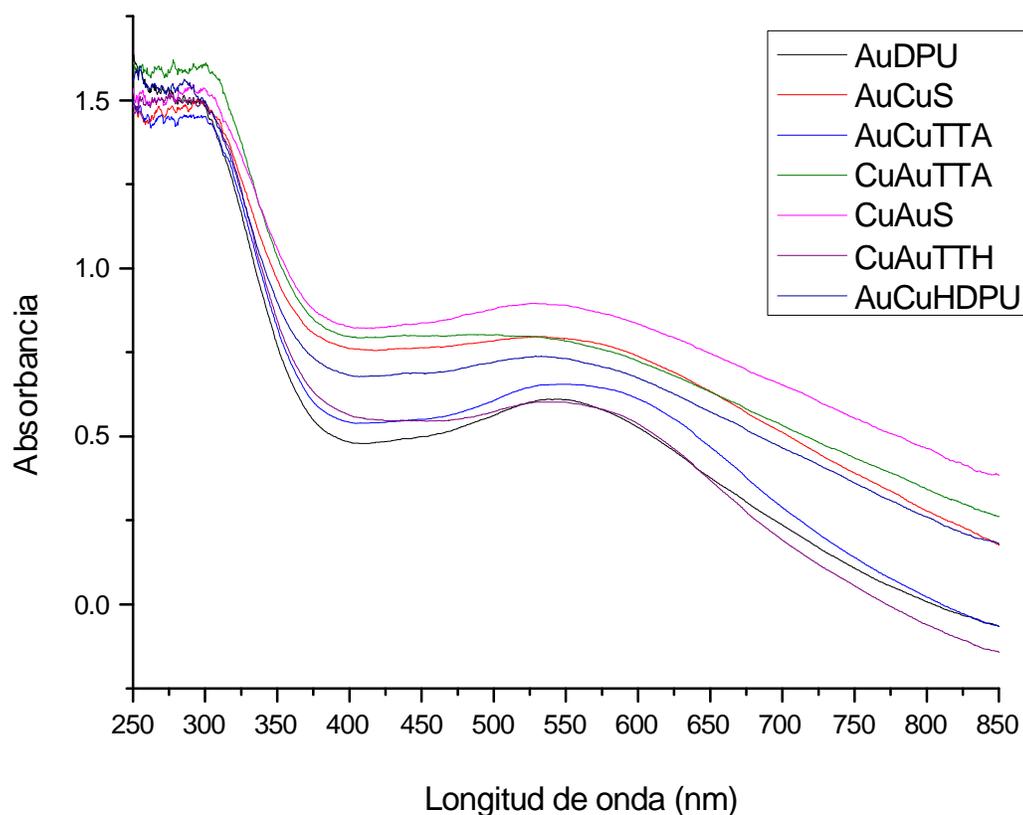


Fig. 16 Bandas de absorción catalizadores de oro y bimetálicos tratados térmicamente en aire a 320°C.

4.2 Actividad Catalítica.

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en el reactor combi, donde se estudiaron los catalizadores en diferentes condiciones de síntesis o de tratamiento térmico con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de preparación del catalizador como son:

- Tratamiento térmico en dos ambientes diferentes (hidrógeno y aire) a 300 °C.
- Diferentes temperaturas de tratamiento térmico (200 °C, 300 °C y 320 °C) en aire.
- Influencia del método de síntesis en la actividad de los catalizadores.
- Desactivación de los catalizadores.

4.2.1 Influencia del gas usado en el tratamiento térmico en la actividad de los catalizadores.

La figura 17 y 18 muestran los porcentajes de conversión de CO a CO₂ de los catalizadores tratados tanto en hidrógeno como en aire a temperaturas de reacción de 50°C y 100°C, donde se observa que los catalizadores tratados térmicamente en un ambiente de hidrógeno son menos activos que los catalizadores tratados térmicamente en aire.

En la figura 17 se puede apreciar, que los catalizadores en los que solo se depósito oro y que fueron tratados en un ambiente de hidrógeno* dan una conversión cercana al 10%, con ambos métodos de depósito, mientras los que fueron tratados en un ambiente de aire dan una conversión del 69% para el catalizador Au(U) y 77% para el catalizador Au(N).

En los catalizadores en los que se depositó sólo el cobre no existe una diferencia significativa entre sus actividades, cuando son tratados en aire o hidrógeno, en ambos casos su conversión no sobrepasa el 1%

Los catalizadores en los que se coprecipitaron los metales, AuCu(DPU) y AuCu(DPN) tienen una conversión de 51% y 31% respectivamente cuando fueron tratados térmicamente

* Las conversiones corresponden a los catalizadores tratados térmicamente a 200°C.

en hidrógeno mientras que en aire una conversión de 71% y 72% a 50°C. Los catalizadores CuAu_{TTH} y AuCu_{TTH} , tienen una conversión menor al 1% en hidrógeno, contra una conversión de alrededor del 25% para los catalizadores tratados en aire a 50°C.

Los catalizadores, AuCu_{H} y AuCu_{S} , dan una conversión de alrededor del 48% cuando son tratados en hidrógeno y cuando son tratados en aire dan una conversión de 69% y 63% respectivamente.

El catalizador CuAu_{H} cuando es tratado en un ambiente de hidrógeno da una conversión del 60% mientras que en aire da el 67%, no así el catalizador CuAu_{S} que da una conversión de 33% en hidrógeno y 61% en aire.

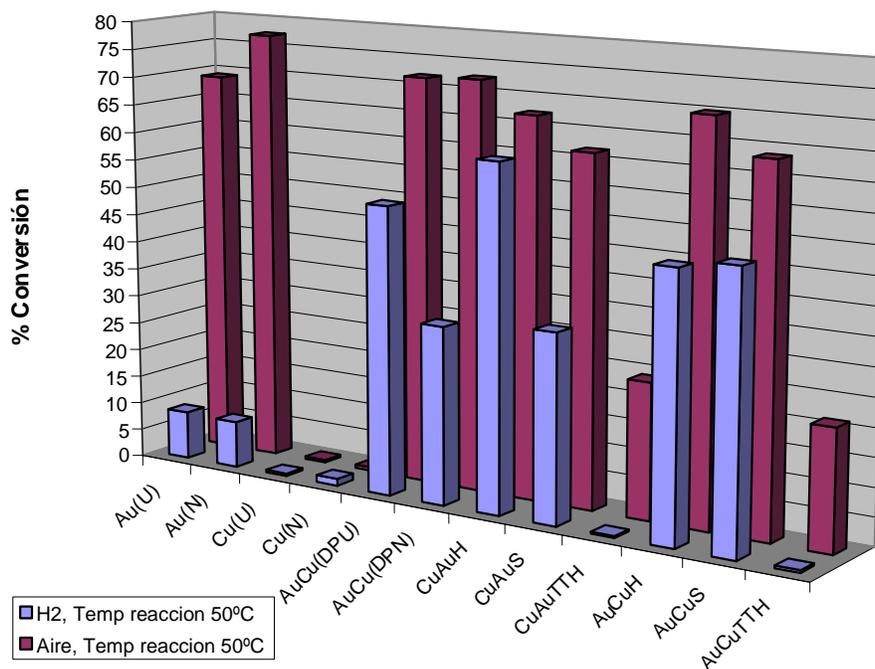


Fig. 17 Efecto en la actividad debido al gas utilizado en el tratamiento térmico a 300°C a una temperatura de reacción de 50°C.

En la figura 18 se puede apreciar que a una temperatura de reacción de 100 °C, la mayoría de los catalizadores presentan casi la misma actividad, esta similitud de actividades puede ser debido a que los catalizadores tratados en hidrógeno entran a 100°C en la zona de

encendido de la reacción, siendo inclusive más activos que los catalizadores tratados en aire por ejemplo en el catalizador AuCu₅, este catalizador da una conversión de 66% en aire y en hidrógeno da 71% de conversión. La actividad de los catalizadores Au_{TTH}Cu, Cu_{TTH}Au, Au(U), Au(N) Cu(U) y Cu(N) mantiene la misma tendencia que a 50°C, en los catalizadores Cu(N) y Cu(U) dan una conversión del 8% en hidrógeno en ambos casos y del 10% para ambos en aire. Para los catalizadores Au(U) y Au(N) dan una conversión de 29% y 36% respectivamente en hidrógeno y en aire alrededor del 75% para ambos catalizadores y los catalizadores Au_{TTH}Cu, Cu_{TTH}Au ambos dan una conversión cerca del 10% en hidrógeno y 38% en aire.

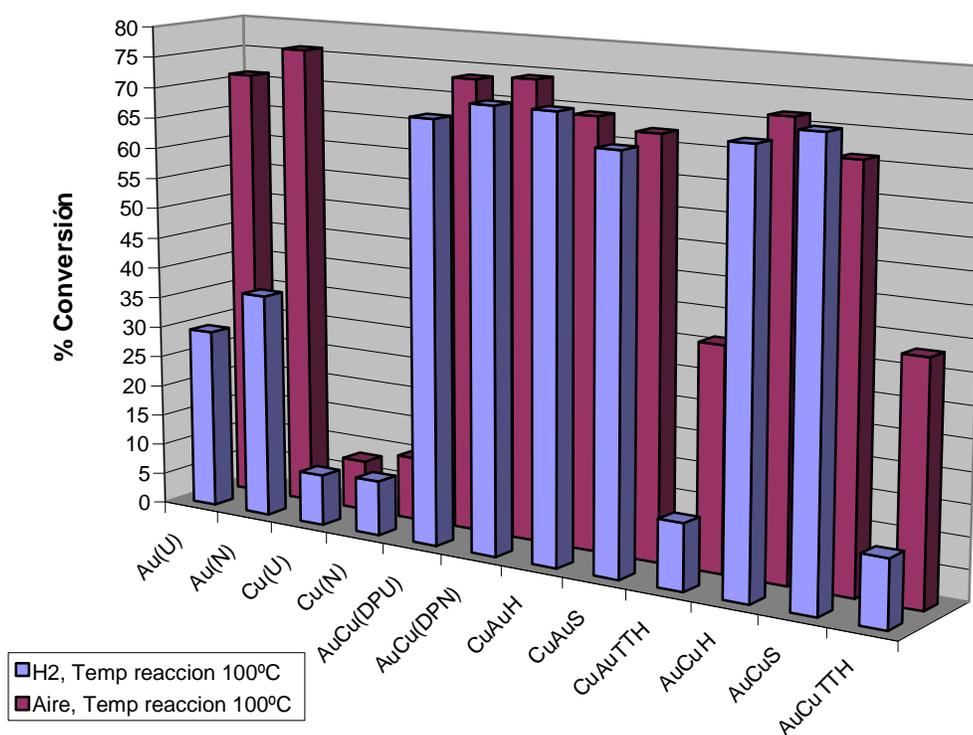


Fig. 18 Efecto en la actividad debido al gas utilizado en el tratamiento térmico a 300°C a una temperatura de reacción de 100°C.

Como se puede ver en la figuras 17 y 18, los catalizadores que contiene sólo oro y que son tratados en hidrógeno son menos activos que los catalizadores bimetalicos tratados en ese mismo ambiente, pero cuando son tratados en un ambiente de aire, presentan una actividad

incluso mayor a los catalizadores bimetalicos, por ejemplo el catalizador Au(N) a una temperatura de reacción de 100 °C tiene una conversión del 76%, mientras el catalizador bimetalico que tiene mayor actividad a esa temperatura es el AuCu(DPN) con 74% de conversión. En los catalizadores que sólo contienen cobre en ambos casos son mucho menos activos que los catalizadores bimetalicos.

En conclusión los catalizadores que fueron tratados en hidrógeno presentan una menor actividad a una temperatura de reacción de 50 °C comparado a los catalizadores que fueron tratados en aire, aun cuando a una temperatura de reacción de 100 °C los catalizadores tratados en hidrógeno tienen conversiones similares a los catalizadores tratados en aire, estos últimos tienen un poco más de actividad.

4.2.2 Influencia en la actividad en los catalizadores debido a la temperatura de tratamiento térmico.

La figura 19 muestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en los catalizadores tanto mono como bimetalicos a una temperatura de reacción de 50°C

El catalizador Au(U) presenta una mayor actividad conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico teniendo una conversión de 7% a 200 °C y 77% a 320 °C, en cambio para el catalizador Au(N) su actividad aumenta de 200°C (37%) a 300°C (77%) pero disminuye al tratarlo a 320 °C (52%), esto mismo ocurre para el catalizador CuAu_{TTA} por lo tanto para el catalizador Au(U) la temperatura de tratamiento térmico óptima es de 320 °C, mientras para el catalizador Au(N) su temperatura óptima es de 300°C.

Para los catalizadores Cu(U) y Cu(N) su actividad aumenta conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, aunque su actividad sigue siendo baja, no sobrepasando el 5% de conversión.

Para los catalizadores AuCu(DPN) y AuCu(DPU) estos aumentan su actividad conforme aumenta la temperatura dando una conversión cercana al 81% en ambos casos a 320°C.

En los catalizadores CuAu_{TTH} , AuCu_5 y AuCu_{TTA} , también aumentan su actividad conforme aumenta el tratamiento térmico. El catalizador CuAu_H presenta un comportamiento, donde su actividad es a 200 °C del 74%, y a 300 °C del 67%, volviendo a aumentar a 320° siendo su actividad del 77%. Esto mismo ocurre para los catalizadores CuAu_5 y AuCu_H .

Para los catalizadores en los que se depositó el cobre por el método DPN, $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{HDPU}}$, $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{SDPU}}$ y $\text{Au}_{\text{DPU}}\text{Cu}_{\text{HDPN}}$ su actividad disminuye conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, por ejemplo en el catalizador $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{SDPU}}$ las conversiones van de 70%, 66% y 47% conforme aumenta la temperatura.

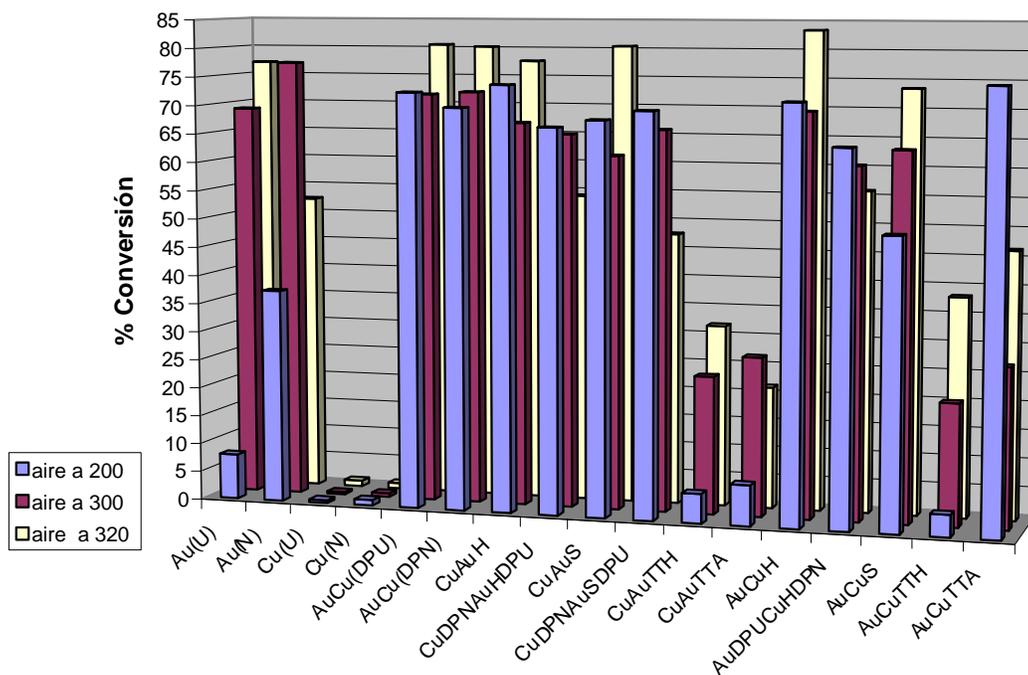


Fig. 19 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la actividad de los catalizadores a una temperatura de reacción 50°C.

En la figura 20 se muestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico a temperatura de reacción de 100 °C, donde se observa que la mayoría de los catalizadores presentan el mismo comportamiento que a una temperatura de reacción de 50°C, excepto para los catalizadores Cu(U) , Cu(N) , AuCu_5 y AuCu_{TTA} . Los catalizadores Cu(U) y Cu(N)

presentan una actividad menor a 320 °C siendo su conversión del alrededor del 6% mientras que a 200 °C es de 8% y a 300 °C del 9%. El catalizador AuCu_S da una actividad de 66% a 300 °C la cual es menor con respecto a la de 200 °C y 320 °C (68% y 74% respectivamente). Para el catalizador AuCu_{TTA} su actividad aumenta a 300 °C mientras que a 200 °C y 320 °C siguen la tendencia descrita en la figura 19.

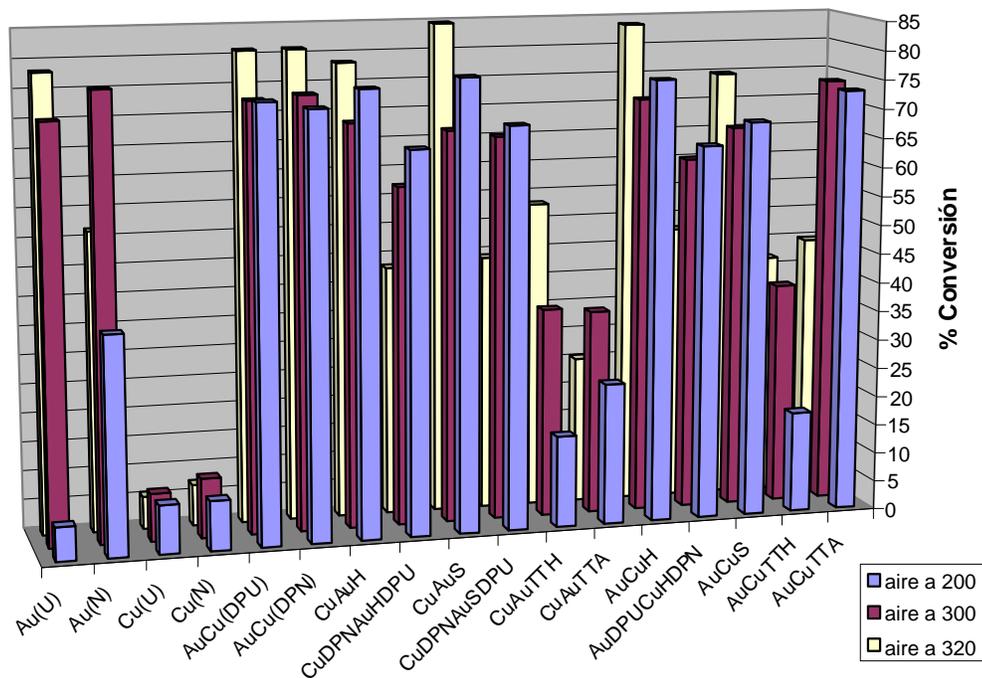


Fig. 20 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico en actividad de los catalizadores a una temperatura de reacción 100°C.

Este aumento en la actividad a 320 °C puede ser debido a diversos factores donde las partículas de cobre pudieran verse envenenadas por la presencia de trazas residuales de sodio o la presencia de las mismas partículas presenten una mayor tendencia a formar carbonatos lo que bloquearía los sitios activos del catalizador.

Como resultado de estas pruebas se puede apreciar que la temperatura óptima de tratamiento térmico de la mayoría de los catalizadores es a 320 °C excepto para los catalizadores donde se uso el método DPN.

4.2.3 Efecto en la actividad en los catalizadores debido al método de síntesis.

Las figuras 21, 22 y 23 muestran como influye el método con el que se preparan los catalizadores sobre su actividad. La figura 21 muestra que a 200°C el oro depositado por DPU tiene una conversión de 5% mientras que el depositado por DPN tiene una conversión del 37%. En el caso de los catalizadores en los que se depósito sólo cobre no existe una diferencia apreciable en su actividad cuando es depositado por el método DPU o DPN, esto mismo sucede a 300 °C y 320 °C como se ve en las figuras 22 y 23.

Para los catalizadores AuHCu, AuSCu y CuHAu en los que se depositó el cobre por el método DPN, presentan una actividad menor que cuando es depositado por el método DPU, esto se ve mas marcado conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico como se aprecia en las figuras 22 y 23.

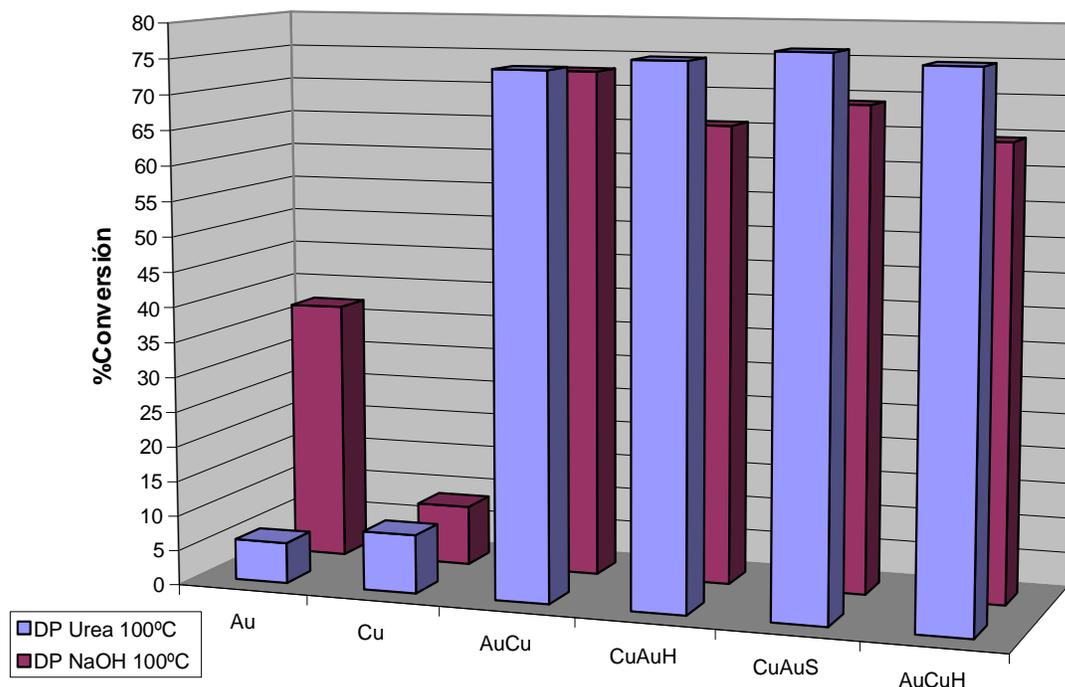


Fig 21. Efecto del método de síntesis en catalizadores tratados térmicamente a 200°C.

En la figura 22 el catalizador Au (U) es casi igual de activo que el catalizador Au(N), y en la figura 23 el catalizador Au(N) disminuye su actividad que es de 47 % y del catalizador Au(U) es de 83%.

Para los catalizadores en los que coprecipitaron los metales tanto por el método DPU y DPN presentan la misma actividad a 200 °C siendo para el catalizador AuCu(DPU) 74 % y para el catalizador AuCu(DPN) de 72%, manteniendo esa tendencia a 300 °C y 320 °C.

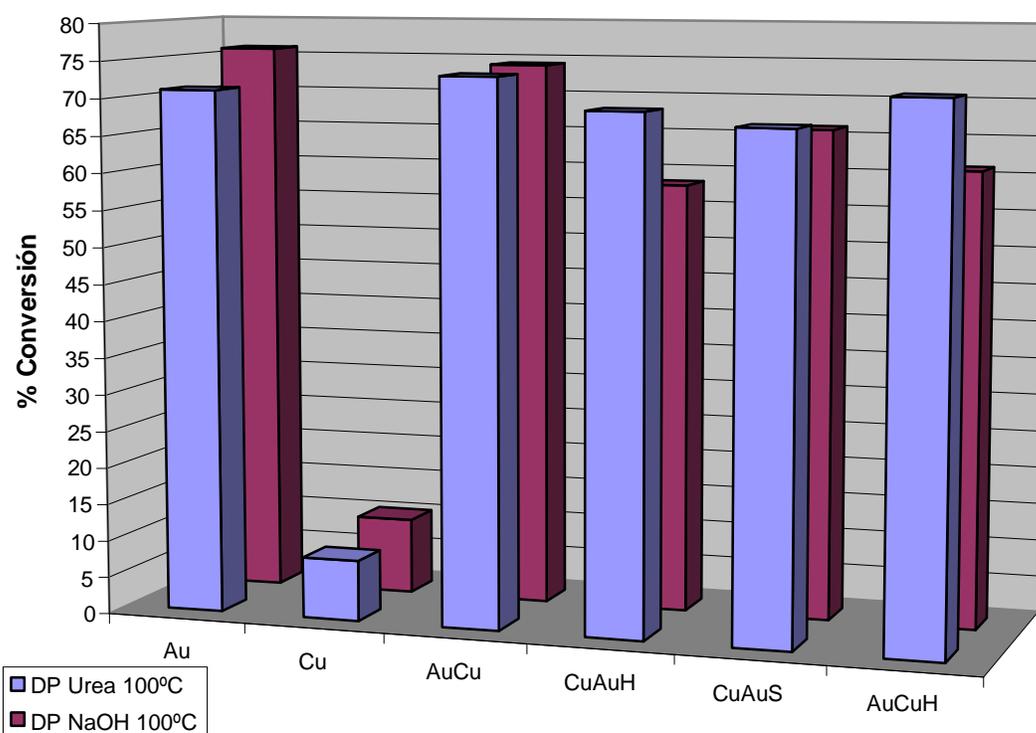


Fig 22. Efecto del método de síntesis catalizadores tratados térmicamente a 300°C.

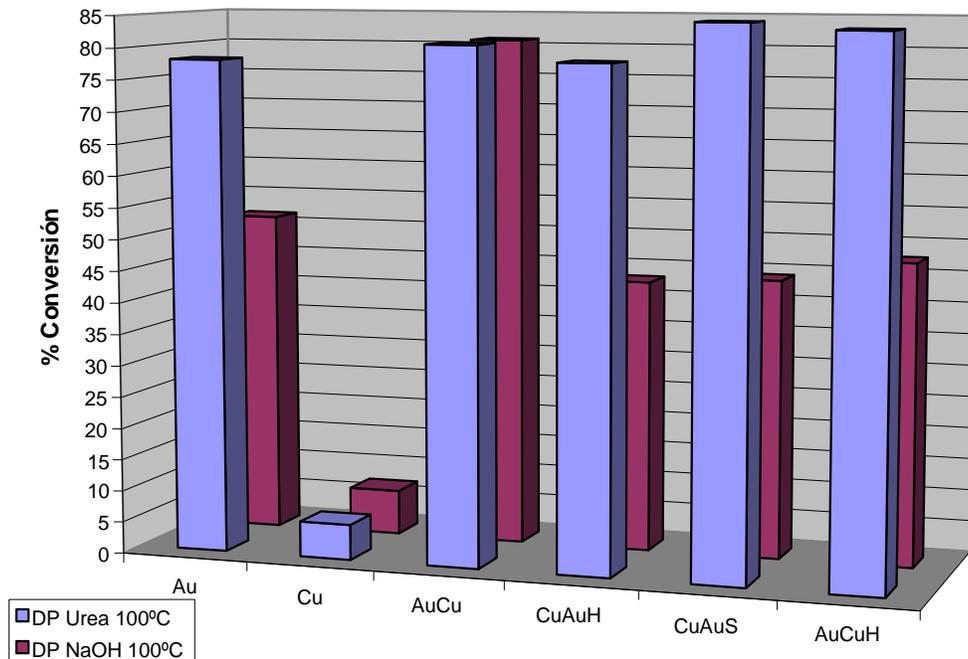


Fig. 23 Efecto del método de síntesis catalizadores tratados térmicamente a 320°C

En la figura 24, se muestran las conversiones de los catalizadores CuAuTT y AuCuTT, donde el primer metal que se depositó es tratado térmicamente en diferentes gases (H_2 o aire), se ve que para el catalizador CuAuTT tratado en hidrógeno tienen una conversión de 15% mientras que el catalizador tratado en aire tiene una conversión de 24%, en el catalizador AuCuTT cuando el cobre es tratado térmicamente en aire es más activo dando una conversión de 73% mientras que cuando es tratado en hidrógeno su conversión es de 17%.

En la figura 25 se muestra que el catalizador CuAuTT tiene una actividad similar, siendo el porcentaje de conversión cercano al 37%, mientras que el catalizador AuCuTT presenta el mismo comportamiento que en la figura 24. En cambio cuando los catalizadores son tratados térmicamente a 320 °C (figura 26) el catalizador CuAuTT presenta una mayor actividad cuando el oro es tratado primeramente con hidrógeno. Probablemente cuando se deposita inicialmente al oro y se trata en hidrógeno y posteriormente se deposita el cobre y ambos son tratados a 320 °C en aire, el oro mantenga el tamaño de las partículas. El

catalizador AuCuTT tienen una conversión de alrededor de 40 %, este aumento de actividad del catalizador en el que el cobre es depositado inicialmente y es tratado en hidrógeno pudiera deberse a que el cobre esté en forma metálica.

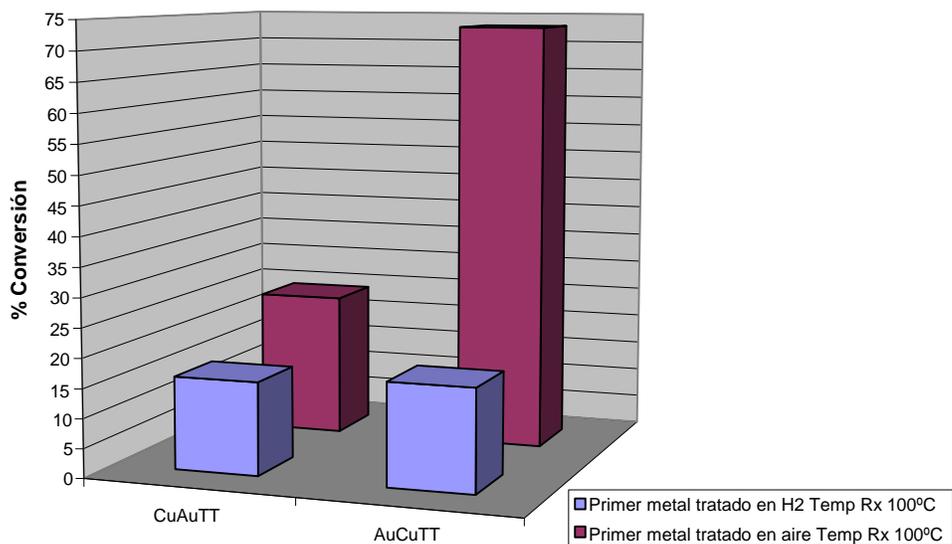


Fig 24 Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico del primer metal en los catalizadores AuCuTT y CuAuTT tratados térmicamente a 200°C

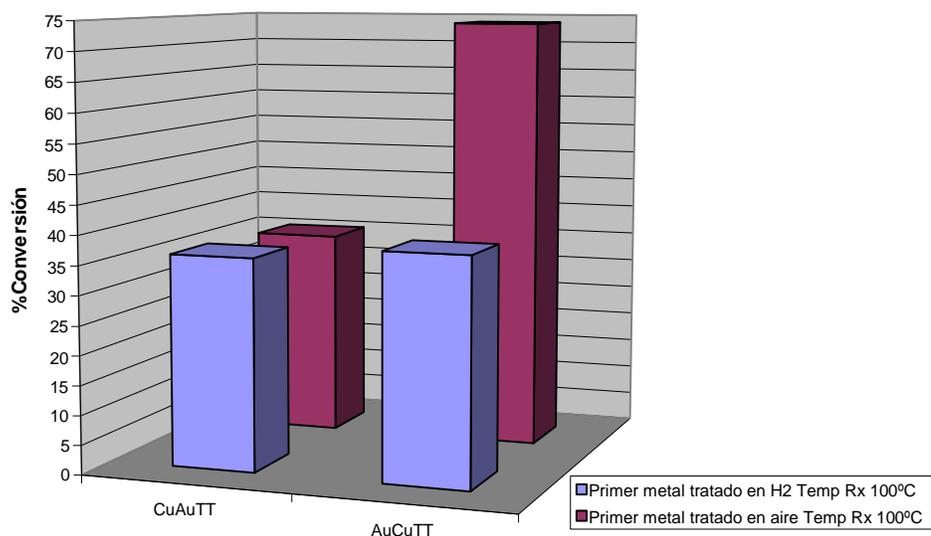


Fig 25 Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico del primer metal en los catalizadores AuCuTT y CuAuTT tratados térmicamente a 300°C

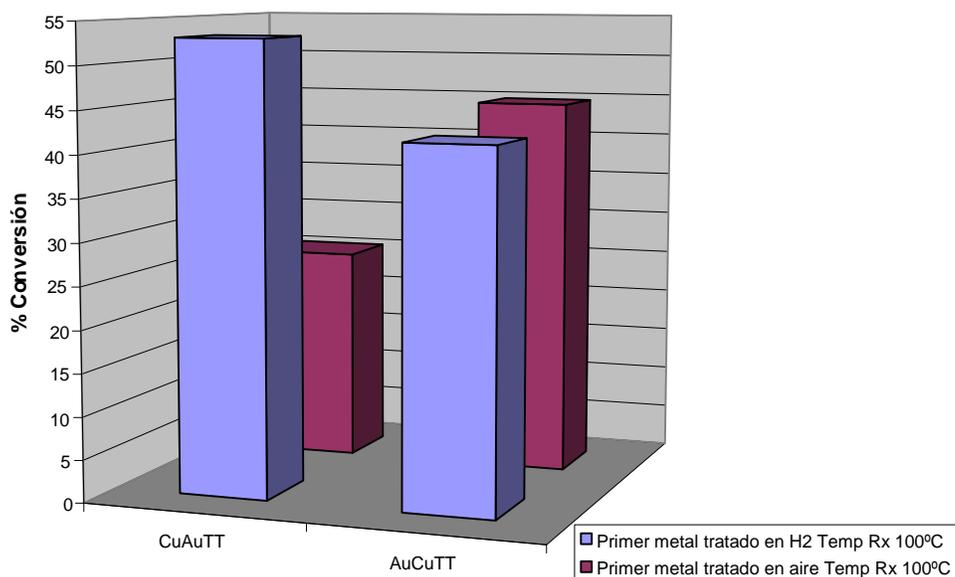


Fig 26 Efecto del gas utilizado en el tratamiento térmico del primer metal en los catalizadores AuCuTT y CuAuTT tratados térmicamente a 320°C

4.2.4 Desactivación de los catalizadores.

En la figura 27 se muestra la conversión obtenida después de haber dejado los catalizadores 2 horas en reacción a 50°C para determinar si el grado de desactivación en ese lapso es importante. Como se mencionó anteriormente este procedimiento se hizo debido a la diferencia de tiempo entre la toma de muestras, pudiendo haber una desactivación significativa de los catalizadores colocados en el primer y último reactor.

Como se ve en estas figuras la técnica que se utilizó en el reactor del sistema (Combi-RIG, in situ research) produce casi los mismos resultados de conversión entre la primera muestra y la segunda muestra, en la mayoría de los catalizadores la diferencia entre muestra y muestra no excede del 1%, esto no sucede para el catalizador Au (N) donde la actividad en la primera muestra es de 37% y en la segunda es de 33%.

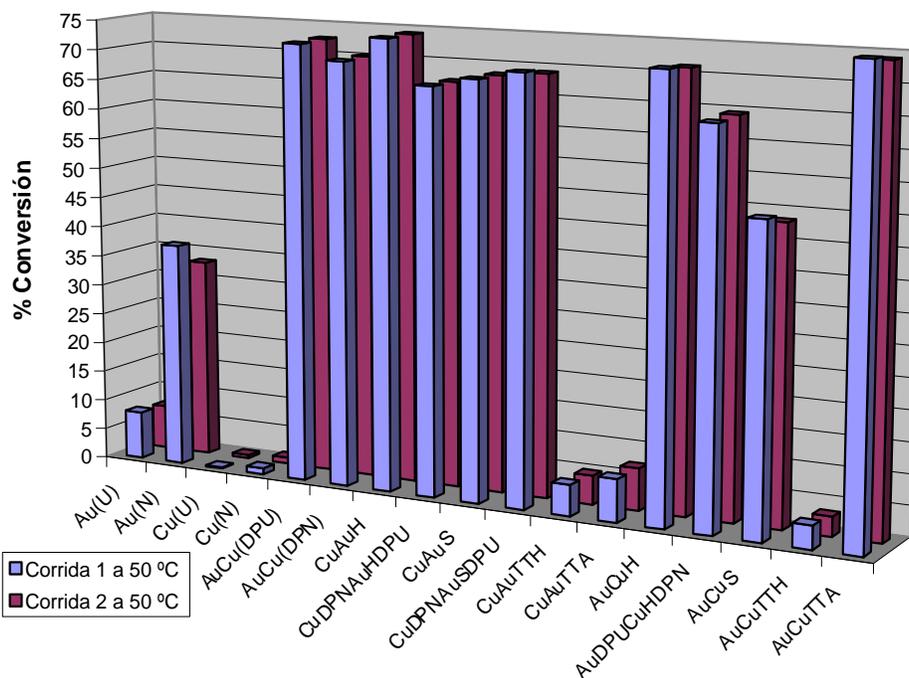


Fig. 27 Diferencia de actividades entre la primera y segunda toma de muestra de los catalizadores a 50 °C tratados térmicamente en aire a 200 °C.

En la figura 28 se aprecia que todos los catalizadores a una temperatura de reacción de 100 °C mantienen la misma tendencia que a 50 °C incluyendo al catalizador Au(N), por lo que los catalizadores prácticamente no se desactivan en un lapso de 2 horas.

En la figura 29, cuando los catalizadores son tratados a 300 °C y una temperatura de reacción de 50 °C los catalizadores $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{HDPU}}$ y CuAu_{TTA} presentan una actividad mayor en la segunda toma de muestra, el catalizador CuAu_{TTA} da una conversión de 25% en la primera toma de muestra y en la segunda toma de muestra es de 27% de conversión, lo que indica que la muestra en lugar de desactivarse se reactiva, probablemente debido a cambios en los estados de oxidación de los metales durante el curso de la reacción.

Al parecer los catalizadores $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{HDPU}}$ y CuAu_{TTA} se reactivan, pasado el tiempo de toma de muestras que fue de 70 minutos. Mientras el catalizador $\text{Cu}_{\text{DPN}}\text{Au}_{\text{HDPU}}$ se desactiva en la segunda toma de muestra dando una diferencia de conversiones de 7%.

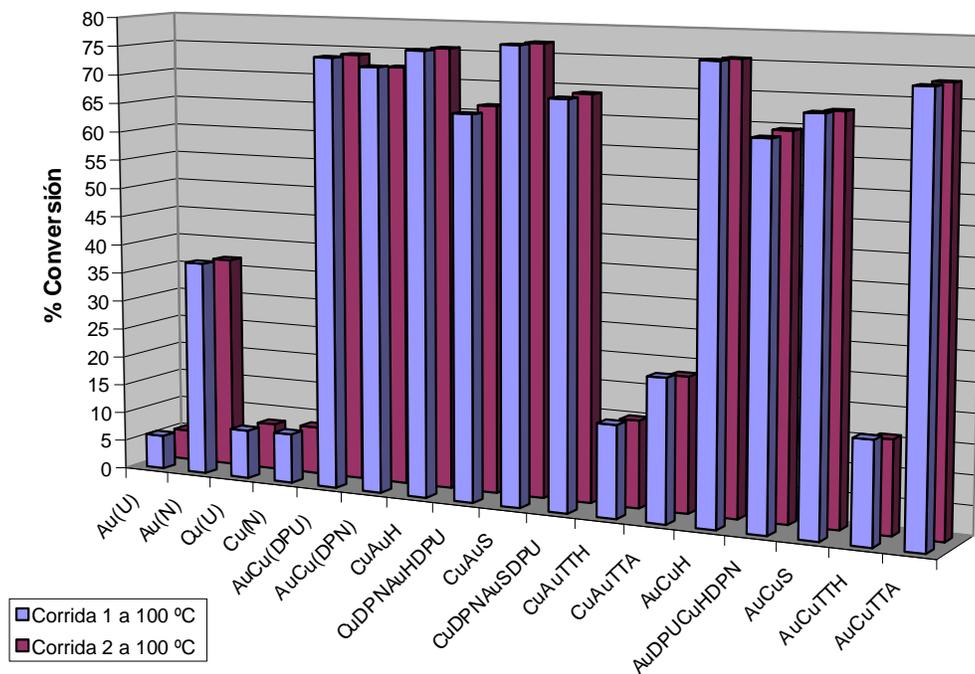


Fig. 28 Diferencia de actividades entre la primera y segunda toma de muestra de los catalizadores a 100 °C tratados térmicamente en aire a 200 °C.

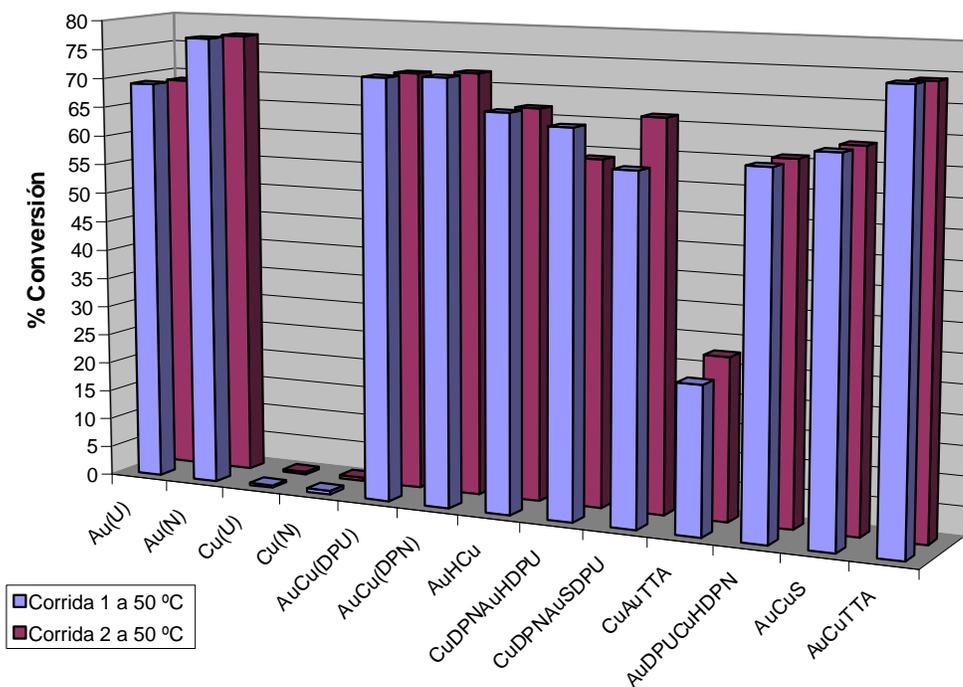


Fig. 29 Diferencia de actividades entre la primera y segunda toma de muestra de los catalizadores a 50 °C tratados térmicamente en aire a 300 °C.

En la figura 30 se observa que a 320 °C los catalizadores en los que se depositó el cobre por el método DPN hay una desactivación en la segunda corrida teniendo una diferencia entre conversiones de 11% para el catalizador Cu_{DPN}Au_{HDPU}, mientras para los catalizadores donde se depositó el cobre por el método DPU no existe una desactivación apreciable en la segunda toma de muestras.

La figura 31 muestra que a una temperatura de reacción de 100 °C, los catalizadores presentan actividades similares entre la toma de muestras excepto para el catalizador Cu_{DPN}Au_{SDPU} donde en la segunda toma de muestra es más activo que en la primera variando un 8% de conversión entre muestras. Esta variación de los catalizadores en los que se depósito cobre por el método DPN, probablemente se deba a que se estabiliza los catalizadores y se reactivan con el aumento de temperatura. Como se observa la técnica utilizada produce buena reproducibilidad de datos, para los catalizadores preparados por el método DPU y en el caso donde los catalizadores, se depositó el cobre por el método DPN, son más sensibles al aumento de la temperatura de tratamiento térmico.

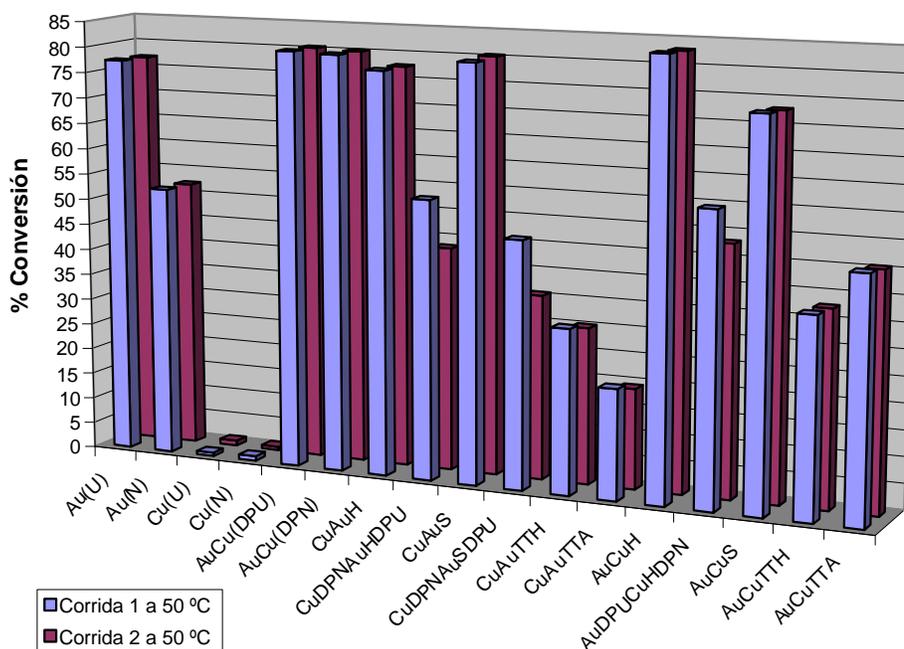


Fig. 30 Diferencia de actividades entre la primera y segunda toma de muestra de los catalizadores a 50 °C tratados térmicamente en aire a 320 °C.

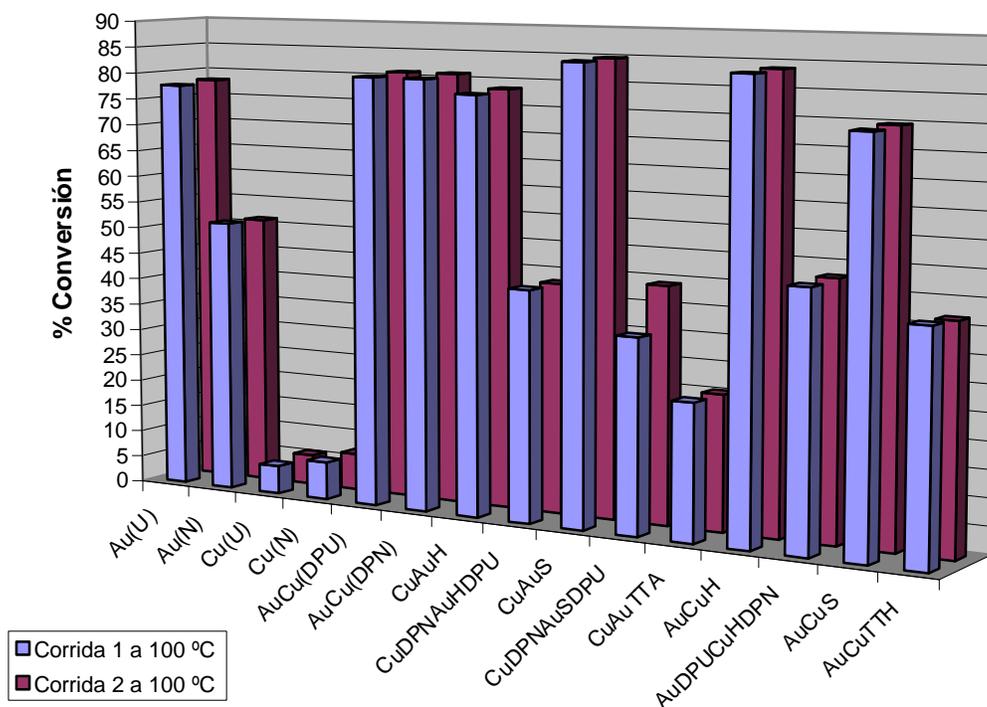


Fig 31 Diferencia de actividades entre la primera y segunda toma de muestra de los catalizadores a 100 °C tratados térmicamente en aire a 320 °C.

4.2.5 Pruebas de estabilidad.

Con los resultados anteriores se escogieron los catalizadores CuAu_S, Cu_HAu, AuCu(DPN) y AuCu(DPU) para realizar las pruebas de estabilidad. Se escogieron estos catalizadores por presentar una mayor actividad. A parte de estos catalizadores también se le hicieron pruebas de estabilidad a los catalizadores Au(U) y Cu (N) y Cu(U) como referencia.

La figura 32 muestra una gráfica típica de porcentaje de conversión contra temperatura de la reacción de CO a CO₂, en esta gráfica se observa a los catalizadores de cobre preparados por los métodos DPU y DPN que presentan poca actividad desde bajas temperaturas hasta 113 °C y alcanzan su máxima conversión a los 300 °C.

El catalizador AuCu(DPU) presenta una actividad parecida a la del oro depositado por el método DPU, en cambio el catalizador AuCu_H tiene una actividad mayor a bajas temperaturas y a una temperatura de 74 °C comienza a presentar un comportamiento

parecido a la del oro, el catalizador Au₅Cu presenta una actividad menor a la del oro alcanzando su máxima conversión a 300 °C.

En cambio el catalizador AuCu(DPN) aunque presenta una actividad menor que la oro y los otros catalizadores bimetalicos, tiene su máxima conversión a una temperatura de 158 °C.

Una característica de los catalizadores bimetalicos es que entre la primera y segunda muestra tomada, disminuye su actividad para luego aumentar su actividad conforme aumenta la temperatura.

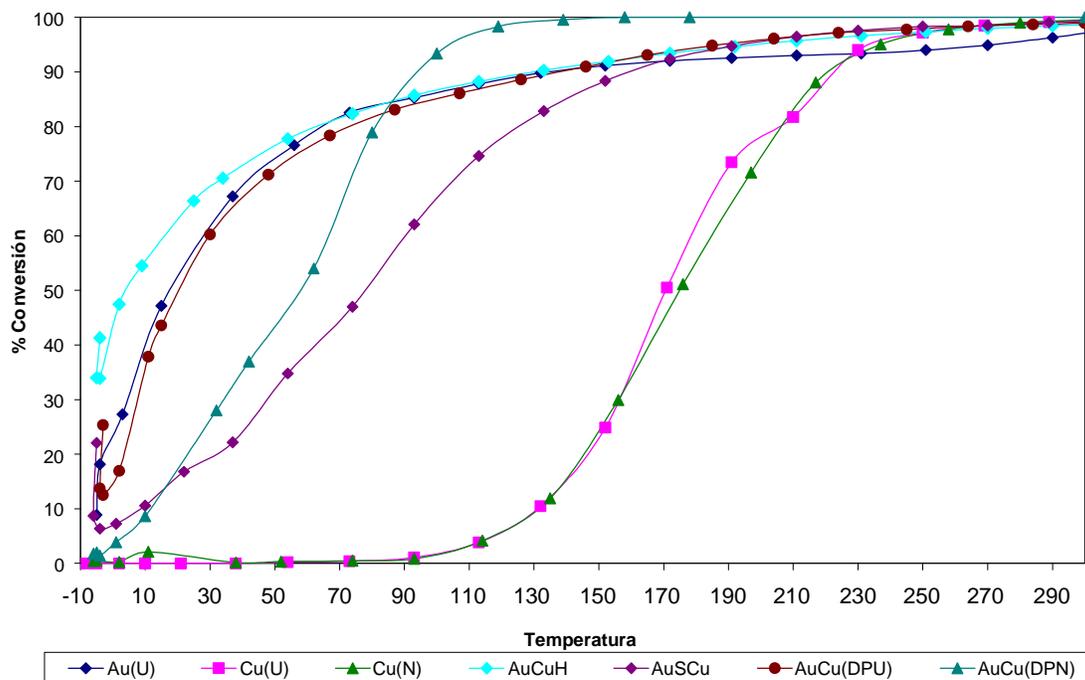


Fig. 32 % Conversión vs temperatura; 50 mg de muestra tratados térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

La figura 33 muestra la desactivación del catalizador Au(U) después de 4 ciclos de calentamiento–enfriamiento desde una temperatura ambiente hasta 300 °C en presencia de la mezcla reactiva. Como puede observarse en la primera corrida el catalizador presenta ya

alguna actividad a una temperatura de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ dando una conversión del 9%, a temperatura ambiente da una conversión del 67%, alcanzando a $152\text{ }^{\circ}\text{C}$ una conversión del 91% y a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, que fue la temperatura máxima a la que se expuso el catalizador, tiene una conversión del 97%.

Como puede observarse en las siguientes corridas el catalizador no presenta una desactivación significativa, es más el catalizador presenta una ligera reactivación en las corridas subsecuentes, dando una conversión del 98% a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, para las tres corridas restantes.

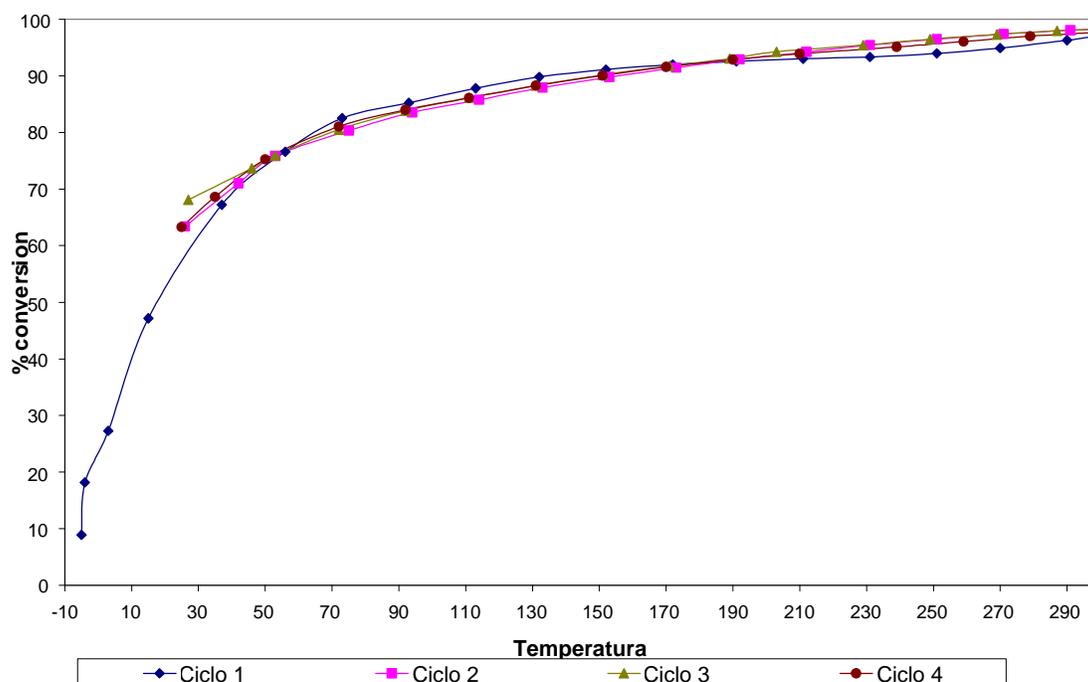


Fig. 33 Curva de desactivación del catalizador Au(N); muestra tratada térmicamente a $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire. Condiciones de reacción $20\text{ cm}^3/\text{min}$ (0.5% Co/N₂), $20\text{ cm}^3/\text{min}$ (0.5% O₂/N₂) y $60\text{ cm}^3/\text{min}$ (N₂).

Las figuras 34 y 35 muestran la desactivación de los catalizadores Cu(N) y Cu(U), ambos catalizadores presentan muy baja actividad a temperaturas inferiores de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir de los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ los catalizadores presentan un aumento de actividad conforme aumenta la

temperatura de reacción. El catalizador Cu(N) a una temperatura de reacción de 100 °C da una conversión del 3%, a 237 °C alcanza una conversión del 95% y a 300 °C conversión es del 99% este catalizador presenta poca desactivación muy parecida a la del catalizador Au(N). El catalizador Cu(U) presenta un comportamiento distinto al catalizador Cu(N), como se observa en la figura 35 el catalizador se reactiva conforme se llevan a cabo los ciclos de calentamiento-enfriamiento, en el ciclo 1 a una temperatura de 132 °C da una conversión del 10 % mientras para los demás ciclos la conversión observada es de 18%, 23% y 30% para los ciclos 2, 3 y 4. A 300 °C presenta una conversión del 99% para los cuatro ciclos, esta reactivación puede ser debido a la eliminación de algún compuesto depositado en la superficie del catalizador que va eliminándose conforme se llevan a cabo los ciclos de calentamiento-enfriamiento.

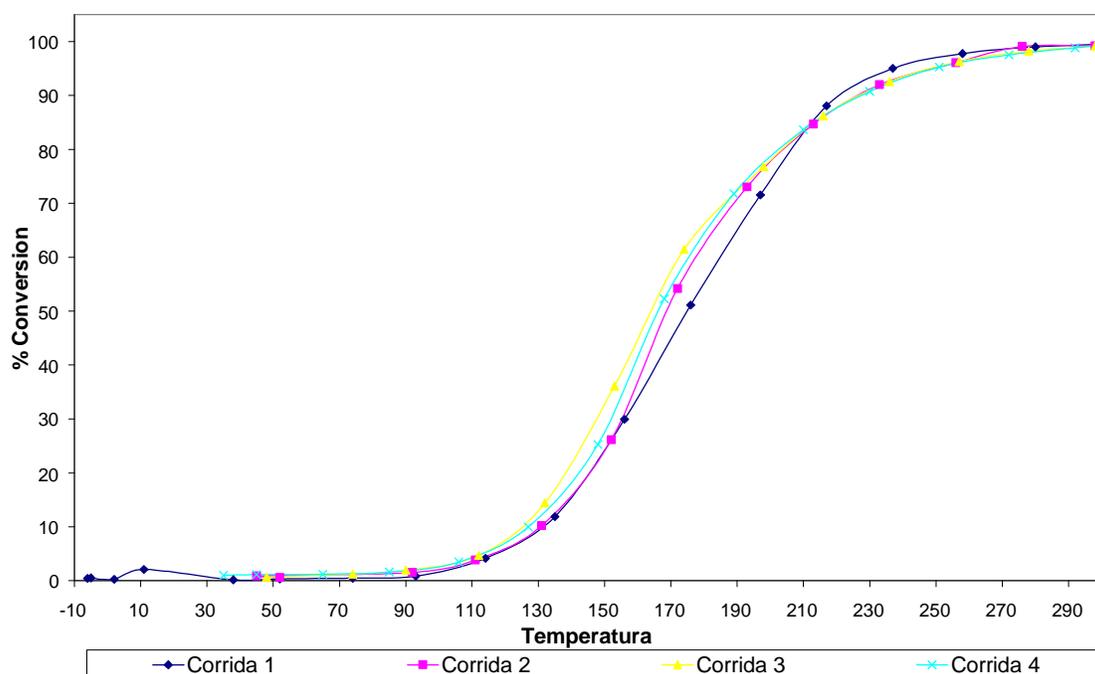


Fig. 34 Curva de desactivación del catalizador Cu(N); muestra tratada térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

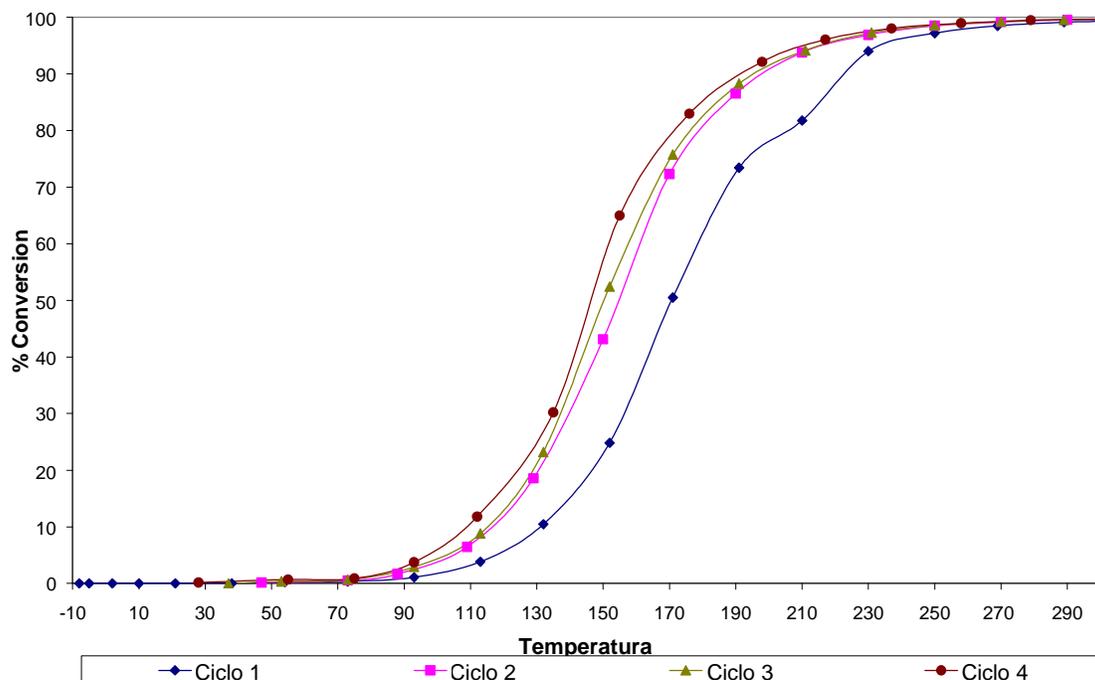


Fig. 35 Curva de desactivación del catalizador Cu(U); muestra tratada térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

La figura 36 muestra la desactivación del catalizador CuAu₅, donde se observa que a una temperatura de -5 °C presenta una conversión del 22%, para luego disminuir al 6% a una temperatura de -4°C y a una temperatura de 1 °C da una conversión de 7%, esta es una característica representativa de los catalizadores bimetálicos, a una temperatura de 172 °C este catalizador alcanza el 92% de conversión y a 300 °C da una conversión de 99%. En el segundo ciclo el catalizador presenta una ligera desactivación a 27 °C da una conversión de 16% y hasta una temperatura de 102 °C comienza a tener la misma tendencia que en el ciclo 1, en el ciclo 2 a 300 °C se obtiene una conversión del 98%, en el ciclo 3 se da una desactivación mas pronunciada dando a 100 °C una conversión de 61% mientras que en el primer ciclo la conversión que se obtuvo fue de 66%, a 300 °C se obtiene una conversión de 97.82% para el ciclo 3, en el último ciclo es parecido al ciclo 1 pero se vuelve menos activo a partir de 180 °C dando una conversión de 90% contra una conversión de 93% del ciclo 1, a 300 °C la conversión del ciclo 4 es de 97.39%.

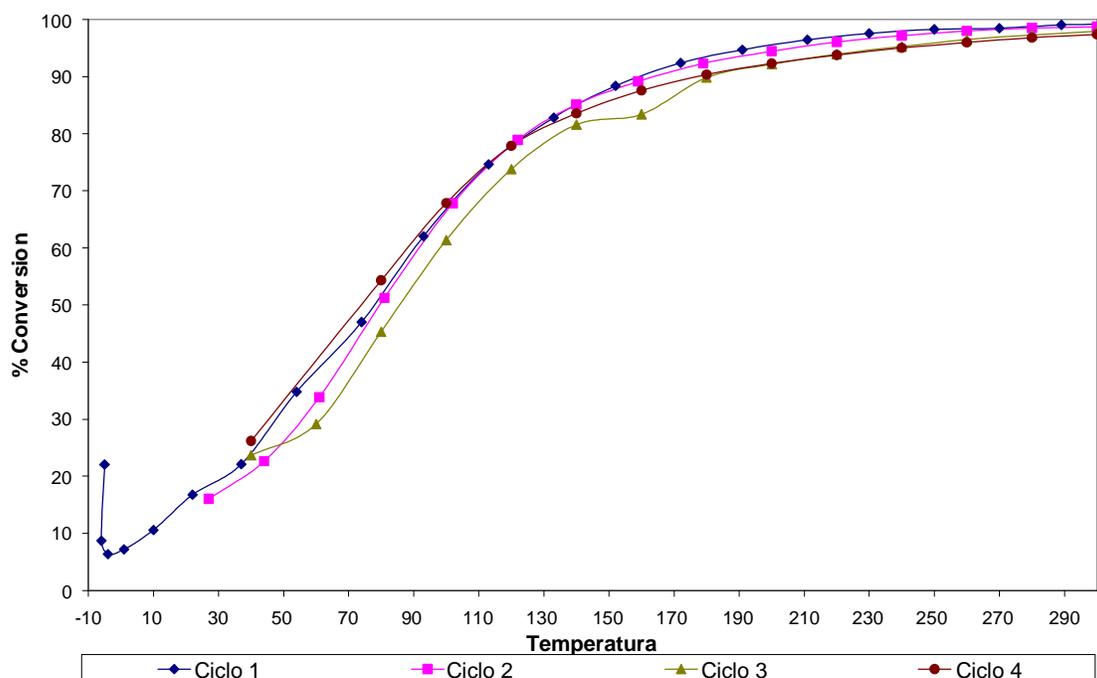


Fig. 36 Curva de desactivación del catalizador CuAu_5 ; muestra tratada térmicamente a $320\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Condiciones de reacción $20\text{ cm}^3/\text{min}$ (0.5% Co/N_2), $20\text{ cm}^3/\text{min}$ (0.5% O_2/N_2) y $60\text{ cm}^3/\text{min}$ (N_2).

En la figura 37 se muestra la desactivación del catalizador Cu_HAu . Como puede observarse, esta muestra presenta una ligera reactivación en los ciclos 2 y 3, y posteriormente presenta una ligera desactivación en el ciclo 4, a una temperatura de $26\text{ }^\circ\text{C}$ el ciclo 1 da una conversión de 66% , mientras que para los ciclos 2 y 3 dan una conversión de 68% y 72% respectivamente, para después disminuir a 65% en el ciclo 4 a esa misma temperatura, en los cuatro ciclos los catalizadores a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ se alcanza una conversión del 98% .

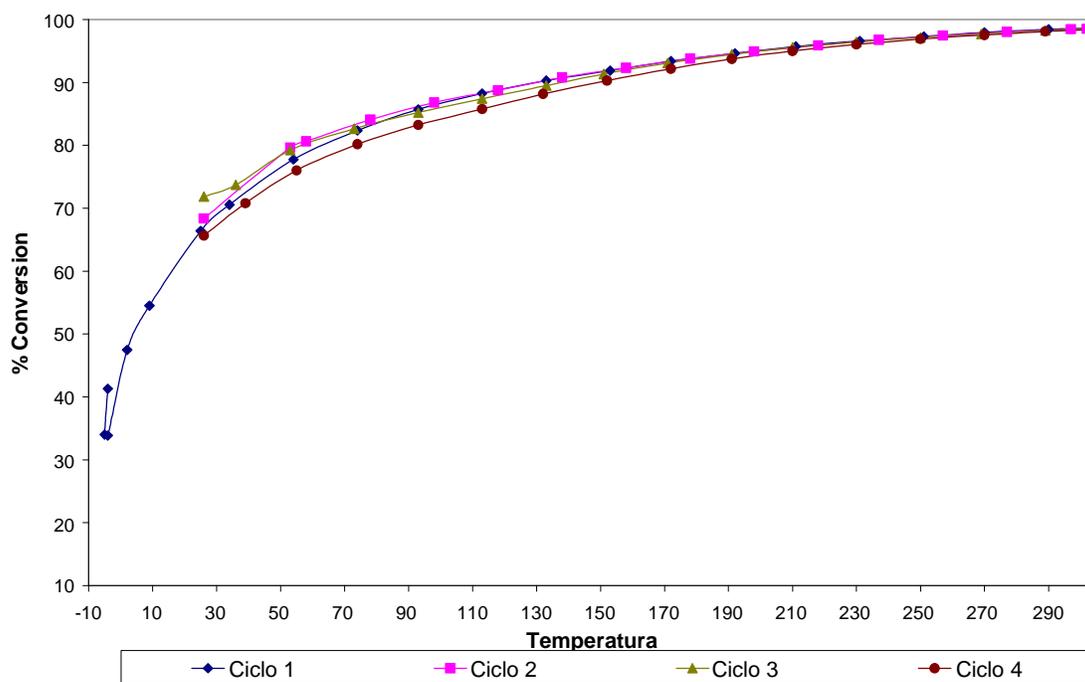


Fig. 37 Curva de desactivación del catalizador Cu_HAu; muestra tratada térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

Las figuras 38 y 39 muestran las desactivaciones de los catalizadores coprecipitados AuCu(DPN) y AuCu(DPU), en ambos catalizadores presentan un aumento en su actividad en el segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento, para después disminuir en los ciclos 3 y 4, en el caso del catalizador AuCu(DPU) a una temperatura de 30 °C en el ciclo 1 su conversión es de 60% y en los ciclos siguientes la conversión esta entre el 71 y 73 % a esa misma temperatura, este catalizador alcanza a los 146 °C el 90% de conversión en el ciclo 1, mientras para el ciclo 2 es a los 72 °C, y en el ciclo 3 y 4 es a una temperatura de 131 y 140 °C respectivamente, en el ciclo 1 a 300 °C da una conversión de 98 %, mientras para los demás ciclos es del 99%.

Para el catalizador AuCu(DPN) tiene poca actividad a bajas temperaturas, dando a -5 °C una conversión de 2%, a 32 °C alcanza una conversión de 50%, mientras en el ciclo 2 a una temperatura de 25 °C da una conversión de 74%, en los ciclos 3 y 4 disminuye un poco su

actividad a 25 °C siendo de 64% en el ciclo 3 y 59% en el ciclo 4. En el ciclo 1 a 158 °C se alcanza el 100% de conversión, y en los ciclos posteriores se alcanza a los 171°C, 189 °C y 190 °C.

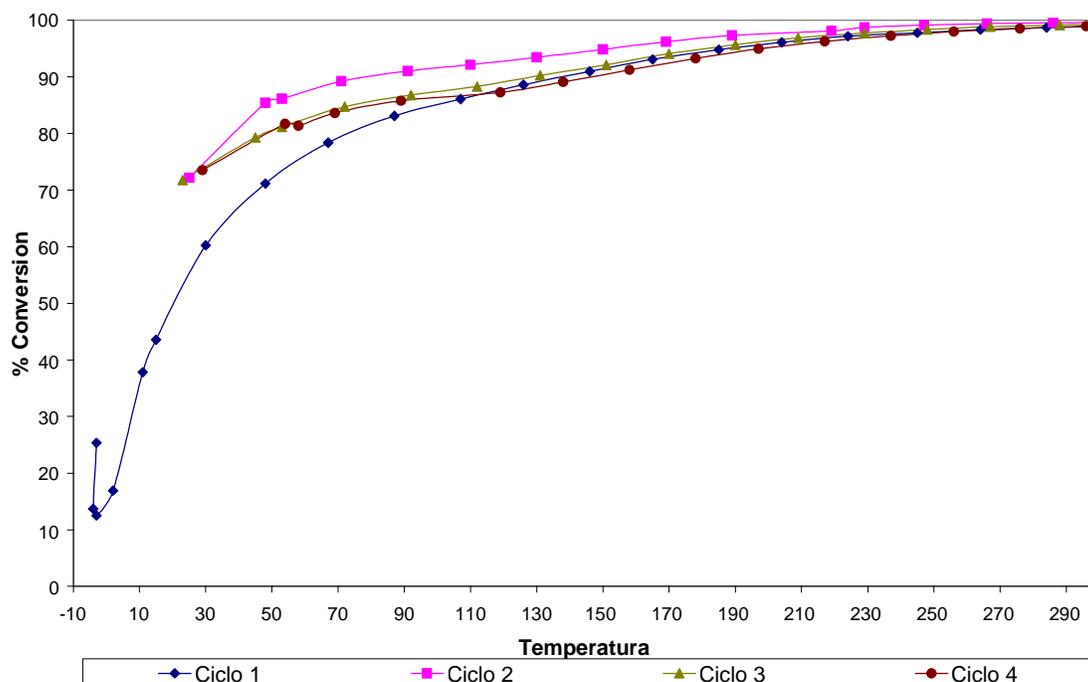


Fig. 38 Curva de desactivación del catalizador CuAu(DPU); muestra tratada térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

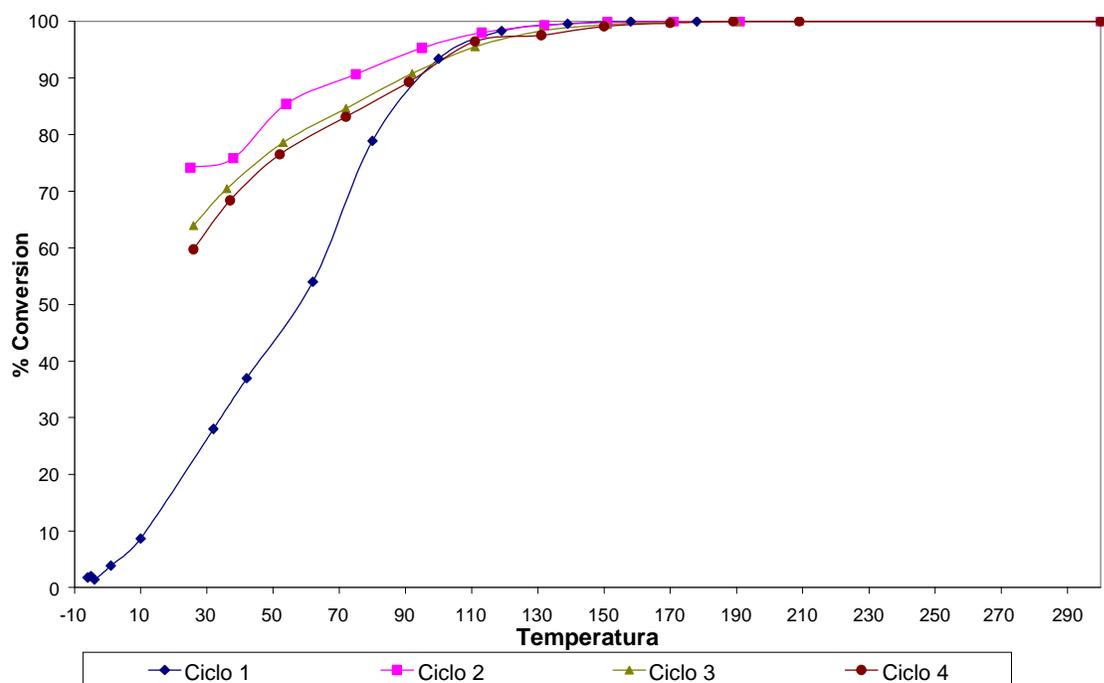


Fig. 39 Curva de desactivación del catalizador CuAu(DPN); muestra tratada térmicamente a 320 °C en aire. Condiciones de reacción 20 cm³/min (0.5% Co/N₂), 20 cm³/min (0.5 O₂/N₂) y 60 cm³/min (N₂).

5. CONCLUSIONES.

Se logro el depósito total de nanopartículas de cobre sobre el óxido de titanio, además de que se logró la síntesis de catalizadores bimetalicos de oro y cobre, usando los métodos DPU y DPN, teniendo una buena dispersión de partículas. En el caso de los catalizadores bimetalicos, no existe en ambos métodos de síntesis una interferencia debida a los metales, para la obtención de nanopartículas o el depósito total de los metales.

En la caracterización de los catalizadores donde se depósito sólo cobre y fueron tratados en aire, se obtuvieron datos por medio de difracción de rayos X, que indican que el cobre se deposita en forma de óxido (CuO) sobre el óxido de titanio por ambos métodos de síntesis.

Así mismo para los catalizadores bimetalicos que fueron tratados en aire, el cobre permaneció en forma de óxido y el oro se depositó en forma metálica (Au⁰). Por medio de espectroscopia de UV-Visible, podemos intuir que en el caso de los catalizadores bimetalicos se obtuvieron nanopartículas de Au-CuO/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂.

En lo que se refiere a las pruebas catalíticas de los catalizadores monometalicos, el oro presenta el mismo comportamiento que el reportado en la literatura. Que en el caso de los catalizadores de cobre, cuando son tratados en aire a 320 °C presentan poca actividad a bajas temperaturas, comenzando a ser activos a partir de los 100-110 °C.

En el caso de los catalizadores bimetalicos estos presentan una mejor actividad cuando son tratados térmicamente a 300 °C en aire que cuando son tratados en hidrógeno a esa misma temperatura, la temperatura de tratamiento térmico también afecta a los catalizadores bimetalicos en algunos casos son más activos que los monometalicos cuando son tratados a 320 °C y no a 200 °C y 300 °C.

El método de síntesis también afecta a la actividad de los catalizadores bimetalicos siendo en los catalizadores donde se depósito cobre por el método DPN menos activos que los catalizadores donde se depósito el cobre por el método DPU a una temperatura de

tratamiento térmico de 320 °C. El caso de los catalizadores AuTTCu y CuTTAu, el gas utilizado en el tratamiento térmico del primer metal también influye en su actividad siendo en algunos casos más activo cuando el primer metal es tratado en hidrógeno que cuando es tratado en aire.

Se pudo comprobar que sí existen efectos sinérgicos y estabilización al combinar el oro y cobre en la oxidación de CO, esto se puede ver en los catalizadores donde se coprecipitaron los metales (AuCu). En ambos casos se obtienen conversiones de alrededor del 70% a temperatura ambiente, alcanzando en el caso del catalizador AuCu(DPN) el 100% de conversión a una temperatura de 158 °C. Las nanopartículas de oro son estabilizadas por la presencia del cobre evitando su desactivación, incluso en algunos casos aumentando su actividad.

6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] B. Lindström, L. Pettersson, *CATTECH* 7 (2003) 130-138.
- [2] A.Y.M. Jones, P.K.W. Lam, *Science of the Total Environment* 354 (2005) 150-156.
- [3] J.A. Raub, M. Mathieu-Nolf, N.B. Hampson, S.R. Thom, *Toxicology* 145 (2000) 1-14.
- [4] K.S. Bradley, D.H. Stedman, G.A. Bishop, *Chemosphere: Global Change Science* 1 (1999) 65-72.
- [5] P.G. Flachsbart, *Chemosphere: Global Change Science* 1 (1999) 301-329.
- [6] T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, *Applied Catalyst A:General* 298 (2006) 127-143.
- [7] M. Haruta, *CATTECH* 6 (2002) 102-114.
- [8] G.J. Hutchings, M. Haruta, *Applied Catalyst A:General* (2005) 2-5.
- [9] M. Haruta, *Journal New Materials Electrochemical Systems* 7 (2004) 163.
- [10] M. Haruta, *Catalysis Today* 36 (1997) 153-166.
- [11] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 1999, pp. 319-388.
- [12] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 357-367.
- [13] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis, *Journal Physical Chemistry B* 106 (2002) 7634-7642.
- [14] J.W. Geus, *Preparation of Catalysts III*, 1983.
- [15] Y. Iizuka, A. Kawamoto, M. Haruta., *Catalysis Letters* 97 (2004) 203-208.
- [16] R. Zanella, C. Louis, *Catalysis Today* 107-108 (2005) 768-777.
- [17] J. Xiaoyuan, D. Guanghui, L. Liping, C.Y.h. Xiaoming., *Journal of Molecular Cat. A: Chemical* 218 (2004) 187-195.
- [18] S. Tae, M. Matsuoka, M. Anpo, *Cat. Letters* 107 (2006) 173-176.
- [19] Y. Okamoto, H. Gotoh, K. Hishida, H. Aritani, T. Tanaka, S. Yoshida, *Applied Surface Science* 121-122 (1997) 509-512.
- [20] M. Morán-Pineda, S. Castillo, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (2003) 341-346.
- [21] H. Zhua, M. Shen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 219 (2004) 155-164.
- [22] X.-C. Zheng, S.-H. Wu., *Applied Catalyst A:General* (2005) 217-223.
- [23] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, *Chemical Engineering Journal* 124 (2006) 41-45.

- [24] M. Wojciechowska, *Catalysis Today* 119 (2006) 338–334.
- [25] M. Wojciechowska, M. Zieliński, A. Malczewska, W. Przystajko, M. Pietrowski, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 225–231.
- [26] U.R. Pillai, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 110–117.
- [27] E. Smolentsevaa, N. Bogdanchikovab, A. Simakovb, A. Pestryakova, I. Tusovskayab, M. Avalosb, M.H. Faríasb, J.A. Díazb, V. Gurinc, *Surface Science* 600 (2006) 4256-4259
- [28] L. Hong-lei, J. Ming-jun, P. Wei-cheng, *CHEM. RES. CHINESE* 22 (2006) 99-102.
- [29] J.M. Thomas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1563-1570.
- [30] G.C. Bond, C. Louis, D. Thompson, *Catalysis by Gold*, Graham j. Hutchings ed., Imperial College Press, 2006.
- [31] X. Courtois, V. Perrichon, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 63–72.
- [32] A. Venugopal, J. Aluha, M.S. Scurrrell, *Catalysis Letters* 90 (2003) 1-6.
- [33] J. Shwank, *Gold Bull* 18 (1985) 1-20.
- [34] L.Y. Zhao, P.C. Yang, X.K. Wang, Y.N. Xie, N.Z. Wu, Y.C. Xie, *Applied Surface Science* 228 (2004) 257-264.
- [35] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, *Sensors and Actuators B: Chemical* Volume 96 (2003) 477-737.
- [36] H.-J.N. Min-Joo Kim, Kyoung Chul Lee, Eun Ah Yoo and Minyung Lee, *journal of Material Chemistry* 13 (2003) 1789 - 1792.
- [37] U. Pal, J.F.S. Ramirez, H.B. Liu, A. Medina, J.A. Ascencio, *Applied Physics A* 79 (2004) 79-84.