



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS)
MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN:

MONTALVO SANTIAGO RODRIGO
MONTER GUZMÁN JESSICA YAZMÍN

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO

2010



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
AV. PASEO DE LA REFORMA 14
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

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

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Síntesis y caracterización de catalizadores (nanopartículas)
monometálicos de Au soportados en óxidos metálicos mixtos.

que presenta el pasante: Rodrigo Montalvo Santiago
con número de cuenta: 404082167 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 23 de Octubre de 2009.

PRESIDENTE Dr. Ricardo Paramont Hernández García

VOCAL MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura

SECRETARIO Dr. Rodolfo Zanella Specia

PRIMER SUPLENTE MC. Juana Cabrera Hernández

SEGUNDO SUPLENTE IQ. Paula Álvarez Fernández



REPUBLICA NACIONAL
DE MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

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

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Síntesis y caracterización de catalizadores (nanopartículas)
monometálicos de Au soportados en óxidos metálicos mixtos.

que presenta la pasante: Jessica Yazmín Monter Guzmán
con número de cuenta: 301178491 para obtener el título de :
Ingeniera Química

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 23 de Octubre de 2009.

PRESIDENTE Dr. Ricardo Paramont Hernández García

VOCAL MC. Gilberto Atilano Amaya Ventura

SECRETARIO Dr. Rodolfo Zanella Specia

PRIMER SUPLENTE MC. Juana Cabrera Hernández

SEGUNDO SUPLENTE IQ. Paula Álvarez Fernández

DEDICATORIAS

A nuestros padres por su esfuerzo y dedicación que nos brindaron día con día a lo largo de nuestra preparación vocacional, por su apoyo incondicional en momentos difíciles, por brindarnos una sonrisa y una chispa de aliento para seguir adelante, por su paciencia y amor, pero sobre todo por darnos la vida y hacer de nosotros unos seres maravillosos.

A nuestros hermanos por su cariño, su amor, su comprensión en cada instante de nuestras vidas, por darnos una pequeña lección en días arduos, por estar siempre a nuestro lado, por ser mas que solo hermanos, los mejores amigos.

A nuestros seres queridos por estar siempre ahí cuando mas los necesitamos, por sus consejos llenos de sabiduría y esperanza, por sus palabras de aliento, por su optimismo y perseverancia, por su apoyo incondicional, por su fe y confianza en nosotros.

A nuestros amigos por ser leales en momentos críticos, por su apoyo, honestidad y confianza, por brindarnos un buen consejo, por aquellos días inolvidables, por ser parte de nuestras vidas.

A aquellos que creyeron en nosotros, entregándonos lo mejor cada día, por los momentos maravillosos y las enseñanzas inolvidables que recordaremos en cada instante de nuestras vidas; por alguna razón ya no están con nosotros, pero desde donde quiera que se encuentren siéntanse orgullosos por que los llevaremos siempre en nuestro corazón con un estandarte de “ lo logramos”.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirnos sus puertas y permitirnos realizar nuestro sueño profesional, por hacer de nosotros seres de honor, responsabilidad y compromiso, por ser más que una universidad; por ser nuestra madre pues de ella recibimos respeto, cariño, sabiduría y conocimiento, la llevaremos siempre en nuestro corazón y su nombre quedara plasmado en nuestra alma.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por abrigarnos de enseñanza, respeto y dedicación, por ser nuestra segunda casa y llenarnos de personas importantes en nuestras vidas, por brindarnos todo su conocimiento, por cada momento histórico que recordaremos siempre.

A nuestros profesores por su dedicación, entusiasmo, conocimiento, por compartir sus experiencias de vida, por su comprensión, por su apoyo, respeto y paciencia, por ser más que maestros; amigos inolvidables.

A nuestro asesor el Dr. Rodolfo Zanella Specia por su dedicación, empeño y orientación para alcanzar una de nuestras metas, por su apoyo en cada momento y por su amabilidad que nos entregó cada día.

A nosotros por nuestro apoyo incondicional en cada momento, por nuestra amistad, por estos años que llevamos compartiendo juntos, por ser la pareja ideal y el súper equipo jess & roy, por ser la media naranja de nuestras vidas.

A la vida por dejarnos alcanzar nuestros sueños, por enseñarnos de cada día un sinfín de cosas, por dejarnos ser parte de ella y disfrutar día con día, por guiarnos a ser mejores y prevalecer sus valores.



ÍNDICE

Objetivos e Hipótesis.....	1
1. Introducción	2
1.1 Breve Historia de la Catálisis	5
1.2 Catalizadores	7
1.3 Catálisis Heterogénea.....	12
1.3.1 La cinética de reacciones heterogéneas catalizadas.....	17
1.4 Aplicaciones Industriales.....	18
1.5 Contaminación Ambiental.....	25
1.6 Metodología Sol-Gel.....	28
1.7 Óxidos Metálicos	31
1.8 Óxido de TiO ₂	32
1.9 Estabilidad Térmica de Soportes Mediante la Adición de Promotores	37
1.10 Catalizadores de Oro Soportado	43
1.10.1 Limitaciones	45
1.10.2 Aplicaciones de las nanopartículas de Au como catalizadores	46
2. Generalidades	48
2.1. Síntesis de catalizadores	48
2.1.1. Tratamiento Térmico.....	50
2.2 Mecanismos de reacción para la oxidación de CO sobre partículas de oro soportadas...	51
2.3. Caracterización de Catalizadores	52
2.3.1. Punto Isoeléctrico (Potencial Z)	52
2.3.2. Medición de Área Específica	54
2.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	57
2.3.4. Análisis Elemental mediante la técnica de Espectroscopía dispersiva de Rayos X...	61
2.3.5. Difracción de Rayos “X” (DRX).....	63
2.3.6. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS).....	64
2.3.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	66
2.3.8. Espectroscopía UV- visible	67
3. Parte experimental.....	72



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



3.1 Síntesis de catalizadores	72
3.1.1 Tratamiento Térmico.....	77
3.2 Caracterización de Catalizadores	79
3.2.1 Punto Isoeléctrico (Potencial Z)	80
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	82
3.2.3 Análisis Elemental (EDS).....	83
3.2.4 Difracción de Rayos “X”	84
3.2.5 Prueba Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS).	85
3.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	86
3.2.7 Medición de Área Específica	88
3.2.8 Espectroscopía UV- visible	89
3.2.9 Pruebas Catalíticas y de Estabilidad	90
4. Resultados	93
4.1 Área Específica	93
4.2 Punto Isoeléctrico.....	94
4.3 Caracterización por Análisis Elemental (EDS).....	97
4.4 Difracción de Rayos X.....	99
4.5 Espectroscopía UV-Visible.....	104
4.6 Microscopía Electrónica, TEM	106
4.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	117
4.8 Pruebas de Actividad Catalítica y Estabilidad.....	121
4.8.1 Actividad catalítica	121
4.8.2 Estabilidad	125
4.9 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS).....	128
5. Conclusiones.....	131
6. Anexos	133
6.1 Cálculos para la Preparación de de Catalizadores	133
6.2 Cálculo de la velocidad de reacción.....	135
Cálculo del espacio velocidad	136
6.3 Ecuación de Scherrer	137
6.4 Consumo de Hidrógeno TPR.....	139



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



6.5 Propiedades de los elementos utilizados en este proyecto de Tesis	140
6.6 Manuales de Operación de Equipos Utilizados	154
A. Equipo Zeta Sizer MPT-2 (MALVERN Instruments).....	154
B. Equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.....	156
C. Equipo Autosorb 1CMS (QUANTACHROME Instruments)	159
6.7 Hojas de datos DRX.....	162
7. Bibliografía.....	165



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



OBJETIVOS.-

- Sintetizar nanopartículas de oro soportadas en óxidos de titanio mixtos o dopados con Ni, Sn y Al, para utilizarlas como catalizadores heterogéneos de la reacción de oxidación de CO.
- Caracterizar los catalizadores preparados por técnicas espectroscópicas, por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de campo oscuro, para evaluar el efecto del dopante sobre las características de las partículas de oro tales como su tamaño, reducibilidad, capacidad de absorción de CO, textura, cristalinidad, etc.
- Evaluar el efecto del dopante sobre la actividad y la estabilidad de los catalizadores basados en oro.

HIPÓTESIS.-

- El dopado del óxido de titanio o la formación de óxidos mixtos de este mismo óxido con aluminio, estaño o níquel creará defectos superficiales en el TiO_2 , lo que generará catalizadores de oro más estables (con menor sinterización de las nanopartículas) que los catalizadores de oro sobre óxido de titanio sin dopar.



1. Introducción

El oro tiene una belleza interior oculta para un científico interesado en la catálisis, ya que cuando este inmutable metal brillante se subdivide al nivel de nanoescala, se convierte en un material increíblemente reactivo. En un estado nanocrystalino, el oro puede activar el monóxido de carbono y oxígeno molecular a temperaturas tan bajas como de 197 K para formar dióxido de carbono. Estos niveles de actividad no son replicados por otros catalizadores. Fue un sorprendente descubrimiento que el oro sea un activo catalizador redox. De hecho, puede ser el catalizador de elección, pues esta cualidad ha permanecido oculta durante siglos en suspenso, a pesar de que la actividad catalítica de otros metales nano-divididos se había establecido.

Por ejemplo, en la primera mitad de la era de más rápido crecimiento de la ciencia, Faraday demostró la actividad catalítica del platino finamente dividido para las reacciones de hidrógeno. Cientos de documentos científicos están apareciendo sobre el tema cada año y la tasa de crecimiento de los descubrimientos científicos para la catálisis de oro es actualmente exponencial. Nuevos descubrimientos, especialmente en relación con la oxidación selectiva de alquenos en general y alcoholes, se están realizando con increíble velocidad.

Por las razones anteriores, en este trabajo de tesis se presentan las síntesis y caracterización de catalizadores (nanopartículas) monometálicos de Au ya que como se mencionaba anteriormente el oro es muy reactivo en forma de nanopartículas pero ahí el dilema de: ¿para que se requiere el estudio de este tipo de nanocatalizadores?, a continuación se describe el problema fundamental que nos rige y nos incumbe a la humanidad, como miembros de este gran planeta, llamado “Tierra”.

El principal problema que nos agobia a todos los seres vivos en este Planeta es el calentamiento global, este problema es ocasionado fundamentalmente por la contaminación del aire que se produce como consecuencia de la emisión de sustancias tóxicas a la atmósfera. Las actividades humanas, que requieren de un gran consumo de energía, han tenido un gran efecto perjudicial en la composición del aire. La quema de combustibles fósiles en la producción de energía eléctrica, la refinación del petróleo y de sus derivados, así como sus aplicaciones; han contribuido al aumento de contaminantes a la atmósfera. Estos se emiten en forma de pequeñas partículas sólidas o bien en forma de gases, con una



menudo reflejan patrones de tráfico vehicular. La permanencia media de las moléculas de CO en la atmósfera, es de un mes aproximadamente, antes de oxidarse y convertirse en CO₂.

La concentración de monóxido de carbono en el aire, representa aproximadamente el 75% de los contaminantes emitidos a la atmósfera; sin embargo, es una molécula estable que no afecta directamente a la vegetación o los materiales. La importancia del estudio de este compuesto radica en los daños que puede causar a la salud humana al permanecer expuestos por períodos prolongados a concentraciones elevadas de este contaminante. El CO tiene la capacidad de unirse fuertemente a la hemoglobina, la proteína de los glóbulos rojos que contiene hierro y la cual se encarga de transportar el oxígeno a las células y tejidos a través de la sangre. Al combinarse el CO con la hemoglobina, forma carboxihemoglobina (COHB), lo cual indica una reducción significativa en la oxigenación de nuestro organismo (hipoxia), debido a que el CO tiene una afinidad de combinación 200 veces mayor que el oxígeno. La hipoxia causada por CO puede afectar el funcionamiento del corazón, del cerebro, de las plaquetas y del endotelio de los vasos sanguíneos. Su peligro es mayor en aquellas personas que padecen enfermedades cardiovasculares, angina de pecho o enfermedad vascular periférica. Se le ha asociado con la disminución de la percepción visual, capacidad de trabajo, destreza manual y habilidad de aprendizaje. Probablemente su efecto crónico se vincula con efectos ópticos, así como aterogénicos.

En la Ciudad de México, la exposición a CO está determinada por la proximidad a sus fuentes, como el tráfico intenso. Las concentraciones promedio de 8 horas son por lo regular inferiores a la norma establecida. Dentro de una cocina puede haber concentraciones de 10 a 30 ppm (11.5 a 34.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), durante períodos cortos de tiempo, puede llegar hasta 50 ppm (57.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) o más. El cigarrillo también es una importante fuente de emisión en interiores.

En este proyecto se prueba si en la oxidación de CO, el dopado del soporte utilizado en catalizadores de oro aumenta su estabilidad catalítica, con el fin de determinar si representa una opción en el desarrollo y creación de nuevas tecnologías para purificación del aire y control de contaminantes.



A continuación se describen los conceptos necesarios para realizar el presente estudio.

1.1 Breve Historia de la Catálisis

La acumulación de experiencias y observaciones en este campo de las transformaciones casi mágicas, llevó a la asimilación de estos fenómenos en una definición propuesta por Berzelius en 1836.

La descripción textual del fenómeno es la siguiente: "Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer, sobre otras sustancias, un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas[...] Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. La llamaremos *fuerza catalítica* y llamaremos a la descomposición de sustancias por esta fuerza *catálisis*, de manera similar que a la descomposición de sustancias por la afinidad se le llama *análisis*."

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5,000 años a.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza (o la inversa para unos pocos) es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol. ¡Recordemos que la calidad depende de la enzima y la cantidad!

Le sigue en edad de aplicación la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón, utilizando como catalizador las cenizas de la madera (ricas en óxido de potasio).

Catálisis (una palabra sugerida por Berzelius en 1835) es un proceso en el cual la velocidad de una reacción química determinada es acelerada, en ocasiones enormemente, por la presencia de pequeñas cantidades de una sustancia que no parece tomar parte en la reacción. Así, el polvo de platino cataliza la adición del hidrógeno al oxígeno y a diversos



compuestos orgánicos, tal como descubrió Davy (el que aisló el sodio y el potasio) en 1816. Por otro lado, un ácido cataliza la descomposición en unidades simples de varios compuestos orgánicos, como demostró por primera vez G. S. Kirchhoff en 1812. Al final de la reacción, el platino o el ácido están todavía presentes en la cantidad original.

En 1894, Ostwald preparó un resumen de un trabajo de otro autor sobre el calor de combustión de los alimentos y lo publicó en su propia revista. Discrepaba totalmente de las conclusiones del autor, y para reforzar su desacuerdo discutía la catálisis.

Apuntaba que las teorías de Gibbs hacían suponer que los catalizadores aceleraban esas reacciones sin alterar las relaciones energéticas de las sustancias implicadas y mantenía que el catalizador debía combinarse con las sustancias reaccionantes para formar un compuesto intermedio que se descomponía, dando el producto final. La ruptura del compuesto intermedio liberaría el catalizador, que recuperaría así su forma original.

Sin la presencia de este compuesto intermedio formado con el catalizador, la reacción se produciría mucho más lentamente, a veces tanto que sería imperceptible. Por consiguiente, el efecto del catalizador era acelerar la reacción sin consumirse él mismo. Además, como una misma molécula de catalizador se utilizaba una y otra vez, bastaba con una pequeña cantidad de éste para acelerar la reacción de una cantidad muy grande de reaccionantes.

Este concepto de la catálisis sigue todavía en pie y ha contribuido a explicar la actividad de los catalizadores proteicos (o enzimas) que controlan las reacciones químicas en los tejidos vivos.^[2]

- 1915 Empieza la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco descubierto por Haber, el cual es catalizado por el hierro.
- 1920 Aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

A partir de los años 1939-1940, con la guerra, vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de la industria petrolera en esos años



estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente.

1.2 Catalizadores

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales en su conjunto constituyen el *mecanismo de reacción*. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto al tiempo.

Para una reacción química del tipo



La velocidad de la reacción puede representarse como:

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt} \quad \text{Ec.1. 2}$$

Donde $\frac{dA}{dt}$, $\frac{dB}{dt}$, $\frac{dC}{dt}$ y $\frac{dD}{dt}$ presentan la variación de la concentración de **A**, **B**, **C** o **D** respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (**A** o **B**) y el signo (+) la aparición de productos (**C** o **D**).

De manera general, las características de una reacción pueden ser determinadas si se conoce a cada instante la composición química del sistema. En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia; por ejemplo para la reacción:



$$V \propto [A]^p[B]^q, \text{ o } V = k[A]^p[B]^q \quad \text{Ec.1. 4}$$



Donde: **k = constante de proporcionalidad**

(*Constante de velocidad*)

p y q = órdenes parciales de reacción

p + q = n = orden global de reacción

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o aun cero. En general este orden no está relacionado con la estequiometria de la reacción, sino más bien con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Esto puede ser representado de la manera siguiente para la reacción anterior (Figura 1.2).

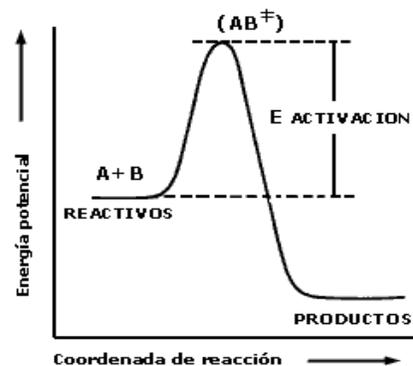


Figura 1. 2 Diagrama de energía potencial para una reacción exotérmica.

Las moléculas de A y B son "activadas" de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto "estado de transición" o "complejo activado" (**AB** en el diagrama), el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina *energía de activación*. La velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad (**k**). Esta constante de velocidad depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ec.1. 5}$$



Donde:

- k**=constante de velocidad
- k₀**=factor preexponencial
- E_a**=energía de activación
- R**=constante de los gases ideales
- T**=Temperatura en grados K

De la ecuación 1.5 de Arrhenius podemos observar que la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la barrera energética (**E_a**) es inversamente exponencial.

El término **k₀** o factor pre-exponencial comprende el número de choques efectivos entre las moléculas de reactivo encontrando su origen en la teoría cinética de los gases. El término exponencial que incluye la energía de activación en la ecuación 1.5 es mayor que el término pre-exponencial (**k₀**) siendo por tanto generalmente el factor determinante de la velocidad de una reacción química. En la figura 1.2 se observa que los productos se encuentran en un nivel energético menor que los reactivos, lo que significa que durante la reacción se ha producido un desprendimiento de energía (generalmente en forma de calor). La reacción en cuestión se denomina entonces *exotérmica*. Si se hubiera producido el fenómeno inverso la reacción sería *endotérmica*.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un *catalizador* en el sistema de reacción se limita a modificar la *velocidad de la transformación*. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.



Una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. *Catalizar* una reacción implica reemplazar este paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo *sólo* en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energía de activación menor (Figura 1.3).

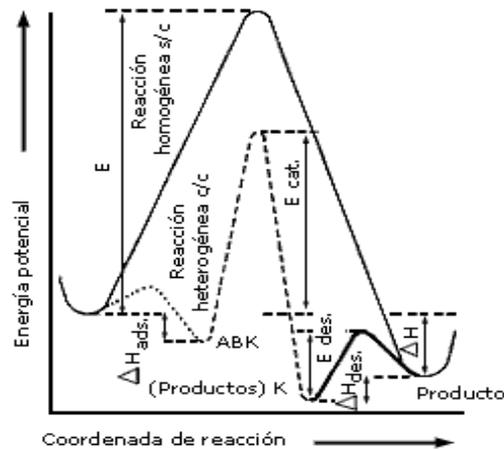


Figura 1. 3 Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Las principales características que distinguen a un catalizador son:

- a) Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^0 > 0$). Esto literalmente significa que un catalizador no hace milagros. De la misma forma que la termodinámica establece que no puede existir la máquina de movimiento perpetuo, también delimita el campo de acción de los catalizadores.
- b) Para una reacción en equilibrio,



el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio $Keq = k_1/k_2$. Como consecuencia de lo anterior, un aumento de la velocidad en una dirección es acompañado por un aumento similar en la constante de velocidad de la reacción inversa (k_2). En un



sentido práctico esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.

Esta condición se aplica igualmente al mecanismo catalítico bajo el principio de microrreversibilidad que dice que la reacción debe seguir los mismos pasos en un sentido o en el otro.

c) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

d) El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado; esta característica es de suma importancia para estudios cinéticos.

El número de moléculas que transforma un catalizador por cada sitio catalítico (*turnover number*) generalmente es muy elevado (10^2 a 10^6 moléculas por sitio y por segundo), lo cual hace que al cabo de algunas horas el sitio catalítico haya sido usado miles de veces. En algunos procesos industriales la vida útil del catalizador puede ser de varios años para transformar una molécula de reactivo. Algunas veces esas moléculas que reaccionaron no salen de la superficie, cubriéndola y provocando una disminución del número de sitios activos.

Existen algunas sustancias que tienden a "frenar" las reacciones a través de un efecto llamado "inhibición", sin embargo, estas especies cinéticamente activas no son especies catalíticas, no se trata de un fenómeno catalítico en sí, ya que no se ponen en juego el mismo tipo de factores energéticos. Esto significa que no existe una catálisis negativa.^[3]

Clasificación: De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

a) *Catálisis homogénea:* Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la



solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interface gas-líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil para poder aislar las especies intermedias.

b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Como la reacción química se pasa en dos dimensiones, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. La catálisis heterogénea está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstroms (Å). Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

c) Catálisis enzimática: Que recibe su nombre del catalizador, que es una mezcla orgánica o molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Dada la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas.

Se puede afirmar con base a lo anterior, que sin la catálisis enzimática no sería posible la vida. Es suficiente decir que el proceso fundamental de la actividad vital, la asimilación del CO₂ por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas carbohidratos así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de ciertas enzimas.

1.3 Catálisis Heterogénea

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades



químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a Roginskii a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas.

Tabla 1. 1 Tipos de sólidos, reacciones y catalizadores.

<i>Tipos de sólidos</i>	<i>Reacciones</i>	<i>Catalizadores</i>
Conductores	Hidrogenación deshidrogenación hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
semiconductores óxidos y sulfuros	Oxidación Deshidrogenación desulfuración (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO₂, Cr₂O₃, Bi₂O₃-MoO₃ WS₂, MoS₂
aislantes Óxidos	deshidratación	Al₂O₃, SiO₂, MgO
Ácidos	isomerización polimerización craqueo alquilación	H₃PO₄, H₂SO₄ SiO₂ - Al₂O₃ zeolitas

En la tabla 1.1 se observa que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se lleva a cabo en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido. Este requerimiento nos lleva al concepto de *adsorción*.



La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 1.4). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial, la cual se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo existe una mayor fuerza debido a la energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o quimisorción.

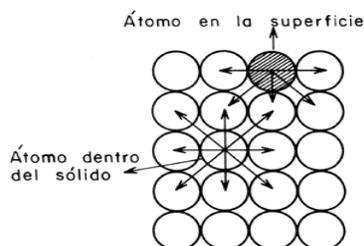


Figura 1. 4 Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.



3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado *adsorción física* o menos frecuentemente, fisisorción.

Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la tabla 1.2.

Tabla 1. 2 Criterio de distinción, Quimisorción y Adsorción física.

<i>Criterio de distinción</i>	<i>Quimisorción</i>	<i>Adsorción física</i>
Calor de adsorción (-Δ H _{ads})	40-800 kJ / mol	8 - 20 kJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la E _a	Dependen del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una	Más de una

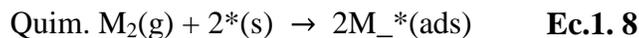
En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios.^[4]

El proceso de adsorción en general es exotérmico. Siendo un proceso espontáneo, ΔG es negativo:

$$(-)\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{Ec.1. 7}$$



Sin embargo, ΔS a su vez es negativo a causa de que en la adsorción se produce un sistema más ordenado con pocos grados de libertad. La sola posibilidad para que ΔS sea negativa es de que ΔH sea mucho más negativa que ΔS por lo que la adsorción es siempre exotérmica.



En la quimisorción el calor molar de adsorción es del orden de una reacción química de 40-800 kJ/mol, en la fisorción los calores son del orden del calor de licuefacción del gas.

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula sea primero quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida.

Muchas moléculas se separan en el momento de la quimisorción. Por ejemplo la molécula de hidrógeno se disocia en átomos de hidrógeno.



M = átomo metálico en la superficie.

Se ha visto que el fenómeno catalítico heterogéneo requiere de la adsorción química en la superficie del catalizador de al menos uno de los reactivos. Dado que la reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, el conocimiento de la cantidad de moléculas adsorbidas en esta superficie reviste gran importancia. Se debe recordar que el sistema catalítico heterogéneo está constituido por un fluido que es una reserva de moléculas por transformar o ya transformadas y una superficie (catalizador). La concentración de reactivo adsorbido se relaciona por lo tanto con la concentración (presión) del reactivo en la fase gas (fluido). Para encontrar esta relación supongamos un sólido al cual se le suministra una cierta cantidad de gas (por ejemplo hidrógeno). Parte del gas se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas. Cuando la adsorción se ha completado y se



alcanza el equilibrio, la relación entre la concentración de gas adsorbido y la presión del gas a temperatura constante se denomina *isoterma de adsorción*.

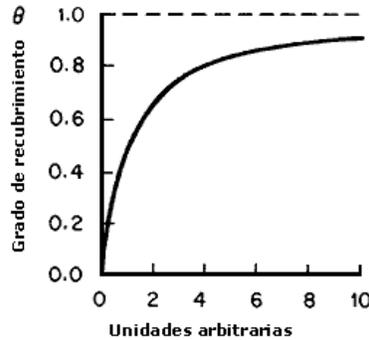


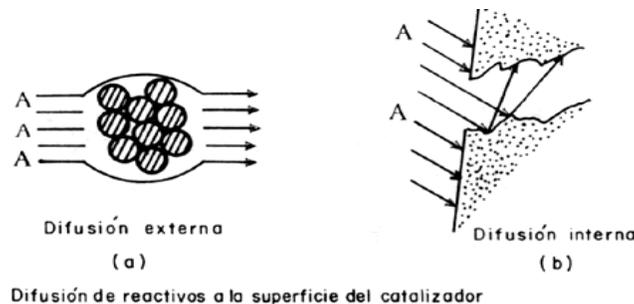
Figura 1. 5 Isoterma de adsorción de Langmuir.

1.3.1 La cinética de reacciones heterogéneas catalizadas

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos (Figura 1.6):

- 1) Difusión de reactivos a la superficie
- 2) Adsorción de los reactivos
- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

Usualmente los pasos 1 y 5 son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 o 4 puede ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3, la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilice la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas.



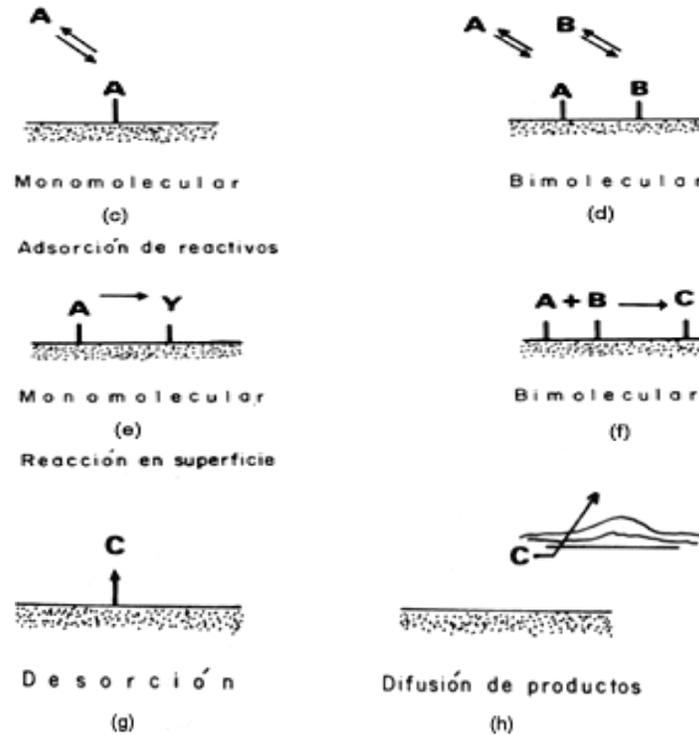


Figura 1. 6 Pasos involucrados en una reacción de superficie.

La determinación de parámetros cinéticos en una reacción catalizada es importante desde muchos puntos de vista. Por ejemplo, la determinación de los órdenes de reacción respecto a reactivos y productos es esencial para el establecimiento del mecanismo de la reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar el catalizador. Asimismo, la información concerniente a los órdenes de reacción se utiliza para el diseño de reactores, tamaño y forma del lecho catalítico, etc. Otro parámetro cinético de gran importancia es la energía de activación, pues nos da información acerca de cómo la temperatura afectará la velocidad de la reacción.^[5]

1.4 Aplicaciones Industriales

La Mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.



La *fase activa*, es directamente la responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas y se caracteriza porque puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un *soporte* para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada (ver tabla 1.3).

Tabla 1. 3 Área Superficial de diferentes tipos de materiales.

Área superficial baja ($<10\text{m}^2/\text{g}$)	No porosos	{ Vidrio $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{SiC}$
	Porosos	{ Kieselguhr piedra pómez
Gran área superficial ($>10\text{m}^2/\text{g}$)	No porosos	{ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ carbón, TiO_2 , ZnO
	Porosos ($<0.2\text{cm}^1/\text{g}$)	{ Arcillas naturales Al_2O_3 , MgO, SiO_2



Si la reacción química es muy lenta es importante que el soporte tenga resistencia mecánica elevada si los flujos muy rápidos, o una resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Algunos de los soportes más utilizados son:

alúminas	zeolitas
sílicas	sílice-alúminas
carbón	

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural), en el catalizador de hierro para la síntesis del amoníaco.

Los sólidos catalíticos poseen en general fuertes campos interatómicos del tipo iónico o metálico. Un requerimiento fundamental es que la estructura catalítica sea estable bajo las condiciones de reacción, por ejemplo el metal debe permanecer en estado metálico y no formar un compuesto (inactivo) con la molécula reaccionante.

Los metales que catalizan las reacciones de hidrogenación usualmente quimisorben el hidrógeno no muy fuerte y lo disocian homolíticamente. Son esencialmente metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh, etc.) y el cobre en el grupo IB. También algunos metales catalizan oxidaciones porque quimisorben oxígeno, pero la mayoría de los metales en general no pueden ser usados como tal ya que se oxidan. Sin embargo en forma de óxido muchos metales sí son buenos catalizadores de oxidación (FeO , NiO , CuO , Cr_2O_3 , etc). El oxígeno es más fuertemente adsorbido por los metales que el hidrógeno, de manera que se forman compuestos estables. Además los enlaces metal-oxígeno requieren energías más



elevadas que los enlaces metal-hidrógeno para ser rearrreglados y por lo tanto temperatura más elevadas.

Los catalizadores óxidos pueden ser clasificados en dos tipos: por estructura o por su enlace con el oxígeno. Aquellos que son de estructura iónica en los cuales los átomos de oxígeno son fácilmente transferidos, la sustancia puede ser un buen catalizador de oxidación parcial; en general la movilidad de los átomos de oxígeno causa que se formen óxidos no estequiométricos, por ejemplo MoO_3 y mezclas de algunos óxidos como $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$, y $\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Los óxidos en los cuales el oxígeno está más fuertemente amarrado son estables aun en presencia de hidrógeno y pueden actuar como catalizadores de deshidrogenación en condiciones en las cuales los metales, tradicionalmente usados para estas reacciones, son fácilmente desactivados por depósitos carbonáceos, por ejemplo Cr_2O_3 , Fe_2O_3 .

Otro tipo de sólidos catalíticos son aquellos que pueden contener en su superficie grupos ácidos debido al gradual removimiento de agua en los tratamientos térmicos. Dentro de este grupo están incluidas las zeolitas (aluminio-silicatos con estructura cristalina bien definida y con cavidades periódicas dentro de su estructura, (ver figura 1.7).

En el caso de estos sólidos la fuerza ácida y la naturaleza de esta acidez (Brönsted o Lewis) son determinantes.

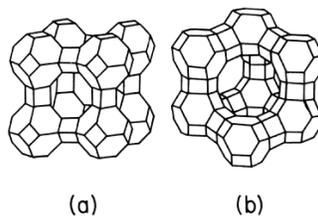


Figura 1. 7 Estructura de una zeolita (a) tipo A y (b) tipo Xo Y.

Otro tipo muy específico de sólidos catalíticos son los sulfuros, los cuales actúan en reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y metales de algunas moléculas. Estos sólidos tienen la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y cederlos como H_2S o NH_3 regenerándose continuamente.^[6]

Para explicar el fenómeno catalítico heterogéneo se han sugerido varias teorías.



La teoría geométrica explica el acto catalítico como una correspondencia geométrica entre los átomos activos en la superficie del catalizador y los átomos de la molécula o la parte de ella a ser modificada en el momento de la reacción.

La teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra distorsión o desplazamiento de nubes de electrones. Esto puede ser analizado en función de la teoría de bandas o de la teoría de orbitales moleculares. En el primer caso, Volkenstein postuló que la reacción está controlada por la disponibilidad de electrones u hoyos en el catalizador y que la actividad depende de la facilidad o dificultad de remover o ceder un electrón de o hacia la red. Esta teoría relativamente antigua (1953) fue reemplazada por teorías de orbitales moleculares las cuales hacen énfasis en la influencia de los vecinos más próximos en un átomo en el momento de la quimisorción.

El punto de vista actualmente más generalizado sería una combinación lineal de ambas teorías, con algunos dominios reservados en los cuales es más fácil la aplicación de una teoría que la otra.

El punto de vista químico de la catálisis vigente desde los trabajos de Sabatier en 1918, también merece ser reconocido. Bajo esta óptica el catalizador es un reactivo que junto con los otros forma una especie inestable, transitoria en su superficie. Si la energía de formación de este intermediario inestable es baja, es decir existe poca afinidad entre catalizador y reactantes, entonces la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de formación de ese intermediario. Si por otro lado esa afinidad es fuerte y el complejo es estable, la velocidad de la reacción dependerá de la velocidad de rompimiento de este intermediario. De aquí se deduce el principal postulado de la teoría química: la velocidad de la reacción es máxima cuando los enlaces entre el complejo adsorbido y el catalizador no son ni demasiado fuertes para que se quede permanentemente en la superficie, ni demasiado débiles para que no se absorban.

Todas estas teorías están interrelacionadas para responder a la pregunta fundamental: ¿Qué causa que la superficie de un sólido adsorba a la molécula reaccionante, rearregle sus enlaces y desorba los productos de su superficie?



Todos los sólidos son no uniformes en el sentido que las propiedades físicas y químicas varían con la localización en la superficie. Aun en un metal puro los átomos en dislocaciones, esquinas y aristas son diferentes a los átomos de las caras. La heterogeneidad de las superficies catalíticas puede ser fácilmente demostrada por varios métodos como adsorción, envenenamiento, etc. Esta heterogeneidad condujo a H.S. Taylor en 1948 a proponer que la reacción catalítica sólo se lleva a cabo en algunos lugares específicos a los cuales llamó *sitios activos*. Estos sitios pueden ser activos para una reacción pero no para otra y es difícil de identificarlos claramente en una reacción. Sin embargo, sí es posible estimar su número y se calcula que en los metales es del orden 10^{15} átomos por centímetro cuadrado mientras que en los catalizadores ácidos es de 10^{11} átomos por centímetro cuadrado.

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La *actividad* es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (número de rotación). Esta última expresión de la velocidad ha sido muy útil para establecer una clasificación de las reacciones catalíticas. Reacciones "fácil" o insensible a la estructura y reacciones "exigentes" o sensibles a la estructura. En el primer tipo de reacciones la velocidad depende tan sólo del número total de átomos de catalizador en contacto con el fluido, mientras que en el segundo caso depende de sólo algún tipo de átomo en particular, como por ejemplo átomos en las esquinas de los cristales de catalizador, un arreglo geométrico de átomos (dos o tres), etcétera.

En este tipo de expresión de la velocidad, la determinación del número de átomos superficiales de catalizador es la etapa crítica. Si bien en el caso de los metales es relativamente fácil evaluar ese número a partir de la quimisorción de hidrógeno, en otros compuestos catalíticos como los óxidos y los sulfuros esta determinación no está aún bien clarificada.



La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la velocidad total de formación de productos.

En la reacción: $A \rightarrow B + C \dots \text{Ec.1. 11}$

la selectividad hacia B será:

$$S_B = \frac{\text{velocidad } B}{\text{velocidad } B + \text{velocidad } C} \dots \text{Ec.1. 12}$$

La *estabilidad* de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

El fenómeno de la *desactivación* está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son:

- 1) Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- 2) Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- 3) Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador. Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser *regenerados* para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación.



1.5 Contaminación Ambiental

La utilización de convertidores catalíticos para el *control* de emisión de contaminantes en los escapes de los automóviles es una de las más nuevas aplicaciones de los catalizadores. En la actualidad, en los Estados Unidos de Norteamérica y en México, la mayoría de los autos vienen equipados con un dispositivo catalítico que ha permitido disminuir a niveles bastantes bajos la concentración de los contaminantes más usuales producidos durante la combustión de la gasolina.^[7]

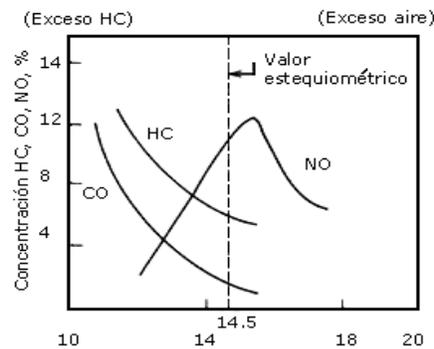


Figura 1. 8 Relación aire/combustible (A/F).

Los contaminantes usuales provenientes de los escapes de los automóviles son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos (HC). La composición de los gases de escape depende de la relación aire/combustible = A/F que sea alimentada a la máquina. Cuando no se produce (NO), la relación óptima aire/combustible que conduce a la combustión (quemado) completa de los hidrocarburos que componen la gasolina convencional es $A/F = 14.5$. Suponiendo condiciones ricas en combustible, es decir <14 , la composición de un gas de escape de automóvil podría ser por ejemplo 3% CO, 1% H_2 , HC 1%, O_2 1%, CO_2 y H_2O 10%, compuestos de plomo, azufre y halógenos. Cuando la relación aire/combustible pasa de condiciones ricas en combustible a condiciones ricas en oxígeno (aire), la composición varía como se muestra en la figura 1.8. A medida que aumenta la cantidad de oxígeno, los productos que no sufrieron una combustión completa disminuyen y la concentración de (NO) pasa por un máximo después del valor estequiométrico $A/F = 14.5$. La eliminación completa de productos no quemados, HC y CO, y de NO es imposible por lo que se han fijado normas en los Estados Unidos para los límites de emisiones permitidas.^[8]



Tabla 1. 4 En la tabla siguiente se muestran las concentraciones en gramos por milla para Estados Unidos y la evolución de datos estándares.

	<i>Emisores g / milla</i>		
	HC	CO	NO _x
1968	17.0	125.0	6.0
1978	01.5	015.0	3.1
Actualmente en California	00.9	009.0	2.0

Tabla 1. 5 En la tabla siguiente se muestran las concentraciones en millones de toneladas por año para el Valle de México y Zona Metropolitana y la evolución de datos estándares.

	<i>Emisores(millones de toneladas/año)</i>		
	HC	CO	NO _x
1998	0.6	1.7	0.3
2000	0.5	2.1	0.3
Actualmente en el Valle de México	0.6	2.0	0.4

Básicamente se requieren *dos catalizadores* diferentes para la purificación de los gases de emisión; uno para el control de (CO) y (HC), es decir, un catalizador de oxidación trabajando en condiciones de exceso de oxígeno; y otro para la remoción de (NO_x) que será un catalizador de *reducción* trabajando en atmósfera rica en combustible. El diagrama del convertidor catalítico dual (figura 1.9) se muestra a continuación. Este fue el diseño utilizado en los inicios de la aplicación del convertidor catalítico (1969):

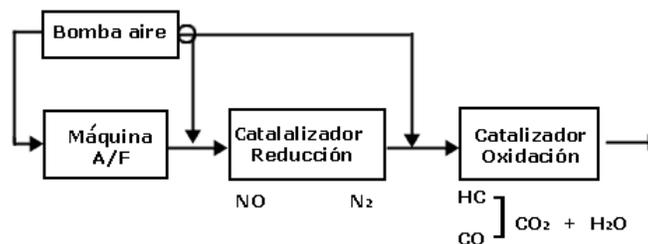


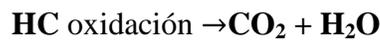
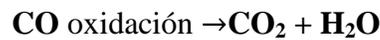
Figura 1. 9 Diseño de la aplicación del convertidor catalítico (1969)

Dos catalizadores diferentes son utilizados en serie: para la oxidación los catalizadores son metales de transición como Pt (platino) y Pd (paladio), para la reducción



Rh (rodio) y Ru (Rutenio). La cantidad de estos metales en el catalizador varía de 0.03 a 0.16 onzas/automóvil. ^[10]

Este tipo de convertidor dio lugar a diferentes problemas por lo que se diseñó un convertidor catalítico único (tres funciones catalíticas en un solo catalizador). Las tres reacciones que se llevan a cabo son:



La única restricción para el uso de este catalizador es que trabaja en una región de la relación aire/combustible muy estrecha y cercana a la relación estequiométrica $A/F = 14.5$. Se trata de un catalizador compuesto, los más populares son: *Pt - Rh* y *Pt - Pd - Rh*. El diagrama ahora es el siguiente (figura 1.10):

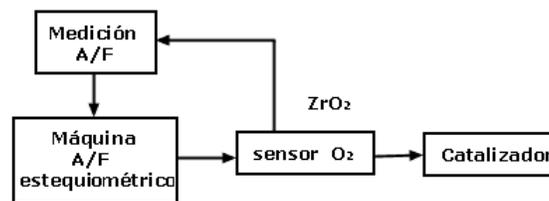


Figura 1. 10 Diagrama de un convertidor catalítico compuesto. ^[11]

La restricción de operación hace necesaria la presencia de un sensor de O_2 que permite ajustar continuamente la mezcla aire/gasolina y mantener el valor muy cercano al estequiométrico.

Existen varias formas físicas del convertidor catalítico que se encuentra localizado en el escape del automóvil. Sin embargo las más usuales incluyen pellets (pequeñas bolitas) y monolitos de cerámica que sirven como soporte de las partículas metálicas que funcionan como catalizador.

El problema del control de emisión de contaminantes producidos por los escapes de los automóviles se ha visto resuelto mediante el uso de los convertidores catalíticos, sin embargo es necesario hacer resaltar las restricciones más importantes que limitan el uso de tales dispositivos.



Como se dijo anteriormente, la máquina debe trabajar con una relación aire/combustible muy cercana al valor estequiométrico de $A/F = 14.5$; en la ciudad de México, por ejemplo, situada a una altitud de 2 400 m, la atmósfera es pobre en oxígeno lo que hace crítico este problema. Por lo tanto son necesarias modificaciones en la ingeniería automotriz. Por otra parte es absolutamente indispensable que la gasolina utilizada esté *libre de plomo*, ya que éste es un veneno para el catalizador y limita la vida activa del mismo. Finalmente en las condiciones actuales el límite de uso de un convertidor catalítico rebasa con facilidad las 50 000 millas de utilización.

Actualmente en la ciudad de México y dadas las condiciones geográficas de la misma no se puede pensar en un catalizador que pueda resolver por completo el problema de la contaminación ambiental. Sin embargo, es posible desarrollar un catalizador que permita abatir la concentración de uno de los contaminantes más críticos, como es el NO_x .^[9]

1.6 Metodología Sol-Gel

En este proyecto de tesis, los soportes fueron previamente sintetizados por el método sol-gel el cual se hace mención, para que quede más claro como fue que se obtuvieron nuestros soportes antes de la síntesis por el método de DPU.

Recientes métodos de síntesis y caracterización de sólidos han llevado a un enorme progreso hacia el conocimiento de las propiedades estructurales y físico-químicas de los materiales, lográndose obtener nuevos compuestos o mejorando las propiedades de los ya existentes.

En los últimos años se han utilizado, con gran éxito, técnicas de síntesis química a bajas temperaturas para preparar materiales de óxidos, los cuales, permiten el control de las propiedades físicas y químicas desde el inicio de la reacción, guiando la polimerización de los mismos mediante la variación de los parámetros de síntesis. Los óxidos metálicos (sólidos extendidos), pueden visualizarse como materiales donde los enlaces interatómicos (covalentes y/o iónicos), conectan un átomo con el siguiente en una red continua que abarca



todo el sólido, con diferentes grados de entrecruzamiento (crosslinking) entre las cadenas poliméricas que confieren al material propiedades mecánicas y químicas especiales.

De los métodos químicos el más estudiado hasta ahora es el método sol-gel. Los soles pueden describirse como sistemas dispersos de dos fases donde el medio dispersante es el líquido y la fase dispersa un coloide, el cual está compuesto por partículas entre 10 y 1000 nm. En ellos las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son atribuidas a fuerzas de corto alcance tales como las de Van der Waals.

Este sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel, el cual puede ser visualizado como un sistema reticular polimérico formado por la policondensación química del sol que rodea y soporta una fase líquida continua.

La gelificación se refiere a la solidificación de la solución coloidal que cambia del estado líquido (sol) a un estado semisólido (gel), dando lugar este procedimiento al proceso “sol-gel”. La evolución estructural durante las transiciones de sol→gel y del gel→sólido necesita ser entendida antes que este proceso se considere realmente establecido.^[14]

Diversas metodologías y precursores dan origen a procesos llamados “sol-gel”, siendo las más importantes:

- a) El método coloidal
- b) La hidrólisis y polimerización de alcóxidos

La hidrólisis y polimerización de alcóxidos ha resultado ser uno de los más versátiles y es ampliamente utilizado en la síntesis de óxidos metálicos, debido a la gran reactividad de estos hacia agentes nucleofílicos como el agua. Los alcóxidos metálicos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales presentan un radical orgánico (básicamente un alcohol que ha perdido el protón del grupo OH dejando una valencia libre para unirse al átomo metálico) unido al catión, con la fórmula general $M-(OR)_n$.



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



Las principales etapas del proceso inician con la hidrólisis y condensación para formar el gel de los alcóxidos involucrados en los sistemas a sintetizar. La obtención de vidrios, cerámicos y materiales silíceos amorfos útiles como soportes en catálisis ha sido ampliamente estudiada, sin embargo, la obtención de soluciones sólidas de óxidos mixtos mediante este procedimiento presenta dificultades a superar sobre todo aquellos en los cuales la diferencia enorme entre las velocidades de hidrólisis de los alcóxidos cuyos iones centrales son más electro-positivos que el sitio.

La alta reactividad química es debida a: I) La baja electronegatividad del metal en comparación con el silicio, II) La habilidad de estos iones (metales de transición) para exhibir varios estados de coordinación y, III) La alta polarización de la carga provocada por el grupo alcoxi.

Así, los alcóxidos de titanio y circonio utilizados en la preparación de soportes con matrices de sílice como base, donde se puedan aprovechar las propiedades de la sílice así como las del segundo metal incorporado (Zr y Ti) para que sean capaces de catalizar reacciones de interés en las diferentes ramas de la investigación y la industria.

Se han obtenido por el método sol-gel materiales a base de sílice de alta área específica, excelente dispersión, gran homogeneidad y porosidad uniforme, aunados a una alta pureza.

Titanias preparadas por este método despliegan propiedades interesantes tanto eléctricas, mecánicas y químicas pero con bajas áreas específicas y distribuciones de poro no uniformes. Además estos óxidos presentan en los sistemas catalíticos de los cuales forman parte, una gran interacción metal-soporte (SIMSI).

Ha sido comprobado por Tanabe que la mezcla de óxidos modifica ampliamente las propiedades ácido-base superficiales y la distribución de los diferentes tipos de sitios (Bronsted y Lewis), viéndose incrementada la acidez total y el número de sitios de Bronsted, cuando se les compara con los óxidos simples.



Tomando en cuenta las propiedades de los óxidos individuales, es deseable que una combinación de ellos produzca materiales con propiedades mejoradas que ofrezcan nuevas posibilidades para su aplicación en el vasto campo de la catálisis.

Debido a esto, los procesos de síntesis controlados desde los primeros estados de gelificación permitirán extender las propiedades individuales a sistemas de óxidos de multicomponentes, donde las características físico- químicas de los componentes individuales se conserven y/o mejoren, con el propósito de obtener materiales susceptibles de ser utilizados en diferentes procesos catalíticos.

La reactividad de los alcóxidos de titanio y circonio es mucho mayor que la del silicio, de manera que las reacciones no controladas pueden llevar a la obtención de materiales no homogéneos. ^[15]

1.7 Óxidos Metálicos.

Para entender la estructura del catalizador formulado, debemos comenzar por el soporte. En este proyecto de tesis se ocupó un óxido metálico, por lo que en los párrafos siguientes se describen a los óxidos mixtos.

Los óxidos son idealmente usados como soportes para catalizadores, porque sus características como estabilidad térmica, bajos costos y durabilidad física son excelentes. En muchos casos, el área específica, porosidad y naturaleza del óxido soportado pueden afectar las reacciones llevadas a cabo. Estos efectos pueden ser significantes en el caso de los óxidos, donde todos los efectos de composición pueden variar las características de los soportes.

El oxígeno (O) se combina con los metales (M) formando compuestos llamados óxidos metálicos.



Los óxidos de metales más electropositivos al combinarse con el agua, forman compuestos llamados bases, por esto también se les llaman óxidos básicos. Los óxidos no metálicos al reaccionar con el agua producen compuestos llamados ácidos, de ahí que se les



llamen también óxidos ácidos; otro nombre que reciben estos compuestos es el de anhídridos.



No es posible clasificar claramente todos los óxidos como ácidos o básicos. Algunos óxidos, en especial aquellos cuyo elemento diferente del oxígeno, son capaces de neutralizar tanto a los ácidos como las bases. Dichos óxidos son anfóteros.

Uno de los principales problemas que presentan los óxidos básicos, es la necesidad de emplear altas temperaturas de pre-tratamiento para activar los sólidos. Generalmente estos son preparados a partir de hidróxidos o carbonatos por medio de una descomposición térmica. Durante este tratamiento se tiene un desprendimiento de H_2O , CO_2 y O_2 , que inhiben los sitios activos. Las áreas específicas de los óxidos dependen principalmente de la composición del mismo, de las condiciones de descomposición y del tratamiento térmico. Por ejemplo, si el tratamiento es efectuado bajo vacío tenemos áreas más altas que cuando se hace bajo una atmósfera gaseosa, la presencia del vapor de agua facilita la sinterización, en ocasiones hidrolizando el óxido ya formado.

Se ha reconocido que los catalizadores soportados, por un óxido metálico (simple o mixto) no es solamente un soporte inerte sobre el cual se dispersa el componente activo, sino que las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interrelaciones metal-soporte, éstas, a su vez, determinan el grado de dispersión de la fase activa sobre la superficie del material y, consecuentemente se modifica la actividad de los sitios contribuyendo a la actividad del catalizador. Además el soporte incrementa la estabilidad térmica del catalizador. Los óxidos metálicos simples o mixtos como son las alúminas, la sílica y los silico-aluminatos, entre otros, son materiales sólidos que han jugado un papel sumamente importante en el desarrollo de la catálisis heterogénea dentro de la industria química, formando prácticamente todos los catalizadores industriales.

1.8 Óxido de TiO_2

Se ha reportado gran interacción entre los metales y el óxido de titanio ^[16] que pueden facilitar la actividad catalítica y mejorar la selectividad del catalizador por la fuerte



interacción metal- soporte ^[17-18]. El óxido de titanio se comporta como semiconductor debido a los diferentes estados de oxidación que pueden adoptar en la red, los cuales provocan una deformación de la densidad electrónica de los metales que soportan TiO₂. Pero la desventaja del TiO₂ como soporte es su área relativamente baja (aproximadamente 65 m²/g) y una baja estabilidad de la estructura de la anatasa. El TiO₂ presenta varias fases cristalinas, de las cuales la más abundante en la naturaleza es el rutilo. Las áreas relativamente grandes se encuentran en su fase metal-estable anatasa, que se modifica por calentamiento a temperaturas mayores de 750°C transformándose en la estructura más densa, rutilo, con pérdida significativa de sus propiedades estructurales. Se han reportado trabajos de síntesis sol-gel ^[19-20] donde es factible seleccionar la fase activa cristalina (rutilo anatasa) de acuerdo al disolvente, pH y la temperatura de reacción utilizadas en el proceso de síntesis, obteniendo así propiedades texturales mejoradas.

Las aplicaciones de los catalizadores a base de TiO₂ son: la oxidación parcial para la producción de ácidos orgánicos (V₂O₅-TiO₂) ^[21], metanación (Ru, Ni/TiO₂, efecto SMSI)^[22], isomerización (SiO₂-TiO₂), reacciones fotocatalíticas (Pt-TiO₂)^[23] y oxidación de CO^[24]. En todos estos trabajos se ha utilizado el TiO₂ en la fase anatasa o rutilo con un tamaño de cristal muy grande y por lo tanto un área específica baja (≈ 50 m²/mg) y prácticamente no porosa. En el área de protección ambiental, se ha encontrado que la acción fotocatalítica de un semiconductor proporciona un nuevo método para tratar las aguas residuales, entre los semiconductores estudiados hasta ahora el TiO₂ ha sido el mejor catalizador. En este sentido se ha estudiado la degradación de C₂HCl₃, CHCl₂COOH y fenol sobre el TiO₂ con diferentes formas cristalinas, encontrando que la actividad catalítica es dependiente del contenido de la anatasa y rutilo así como del tamaño del cristal de las fases; siendo así mayor la actividad cuando se soportó platino sobre el rutilo.

De acuerdo a su morfología física, el dióxido de titanio se presenta en tres formas cristalinas: broquita, anatasa y rutilo, estas formas cristalinas se encuentran en la naturaleza. La broquita la anatasa son formas monotrópicas que se transforman en rutilo a altas temperaturas.

Las estructuras de la anatasa y del rutilo son octaédricas, mientras que la broquita es ortorrómbica (de la cual no se tiene la estructura de la celda unitaria). En el rutilo, los



octaedros están ordenados en cadenas paralelas el eje z y los átomos de oxígeno están orientados en forma octaédrica distorsionada, compartiendo una arista con miembros adyacentes a la cadena. Los ángulos de enlace –O-Ti-O son de 90° (por simetría), 80.8° y 99.2°.

Para el TiO₂, han identificado siete fases cristalinas que contienen entre 63.6% y 65.5% de oxígeno, perteneciendo todas estas a la serie homóloga del TinO_{2n-1} (donde n>10) y a medida que aumenta n, la estructura cristalina de estas fases se aproxima a la del TiO₂. La estructura del rutilo ^[25-26], tiene una celda unitaria tetragonal donde los átomos de oxígeno ocupan las posiciones de las esquinas y el titanio se encuentra en el centro.

Cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de oxígeno vecinos, situados en los vértices de un octaedro distorsionado; dos enlaces Ti-O se encuentran a lo largo de la dirección y cuatro enlaces Ti-O (ecuatoriales) situados en el plano (110), éstos últimos son de menos longitud que los primeros. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, con los tres enlaces Ti-O sobre un plano. En este material los cationes en la red presentan un estado de valencia +4. La mitad de los sitios octaédricos que están rodeados por iones de O²⁻. ^[27]

El dióxido de titanio sólido exhibe propiedades superficiales, semiconductoras y catalíticas, que dependen de la estructura cristalina ^[28-29]. El TiO₂ estequiométrico es un semiconductor pero puede actuar como aislante en ausencia de luz o bien a baja temperatura. La densidad de efectos puntuales en la estructura cristalina da en este caso, un amplio rango de propiedades semiconductoras ^[30-31], teniendo una energía de banda prohibida de 3.1 eV (E_g) para el rutilo. La espectroscopía UV-VIS (de reflectancia difusa), es conveniente para el análisis de la estructura electrónica de la titania. Esta técnica se usa para estudiar las transiciones que existen entre la banda de valencia y la banda de conducción. El cálculo de valor de la energía de la banda prohibida es un método determinante para el estudio “in situ” de las propiedades semiconductoras. El cálculo de E_g por UV- VIS es un método alternativo para el estudio de la deficiencia estequiométrica y por lo tanto los defectos en el material.



Un gran número de espectros ópticos de absorción relativos para electrones atrapados y huecos (vacancias) en TiO_2 se ha reportado ^[32-36] para determinar las propiedades semiconductoras de este compuesto. Los átomos de titanio tienen una configuración electrónica $3d^0$ siendo el orbital lleno más alto un $3p$. El TiO_2 es un aislante (en ausencia de luz y baja temperatura) cuando la banda de valencia se encuentra llena y el de carácter predominante $2p$ de oxígeno. La banda de conducción se encuentra vacía y está compuesta de orbitales $3d$, $4s$ y $4p$ de titanio; además, los orbitales $3d$ dominan las porciones de baja energía en la banda de conducción. ^[37-42]

El TiO_2 es un oxidante de gran alcance, la energía de radiación ultravioleta en la forma de fotones excita los electrones en la superficie de TiO_2 moviéndose desde la banda de valencia a la banda de conducción. El resultado de este cambio de energía genera la formación de huecos en la superficie del átomo de TiO_2 y los electrones libres que están ahora disponibles, para formar grupos hidroxilos, peróxidos, y otros radicales, los cuales pueden oxidar productos químicos.

Recientemente, la utilización de semiconductores como medio heterogéneo reactivo ha alcanzado a un enorme crecimiento en las transformaciones fotoquímicas de compuestos orgánicos e inorgánicos. Para entender por qué el TiO_2 es un buen catalizador en la catálisis, se debe examinar su estructura de banda. El término de estructura de banda se refiere a la manera en que se unen sus átomos individuales para formar un sólido. Las bandas son colecciones de electrones o situaciones con energías similares localizadas en áreas similares en los cristales, en este caso del TiO_2 .

Hay varias similitudes entre las estructuras de la banda y la teoría de orbital molecular por lo que continuación se describe brevemente la teoría orbital molecular. Los orbitales moleculares se construyen mediante combinaciones lineales, linealmente independientes y apropiadas, de los orbitales atómicos de la capa de valencia de los átomos integrantes de la molécula. La energía del orbital molecular enlazante es siempre inferior a la de los orbitales atómicos de partida; mientras que la energía molecular antienlazante es siempre superior a la de los orbitales atómicos de partida. En la figura 1.11 se muestra esquemáticamente la combinación de orbitales atómicos para la formación de orbitales moleculares de TiO_2 con el oxígeno.



Los orbitales moleculares de la molécula de dióxido de titanio (figura 1.11), se forman de la combinación de los orbitales atómicos de cada átomo en particular. La combinación de dos orbitales atómicos da como resultado la formación de dos orbitales moleculares, uno de estos el orbital de enlace, corresponde a la atracción entre los átomos y por lo tanto, produce un orbital molecular estable de baja energía. El otro orbital molecular, el de anti-enlace, es el resultado de la repulsión entre los átomos y es un orbital molecular de alta energía. Los dos tipos de orbitales pueden contener dos electrones con spines apareados.

En los sólidos metálicos hay un conjunto infinito de átomos, en lugar de una cantidad relativamente pequeña de moléculas. Por lo tanto se considera un conjunto de núcleos atómicos infinitos, todos ellos con sus separaciones internucleares normales en el cristal. Tomando en cuenta que al unir átomos en un cristal no se altera el número cuántico total dado, cualquiera que sea el número de átomos que tenga el cristal. [43]

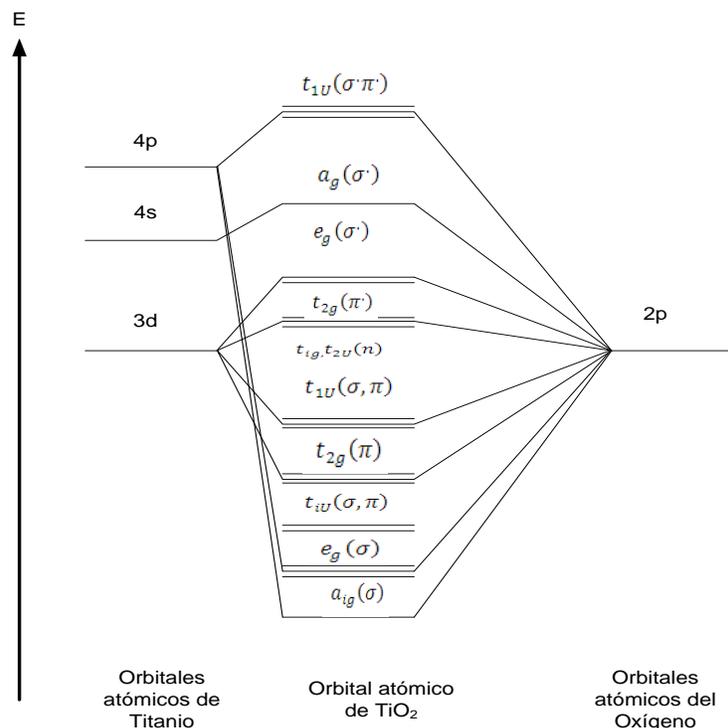


Figura 1. 11 Diagrama de orbitales moleculares del ion Ti^{+4} en un campo octaédrico.

Este número grande de estados da como resultado niveles energéticos con muy poca separación entre sí, que constituyen una distribución energética en el sólido [44]. La cantidad



total de niveles en una banda es igual al número de átomos en el cristal. Como cada nivel de la banda, formada de orbitales atómicos, puede alojar dos electrones con spines apareados y cada nivel energético de la banda, formado con tres orbitales atómicos puede dar acomodo a seis electrones con spines apareados, entonces un metal que contiene N átomos tendrá N niveles por banda, la banda formada por orbitales “s” tendrá un total de 2N estados energéticos disponibles y la banda formada por orbitales p poseerá un total de 6N estados de energía disponibles.

Las características generales de los diagramas de banda de energía al cero absoluto, muestran que los estados electrónicos cuánticos disponibles en los metales o en óxidos metálicos están sólo parcialmente llenos por electrones de valencia, los estados cuánticos más bajos están completamente llenos, mientras que los superiores permiten que los estados estén vacíos. En el caso de un semiconductor intrínseco o un aislante, la banda de valencia está completamente llena, mientras que las bandas de conducción están vacías.^[45]

De esta forma el TiO₂ se puede utilizar como adsorbente de gases tales como hidrógeno y monóxido de carbono, algunas veces durante está adsorción se lleva a cabo una reacción química (quimisorción), en donde se utiliza CO y CO₂^[46]. Con etileno y propileno se lleva a cabo una fotoadsorción seguida por una oxidación de estos compuestos.^[47]

Estudios realizados de quimisorción^[46] demuestran que hay una fuerte interacción entre la superficie del TiO₂ y los metales soportados, además de que los sistemas son activados en hidrógeno a temperaturas altas, dando como resultado una reducción de la superficie de TiO₂, originando vacancias de oxígeno por la formación de H₂O y la creación de iones Ti³⁺.

1.9 Estabilidad Térmica de Soportes Mediante la Adición de Promotores

La utilización de catalizadores a procesos industriales que operan a alta temperatura, teniendo una drástica pérdida de área superficial de los soportes, como resultado de la transformación de sus fases metaestables a estructuras cristalinas estables desde el punto de vista termodinámico. La temperatura a la cual la transformación de fases tiene lugar, depende del tipo de soporte y se ve influenciada por factores tales como el tamaño de



partícula, morfología, forma cristalina, la naturaleza de la atmósfera gaseosa, aditivos e impurezas. ^[51,52]

La idea de mejorar la estabilidad térmica de soportes usados en procesos catalíticos que operan a alta temperatura, mediante la incorporación de tierras raras u otros materiales no es novedosa, ya que diversos autores han publicado resultados de este tipo de estudios con alúmina ^[47].

La influencia de aditivos sobre la transformación de materiales en transición hasta estructuras cristalinas más estables, se han estudiado por diversos autores y han determinado que los aditivos y las impurezas tienen gran influencia en la cinética de las transformaciones de materiales tales como la alúmina y titania. El efecto acelerador o inhibidor de una gran variedad de cationes se ha demostrado, por ejemplo, la influencia de aditivos como Mg^{+2} , Ca^{2+} , In^{3+} , Ga^{2+} , La^{3+} , Zr^{4+} y Th^{4+} sobre la estructura del soporte ^[53]. Se encontró también que cationes como el Sc^{3+} , Be^{2+} , Ce^{4+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , Ca^{2+} y Cr^{6+} estabilizan estructuras metaestables, mientras que otros como el Fe^{3+} , Mn^{3+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Y^{3+} y Cr^{3+} aceleran la transformación a estructura más estables.

Los parámetros más usados para cuantificar el efecto de aditivos en las propiedades de un material, son el área superficial y la fase cristalina, debido a los cambios en la fase cristalina de los aditivos que implican la sinterización del material y la consecuente pérdida de área.

La adición de estos aditivos (cationes), puede realizarse por diversos métodos, entre los cuales destaca el de impregnación, a partir de su sal correspondiente. Braun, y colaboradores ^[53], estudiaron el efecto de iones lantánidos (La y Ce), la estabilidad térmica de soportes (alúmina), cuando son sometidos a tratamientos térmicos a alta temperatura (1100°C) y caracterizó las muestras resultantes mediante difracción de rayos X, área específica BET y reducción a temperatura programada (TPR), los resultados obtenidos por el autor, sugieren que el ion cerio estabiliza térmicamente el soporte a través de la inserción de especies Ce^{3+} en las vacancias catiónicas de la estructura espinela de la misma, formando una fase superficial dispersa de Ce^{3+} , la cual se destruye cuando se expone a altas temperaturas por largos periodos de tiempo con la consecuente formación de óxido de cerio



y la modificación de su estructura cristalina. En cuanto al lantano, se sugiere que presenta el mismo mecanismo de estabilización, pero con una fase dispersa de La^{3+} más estable, el autor concluye que el ión La^{3+} es más eficiente que la estabilización térmica del soporte^[53]. Por otro lado, Béguin^[54], atribuye el efecto positivo del lantano a la formación de microdominios de aluminato de lantano sobre la superficie, por lo que los iones de lantano deberán estar presentes en concentración suficiente para asegurar la completa formación de óxidos complejos a partir de los iones de aluminio superficiales más reactivos. De igual manera, el autor sugiere que la formación de una nueva fase, formada, por reacción en estado sólido entre el soporte y los óxidos complejos a alta temperatura, es la responsable de la pérdida del efecto estabilizador.

Por su parte, Schaper^[55], concluye que la influencia de lantano (4-5% peso) sobre la estabilidad térmica del soporte, se debe a la formación de capas superficiales de aluminatos, si se considera que la sinterización procede vía difusión superficial y que la adición del óxido de lantano disminuye la velocidad de sinterización pues este efecto estabilizador permanece aún a altas temperaturas y a presiones parciales de vapor de agua.^[56-60]

Church^[57], estudió el efecto de la adición de La, Ce, Ba, Ca, Yb, Sm, Pr y Sr en la resistencia a la pérdida de área superficial de soporte a alta temperatura. Estos aditivos fueron introducidos en concentraciones de 2 y 5 % mol, por el método de mojado incipiente usando soluciones acuosas de los nitratos correspondientes. El autor reporta que el La^{3+} y Ce^{4+} son igualmente efectivos en la reducción de pérdida de área superficial del soporte comercial cuando es sometida a tratamientos a 1100°C de corta duración (<4 horas), sin embargo, en pruebas de larga duración (>24 horas), el La^{3+} es mucho más efectivo que el Ce^{4+} . El autor reporta los resultados de difracción de rayos X, los cuales muestran que el cerio se agrega como CeO_2 y el soporte sufre modificaciones en su estructura cristalina, mientras que para el lantano, la muestra no presenta segregación de La_2O_3 y la fase inicial del soporte se mantiene. La adición de otros aditivos y su tratamiento bajo estas mismas condiciones, muestran que el tamaño de ion es importante para la estabilidad térmica del soporte. Así, el autor determinó que Ca^{2+} , Yb^{3+} y Sm^{3+} no son efectivos, el Pr^{3+} y Sr^{3+} son moderadamente efectivos, mientras que el La^{3+} y Ba^{2+} son los más efectivos para estabilizar térmicamente al soporte. Estos resultados, se atribuyen a la aparente correlación entre área



superficial y el tamaño del ion. El autor sugiere que esta correlación se debe a la reducción de la movilidad del ion a medida que su tamaño se incrementa, por lo que concluye que, si la capacidad de movimiento de un ion es un factor, entonces está influenciada por la carga del ion, así como por su tamaño.

Otros trabajos contradicen lo anteriormente mencionado respecto al responsable del efecto estabilizador de las tierras raras. Por ejemplo, el trabajo publicado por Vázquez^[58], quien usó el método sol-gel para la preparación de soportes dopados con lantano y cerio. El autor reporta resultados, que evidencian la interacción de lantano y cerio con el soporte y producen compuestos con iones de aluminio en simetría tetraédrica. Estas interacciones estabilizan la estructura y modifican su velocidad de transformación a altas temperaturas. Cuando las muestras fueron calentadas a alta temperatura (>1000°C), se observó la segregación de CeO₂, mientras que para las muestras dopadas de lantano, esta segregación no tiene lugar. Sin embargo, los patrones de difracción no mostraron la presencia de óxidos complejos, que otros autores han reportado como los responsables de la estabilidad de este soporte. Dado lo anterior, el autor sugiere que por este método de síntesis, los átomos de lantano son integrados en la estructura en lugar de ser soportados en la superficie. Esto descarta a los óxidos complejos como responsables de la estabilidad térmica.

Por otro lado, el autor observó que el cerio también estabiliza a la alúmina, sin embargo el efecto catalizador fue más débil que con lantano, las muestras presentan un incremento en el número de iones metálicos con simetría tetraédrica (similar a las muestras con lantano), sin embargo al incrementar la temperatura (a 1100 °C), la transformación de fases tiene lugar. Esta transformación ocurre, debido a la destrucción de la interacción Al-Ce, dando como resultado la disminución del número de iones de aluminio con simetría tetraédrica. A esta temperatura, el Ce, Al y O no se combinan para formar óxidos complejos por lo que se concluye que no son los responsables de la estabilidad térmica, ya que por el contrario, el CeO₂ se encuentra segregado del soporte.^[59]

Como se mencionó anteriormente, la titania presenta propiedades catalíticas excepcionales, lo cual ha dado pauta para que diversos autores se ocupen de estudiar sus propiedades como soportes y aditivo de catalizadores metálicos. Sin embargo, su baja área superficial y baja estabilidad térmica, son dos limitantes para que pueda aplicarse como



soporte de catalizadores a escala industrial. Se ha establecido que métodos de síntesis como el de sol- gel, permiten obtener materiales de alta área superficial con volúmenes de poros controlados que hacen posible su aplicación como soportes de catalizadores, por lo que mejorando su estabilidad térmica, es probable que estos materiales puedan aplicarse a procesos catalíticos que operan a alta temperatura.

Se sabe que las partículas de titania amorfa crecen durante el tratamiento térmico del gel. El cambio más drástico en el tamaño de la partícula ocurre durante la transformación anatasa a rutilo. Los autores concluyen que la transformación de fase causa el crecimiento de grano y una fuerte densificación (pérdida de área superficial). Por lo que se establece que a 600°C se obtiene de TiO_2 de alta densidad con un tamaño de grano de 60 nm. Dado que el rompimiento y formación de enlaces son procesos importantes durante la transformación de la fase anatasa a rutilo, la movilidad de los átomos durante el proceso de transformación se incrementa de manera significativa y este efecto contribuye a la sinterización del material.

Existen otros estudios realizados por Xu y colaboradores ^[49], en los cuales se reporta la síntesis de TiO_2 con diámetro de partícula de 3nm preparadas por hidrólisis controlada de butóxido de titanio en isopropanol y evolución textural durante tratamientos térmicos. El polvo obtenido a partir del sol parece ser amorfo, sin embargo durante los tratamientos térmicos, el paso más dramático en el crecimiento de las partículas ocurre durante la cristalización de la fase anatasa, lo cual está de acuerdo con los resultados de Kumar. ^[50]

Kumar ^[50], observó una diferencia en el tamaño de partícula de 30 nm entre la fase anatasa y rutilo de la titania en muestras calcinadas a 390°C. El autor explicó que esta diferencia en tamaño de partícula se debía al crecimiento del grano asistido por la transformación de fases. Durante la transformación de fases ocurre el rompimiento y formación de enlaces, la movilidad de los átomos se incrementa y el tamaño de partícula crece rápidamente. El crecimiento de grano asistido por la transformación de fases y el comportamiento térmico del material se ve fuertemente influenciado por las impurezas o por diferencias en el tamaño de partícula.



Un importante mecanismo de crecimiento de grano es la difusión superficial, por lo que la reducción de la movilidad superficial puede dar como resultado una disminución del crecimiento de grano. Una buena barrera para la difusión superficial son los átomos que se adhieren firmemente y se dispersan sobre la superficie de la partícula. Esta barrera no deberá disolverse en el cristal o evaporarse durante los tratamientos de calentamiento. Algunos autores reportan que ciertos óxidos metálicos estabilizan soportes catalíticos contra el crecimiento de grano. Óxidos del grupo de los lantánidos tiene un marcado efecto sobre las propiedades superficiales de este tipo de soportes, debido a que el radio iónico de los átomos de los lantánidos es más grande que el de algunos soportes y se ha reportado que esta diferencia es la razón por la que estos átomos actúan como barreras que evitan la difusión superficial.

La adición de cationes a la estructura de la titania tiene una gran influencia sobre la conductividad eléctrica y energía de activación de conducción de electrones. Esto es evidencia indirecta de que los niveles de Fermi se ven afectados por el proceso de adición de cationes. La adición de cationes con valencia elevada en la estructura cristalina de la titania, da como resultado el incremento del nivel de Fermi, debido al aumento en la concentración de electrones libres. ^[61]

El modelo usado para la interpretación de los resultados de estos estudios se basa en la teoría de contacto metal- semiconductor, de acuerdo a esta teoría, los niveles de energía de Fermi de un metal y un semiconductor en contacto y en equilibrio termodinámico están a la misma altura. Este requerimiento da como resultado la transferencia de electrones entre los dos sólidos ^[21], lo cual evita la migración de electrones y retarda la pérdida de grupos OH superficiales que son los responsables directos de la sinterización de la estructura cristalina del óxido.

Así el uso de cationes para mejorar la estabilidad térmica de soportes se debe a que, según otros investigadores ^[59], estos aditivos inhiben el crecimiento de grano de soporte en transición así como la formación de estructuras cristalinas estables. Se ha reportado que existe la formación de tipos de óxidos complejos, formados por soportes dopados. Por lo



que podría esperarse que los cationes (aditivos), ocupen los huecos en las capas de empaquetamiento compacto del soporte e influenciar la movilidad de los iones O^{2-} en la red cristalina. La sinterización y la transformación de las fases son controladas por la superficie o el volumen de difusión del metal (catión) y el anión O^{2-} , los cuales podrían ser promovidos o inhibidos por el dopaje con iones distintos. Si los cationes adicionados tienen gran radio iónico y se insertan en el soporte para formar una solución sólida, estos podrían inhibir la difusión de iones y suprimir la sinterización y transformación de la red cristalina de manera intrínseca.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se seleccionaron tres cationes como aditivos (Al, Sn y Ni) para proporcionar estabilidad térmica a la titania sintetizada. La incorporación de estos elementos tuvo lugar antes de la reacción de hidrólisis, mediante la adición de sus sales correspondientes al medio de reacción durante el método sol-gel.

1.10 Catalizadores de Oro Soportado.

Antes de la década de los 80's el rol del oro en la catálisis era despreciable, pues se le consideraba químicamente inerte. Sin embargo, en 1987 Masatake Haruta y su grupo de colaboradores presentaron al mundo su descubrimiento, en donde se evidenciaba que el Au en forma de nanopartículas (<5 nm) soportadas sobre óxidos metálicos (usando el método de depósito precipitación con NaOH) mostraba actividades sorprendentemente altas, a temperaturas tan bajas como $-76^{\circ}C$, en la oxidación del CO^[62]. Además de ser efectivo en la oxidación de CO, el oro ha presentado buenas actividades en otras reacciones entre las que se destacan algunas relacionadas con el abatimiento de la contaminación del aire, como la reducción de N_2O y de NO tanto con propeno^[63-67] como con monóxido de carbono y con hidrógeno, la descomposición de ozono y la oxidación completa de hidrocarburos.^[68-72]

Reactividad del Au y de sus nanopartículas

La capacidad de una superficie metálica de formar enlaces con un gas es una medida de lo noble que es. El carácter noble se asocia con la capacidad de la superficie metálica a oxidarse.



Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		-6,30	-5,07	-3,90	-2,51
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-7,48		-4,62	-4,03	-1,20	-0,65
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-8,62			-4,65	-2,17	+0,54

Figura 1. 12 Energía de quimisorción disociativa para el oxígeno sobre las superficies de metales de transición respecto a la molécula de vacío.

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

Factores que Controlan la Actividad Catalítica del Oro.

- Fuerte contacto de las partículas de Au con el soporte.

En el caso del catalizador de Au/TiO₂, el método de depósito precipitación (DP) produce partículas metálicas hemisféricas con sus partes planas plegadas al TiO₂ mientras que los métodos de depósito fotocatalítico e impregnación producen partículas esféricas simplemente cargadas sobre el soporte TiO₂. Se ha probado que las partículas esféricas de Au simplemente cargadas sobre el soporte necesitan temperaturas más altas para que la reacción ocurra y cause la oxidación del CO para producir el CO₂. En el caso de las partículas hemisféricas fuertemente adheridas al soporte de TiO₂, éstas transforman el CO a CO₂ a más bajas temperaturas debido al mayor contacto interfacial entre la partícula y el soporte lo cual le proporciona mayor estabilidad a la partícula metálica.^[73]

- Selección del Soporte adecuado.

Para la oxidación del CO, muchos óxidos pueden ser usados como soportes. Los catalizadores de oro son depositados en soportes inertes, tales como SiO₂, Al₂O₃ u MgO que son intrínsecamente menos activos. Catalizadores con una relativa alta actividad pueden también ser preparados, pero sólo si el oro está altamente dispersado. Estos



catalizadores pierden su actividad rápidamente con el incremento del tamaño de las partículas de Au, ya que la reacción se lleva a cabo en la partícula metálica.

Los catalizadores de oro soportados en óxidos de metales reducibles tales como Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 exhiben un aumento significativo en la actividad para la oxidación de CO, el cual es atribuido a su habilidad para proveer de oxígeno reactivo y por tanto son más estables.^[75]

- Control del tamaño de las partículas de oro.

Para la reacción de oxidación de CO, las partículas de oro más pequeñas son las más activas. Se ha mostrado que las nanopartículas de alrededor de 3 nm son las que presentan una mayor actividad. En este tamaño de la fracción de átomos expuestos en la superficie excede el 50% ^[105], lo cual provoca un cambio en la estructura eléctrica de las nanopartículas de oro, como la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro, como lo son esquinas, bordes o imperfecciones en la superficie, que han sido propuestos como responsables de la actividad del oro a nanoescala.^[74,75]

1.10.1 Limitaciones

Una de las principales limitaciones de los catalizadores a base de nanopartículas de oro es la baja estabilidad de dichas partículas en condiciones ambientales, ya que como se menciona anteriormente el tamaño de partícula cambia cuando son expuestas a condiciones ambientales durante periodos de tiempo relativamente cortos (unas cuantas semanas) lo que genera desactivaciones importantes de los catalizadores, dado que la actividad catalítica depende fuertemente del tamaño de las partículas de oro. Esto seguramente explica, en parte, el porqué a pesar de las muy altas actividades mostradas por este tipo de catalizadores, en varias reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, aún no se aplica comercialmente en dispositivos para tal fin.

Esta limitación, pocas veces se menciona en los artículos y en las revisiones relacionadas con la catálisis del oro, sólo algunos grupos han hecho referencial al tema, entre ellos el de Haruta y col.^[76,77], Behm y col^[78], y Kung y col.^[79] atribuyendo el



fenómeno principalmente a la luz y al medio ambiente. Recientemente se ha propuesto que este fenómeno pudiera estar también relacionado con la humedad presente en el aire.^[80]

Otro de los problemas de los catalizadores de oro es que a altas temperaturas (>150°C) su actividad catalítica disminuye. Esto pudiera ser explicado por la baja temperatura de fusión de las nanopartículas de oro (>200°C para partículas de 2 nm)^[81]. En ciertas aplicaciones esto pudiera constituir un problema, por ejemplo en los mofles catalíticos de los autos, ya que las temperaturas de operación son superiores a 200°C.

1.10.2 Aplicaciones de las nanopartículas de Au como catalizadores

- Ventaja potencial: bajo costo y estabilidad de precio de este metal noble en comparación con el Pt.
- Procesos químicos: preparación del ácido glucónico, el glicolato de metilo el monómero del acetato de vinilo.(ver figura 1.13)

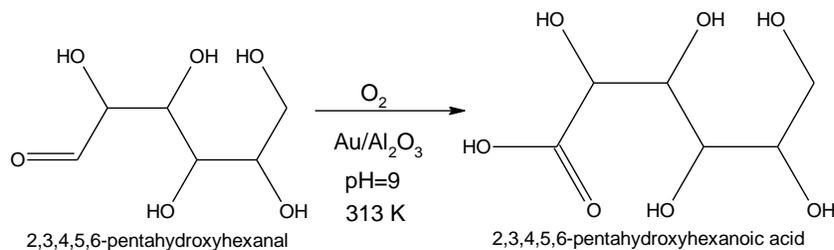
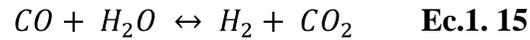


Figura 1. 13 Conversión de glucosa a ácido glucónico en una solución acuosa alcalina.

- Control de contaminación ambiental
 - Catalizadores muy activos a la oxidación de muchos componentes ambientales a baja temperatura, particularmente CO y compuestos de mal olor que contienen nitrógeno, como la trimetilamina.^[82,83]
 - También se ha descrito el uso con éxito de nanopartículas Au-Pd en la hidroclicación de tricloroetano, un contaminante común del agua.^[84,85]
- Celda de combustible
 - Las nanopartículas de Au sobre óxido pueden utilizarse para catalizar la producción de hidrógeno a partir de CO y vapor de agua:



- El CO remanente de esta reacción reversible ha de ser retirado para evitar el envenenamiento del catalizador de Pt de la celda. Los catalizadores de Au se han mostrado ser efectivos para este uso.^[86-87]

● Sensores

- Se han desarrollado sensores para varios gases, entre otros el CO y NOx.^[88]
- También es prometedor su uso como sensores de cambio de color utilizados para monitorizar componentes de líquidos corporales.^[89]



2. Generalidades

2.1. Síntesis de catalizadores

Para los catalizadores basados en oro, el precursor de oro es depositado al soporte previamente preparado.

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

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

De los cuatro métodos anteriores se prefieren el depósito- precipitación y la adsorción catiónica ya que con estos métodos se ha logrado la precipitación de nanopartículas ($\approx 2\text{nm}$) de Au/TiO_2 ^[94]. Por otra parte, la impregnación y la adsorción aniónica, constituyen alternativas que en un momento dado pudieran ser provechosas en aplicaciones en las que se requieran partículas de mayor tamaño (5-20 nm).

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

El depósito- precipitación es llamado así porque sucede que el hidróxido del metal precipita en el soporte, Haruta utilizó el fundamento de este método usando al NaOH como agente precipitante ^[95], en el cual se deposita una especie del metal en la superficie, generalmente un hidróxido, con el incremento del pH de la suspensión que contiene al precursor y al soporte, logrando así el depósito del oro en el soporte y no la precipitación en la solución. Aunque este método el soporte presenta el inconveniente de que no todo el Au presente en la solución se deposita en el soporte, siendo el porcentaje de depósito no mayor al 35% de Au teórico el que se encuentra en el producto final^[24]. En las síntesis de nanopartículas de oro soportadas se ha utilizado también el método de depósito- precipitación con urea ^[94], que permite una basificación gradual y homogénea de la



solución. La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) se descompone a temperatura arriba de 60°C , dando como resultado la liberación de OH^- , como se muestra en la siguiente ecuación



El precipitado resultante contiene a las especies formadas como consecuencia de la reacción del oro con la urea y sus productos de reacción. A diferencia del DP NaOH, este método permite el depósito total de Au en el soporte, además de obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm o inferiores. ^[64]

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

Generalmente se emplea el ácido cloroáurico (HAuCl_4) como precursor del oro; aunque, también puede usarse cloruro de oro (AuCl_3); aunque sería deseable usar compuestos que no involucren a los cloruros los cuales son más caros y deben manejarse en ausencia de aire. La presencia de cloruros en el soporte, debida al precursor, hace que las partículas de oro adquieran una alta movilidad; lo cual genera una sinterización (aglomeración) y por consecuencia un mayor tamaño de partícula. Es por esta razón que en lo posible debe eliminarse la presencia de los cloruros después del depósito del oro.

El mecanismo que sigue el DPU ya ha sido comprobado experimentalmente y se ha visto que cuando el pH aumenta, hay precipitación de un compuesto de oro en el soporte, el cual no es $\text{Au}(\text{OH})_3$. El precipitado responsable del depósito del Au ha sido aislado. Éste se forma muy rápido (es amorfo), a pH ácido y contiene oro, nitrógeno, oxígeno, carbono, hidrógeno y cloro. ^[97] La rápida formación de este precipitado de oro a un pH cercano a 3 explica el hecho de que el oro sea totalmente depositado en el soporte en la primera hora de la preparación. Para este método ^[94] se ha encontrado que la coordinación Au-O y la coordinación Au-N son las dominantes. La coordinación Au-N es debida a la reacción entre las especies de oro en solución y la urea o los productos de su descomposición. La coordinación Au-O es debida al mecanismo de depósito- precipitación, el cual podría involucrar primero una interacción electrostática inicial entre las especies aniónicas de oro $[\text{AuCl}_4]^-$ y/o $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ y la superficie del TiO_2 positivamente cargada a pH ácido, después el crecimiento de las partículas del oro que precipitan en estos sitios, el cual actúa



como núcleo. Cuando el pH aumenta durante el DP Urea, la densidad de carga de la superficie de las partículas del precipitado de oro es modificada, conduciendo a la fragmentación, y después a la disminución del tamaño de partícula de oro con el aumento del tiempo de depósito.

2.1.1. Tratamiento Térmico

Cuando se termina la síntesis del catalizador (depósito del oro sobre el soporte) por el método del DPU, es necesario aplicarle un tratamiento térmico para reducir Au^{3+} en Au^0 con cualquier gas (gases reductores H_2 , o gases oxidantes como el aire). Es indistinto el uso de un gas oxidante o un reductor, esto es debido a la inestabilidad del óxido de oro. Au_2O_3 ($\Delta H_f = +19.3$ KJ/mol), lo que provoca la descomposición del complejo al aumentar la temperatura reduciéndose el oro. ^[99]

Las condiciones de tratamiento térmico que pueden variarse son: ^[99]

1. Naturaleza del gas: El tratamiento térmico bajo hidrógeno o argón conduce a partículas más pequeñas que bajo aire. Dos interpretaciones fueron propuestas por el grupo de Haruta ^[100] para explicar el tamaño de la partícula de oro más pequeño obtenido con H_2 ; (I) la reducción empieza a más baja temperatura, lo cual conduce a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte TiO_2 , y previene de sinterización a las partículas; (II) la reducción bajo H_2 elimina los cloruros remanentes de la superficie del soporte como HCl. A pesar de esto, Haruta recomienda calcinar las muestras en aire antes de usarlas en la reacción de oxidación de CO, con el fin de conseguir partículas metálicas en interacción con TiO_2 con una superficie enriquecida de oxígeno. ^[99]
2. Velocidad del flujo de gas y el peso de la muestra: El tamaño promedio de la partícula de oro disminuye y la distribución empieza a ser más estrecha cuando la velocidad del flujo aumenta o cuando el peso de la muestra disminuye. ^[101] El tiempo de contacto más corto conduce a menor tamaño de partícula debido al más eficiente eliminación de agua y/o de cloruro remanente. ^[102]



3. Temperatura de tratamiento: El tamaño de partícula aumenta con la temperatura del tratamiento térmico, pero el crecimiento de la partícula no es drástico, especialmente en el caso de tratamiento bajo H_2 . Una vez que el oro es reducido completamente entre $\approx 150-200^\circ C$, el tamaño de la partícula no aumenta drásticamente entre 200 y $500^\circ C$ a pesar de que las temperaturas de Tamman (temperatura a la que las partículas comienzan a ser móviles en la superficie) y de fusión de las pequeñas partículas de oro están cerca de esta temperatura ^[99]. Lo que indica que las partículas son estabilizadas por el soporte. Por lo que las condiciones de tratamiento bajo las cuales el oro se reduce completamente son críticas para el tamaño de partícula.

2.2 Mecanismos de reacción para la oxidación de CO sobre partículas de oro soportadas.

De acuerdo a todas las investigaciones sobre el mecanismo para la oxidación de CO, se sabe que no sólo existe un mecanismo único que describa esta reacción, la principal causa de esto es el tipo de catalizador, ya que cada mecanismo puede llevarse a cabo al mismo tiempo en un catalizador dado y como consecuencia, que un mecanismo particular puede predominar bajo una serie dada de condiciones de reacción. En el caso del oro soportado se pueden distinguir, cuatro tipos principales de mecanismos:

Cuando la reacción procede sólo en la partícula metálica de oro.

Cuando la reacción requiere la disponibilidad simultánea de la partícula metálica de oro y de especies catiónicas.

Cuando la reacción involucra colaboración entre el metal y el soporte, con la posible asistencia de especies catiónicas.

Cuando la reacción procede solamente vía especies catiónicas en el soporte.

Se detalla el mecanismo que involucra colaboración entre metal y soporte, ya que al ser utilizado un soporte de un óxido reducible, éste participa en la reacción. La presencia del soporte provee una ruta de escape al problema de quimisorción de oxígeno, y en este mecanismo el oxígeno es en alguna forma activado por el soporte, mientras que el CO es



quimisorbido en la partícula de oro metálico. Este concepto se enfoca en la periferia de la partícula, donde los dos reactivos absorbidos se pueden encontrar, en una reacción en la interfase del soporte-oro.

El modelo anterior establece que la adsorción del oxígeno ocurre directamente en las partículas de Au, en el enlace O-O se debilita en un sitio común de adsorción junto con el CO, que toma una de las partículas de oxígeno formando el CO₂. En este modelo el soporte toma una participación de estabilización de las partículas de oro. En otro modelo, se asume que el oxígeno en forma superóxida es adsorbido en la interface del metal-soporte, y el CO en la partícula metálica. Para después ocurrir la disociación del O₂ para formarse el CO₂, ya sea a través de la partícula metálica o directamente. También existe la propuesta de que el O₂ al adsorberse con el soporte, se disocie inmediatamente y reaccione con el CO adsorbido en la partícula metálica.

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

2.3. Caracterización de Catalizadores

2.3.1. Punto Isoeléctrico (Potencial Z)

Es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.



Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados.

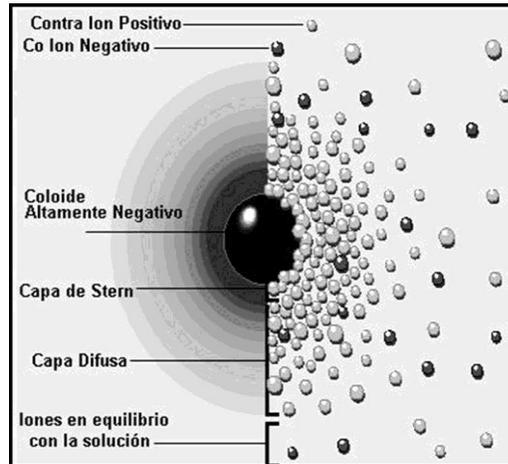


Figura 2. 1 Representación de la interacción de las cargas en la prueba de punto isoelectrónico en un coloide.

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide (capa de Stern.); otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contraiones, éstos tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados aniones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.



La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

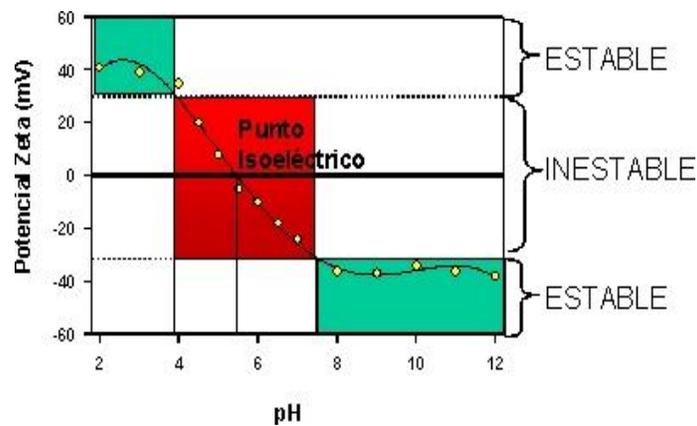


Figura 2. 2 Gráfica Teórica de la determinación del Punto Isoeléctrico.

La serie Zetasizer Nano mide el potencial Z a través del cálculo de la movilidad electroforética aplicando la ecuación de Henry:

$$p = H \frac{\gamma^x}{\gamma_{inf}} \quad \text{Ec.2. 2}$$

Donde:

γ^x Coeficiente de actividad de la disolución

γ_{inf} Coeficiente de una disolución a dilución infinita

2.3.2. Medición de Área Específica.

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida por un adsorbente y la presión o concentración de equilibrio a una temperatura constante se denomina isoterma de



adsorción. Se han observado cinco tipos de isothermas de adsorción de gases en sólidos, que se muestran en la siguiente figura.

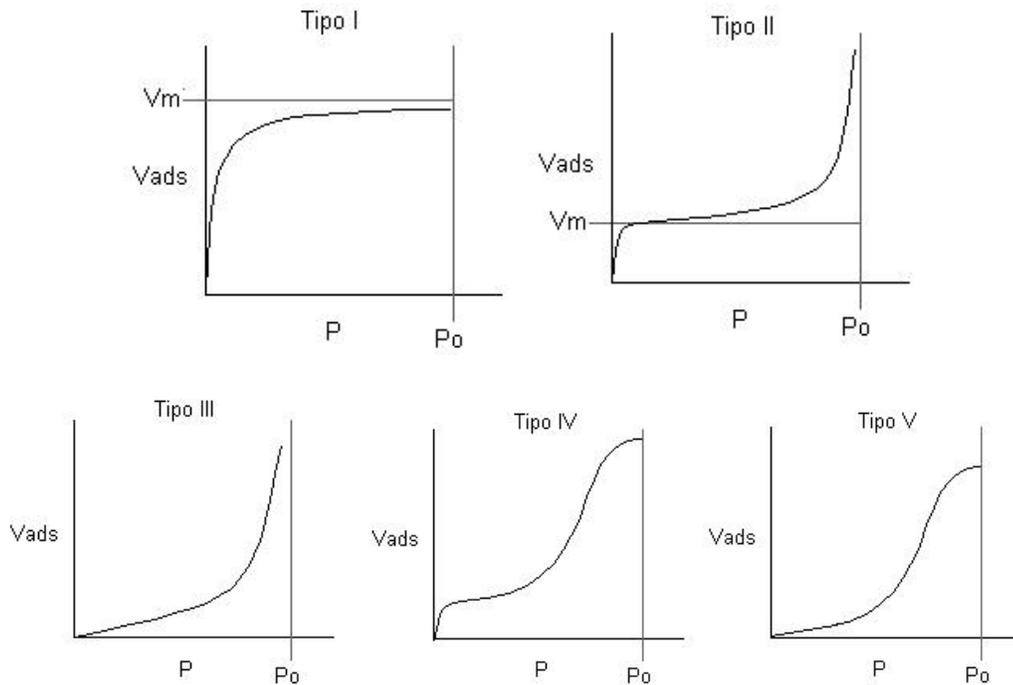


Figura 2. 3 Tipos de isothermas de adsorción física.

Sólo en la quimisorción se presentan isothermas del tipo I, mientras que en la física tienen lugar los cinco casos. En las isothermas de tipo I, la cantidad de gas adsorbido para una cantidad dada de adsorbente se incrementa con relativa rapidez con la presión y después más lentamente, conforme a la superficie comienza a cubrirse con moléculas de gas. Para presentar la variación de la cantidad de adsorción por unidad de área o de masa con la presión, Freundlich propuso la ecuación

$$y = kP^{1/n} \quad \text{Ec.2. 3}$$

Donde y es el peso o volumen de gas adsorbido por unidad de área o de masa adsorbente, P es la presión de equilibrio, y k y n son constantes empíricas que dependen de la naturaleza del sólido y gas y de la temperatura.

Isothermas de los tipos II y III.- En las isothermas de tipo II y III la adsorción es en capas multimoleculares, es decir, se representa la formación de muchas capas moleculares sobre



la superficie en lugar de ser una sola. En base a este postulado Brunauer, Emmett y Teller derivaron para este tipo de isotermas la relación

$$\frac{P}{v(P^0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c - 1}{v_m c}\right) \frac{P}{P^0} \quad \text{Ec.2. 4}$$

En esta ecuación v es el volumen, referido a las condiciones estándar, del gas adsorbido a la presión P y temperatura T , P^0 la presión de vapor de saturación del adsorbato a la misma T , v_m el volumen del gas, reducido a las condiciones estándar, adsorbido cuando la superficie se cubre con una capa unimolecular, y c es una constante a una temperatura dada aproximadamente igual a

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad \text{Ec.2. 5}$$

Aquí E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, y E_L es el de licuefacción del gas. Se deduce que las isotermas del tipo II se obtienen cuando $E_1 > E_L$ y las de tipo III cuando $E_1 < E_L$.

La ecuación 2.4 se comprueba al graficar $P/V (P^0 - P)$ contra P/P^0 . La gráfica debe de ser una línea recta con una pendiente igual que $(c-1)/v_m c$ y una intersección de $1/v_m c$. A partir de estos datos, es posible hallar v_m y también c .

Para explicar los tipos de isotermas IV y V se ha sugerido que las sustancias que presentan esta conducta llevan a cabo no sólo una adsorción de muchas capas moleculares sino también la condensación del gas en los poros y capilares del adsorbante. Los dos tipos surgen de nuevo de las magnitudes relativas de E_1 y E_L . Cuando $E_1 > E_L$, se obtiene isotermas del tipo IV, mientras que cuando $E_1 < E_L$, resultan del tipo V.

Aunque estas teorías explican relativamente bien las isotermas complejas, son insuficientes para explicar cuantitativamente todos los fenómenos observados.

DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA DE LOS ADSORBENTES.

La pregunta acerca del área que poseen los sólidos finamente divididos es importante no sólo en la adsorción, sino también en la catálisis por contacto y en muchos de otros campos. Brunauer, Emmett y Teller mostraron que es posible usar la adsorción de



gases por tales materiales para la determinación de superficies específicas, proporcionando así un medio muy útil de considerable uso actual.

El método de BET se basa en lo postulado antes, para lo cual hay una justificación considerable, esto es, que en la adsorción de gases que presentan isothermas del tipo II que se presenta en la figura 2.3, en donde el punto B corresponde al volumen absorbido necesario para dar una capa molecular del gas sobre la superficie. Este punto corresponde a v_m en la ecuación $\frac{P}{v(P^0-P)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{C-1}{v_m C}\right) \frac{P}{P^0}$. De ser así, el área del sólido para un proceso definido de adsorbente está dado por $\Sigma = \left(\frac{P_0 v_B}{RT_0}\right) NS$. En esta ecuación Σ es el área en A^2 , $P_0 = 1 atm$, $T_0 = 273.2K$, R es la constante de los gases, v_B el volumen correspondiente al punto B, N es el número de Avogadro y S es el área ocupada sobre la superficie por una molécula de gas. La práctica general es la de convertir metros cuadrados por gramo.

En la determinación del área se suele utilizar con frecuencia el nitrógeno en su punto normal de ebullición (-195.8°C) o el aire líquido (-183°C). A esta temperatura el área de la molécula de nitrógeno se toma igual a 16.2 A^2 .

2.3.3. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Definición:

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, o MET, en español) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de esta técnica es el uso de una muestra ultra fina y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

Estructura:

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.



Las partes principales de un microscopio electrónico son:

- Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.
- Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Cañón de electrones

De arriba a abajo, el TEM consiste en una fuente de emisión, que puede ser un filamento de tungsteno o bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB_6). Para el caso del tungsteno el filamento puede ser o bien en la forma de una horquilla de pelo o bien pequeño y en forma de púa. Las fuentes de LaB_6 utilizan un pequeño monocristal. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje ($\sim 120\text{kV}$ para muchas aplicaciones) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Esta extracción de electrones suele reforzarse con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del TEM manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la combinación de dos efectos físicos. La interacción de los electrones con un campo magnético hace que estos se



muevan de acuerdo a la regla de la mano derecha. Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Mediante dos deflexiones seguidas pueden desplazarse lateralmente las trayectorias de los electrones. Esta técnica permite el desplazamiento lateral de los haces de electrones el TEM, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del TEM.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del TEM. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Es de apreciar que la configuración de un TEM varía significativamente según su implementación. Así algunos fabricantes usan configuraciones especiales de lentes, tales como en instrumentos corregidos de aberración esférica, en particular en aplicaciones de alto voltaje en TEM de emisión de campo.

Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} a 10^{-8} kPa. La necesidad de esto se debe a dos razones: primero, permitir una diferencia de voltaje entre el cátodo y tierra sin que se produzca un arco voltaico. Segundo, reducir la frecuencia de las colisiones de los electrones con los átomos del aire a niveles despreciables.

Teóricamente la resolución máxima d alcanzable con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda λ de la luz que se utiliza para examinar la muestra, y por la apertura numérica NA del sistema.



$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA} \quad \text{Ec.2. 6}$$

Los físicos de principios del siglo XX teorizaron sobre posibles maneras de superar las limitaciones impuestas por la relativamente grande longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) mediante el uso de electrones. Como toda la materia los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (como propuso Louis-Victor de Broglie). Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de de Broglie a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo TEM alcanzan velocidades próximas a la de la luz c .

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}} \quad \text{Ec.2. 7}$$

En un microscopio electrónico los electrones se producen generalmente en un filamento, normalmente de tungsteno, parecido al de una bombilla, mediante un proceso conocido como emisión termoiónica o bien mediante emisión de campo. Los electrones emitidos se aceleran entonces con ayuda de un potencial eléctrico (medido en V, o voltios) y se focalizan mediante lentes electrostáticas o electromagnéticas.

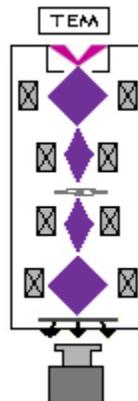


Figura 2. 4 Representación del interior de un Microscopio Electrónico de Transmisión.



2.3.4. Análisis Elemental mediante la técnica de Espectroscopía dispersiva de Rayos X.

Existe otro tipo de microscopio de electrones a diferencia del TEM, el cual examina una parte de la muestra cada vez, explora la superficie de la muestra punto por punto; este es el microscopio electrónico de barrido (SEM). Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz de luz muy concentrado de electrones, los cuales pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de los electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados con un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será en brillo del pixel en la pantalla a medida que el haz de electrones barre la muestra se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100 000 veces o más.

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

El proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector que generan impulsos electrónicos por medio del preamplificador; las señales se amplifican más y se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad o de conteos contra voltaje. Lo que es importante para entender cómo trabaja un EDS es observar que cada pulso eléctrico es proporcional a la energía de rayos X recibidos. La forma más simple de relacionar la intensidad con la masa es la siguiente ecuación:

$$k_{elemento} = \frac{C_{elemento}}{C_{referencia}} = [ZAF]_{elemento} \frac{I_{elemento}}{I_{elemento}} \quad \text{Ec.2. 8}$$

En donde:

C= concentración; I=intensidad y K=valor característico para cada elemento.



Esta relación es una modificación de la llamada ecuación de Castaing, que ya para la mayoría de los elementos esta ecuación no es correcta, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. El termino ZAF se refiere a la corrección ZAF.

En donde:

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

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

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

Por lo que el ZAF es una combinación de la dispersión y de la pérdida del elemento, pues para los elementos con alto valor de Z la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar Z, por otra parte los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa; la absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos, en donde se requiere que la fluorescencia tenga una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que se absorben. Las correcciones por ZAF se llevan a cabo automáticamente por el software de la computadora.



2.3.5. Difracción de Rayos “X” (DRX)

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

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

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

Cada uno de estos electrones puede considerarse como un oscilador separado, que emite una radiación electromagnética cuya amplitud es muy débil, si la comparamos con la de la onda incidente, pero cuya frecuencia es la misma. Todas las fuentes coherentes interfieren, de alguna manera, para dar una onda resultante correspondiente al átomo. La onda difractada en una dirección dada, es la que resulta de las ondas provenientes de cada uno de los átomos del cristal; si todas las ondas elementales están en fase sobre un plano perpendicular a la dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es grande. Pero si hay una diferencia de fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, por pequeña que está sea, las ondas elementales se anulan por interferencia; lo cual es una consecuencia de la regularidad de la dispersión de los centros difractados. Por lo tanto, el cristal puede dar origen a haces difractados en ciertas direcciones.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por dos planos adyacentes, es de $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado una interferencia aditiva se produce sólo cuando dicha diferencia de camino



óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así la condición de interferencia aditiva por un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad \text{Ec.2.9}$$

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

2.3.6. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

Cuando una molécula absorbe energía de una radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación:

- Excitación electrónica
- Excitación rotacional
- Excitación que induce cambios del spin nuclear
- Excitación de deformación de enlace
- Ionización

Todas estas absorciones aparecen en regiones diferentes del espectro electromagnético, ya que cada modo de excitación requiere una cantidad específica de energía. Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética y pasa de un estado de baja energía a otro de mayor energía, la frecuencia de la radiación absorbida viene dada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu \quad \text{Ec.2. 9}$$

E es la energía absorbida, ν es la frecuencia de la radiación electromagnética y h es la constante de Planck (6.624×10^{-27} ergs). La energía también se puede expresar en función de la longitud de onda de la radiación con la ecuación:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ec.2. 10}$$

Siendo λ la longitud de onda y c la velocidad de la luz. En el espectro se utiliza el inverso de la longitud de onda en cm^{-1} para señalar la posición de las bandas de absorción.



La energía de excitación es inversamente proporcional a la longitud de onda, por lo que las radiaciones de menor energía corresponden a las de mayor longitud de onda. Cada tipo de excitación requiere una determinada cantidad de energía, ya que todos estos fenómenos están cuantizados (valorados). Por lo tanto, para que ocurra una transición determinada se absorbe energía de una longitud de onda característica.

La radiación electromagnética infrarroja tiene una energía que no es suficiente para producir transiciones electrónicas; sin embargo, su energía es similar a las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales existentes en la mayoría de las moléculas.

La espectroscopía de absorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares. El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior absorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas absorciones características de energía se corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlaces constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética, además de que los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción a diferentes números de onda; por lo que cada molécula presenta un espectro característico.

El método de difracción difusa o DRIFTS, por sus siglas en inglés, es una técnica de IR donde se colecta y analiza energía de IR dispersada, y que se utiliza principalmente para muestras en polvo. Cuando la muestra es irradiada con IR, puede ser reflejada de la superficie de la partícula o transmitida a través de la partícula. La energía que es reflejada por la superficie normalmente se pierde, mientras que la que pasa a través de otra partícula puede ser reflejada por una siguiente partícula o transmitida a través de otra partícula. Este evento de transmitancia- refractancia puede ocurrir muchas veces dentro de la muestra. Finalmente la energía de IR dispersada es recolectada por un espejo esférico, el cual la enfoca hacia el detector.

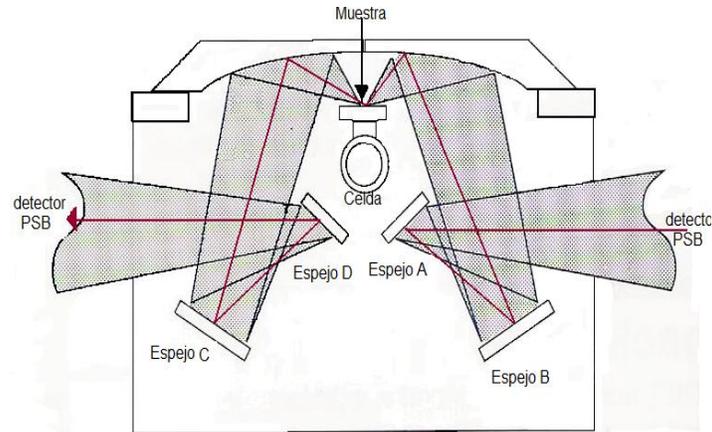


Figura 2. 5 Esquema de Espectroscopía de reflectancia Difusa.

Ventajas

- Preparación mínima de las muestras.
- Posibilidad de análisis para la mayoría de los materiales no reflectores, incluyendo materiales muy opacos o poco absorbentes.
- Análisis de superficies irregulares y materiales duros.
- Alta sensibilidad (pocos ppm).

Desventajas

Además de los problemas de la reflexión en la superficie nos encontramos con otros problemas:

- Está limitada principalmente a muestra en polvo.
- Si la muestra contiene agua y debido al calentamiento producido por el rayo de luz infrarrojo, ésta se puede evaporar dando lugar a vapor de agua que causa fuertes interferencias en el espectro.
- El llenado de la celda es poco reproducible sobre todo cuando se quiere trabajar en análisis cuantitativo.

2.3.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Las técnicas termoanalíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase



gaseosa con un detector de termoconductividad (TCD) y/o un espectrofotómetro, con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

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

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

La técnica TPR es una técnica en la que un precursor catalítico oxidado se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente H₂ diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor, esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de la fase activa y el grado y condiciones en que estas son reducidas.

2.3.8. Espectroscopía UV- visible

La radiación electromagnética es una forma de energía que puede ser considerada como un haz de trenes de onda, cada uno de los cuales se puede identificar como un fotón. Esta radiación se desplaza en el espacio con una *velocidad* (c) (en rigor, en el vacío; en medios materiales la velocidad es menor). La radiación de una cierta *longitud de onda*, (γ), que la caracteriza se relaciona con la *frecuencia*, (ν), número de ondas que atraviesan una superficie en la unidad de tiempo, y el llamado «*número de ondas*», ($\bar{\nu}$), que es el número de ondas que corresponden a un centímetro.

$$\lambda = 1/\nu \quad \lambda = c/\nu \quad \bar{\nu} = \nu/c \quad \text{Ec.2. 11}$$

La energía asociada a un fotón, por otra parte, es:

$$E = h\nu = h\bar{\nu}c = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec.2. 12}$$



Donde: $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ joule. segundo, es la constante de Planck.

Así, un fotón de 1239 nm corresponde a 1 eV (electrón-volt). A menor longitud de onda, mayor es la energía asociada al fotón. Por ejemplo, un fotón de 620 nm (visible) tiene 2 eV y uno de 310 nm (ultravioleta), 4 eV.

Unidades

Para la región UV-Visible la longitud de onda habitualmente se expresa en nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), de acuerdo a las recomendaciones internacionalmente aceptadas. Antiguamente se empleaba la unidad Angstrom (Å) ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), hoy desaconsejada, pero que al igual que el milimicrón o milimu ($10^{-3} \mu\text{m}$), idéntico al nanómetro, todavía se puede hallar en la bibliografía antigua. Nótese que el micrón, micra o micrómetro (10^{-6} m), así como el «número de ondas», ($\bar{\nu}$), que se mide en centímetros recíprocos, son de uso más corriente en infrarrojo.

Zonas espectrales

El espectro de radiación electromagnética es continuo y, aunque las distintas zonas del mismo no pueden definirse con límites exactos sino convencionalmente, es necesario tener una idea de la ubicación de las zonas, tal como se ilustra en la figura 2.5 y referirse dentro del mismo a lo establecido por el *Joint Committee on Nomenclature in Applied Spectroscopy*:

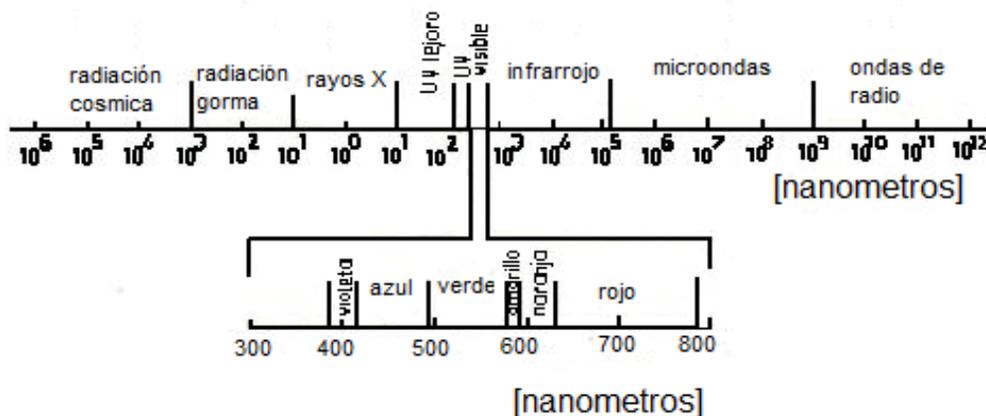


Figura 2. 6 Espectro electromagnético.



10 nm - 200 nm. Ultravioleta lejano (o de vacío)

200 nm - 380 nm. Ultravioleta cercano

380 nm - 700 nm. Visible

700 nm - 3 nm. Infrarrojo cercano

3 mm - 30 nm. Infrarrojo medio

30 mm - 300 nm. Infrarrojo lejano

300 mm - 1 metro Microondas

Cuando nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con luz, la oscilación del campo eléctrico de esta 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.

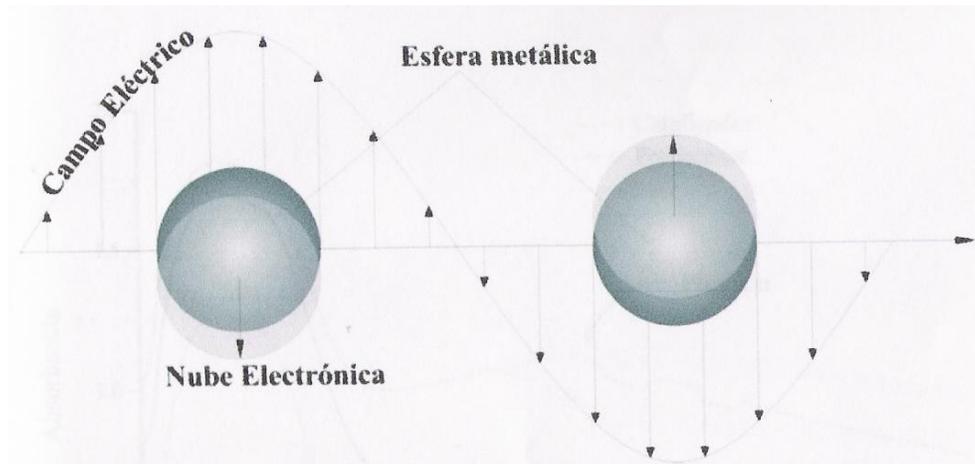


Figura 2. 7 Esquema de la oscilación de plasmón para una esfera, mostrando el desplazamiento, respecto al núcleo, de la nube de electrones de conducción.^[90]

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, la forma y el tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula^[90]. Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usa oro en forma coloidal para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles,



la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopía UV- Visible ^[91]. Cada metal presenta una banda de absorción característica, a la que se hará referencia como banda de plasmón.

Una de las formas de detectar la presencia de oro metálico de manera cualitativa es mediante pruebas de absorción luminosa como la espectroscopía de UV-visible (UV=200-400nm, visible= 400-800nm) consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética correspondiente al rango señalado; una parte de esta radiación será absorbida por la muestra produciendo la excitación de los electrones de valencia, los cuales serán promovidos a niveles de mayor energía. Dado que cuando hay pequeñas partículas metálicas esféricas son irradiadas con esta radiación, la oscilación del campo eléctrico de esta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al núcleo, surge una fuerza restauradora 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.

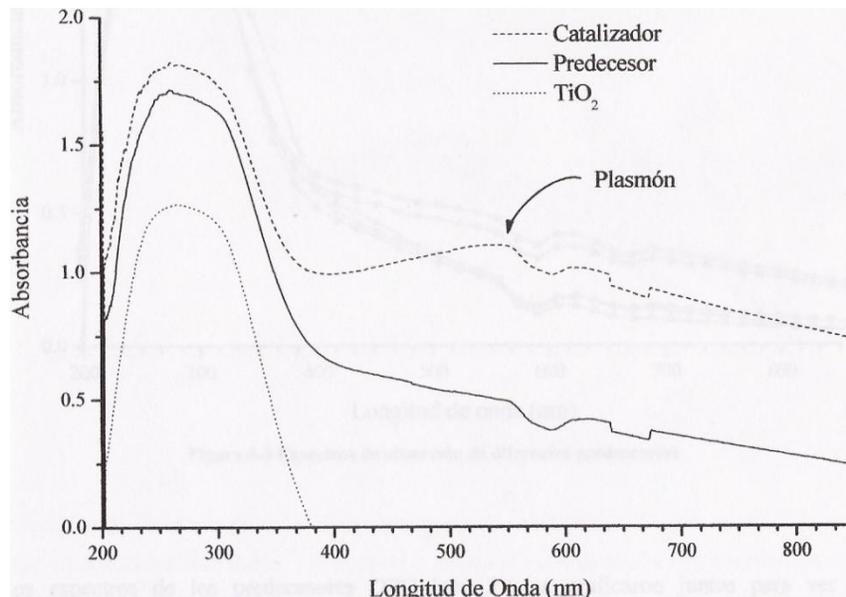


Figura 2. 8 Espectro de absorción típico de un predecesor y de un catalizador.



La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores:

- La densidad electrónica.
- La masa efectiva del electrón.
- La forma y tamaño de la distribución de carga.

La banda de plasmón para el oro metálico está entre 550-560 nm^[92]; en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda mencionada.

Se aprecia la diferencia entre los espectros de un predecesor, el cual no contiene oro en forma Au⁰ y que no muestra la banda de absorción correspondiente al plasmón, con respecto al espectro de un catalizador, en el cual si se aprecia el plasmón, con una cresta no muy pronunciada.



3. Parte experimental

3.1 Síntesis de catalizadores

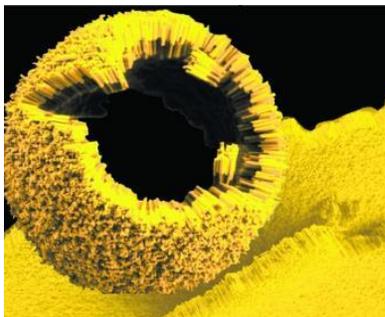


Figura 3. 1 Nanocatalizador monometálico de Au soportado en TiO_2 ^[4].

❖ **Material:**

Tabla 3. 1 Material empleado en la Síntesis de catalizadores.

Material	Equipo	Reactivos
Reactor de vidrio	pH-metro	$H AuCl_4 \cdot 3H_2O$
Probetas de 100mL	Centrífuga	Urea
Vasos de precipitados de 5mL	Estufa de vacío	TiO_2
Vasos de precipitados 200mL	Bomba de vacío	TiO_2 / Al_2O_3
Espátulas (metal y porcelana)	Electrodo de vidrio	TiO_2 / Ni
Tubos de plástico	Balanza digital	TiO_2 / Sn
Barras magnéticas	Agitador magnético	H_2O destilada
		Soluciones buffer (pH= 4 y 10)



Figura 3. 2 Material empleado en la Síntesis de catalizadores monometálicos de Au soportados en TiO_2 dopado con (Al, Ni y Sn)



❖ **Metodología.-**

La primera parte consistió en la síntesis de catalizadores monometálicos de Au soportados en TiO_2 dopados con Sn, Ni y Al.

El soporte fue Titania Degussa P25 con un área específica de $45 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, no poroso, 70% anatasa y 30% rutilo, pureza > 99.5%. Previo a la preparación del catalizador, el TiO_2 fue secado en aire a 100°C por 24 horas al igual que todos los soportes utilizados para que no presentaran aglomeraciones; los cuales se nombrarán con la siguiente nomenclatura para facilitar su manejo en el texto:

Tabla 3. 2 Nomenclatura de los soportes de los catalizadores.

Soporte del Catalizador	Nomenclatura
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{2\%}$	2Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{5\%}$	5Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{10\%}$	10Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{15\%}$	15Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{20\%}$	20Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{50\%}$	50Al-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Ni10\%}$	10Ni-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Ni5\%}$	5Ni-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Ni3\%}$	3Ni-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Ni1\%}$	1Ni-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Ni0.5\%}$	0.5Ni-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Sn10\%}$	10Sn-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Sn5\%}$	5Sn-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Sn3\%}$	3Sn-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Sn1\%}$	1Sn-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Sn0.5\%}$	0.5Sn-TiO ₂
$\text{TiO}_2\text{-Degussa}$	TiO ₂ -P25
$\text{TiO}_2\text{-Sol-Gel}$	TiO ₂ -SG
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sol-Gel}$	Al-SG

La síntesis de los catalizadores se realizó por el método de depósito- precipitación con Urea (DPU), ya que con este método se ha comprobado que es posible la obtención de partículas pequeñas y el oro en solución sea totalmente depositado en el soporte, en contraste con DP NaOH con el que sólo una fracción de oro es depositado en el soporte. Las condiciones del método DP Urea son: que la concentración del precursor sea $4.2 \cdot 10^{-3}$ M, porque experimentalmente se ha comprobado que a esta concentración el complejo de oro que se forma puede precipitar en un tiempo corto de aproximadamente 1 hora y después madurar el tiempo restante, y que la reacción de moles de urea sobre moles de precursor sea igual a 100 para lograr el depósito completo del oro que se encuentra en solución y el



menor tamaño de partículas posible. La preparación consistió en añadir 1.5 g de soporte TiO_2 a 55 mL de una solución acuosa previamente calentada a 80°C , del precursor HAuCl_4 para tener una concentración de iones Au^{3+} ($4.2 \cdot 10^{-3}$ M) y de urea (0.42 M) como base de retardo. La cantidad del metal en solución corresponde a una carga de 3% p/p en TiO_2 , con esta cantidad se calculó el volumen necesario para tener las concentraciones deseadas del precursor (Au^{3+}) y urea en solución. El método de DPU utiliza un cambio gradual y homogéneo de pH en toda la solución, a través de una base de retardo. Las bases de retardo provocan un aumento de pH de la solución en la que se encuentran a medida que transcurre el tiempo. Conforme la urea se descompone por arriba de 60°C , el pH de la solución va cambiando desde un valor de 2, establecido por la disociación de HAuCl_4 , hasta 8.5, propiciando que el depósito de oro se lleve a cabo sobre las partículas de titania de forma cuantitativa, alcanzándose casi el 100% de precipitación sobre el soporte.

Desde que se agrega el soporte se comienza el agitado, procurando tener la mayor turbulencia posible; el reactor debe quedar bien tapado para evitar pérdidas por evaporación. Todas las preparaciones fueron realizadas en ausencia de luz, ya que el precursor es fotosensible y promueve la descomposición de los precursores, debido a que los cationes tienden a ser fotorreactivos, pasando de Au(III) a Au^0 . Para conseguirlo, en cada caso el precursor se pesó rápidamente debido a que es altamente higroscópico y se agregó al reactor, el cual es un reactor de doble pared tipo batch, que consiste en un recipiente de vidrio con enchaquetamiento de agua, por el que se recircula agua caliente para mantener una temperatura de 80°C y que se monta sobre un agitador magnético. El reactor se aísla de la luz mediante un recubrimiento, empleándose papel de aluminio para dicho fin. (Ver Figura 3.3).

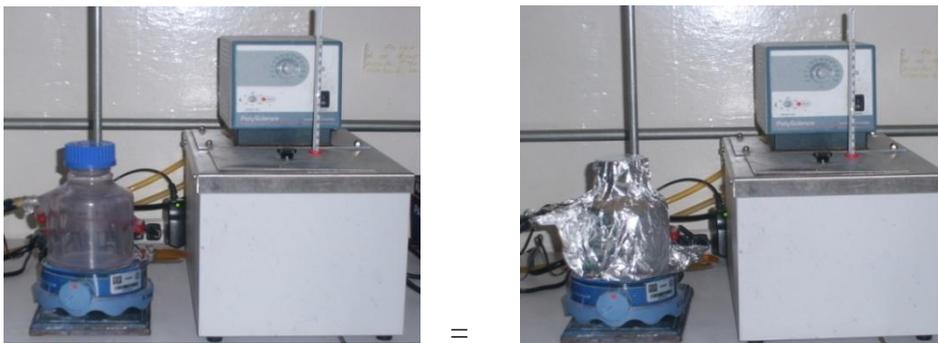


Figura 3. 3 Recubrimiento con papel aluminio del reactor tipo batch de doble pared.



La maduración consiste en el tiempo en que es agitada la solución, contabilizando a partir del contacto entre la solución precursora y el soporte. Durante el DPU, el aumento en el tiempo de maduración promueve una limitación en la distribución de tamaños de las nanopartículas y una disminución en el tamaño promedio de éstas. El efecto del tiempo se aprecia de forma drástica entre las primeras 2 y 4 horas de agitación, donde el tamaño promedio de las nanopartículas se reduce desde 5.2 hasta 2.7 nm; el efecto es moderado entre las 4 y 90 h de agitado, cambiando el tamaño muy poco, de 2.7 a 2.4 nm.

Esto indica que el tamaño deseado de las nanopartículas es dependiente del tiempo de maduración, y como en la mayoría de las muestras preparadas se deseaban nanopartículas con un tamaño promedio de 2 nm o menos, se usó un tiempo de agitación de 16 horas continuas, manteniendo el sistema a 80°C. Todas las muestras se sintetizaron usando el método de preparación (DPU), el tiempo de agitación (16h), y la cantidad de oro teórica en el catalizador (3%).



Figura 3. 4 Reactor tipo bach de doble pared con un recirculamiento de agua a 80°C.

Después del tiempo de agitación o maduración de la reacción, el material se centrifugó, lavó, secó, se guardó en un desecador a vacío y posteriormente se trató térmicamente, a continuación se describirán con mayor detalle los pasos seguidos para obtener el catalizador y poder proseguir con las pruebas de caracterización.

SEPARADO.

Después de que ha transcurrido el tiempo de maduración establecido, la mezcla de la solución precursora con el soporte (pH=8.5 aprox.) se pasa a una centrífuga para separar el soporte, conteniendo a las nanopartículas de oro, del resto de la solución precursora,



realizándose el proceso a 10500 rpm, en un tiempo óptimo 5 min. Con esta operación se obtiene un sólido amarillo-beige, húmedo, con una apariencia de pasta, de esta forma se obtiene el catalizador. Los remanentes de urea, $H_2O + Cl^-$ y sus derivados se desechan.



Figura 3. 5 Centrífuga utilizada para el separado de los remanentes de urea, H_2O , Cl^- , etc. con el catalizador.

LAVADO.

Puesto que el catalizador hasta esta fase contiene restos de Cl^- , NH_4^+ , OH^- , H_2O , trazas de oro que no precipitó, entre otras especies surgidas de la precipitación del oro sobre el soporte, es necesario llevar a cabo un lavado para removerlas, sobre todo el Cl^- , ya que es conocido como un veneno catalítico. El lavado consiste en mezclar el catalizador en un volumen de agua destilada igual al empleado para preparar la solución precursora, y ponerlo a agitar durante 10 min, después de los cuales se centrifuga a 10500 rpm durante 5 min, volviéndose a obtener el sólido y una solución que contiene los remanentes de las demás sustancias. La operación se realiza cuatro veces, observándose que con cada lavado, el pH de la solución desechada va disminuyendo hasta un valor de alrededor de 6.7, que nos indica que se ha removido casi en su totalidad cualquier sustancia que no esté interactuando con el soporte.

SECADO.

Después del último lavado, el sólido se introduce a una estufa con vacío de 23 pulgadas de Hg y se pone a calentar desde la temperatura ambiente hasta alcanzar $95^\circ C$, dejando que el material se seque en estas condiciones durante 2 h, para posteriormente dejarlo enfriar dentro de la misma estufa, hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente. Con esto, se elimina el agua que queda absorbida en el soporte tras los lavados.



Por lo general, el producto obtenido es un polvo, con un color que varía del amarillo opaco al beige, compuesto por el soporte de Au (III), el cual se almacena en un frasco ámbar. Los frascos se almacenan en vacío a temperatura ambiente dentro de un desecador, y lejos de la luz hasta que sea necesario reducir el oro que contiene la muestra a su forma metálica.



Figura 3. 6 Estufa utilizada para el secado de los catalizadores.

3.1.1 Tratamiento Térmico

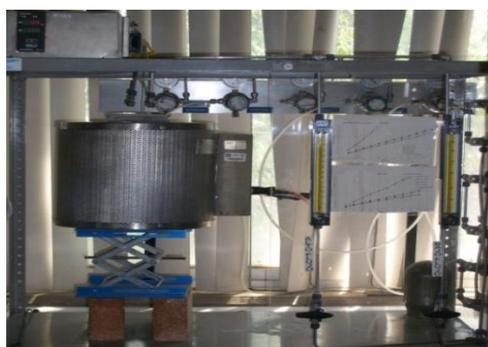


Figura 3. 7 Equipo de tratamiento térmico.

❖ **Material:**

Tabla 3. 3 Material empleado en el tratamiento térmico.

Material	Equipo	Reactivos
Reactor de vidrio	Balanza Digital	Aire
Horno de cerámica	Autocontrolador de temperatura	Catalizadores
Vaso de precipitados de 5mL		
Espátula		



Figura 3. 8 Material utilizado para el tratamiento térmico.

❖ **Metodología:**

Una vez que el oro se ha depositado sobre la superficie de la titania, sólo presentará actividad catalítica hasta que se encuentre en estado metálico, por lo tanto hay que reducirlo (de Au^{3+} a Au^0), y para esto, el catalizador se debe someter a un tratamiento térmico.

Antes de realizar la caracterización e incluso las pruebas catalíticas, el sólido (catalizador) es tratado térmicamente, es decir, calcinado en un flujo de aire, a una temperatura de 300°C . Este tratamiento se llevó a cabo en un horno, con una rampa de temperatura de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura deseada y después se mantuvo en esta temperatura durante 4:30 horas. La relación de flujo de aire fue de $1\text{mL}/\text{min}$ por cada 1g de muestra, esta relación se mantuvo tanto en los tratamientos térmicos in situ (antes de la reacción). Se utiliza un flujo de gas de $1\text{mL}/\text{min}$ por cada 1mg de muestra debido a que se ha reportado que para una muestra de 150 mg de catalizador de Au/TiO_2 DPU 16 h calcinada bajo una velocidad de flujo de aire de $1.5\text{mL}/\text{min}$, el tamaño promedio de partícula disminuye y la distribución de tamaños comienza a ser más estrecha cuando la velocidad de flujo aumenta ^[101]. El procedimiento que se realiza en la práctica es colocar una cierta cantidad de catalizador en un reactor en forma de U con un plato poroso. Se hace circular un flujo de gas constante (aire para la calcinación) y se calienta gradualmente con una rampa de calentamiento hasta llegar a la temperatura deseada; para permanecer en ella el tiempo necesario para lograr la reducción de los metales. Aunque el aire es una mezcla oxidante, la reducción del oro es posible debido a que el óxido de oro (Au_2O_3) que se forma es termodinámicamente metaestable ($\Delta H_f^{\circ} = +19.3\text{ KJ}/\text{mol}$) y se descompone en Au^0 .



El tratamiento de calcinación conduce a la descomposición de los complejos del metal en el óxido del metal correspondiente, en el caso del oro a partículas de oro metálico. El tratamiento de reducción lleva a la descomposición de los complejos del metal en partículas metálicas.

Una vez concluido el tratamiento térmico, se obtiene un polvo de color púrpura oscuro, el cual también debe almacenarse con las mismas precauciones que los materiales en los que el oro se encuentra en estado oxidado. Este constituye el catalizador al final y listo para probarse. Para los catalizadores, la referencia incluye los mismos datos que el predecesor del cual deriva, además de las condiciones en que se realizó el tratamiento térmico: temperatura, flujo de gas y gas empleado, 300°C, aire 200mL/min, indica un catalizador preparado por DPU, con un tiempo de agitación de 16 h y 3% de peso en oro, calcinado a 300°C durante 4:30 h, usándose como gas de arrastre aire a un flujo de 200mL/min, calentándose desde temperatura ambiente hasta los 300°C a una velocidad de 2°C/min.

Después del secado, y del tratamiento térmico (TI) las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz y a vacío en un desecador, con el fin de evitar el crecimiento de la partícula.

3.2 Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó bajo ciertas técnicas espectroscópicas como fueron: espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía ultravioleta visible (UV-visible), DRIFTS y microscópicas como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) además de difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR). Con el fin de tratar de correlacionar las características de las partículas con su actividad catalítica y la estabilidad del material.

Para poder conocer las características de los catalizadores es necesario llevar a cabo una serie de pruebas tanto cualitativas como cuantitativas. Las pruebas cuantitativas son básicamente para conocer el tamaño de las partículas y el porcentaje de oro depositado, estas son realizadas mediante: microscopía electrónica y análisis elemental, área específica.



Las pruebas cualitativas son para verificar el estado de oxidación del oro depositado, antes y después del tratamiento térmico y son realizadas mediante la espectroscopia UV-Visible, Espectroscopia de Rayos X, espectroscopia difusa, reducción a temperatura programada (TPR) y para la determinación de la carga de la superficie el punto isoelectrico.

3.2.1 Punto Isoeléctrico (Potencial Z)



Figura 3. 9 Equipo Zeta Sizer MPT-2

❖ **Material:**

Tabla 3. 4 Material empleado en la prueba del punto isoelectrico.

Material	Equipo	Reactivos
Espátula	Zeta Sizer	HCl
Tubos de plástico	MPT-2	LiOH
Celda fotoeléctrica (desechable)	Balanza Digital	LiCl
Barras magnéticas	Ultrasonido	Catalizadores
Matraces aforados 50mL		Soluciones buffer (pH= 4 y 9)
Matraz aforado de 100mL		



Figura 3. 10 Material empleado para la prueba de localización del punto isoeléctrico.

❖ **Metodología.-**

La medición del punto isoeléctrico (Potencial Z) se realizó en un equipo Zeta Sizer MPT-2, el cual contiene un autotitulador que funciona de manera automática y en conjunto pueden medir el punto isoeléctrico, los cuales registran y grafican los resultados en un sistema de cómputo. Para llevar a cabo la medición se debe considerar la calibración adecuada del electrodo con las soluciones buffer (pH=4.0 y pH=9.0) ya que sin la calibración no se obtiene una buena medición, las soluciones que se prepararon para la titulación y la preparación de la solución problema fueron: LiOH[0.1M], HCl [0.1M] las cuales sirvieron como nuestros titulantes para poder ajustar el pH y LiCl [0.001M] que fue el compuesto que al mezclarse con el soporte será el que reciba la carga y permita medir el potencial Z. Al término de la preparación de las soluciones se debe preparar una suspensión problema la cual se pesó un 1mg del soporte (véase tabla 3.2) y se agregaron a 10 mL de la solución LiCl [0.001M]. Posteriormente se coloca en un tiempo considerable en ultrasonido, para que las partículas del soporte estén bien dispersas en toda la solución, al término del tiempo de dispersión se lleva a cabo la medición de punto isoeléctrico con ayuda del titulador. Se corrobora el pH inicial, para saber si se debe de utilizar el ácido o la base como titulante (LiOH [0.1M], HCl [0.1M]), el equipo es capaz de realizar la titulación y la medición y graficar el punto isoeléctrico automáticamente. Finalmente, con los resultados arrojados por el sistema de cómputo al término de cada titulación, se pudo



evaluar de manera gráfica el comportamiento del soporte visualizando la carga (mV) a medida que el pH sube o baja, encontrando el punto isoeléctrico cuando la carga de la superficie se neutraliza (mv=0) (Ver anexo 6-A).

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)



Figura 3. 11 Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2010F FASTEM.

❖ **Material:**

Tabla 3. 5 Material empleado para la prueba de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Material	Equipo	Reactivos
Espátula	Balanza Digital	Catalizadores
Viales de plástico	Microscopio electrónico de alta resolución	
Rejilla para microscopía	Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2010F FASTEM	

❖ **Metodología.-**

El tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de gran importancia, ya que mientras más pequeñas son las partículas mayor resulta la actividad catalítica, siendo la actividad mayor para las partículas con diámetros menores a 5 nm. Por ello resulta necesario saber el tamaño de partícula del oro depositado. Para este fin, se recurrió al uso de la microscopía electrónica de transmisión. Los resultados se obtuvieron con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEM-2010F FASTEM, Tipo FEG (cañón de



electrones de emisión de campo ZrO_2/W Schottky), voltaje de aceleración de 200 KV con resolución punto a punto de 0.19 nm. Para esta prueba se proporcionaron los catalizadores a un técnico el cual preparó las muestras a las condiciones que requiere el equipo (TEM) para poder ser leídas, para la preparación de las muestras antes de ser leídas por el equipo se deben de realizar con dos días de anterioridad para que estén libres de humedad y las lecturas en el equipo sean de buena calidad. Las lecturas en Microscopio Electrónico de Transmisión son realizadas por un técnico especializado, el cual toma lecturas de contraste Z y de alta resolución, la prueba de TEM fue realizada en el Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física de la UNAM.

3.2.3 Análisis Elemental (EDS)



Figura 3. 12 Equipo de Análisis Elemental SEM marca JEOL modelo 59001V.

❖ **Material:**

Tabla 3. 6 Material empleado en la prueba de análisis Elemental (EDS).

Material	Equipo	Reactivos
Espátula viales color ámbar	Balanza Digital Equipo de Análisis Elemental SEM marca JEOL modelo59001V	Catalizadores

❖ **Metodología.-**

Se pesaron 200 mg de los catalizadores sintetizados y tratados térmicamente, se embasan y se etiquetan perfectamente. Las muestras se proporcionaron a un técnico



laboratorista, el cual se encargó de hacer el análisis de cada catalizador con la técnica EDS. Las pruebas se realizaron en el edificio E de la Facultad de Química. Para analizar la composición química de los catalizadores ya tratados térmicamente, se empleó un equipo SEM marca JEOL modelo 5900IV con sistema de microanálisis EDS marca Oxford modelo ISIS. El SEM operará a un voltaje de 20KV. La carga de los metales es expresada en g de metal por 100g de muestra por ejemplo para el Au se tiene que:

$$\%p/p = [mAu / (mAu + mTi + mO)] * 100.$$

Esta prueba proporciona el contenido porcentual en peso de los elementos de cada uno de los catalizadores sintetizados, el cual nos es de gran utilidad para saber la velocidad de reacción de cada catalizador.

3.2.4 Difracción de Rayos “X”

❖ Material:

Tabla 3. 7 Material empleado en la prueba de Difracción de Rayos X (DRX)

Material	Equipo	Reactivos
Reactor de vidrio	Balanza Digital	Aire
Horno de cerámica	Equipo de RX BRUKER	Catalizadores
Vaso de precipitados de 5mL	AXS modelo D8	
Espátula	ADVANCE con radiación de Cu-K alfa.	

❖ Metodología.-

Se pesaron 400 mg de los catalizadores sintetizados y tratados térmicamente, se embalsaman y se etiquetan perfectamente. Esta prueba se realizó en el Laboratorio de RX en el Instituto de Materiales, en donde al técnico especialista se le proporcionan las muestras pesadas, el cual realizó las pruebas entregando los espectros de cada catalizador para analizar la proporción de los elementos de cada uno de ellos. Los resultados fueron obtenidos de un instrumento BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE con radiación de Cu-K alfa. La difracción de RX consistió en la caracterización estructural del catalizador. De



esta forma se ve por medio de difractogramas si el soporte es cristalino o amorfo y se puede determinar si el metal que se agregó al TiO_2 y se encuentra dopándolo o en forma de un óxido. Además permite tener una idea de la dispersión del oro sobre el soporte.

3.2.5 Prueba Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS)



Figura 3. 13 Espectrómetro Infrarrojo Nicolet-Nexus 670 FT-IR marca THERMO.

❖ **Material:**

Tabla 3. 8 Material empleado en la prueba de DRIFTS.

Material	Equipo	Reactivos
Espátula	Espectrómetro Infrarrojo Nicolet-Nexus	Nitrógeno
Espejo redondo	670 FT-IR marca THERMO	Aire
Semiesfera Integradora	Celda DRIFTS marca Spectra Tech	CO/N ₂
	Auto-controlador de temperatura	Agua
		Catalizadores

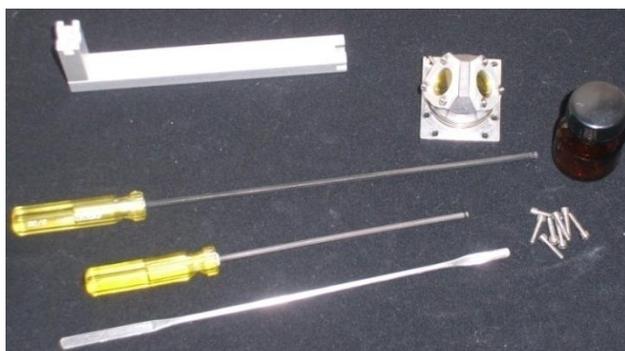


Figura 3. 14 Material empleado para la prueba de DRIFTS.



❖ **Metodología.-**

Esta prueba consiste en la reflexión de la luz infrarroja por medio de espejos los cuales hacen que el infrarrojo pase por la muestra (catalizador sintetizado) que se encuentra dentro de una semiesfera integradora. Esta prueba proporciona los espectros de absorción de CO de cada uno de los catalizadores. Los resultados fueron obtenidos de un espectrómetro Nicolet-Nexus 670 FT-IR marca THERMO usando una celda (DRIFTS) de marca Spectra Tech que permite tratamientos a temperatura controlada y la alimentación de gases en flujo dinámico.

El procedimiento de esta prueba fue el siguiente: se colocó el catalizador en el porta muestras de la celda DRIFTS, se cerró la celda y se le dio el tratamiento térmico in-situ a 300°C con una rampa de calentamiento de 2°C/min y dejándolo a esta temperatura por 2 horas, con un flujo de aire. Terminado el tratamiento térmico se pasó un flujo de N₂ con un flujo de 30 mL/min por 30 min a esta misma temperatura y después se enfrió a temperatura ambiente, en flujo de N₂ y con este flujo se toma el espectro de referencia.

Con el catalizador a temperatura ambiente y después de haber realizado el espectro de referencia se empezó a pasar un flujo de CO₂/N₂ con 20 mL/min por 20 minutos para que se corrobore que no hay residuos de otro gas. Pasado este tiempo a cada una se realizó la medición de IR y se toman mediciones con un intervalo de 5 minutos cada una hasta un tiempo total de 30 minutos, lo que quiere decir que para corroborar los resultados se tomaron 6 mediciones por cada muestra.

3.2.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)



Figura 3. 15 Micromeritics TPD/TPR 2900.



❖ **Material:**

Tabla 3. 9 Material empleado en la prueba de Reducción a Temperatura Programada.

Material	Equipo	Reactivos
Reactor de vidrio	Micromeritics TPD/TPR 2900	Argón
Espátula	Balanza Digital	H ₂ /Ar
Vaso de precipitados de 5mL		Nitrógeno
Fibra de cuarzo		Catalizadores



Figura 3. 16 Material empleado para la prueba de TPR.

❖ **Metodología.-**

Las mediciones de reducción a temperatura programada por H₂ fueron hechas usando un instrumento de adsorción Micromeritics TPD/TPR 2900 equipado con un Detector de Conductividad Térmica (TCD). Donde 100 mg de muestra, de catalizador sin tratar térmicamente, fueron colocados en un reactor de cuarzo y pre-tratados con un flujo de 20 mL/min de nitrógeno a temperatura ambiente durante aproximadamente 15 h para eliminar algunas impurezas, como agua. Posteriormente, con el mismo fin se hizo pasar una corriente aproximadamente 130 mL/min de argón hasta estabilizar la señal de TCD, el experimento de TPR-H₂ se realizó con una corriente de 10% H₂/Ar con un flujo aprox. de 130 mL/min con una rampa de temperatura de 10°C/min en un rango de temperatura de 25 °C a 800°C. Como referencia para la calibración de la señal del TCD se llevó a cabo la reducción de CuO. (Para mayor detalle de esta prueba ver anexo 6-B.)



3.2.7 Medición de Área Específica



Figura 3. 17 Equipo Autosorb-1-C.

❖ **Material:**

Tabla 3. 10 Material empleado en la prueba de Área específica.

Material	Equipo	Reactivos
Contenedor de muestra	Autosorb-1-C	Nitrógeno líquido
Vaso de precipitados de 5mL	Balanza Digital	Catalizadores
Varilla de protección		

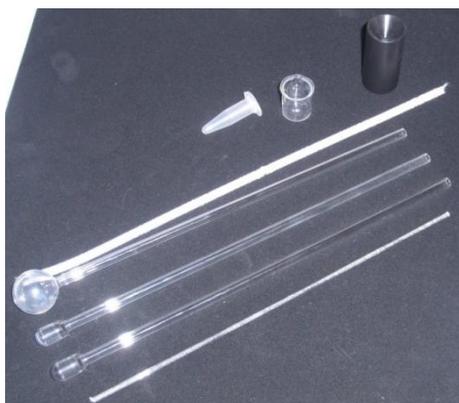


Figura 3. 18 Material empleado para la prueba de Área específica.

❖ **Metodología.-**

El método consiste en cuantificar las propiedades texturales del soporte del catalizador, por medio de un analizador por sorptometría de gases (Autosorb-1-C). Este equipo proporciona el área específica de cada catalizador por medio de la isoterma BET. Para esta



prueba se ocupan los soportes de los catalizadores, es decir antes de depositar oro. Se pesa la celda de vidrio que tiene forma en uno de sus extremos de cúpula en donde se va depositar el soporte a medir, se pesan 100 mg del soporte, se coloca el soporte en la celda de vidrio, debido a que el soporte suele ser muy ligero se debe colocar una varilla de protección dentro de la celda donde se colocó el soporte para evitar que el material se eleve por el vacío. El material se desgasifica, elevando la temperatura hasta 200°C mas vacío. Al término de la desgasificación se vuelve a pesar la celda que contiene el soporte para saber la diferencia de pesos que se ocupará como dato en el software para realizar la medición del área específica. Se coloca nuevamente la celda con la varilla de contención en la estación de medición del equipo. El equipo es capaz de tomar la medición del área superficial automáticamente (Ver Anexo 6-C).

3.2.8 Espectroscopía UV- visible



Figura 3. 19 UV-Ocean Optics.

❖ **Material:**

Tabla 3. 11 Material empleado en la prueba de Espectroscopía UV –Visible.

Material	Equipo	Reactivos
Celda UV Lámpara de fibra óptica	Uv-Ocean Optics	Catalizadores

❖ **Metodología.-**

Los espectros UV-visibles de los catalizadores, fueron obtenidos en un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca OCEAN OPTICS, modelo USB 2000 que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Las pruebas consisten en irradiar en diferentes muestras de catalizadores ya tratados térmicamente con un haz luminoso en el rango ultravioleta a visible (de 200 a 850nm) registrando la absorbancia



correspondiente y obteniendo el espectro detectando la presencia de oro metálico de manera cualitativa en cada catalizador.

Para esta prueba se utilizó celda especial para sólidos en forma de polvos. La prueba se realizó a los catalizadores previamente tratados térmicamente. El equipo posee una lámpara (la cual consiste en una lámpara de deuterio y de halógeno) a la cual se le deben de conectar los electrodos de fibra óptica, hace llegar los datos obtenidos a la computadora la cual registra y grafica las mediciones. Para tomar las mediciones primero se debe de calibrar el equipo, se calibra primero en negro y después en blanco. Una vez calibrado el equipo se coloca la muestra en la celda de sólidos y se coloca sobre la muestra la lámpara con el haz de luz UV- Visible, para registrar el espectro UV-visible.

3.2.9 Pruebas Catalíticas y de Estabilidad

3.2.9.1 Pruebas Catalíticas



Figura3. 20 Representación del arreglo empleado para realizar las pruebas Catalíticas y de Estabilidad.



❖ **Material:**

Tabla 3. 12 Material empleado en las pruebas Catalíticas y Estabilidad.

Material	Equipo	Reactivos
Reactor de vidrio	Cromatógrafo de gases	Aire
Espátula	Balanza Digital	CO/N ₂
Vaso de precipitados de 5mL	Equipo de reacción	O ₂ /N ₂
	Refrigerante	Nitrógeno
		Catalizadores



Figura3. 21 Material empleado para las pruebas Catalíticas y de Estabilidad.

❖ **Metodología.-**

Las pruebas de catálisis se realizaron a cada uno de los 19 catalizadores preparados. En cada prueba se siguió una misma metodología, la cual se describe a continuación.

Antes de ser probado, el catalizador fue tratado térmicamente in-situ en un sistema de micro-reacción en fase gas (in-situ reserch, RIG-150); específicamente, en un micro-reactor de cuarzo previsto de un plato poroso de 1.36 cm de diámetro. El catalizador fue colocado encima de una cama de lana de cuarzo, la que a su vez está colocada sobre un plato poroso, la lana de cuarzo se usó para evitar la contaminación del plato, por el contacto directo, con el catalizador. Las condiciones empleadas para el tratamiento térmico se muestran el tabla 3.13 la cantidad de muestra tratada se fijó en 40 mg. El tratamiento térmico se realizó in-situ para evitar posibles cambios de material al ser expuesto a condiciones distintas a las del tratamiento o a las de la reacción.



Después de haber activado el catalizador, se realizó la prueba de actividad catalítica; para la cuál se empleó un flujo total de 100 mL/min de una fase gaseosa compuesta por 1% de O₂, 1% de CO y 98% de N₂.

Tabla 3. 13 Condiciones empleadas para el tratamiento térmico de los catalizadores.

Condiciones de tratamiento térmico	
Temperatura (°C)	300
Elemento	Aire
Flujo (mL/min)	40
Tiempo (min)	310

La prueba de actividad consistió en hacer pasar la mezcla gaseosa por el reactor para llevar a cabo la siguiente reacción: $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$. Esta reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas y para lograrlo, el reactor fue envuelto en una chaqueta de enfriamiento para alcanzar temperaturas por debajo de la temperatura ambiente ($\approx 6^\circ C < T < 20^\circ C$) y con una chaqueta de calentamiento para alcanzar las temperaturas de reacción por encima de la temperatura ambiente (de $\approx 25^\circ C$ hasta 300). En cada catalizador se hizo la prueba de actividad partiendo de temperaturas $< 0^\circ C$ y se fue calentando gradualmente, $2^\circ C/min$, hasta la temperatura a la que se trató térmicamente. Cada 5 minutos se analizó, una muestra del efluente del reactor por medio de una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N, equipado con un metanizador y un detector FID); para cuantificar e identificar el CO y CO₂. En el minuto 4.5, antes de cada inyección, se registró la temperatura en el reactor la cual corresponde a la temperatura de reacción de la muestra que será enviada al cromatógrafo. Finalmente, con los resultados arrojados por el cromatógrafo se pudo evaluar el funcionamiento del catalizador con el grado de conversión logrado.

3.2.9.2 Pruebas de Estabilidad.

❖ Metodología:

Para determinar la estabilidad de los catalizadores se utilizó la siguiente estrategia: a los catalizadores más activos en cada caso, después del tratamiento térmico se le sometió a la reacción de oxidación de CO y se mantuvieron a $25^\circ C$ por medio de un recirculador durante un tiempo de 48 h. Es importante mencionar que la temperatura se llevó ligeramente debido a la exotermicidad de la reacción de oxidación de CO.



4. Resultados

4.1 Área Específica

Como se sabe el área específica es una de las características importantes de los soportes de un catalizador para conocer la superficie disponible sobre la que se puedan depositar las fases activas; en nuestro caso se realizó la medición de área específica a cada uno de los soportes de los catalizadores puros y dopados con Al, Ni y Sn en diferente proporción.

Tabla 4. 1 Medición del Área específica en los soportes de TiO₂ con diferente proporción de Al.

ÁREA ESPECÍFICA DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS	
SOPORTE	AREA SUPERFICIAL (m²/g)
TiO ₂ P25	57.03
TiO ₂ -SG	75.73
Al-SG	276.1
2Al-TiO ₂	123.1
5Al-TiO ₂	140.3
10Al-TiO ₂	231.4
15Al-TiO ₂	212.4
20Al-TiO ₂	160.4
50Al-TiO ₂	170.6

Como se puede ver en la tabla 4.1 a medida que aumenta la proporción de óxido de aluminio es mayor el área específica del soporte, aunque en una proporción media (10 y 15% Al₂O₃) el área específica es muy grande, por otra parte se observa un aumento de área específica del TiO₂ con el dopado, esto puede deberse al tamaño de partículas que tiene el TiO₂ ya que se ha observado que las partículas dopadas son mas pequeñas que las no dopadas (ver resultados de RX en la sección 4.4) , este incremento en el área específica también puede deberse a la existencia de porosidad en el soporte.

Tabla 4. 2 Medición del Área específica en los soportes de TiO₂ con diferente proporción de Ni.

ÁREA ESPECÍFICA DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS CON NIQUEL	
SOPORTE	AREA SUPERFICIAL (m²/g)
TiO ₂ P25	57.03
TiO ₂ -SG	75.73
0.5Ni-TiO ₂	91.16
1Ni-TiO ₂	78.78
3Ni-TiO ₂	82.73
5Ni-TiO ₂	94.35
10Ni-TiO ₂	79.17



En la tabla 4.2 se muestra el área específica de los soportes Ni-TiO₂, puede observarse que a medida que aumenta la proporción del dopante el área específica aumenta casi en todos los casos, excepto en los soportes 0.5Ni-TiO₂ y 10Ni-TiO₂.

Tabla 4. 3 Medición del Área específica en los soportes de TiO₂ con diferente proporción de Sn.

ÁREA ESPECÍFICA DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS CON ESTAÑO	
SOPORTE	AREA SUPERFICIAL (m²/g)
TiO ₂ P25	57.03
TiO ₂ -SG	75.73
0.5Sn-TiO ₂	42.31
1Sn-TiO ₂	67.67
3Sn-TiO ₂	73.41
5 Sn-TiO ₂	75.22
10Sn-TiO ₂	87.35

En la tabla 4.3 se muestran los resultados de área específica encontrados experimentalmente en los soportes Sn-TiO₂, como se puede ver a medida que aumenta la proporción de Sn en los soportes el área específica aumenta hasta llegar a un valor de 87.35 m²/g, es decir el área específica es directamente proporcional a la proporción de estaño encontrado en el soporte, tomando en cuenta el tamaño del TiO₂ SG de 75.73 m²/g, el soporte 0.5Sn-TiO₂ tiene un área mucho menor a este teniendo un tamaño de 42.31 m²/g, mientras que el soporte 5Sn-TiO₂ es igual teniendo un área de 75.22 m²/g y por último el soporte 10Sn-TiO₂ es mayor a este, esto puede deberse probablemente a cambios en el tamaño de poro o bien a cambios en el tamaño de partícula en cada uno de los soportes.

4.2 Punto Isoeléctrico

Cuando existe adsorción específica de los iones sobre la superficie de la partícula coloidal, se produce un cambio en su carga superficial. En presencia de esos iones el sistema alcanza la carga neta nula a un pH. A este pH se le denomina punto isoelectrico.

La figura 4.1 muestra el comportamiento de la carga electrocinética de la suspensión de los soportes Al-TiO₂ con diferentes proporciones de Al, en presencia de un electrolito



(LiCl) que contiene los contraiones del ácido y la base con la que varía el pH de la solución que contiene al óxido.

Tabla 4. 4Medición de Punto Isoeléctrico en los soportes TiO₂ con diferente proporción de Al.

PUNTO ISOELÉCTRICO DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS	
SOPORTE	PUNTO ISOELÉCTRICO
TiO ₂ P25 (0.0001)	6.49
TiO ₂ P25 (0.001)	6.63
TiO ₂ -SG	3.21
2Al-TiO ₂	4.27
5Al-TiO ₂	5.11
10Al-TiO ₂	5.26
20Al-TiO ₂	8.28
50Al-TiO ₂	7.44

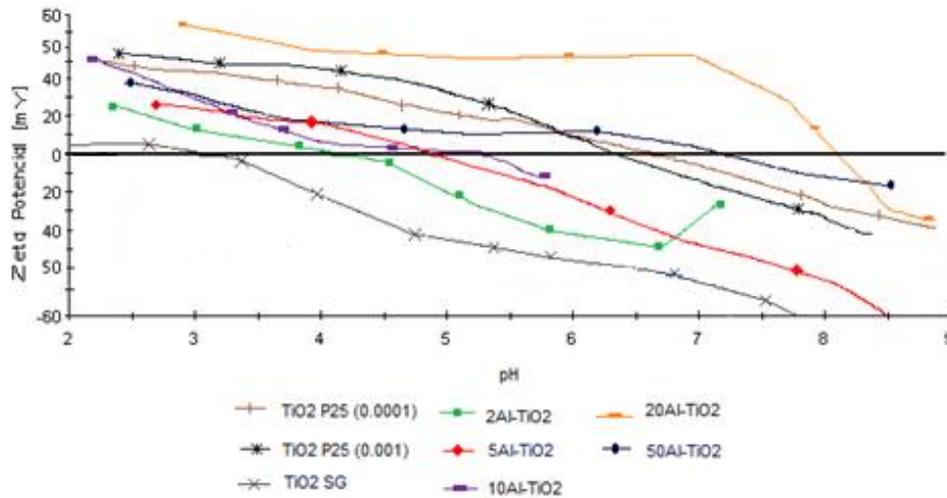


Figura 4. 1 Potencial zeta de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al.

Como puede observarse en la Tabla 4.1 la medición de punto isoeléctrico encontrado en los soportes Al - TiO₂ va de un valor de pH de 4.27 a 7.44, debido a la variabilidad de proporción de Al implantado en soporte, por otra parte puede verse que en los soportes TiO₂ P25 y TiO₂ SG una variación de pH de 3.41, el cambio puede deberse a la diferencia en la preparación del soporte, ya que son métodos distintos.



Tabla 4. 5 Medición de Punto Isoeléctrico en los soportes TiO_2 con diferente proporción Ni.

PUNTO ISOELÉCTRICO DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS CON Ni	
SOPORTE	PUNTO ISOELÉCTRICO
TiO_2 P25 (0.0001)	6.49
TiO_2 P25 (0.001)	6.63
TiO_2 -SG	3.21
0.5Ni- TiO_2	2.96
1Ni- TiO_2	3.74
3Ni- TiO_2	2.76
5Ni- TiO_2	3.81
10Ni- TiO_2	3.21

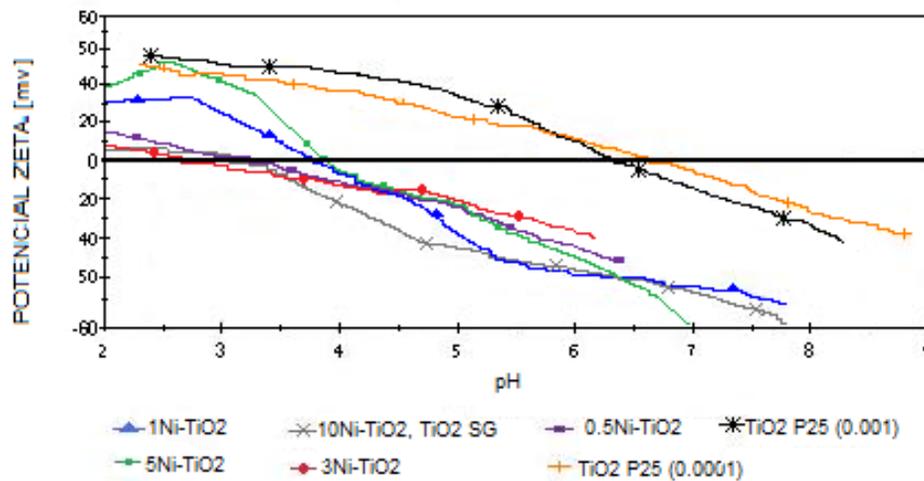


Figura 4. 2 Potencial zeta de Catalizadores de Au soportados en TiO_2 variando la proporción de Ni.

En la tabla 4.5 se muestran los datos obtenidos de la medición de punto isoeléctrico en los soportes Ni- TiO_2 , como puede verse el valor de punto isoeléctrico va de 2.76 a 3.74 pH por lo que el agregar proporciones de níquel causa cambios significativos en el punto isoeléctrico del TiO_2 , lo que pudiera repercutir en el tamaño de las partículas de oro que se depositaran sobre su superficie, como se muestra en la figura 4.2 el rango anterior de pH es referente a la estabilidad de las partículas de Ni- TiO_2 .



Tabla 4. 6 Medición de Punto Isoeléctrico en los soportes TiO_2 con diferente proporción Sn.

PUNTO ISOELÉCTRICO DE SOPORTES DE ÓXIDOS METÁLICOS DOPADOS CON Sn	
SOPORTE	PUNTO ISOELÉCTRICO
TiO_2 P25 (0.0001)	6.49
TiO_2 P25 (0.001)	6.63
TiO_2 -SG	3.21
0.5Sn- TiO_2	2.90
1Sn- TiO_2	4.57
3Sn- TiO_2	3.50
5Sn- TiO_2	2.16
10Sn- TiO_2	3.12

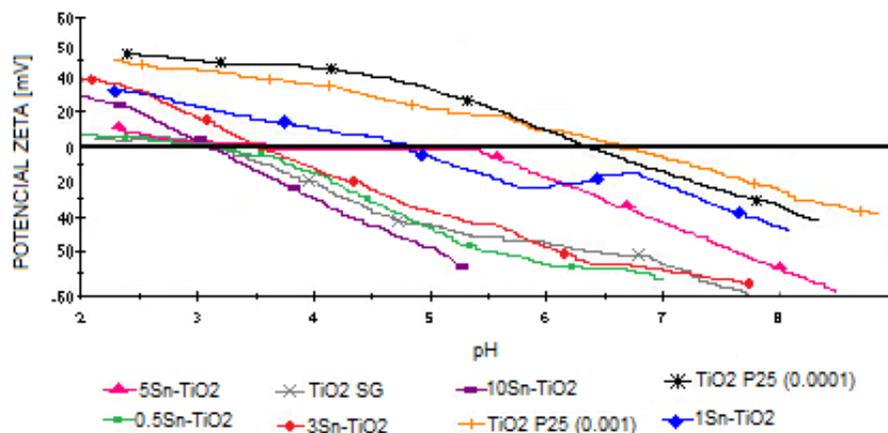


Figura 4. 3 Potencial zeta de Catalizadores de Au soportados en TiO_2 variando lo proporción de Sn.

En la tabla 4.6 se muestran los datos obtenidos de la medición de Punto Isoeléctrico en los soportes TiO_2 -Sn, como puede verse el valor de pH va de 2.9 a 4.57 por lo que la variación del valor de punto isoeléctrico no es muy amplia en función de la proporción del Sn en cada soporte, sin embargo si hay una variación significativa respecto al TiO_2 puro. En la figura 4.3 se observa de forma grafica la estabilidad de las partículas de Sn- TiO_2 , dando como resultado el rango de pH antes mencionado.

4.3 Caracterización por Análisis Elemental (EDS)

Los catalizadores Au/soporte fueron sometidos a pruebas de análisis elemental por EDS. En las tablas 4.7 a 4.9 se muestran los resultados obtenidos, para el porcentaje de oro,



Al, Ni y Sn en cada uno de los catalizadores. En casi todos los catalizadores se obtuvieron valores, de las cargas por metal (Au), ligeramente mayores a las cargas teóricas debido a que con esta técnica se mide la composición solo en algunos puntos de la muestra y la técnica en sí tiene un error del $\pm 10\%$.

Tabla 4. 7 Análisis Elemental por EDS para los catalizadores Au/TiO₂ variando la proporción de Al.

MUESTRA	%Au	%Al
Au/TiO ₂ P25	3.2	---
Au/TiO ₂ SG	2.7	---
Au/Al SG	3.5	57.7
Au/2Al-TiO ₂	3.6	1.3
Au/5Al-TiO ₂	3.5	1.5
Au/10Al-TiO ₂	2.4	18.5
Au/15Al-TiO ₂	3.9	4.6
Au/20Al-TiO ₂	2.4	7.8
Au/50Al-TiO ₂	3.4	15.4

En la tabla 4.7 se observa que la carga de Au sobre el óxido de titanio. Como puede observarse esta se encuentra entre un 2.4 y 3.6% en peso, conociendo la cantidad de Au teórica (3%) se puede decir que por medio del análisis elemental se comprueba la cantidad de Au depositada en cada catalizador. Por otra parte el depósito de Al va de 1 a un 15% en peso, en la mayoría de los catalizadores el % peso de Al fue menor al teórico debido quizás a que parte del Al se perdió durante el proceso de síntesis del soporte.

Tabla 4. 8 Análisis Elemental por EDS para los catalizadores Au/TiO₂ variando la proporción de Ni.

MUESTRA	%Au	%Ni
Au/TiO ₂ P25	3.2	---
Au/TiO ₂ SG	2.7	---
Au/0.5Ni-TiO ₂	3.2	0.4
Au/1Ni-TiO ₂	3.6	1.0
Au/3Ni-TiO ₂	3.6	2.3
Au/5Ni-TiO ₂	3.6	3.8
Au/10Ni-TiO ₂	2.6	9.1

Observando la tabla 4.8 encontramos que el % en peso tanto de oro como de Ni fueron cercanos a los teóricos.



Tabla 4. 9 Elemental por EDS para los catalizadores Au/TiO₂ variando la proporción de Sn.

MUESTRA	%Au	%Sn
Au/TiO ₂ P25	3.2	---
Au/TiO ₂ SG	2.7	---
Au/0.5Sn-TiO ₂	2.7	0.5
Au/1Sn-TiO ₂	3.2	1.3
Au/3Sn-TiO ₂	3.6	3.6
Au/5Sn-TiO ₂	3.2	5.6
Au/10Sn-TiO ₂	3.0	10.0

En la tabla 4.9 se puede ver que el % en peso de Au va de un 2.7 a un 3.6% por lo que en la mayoría de los catalizadores la cantidad de oro depositado estuvo alrededor del 3%; considerando la variación Sn en los soportes y el % en peso Sn encontrado en el análisis elemental, se puede observar, que la proporción de Sn en cada uno de los soportes es muy cercana a la teórica.

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

4.4 Difracción de Rayos X

Para tener una idea de la dispersión del oro y del dopante en el soporte, los catalizadores Au/soporte fueron estudiados por difracción de rayos X. Las especies que pudieron haberse encontrado en las muestras probadas son Au, TiO₂ANATASA, TiO₂RUTILO, TiO₂BROQUITA, Al₂O₃, NiO₃ y SnO₂.

En las figuras (4.4-6) se muestran las curvas DRX obtenidas para los catalizadores monometÁLicos Au/soporte; estas curvas están agrupadas por tipo de catalizador (Au/Al-TiO₂, Au/Ni-TiO₂, Au/Sn-TiO₂).

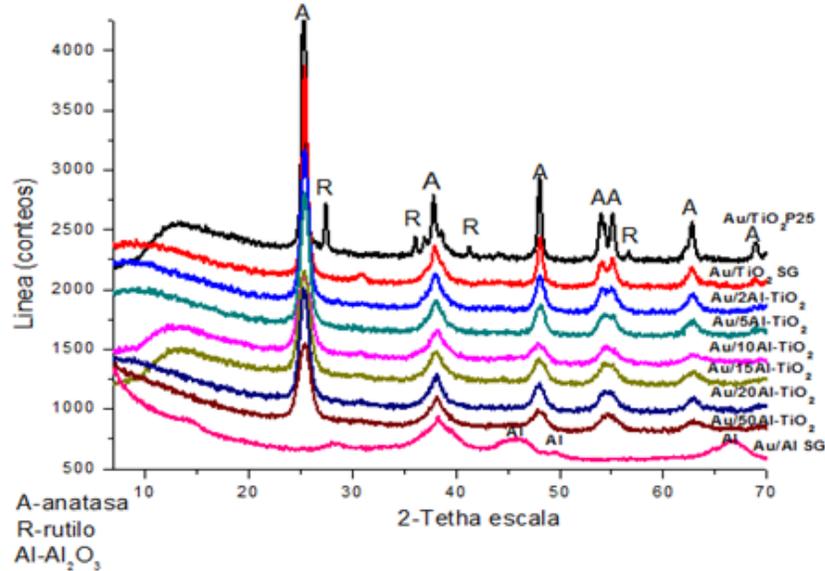


Figura 4. 4 Difracción de RX de catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al.

Podemos ver que en la figura 4.4 no hay presencia de oxido de aluminio en ninguno de los difractogramas de Au/Al-TiO₂, excepto en el difractograma del catalizador Au/Al SG ya que solo contiene oro y oxido de aluminio (el cual se toma como referencia), se pueden ver los picos correspondientes a algunas de las fases cristalográficas del óxido de titanio como anatasa y rutilo; por otra parte no hay presencia de Au en ninguno de los difractogramas lo que indica que la distribución fue buena y que el tamaño de los cristales de Au es tan pequeño que no se logran ver con esta prueba.

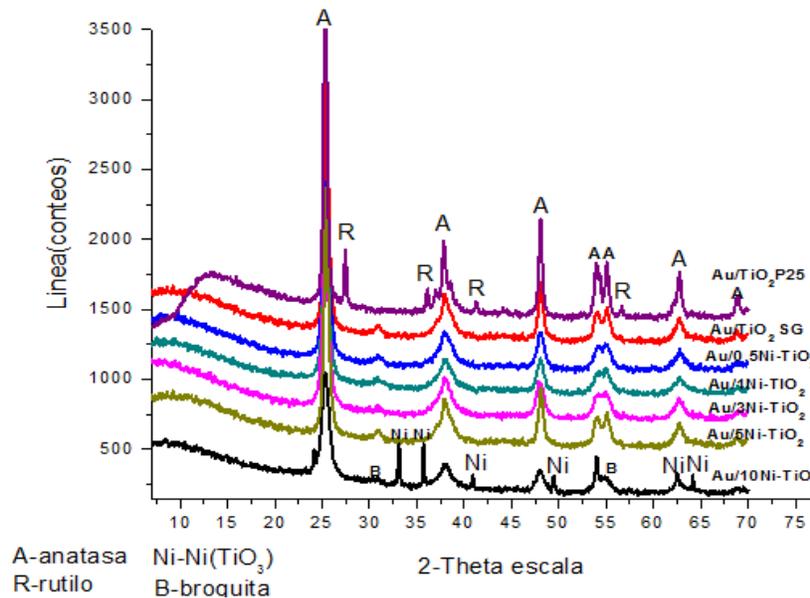


Figura 4.5 Difracción de RX de catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción Ni.



En la figura 4.5 en la que se muestran los difractogramas de los catalizadores de oro depositado en Ni-TiO₂ se observan los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, rutilo, anatasa y broquita, por otra parte se observan varios picos de óxido de níquel en el difractograma del catalizador Au/10Ni-TiO₂, esto puede deberse a que en este catalizador la distribución del dopante no fue buena debido a que en su superficie pudo haber porosidad o defectos que impidieron su distribución de manera uniforme como en las otras muestras; aunque por otro parte se puede decir que la distribución de oro en todos los catalizadores Au/Ni-TiO₂ fue buena ya que no se encontró ningún pico relacionado con el Ni.

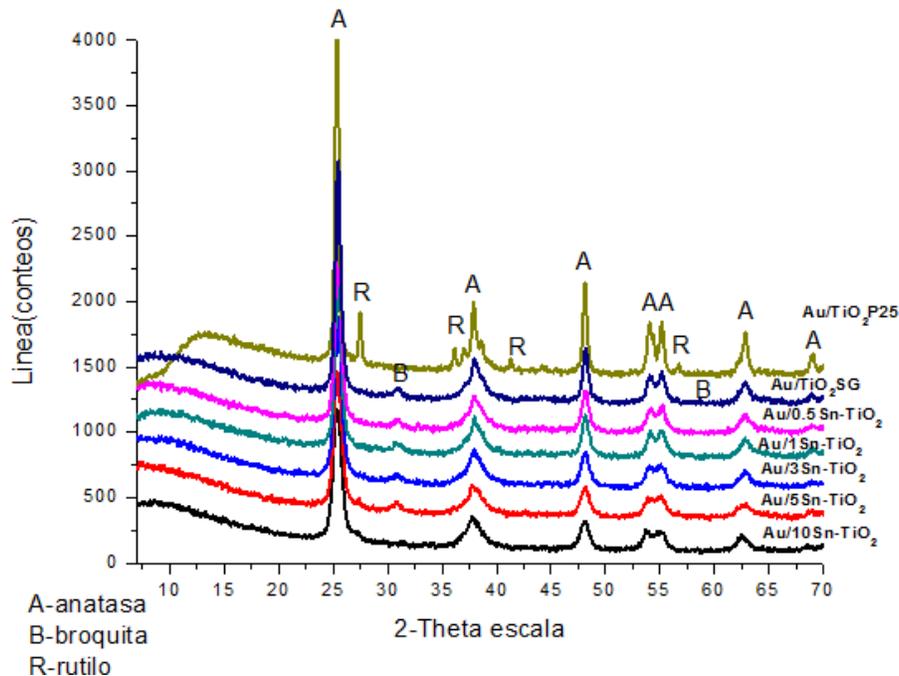


Figura 4.6 Difracción de RX de catalizadores Au soportados en TiO₂ variando la proporción Sn.

En la figura 4.6 correspondiente a los catalizadores Au/TiO₂-Sn, se observan los picos correspondientes a las fases cristalográficas del óxido de titanio, anatasa, broquita y rutilo; no se observan picos relacionados con oro en ninguno de los difractogramas de Au/Sn-TiO₂ por lo que los cristales de oro son muy pequeños y si por medio de Difracción de RX no se pueden ver, esto nos indica que la distribución de oro en el catalizador es buena. Tampoco se observan picos relacionados con Sn, lo que indica que este también estaba bien distribuido en el TiO₂.



Como se puede observar en las figuras (4.4 a 4.6) se evita la presencia de rutilo con el dopante (Ni, Al y Sn) en todos los difractogramas, por otro parte hay una buena distribución de Au en los difractogramas debido a que no hay presencia de este en ninguno de ellos, determinando así que el tamaño de los cristales de Au son muy pequeños.

En las siguientes tablas se muestra el tamaño promedio de los cristales de cada catalizador calculado por medio de la ecuación de Scherrer (ver anexo 3) utilizando los cristales de anatasa y en algunos casos los de broquita:

Tabla 4. 10 Tamaño promedio de las partículas en cada catalizador de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al.

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	θ	L, nm	θ	L, nm	θ	L, nm
Au/TiO ₂ P25 anatasa	25.35	20.8	37.85	20.6	---	---
Au/TiO ₂ P25 rutilo	38.57	32.0	56.68	20.5	---	---
Au/TiO ₂ -SG anatasa	25.45	15.5	37.98	15.3	55.15	82.8
Au/TiO ₂ -SG broquita	30.88	17.0	---	---	---	---
Au/2Al-TiO ₂ anatasa	25.44	10.4	38.01	10.4	---	---
Au/5Al-TiO ₂ anatasa	25.44	9.1	38.12	9.5	55.21	37.6
Au/10Al-TiO ₂ anatasa	25.36	5.9	62.82	5.7	---	---
Au/10Al-TiO ₂ broquita	30.81	7.0	---	---	---	---
Au/15Al-TiO ₂ anatasa	25.34	7.1	38.08	7.4	---	---
Au/15Al-TiO ₂ broquita	30.81	8.4	---	---	---	---
Au/20Al-TiO ₂ anatasa	25.38	8.4	62.94	8.2	---	---
Au/20Al-TiO ₂ broquita	30.92	9.2	---	---	---	---
Au/50Al-TiO ₂ anatasa	25.44	6.6	38.17	7.1	55.20	28.1

En la tabla 4.10 se muestra el tamaño promedio de los cristales de cada uno de los catalizadores de óxido de titanio- óxido de aluminio como se pudo ver en la figura 4.4 solo se observan cristales de TiO₂ en fase anatasa y broquita cuyo tamaño promedio esta entre 7 y 20 nm, por otra parte se observa que el tamaño de las partículas de TiO₂ disminuye con el dopado encontrando un mínimo en el catalizador Au/10Al-TiO₂ de 5nm;de acuerdo a la tabla 4.10 y a la figura 4.4 el tamaño de los cristales de Au son tan pequeños que no se observa presencia alguna de este elemento en esta prueba.



Tabla 4. 11 Tamaño promedio de las partículas en cada catalizador de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Ni.

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Θ	L, nm	Θ	L, nm	Θ	L, nm
Au/TiO ₂ P25 anatasa	25.34	20.8	37.85	20.6	---	---
Au/TiO ₂ -SG anatasa	25.45	15.5	37.98	15.3	55.15	82.8
Au/0.5Ni-TiO ₂ anatasa	25.44	11.3	37.97	11.2	62.82	10.8
Au/0.5Ni-TiO ₂ broquita	30.92	12.3	---	---	---	---
Au/1Ni-TiO ₂ anatasa	25.38	11.9	38.06	12.3	62.76	11.5
Au/1Ni-TiO ₂ broquita	30.82	13.9	---	---	---	---
Au/3Ni-TiO ₂ anatasa	25.36	10.9	62.70	10.7	---	---
Au/3Ni-TiO ₂ broquita	30.86	12.5	---	---	---	---
Au/5Ni-TiO ₂ anatasa	25.36	8.4	62.87	8.2	68.58	9.5
Au/10Ni-TiO ₂ anatasa	25.35	9.4	38.23	10.7	---	---
Au/10Ni-TiO ₂ (NiTiO ₃)	24.17	16.1	62.50	9.7	64.15	37.5

Los catalizadores de Au/Ni-TiO₂ mostrados en la figura 4.5 presentan picos correspondientes a TiO₂ en fase anatasa y broquita en la tabla 4.11 se muestra el tamaño promedio de los cristales el cual va de 8 a 20 nm, el tamaño de los cristales de TiO₂ disminuye hasta un 90% a medida que aumenta el dopante, dentro la tabla 4.11 se encontró un mínimo de 8nm en el catalizador Au/5Ni-TiO₂ por lo que en este caso pueden existir defectos en el soporte que provoquen este decremento de tamaño en los cristales de este catalizador.

Tabla 4. 12 Tamaño promedio de las partículas en cada catalizador de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Sn.

Nomenclatura del catalizador	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Θ	L, nm	Θ	L, nm	Θ	L, nm
Au/TiO ₂ P25 anatasa	25.34	20.8	37.85	20.6	---	---
Au/TiO ₂ SG anatasa	25.45	15.5	37.98	15.3	55.15	82.8
Au/0.5Sn-TiO ₂ anatasa	25.42	14.5	37.35	14.7	55.21	60.3
Au/0.5Sn-TiO ₂ broquita	30.88	16.0	---	---	---	---
Au/1Sn-TiO ₂ anatasa	25.45	14.6	38.63	23.3	62.76	13.9
Au/1Sn-TiO ₂ broquita	30.72	18.0	---	---	---	---
Au/3Sn-TiO ₂ anatasa	25.43	12.1	37.94	11.9	62.77	11.5
Au/3Sn-TiO ₂ broquita	30.88	13.4	---	---	---	---
Au/5Sn-TiO ₂ anatasa	25.42	10.2	37.74	9.7	62.98	9.8
Au/5Sn-TiO ₂ broquita	30.81	11.8	---	---	---	---
Au/10Sn-TiO ₂ anatasa	25.37	9.5	38.31	11.3	62.20	11.4



Como se puede observar en la tabla 4.12 se encuentra el tamaño promedio de los cristales de TiO_2 en fase anatasa y broquita en los catalizadores dopados con estaño el cual está entre 10 y 20 nm, por otra parte existe una disminución de un 50% en el tamaño de los cristales de TiO_2 con el dopante, este es mucho menor que en los otros 2 casos (Al y Ni). En este caso se observa que conforme se incrementa la cantidad de estaño en el catalizador disminuye el tamaño de partícula.

Comparando el tamaño de partículas de TiO_2 en los tres casos (Al, Ni y Al) a un mismo porcentaje de dopante, se encuentra que para un 10% de dopante con un tamaño de 5 nm, el catalizador de aluminio es el de menor tamaño mientras que el de Sn es el de mayor tamaño con 9.5 nm, por lo que nos damos cuenta de que el tamaño menor en las partículas de TiO_2 se da en los catalizadores de Au/Al- TiO_2 , el tamaño medio se encuentra en los catalizadores de Au/Ni- TiO_2 y el tamaño mayor esta en los catalizadores Au/Sn- TiO_2 . El cálculo para la obtención del tamaño de los cristales se describe en el anexo 3.

4.5 Espectroscopía UV-Visible.

Se realizaron pruebas de absorción luminosa de UV-Visible a los catalizadores Au/Al- TiO_2 , Au/Ni- TiO_2 , Au/Sn- TiO_2 , con el fin de detectar la presencia de la banda de plasmón y saber de manera cualitativa si existen partículas metálicas de Au.

Los resultados obtenidos se presentan gráficamente en las siguientes figuras (4.7-4.9), en todos los espectros obtenidos se observa (bandas de transferencia de cargas) la presencia de 2 picos. El primer pico 300 nm es debido a la presencia del soporte, por otra parte el segundo pico es debido a la presencia de oro, en la literatura está reportado que la longitud de onda en la que el oro absorbe energía visible está entre 550 y 560 nm; por lo que se puede afirmar que el segundó pico, cuyo máximo promedio en todos los catalizadores es de 550 nm, corresponde al oro metálico depositado en cada soporte.

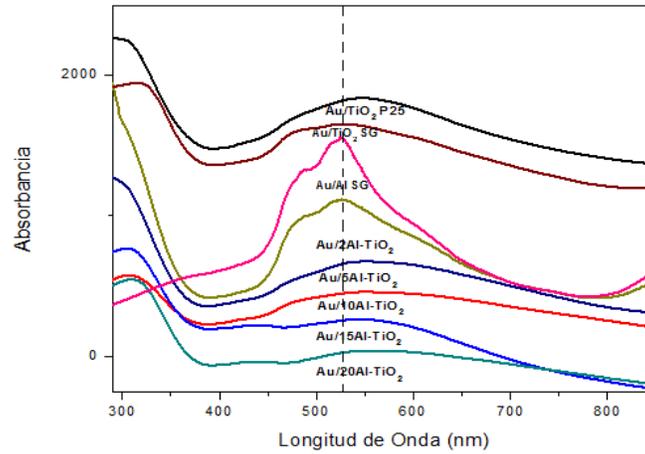


Figura 4. 7 UV-visible Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al.

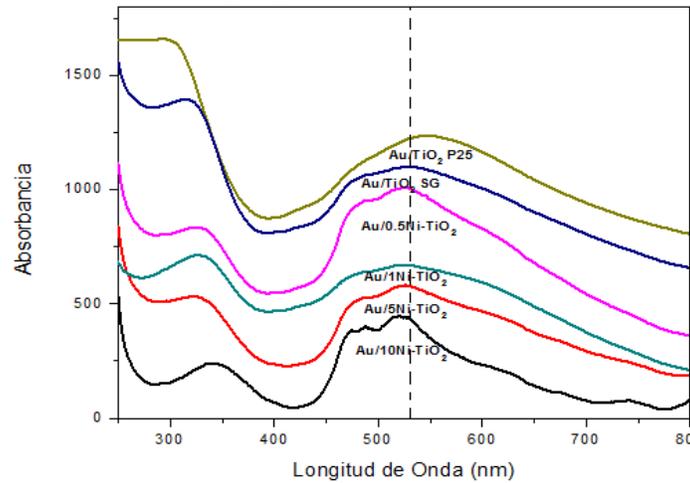


Figura 4.8 UV-visible Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Ni.

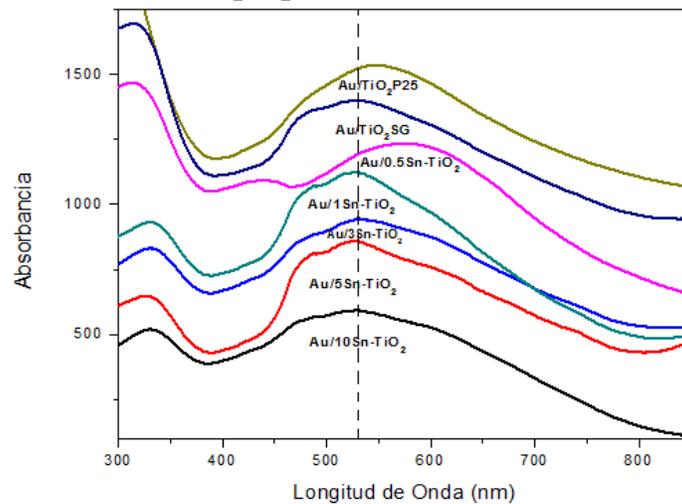


Figura 4.9 UV-visible Catalizadores Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Sn.



En algunos materiales el pico correspondiente al Au es alto y estrecho, sin embargo en otros el pico es ancho y bajo, esto puede deberse a que los picos altos y estrechos corresponden a materiales con partículas de oro pequeñas como ocurren en los catalizadores Au/10Ni-TiO₂, 5Ni y 0.5Ni, Au/2Al-TiO₂, Au/Al SG y Au/Sn-TiO₂, mientras que los picos bajos y anchos predominan en los catalizadores Au/Al-TiO₂, se observa también un cambio considerable dentro de la banda de plasmón en los catalizadores excepto en el catalizador Au/0.5Sn-TiO₂ ya que su máximo se encuentra en casi los 600 nm fuera del rango de la banda de plasmón para el oro.

4.6 Microscopía Electrónica, TEM.

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

Se realizó microscopía electrónica a los catalizadores más activos obtenidos en las pruebas de actividad y estabilidad en los grupos Au/Al-TiO₂, Au/Ni-TiO₂ y Au/Sn-TiO₂, así como de los catalizadores de referencia, en estos casos se obtuvieron imágenes por microscopía electrónica de alta resolución y por contraste Z, en las siguientes figuras se muestran las imágenes obtenidas por el microscopio y por otra partes muestran los histogramas del tamaño de partículas obtenidos en los catalizadores antes de reacción y después de reacción de cada uno de los grupos mencionados anteriormente.

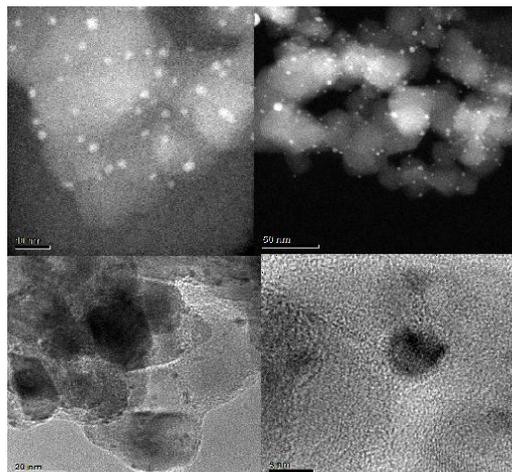


Imagen 4. A Microscopía electrónica del catalizador Au/TiO₂ P25 antes de reacción.

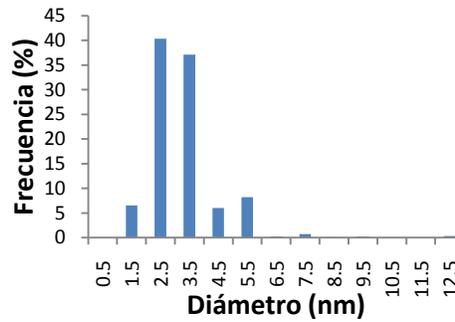


Figura 4 A Histograma del tamaño de partícula para el catalizador Au/TiO₂ antes de reacción.

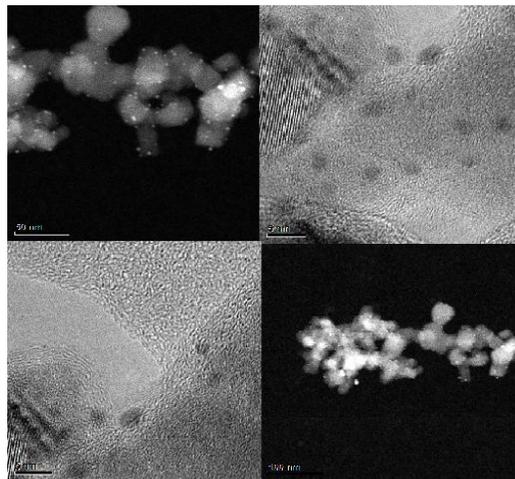


Imagen 4. B Microscopía electrónica del catalizador Au/TiO₂ P25 después de reacción.

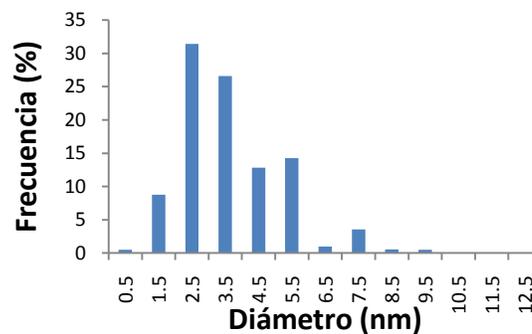


Figura 4 B Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/TiO₂ P25 después de reacción.

Como puede verse el catalizador Au/TiO₂ P25 (Imágenes 4.A-B) presenta partículas muy pequeñas cuyo tamaño promedio es de 3.1nm (Figuras 4A y B); esto confirma lo dicho en los estudios realizados a la misma muestra por difracción de rayos X, en donde se vio que las partículas de oro eran tan pequeñas que no fue posible detectarlas por DRX, por



lo que no hay una variabilidad en el tamaño de las partículas de oro en el catalizador antes o después de la reacción.

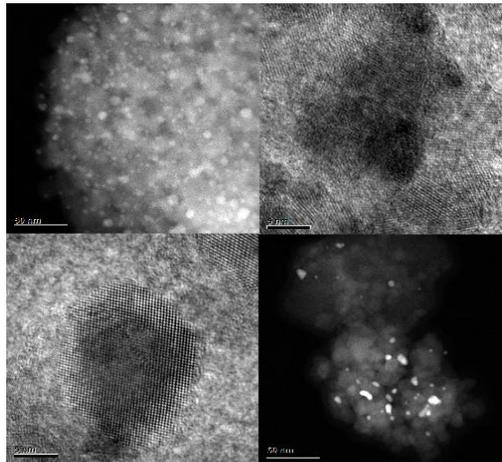


Imagen 4. C Microscopía electrónica del catalizador Au/TiO₂SG antes de reacción.

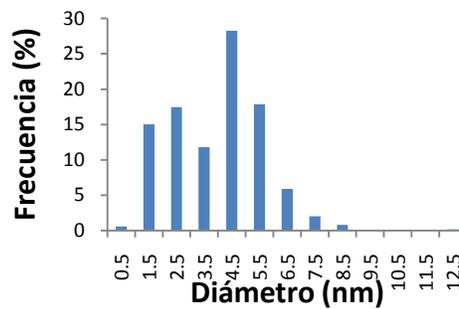


Figura 4 C Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/TiO₂SG antes de reacción.

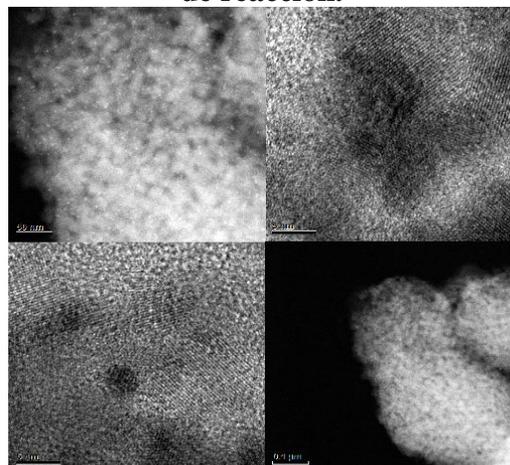


Imagen 4. D Microscopía electrónica del catalizador Au/TiO₂ SG después de reacción.

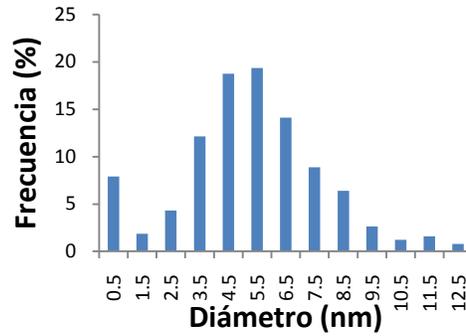


Figura 4 D Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/TiO₂ SG después de reacción.

Para el catalizador Au/TiO₂ SG se observa una buena distribución de las partículas de oro en el soporte del catalizador; esto se determina con ayuda de las imágenes de microscopía de alta resolución (imágenes 4.C-D), por otra parte en las figuras (4C-D) pertenecientes a los histogramas para este catalizador se muestra una distribución centrada en 4.5nm antes de reacción, estando el tamaño promedio de partícula en 3.3 nm, después de reacción del catalizador se encuentra una distribución centrada entre 4.5 y 5.5 nm teniendo un tamaño promedio de partícula de 4.6 nm

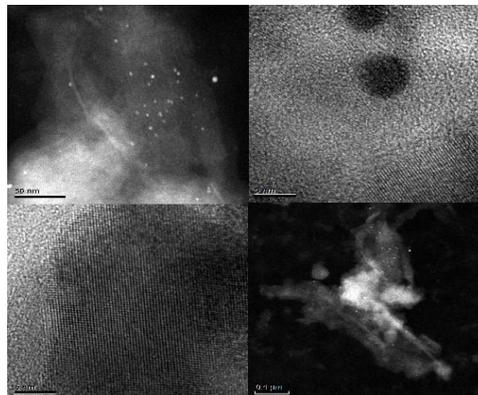


Imagen 4. E Microscopía electrónica del catalizador Au/Al SG antes de reacción.

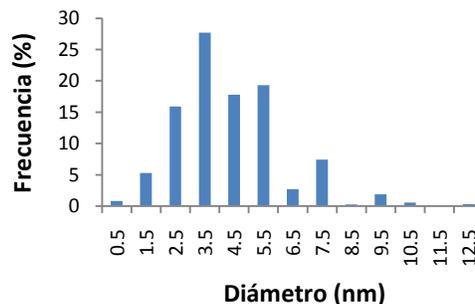


Figura 4 E Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/Al SG antes de reacción.

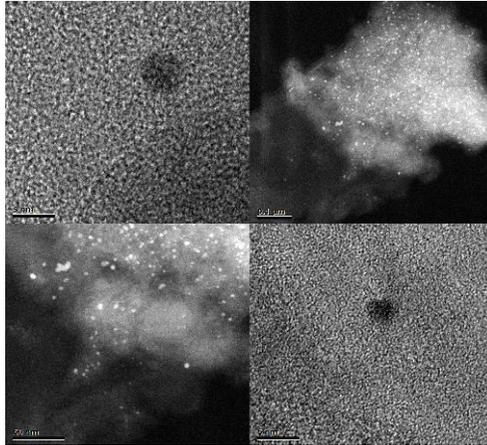


Imagen 4. F Microscopía electrónica del catalizador Au/Al SG después de reacción.

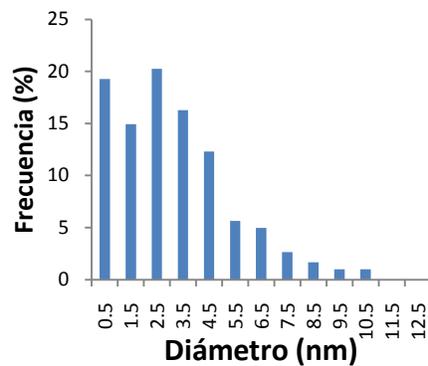


Figura 4 F Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/Al SG después de reacción.

Observando las imágenes (4.E-F) pertenecientes al catalizador Au/Al SG se encuentra que hay una buena distribución de las partículas de oro en el soporte, por otra parte en las figuras (4E-F) pertenecientes a los histogramas para esta catalizador se muestra una distribución centrada en un intervalo de 3.5 y 4nm antes de reacción teniendo un promedio de 3.6nm y después de reacción el tamaño promedio es de 2.5nm.

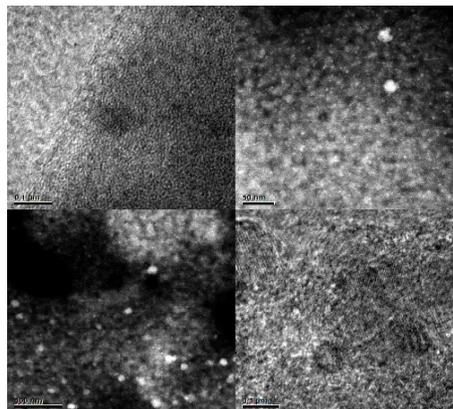


Imagen 4. G Microscopía electrónica del catalizador Au/2Al-TiO₂ antes de reacción.

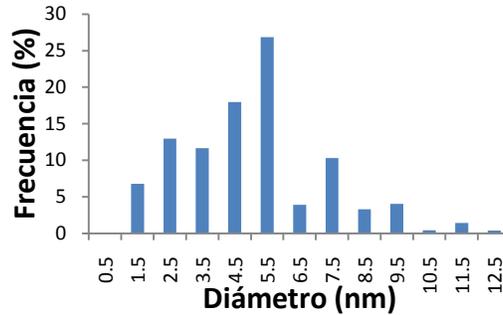


Figura 4 G Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/2Al-TiO₂ antes de reacción.

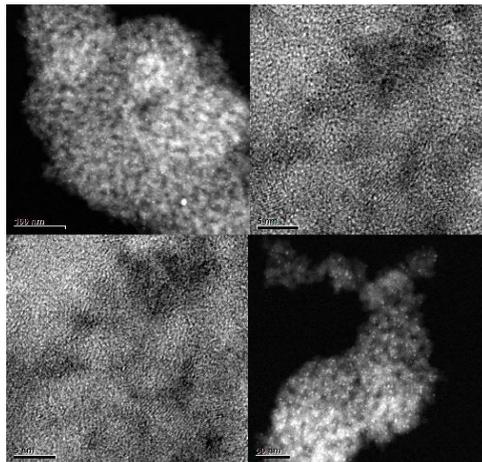


Imagen 4. H Microscopía electrónica del catalizador Au/2Al-TiO₂ después de reacción.

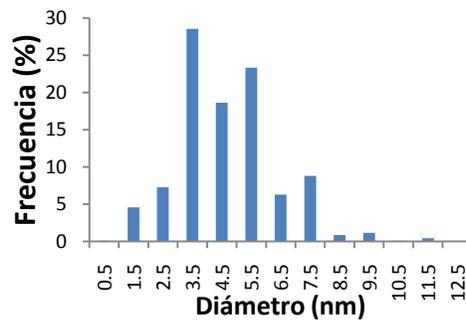


Figura 4 H Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/2Al-TiO₂ después de reacción.

Para el catalizador Au/2Al-TiO₂ se observa en las imágenes (4.G-H) pequeñas aglomeraciones de partículas de oro, esto se debe a que no fue apropiada la síntesis del catalizador o el tratamiento térmico, su tamaño está alrededor de 4 nm el cual se puede deducir al observar los histogramas de las figuras (4G-H).

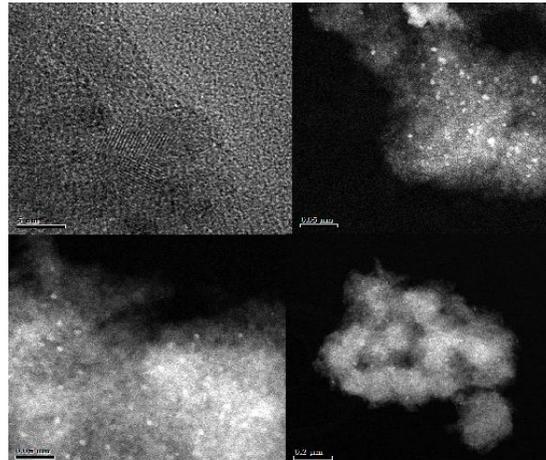


Imagen 4. I Microscopía electrónica del catalizador Au/10Al-TiO₂ antes de reacción.

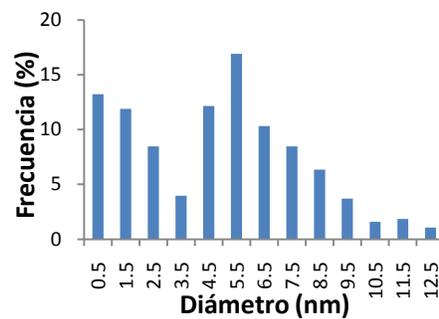


Figura 4 I Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/10Al-TiO₂ antes de reacción.

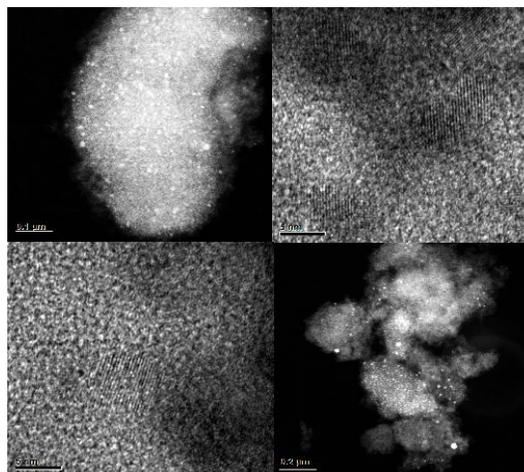


Imagen 4. J Microscopía electrónica del catalizador Au/10Al-TiO₂ después de reacción.

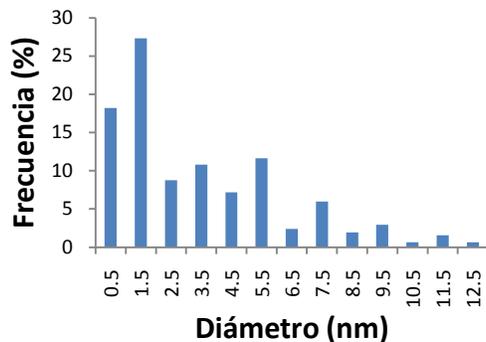


Figura 4 J Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/10Al-TiO₂ después de reacción.

Para el catalizador Au/10Al-TiO₂ puede observarse (Figuras 4.I-J) que las partículas de oro están bien dispersas en el soporte. De acuerdo a los histogramas para este catalizador, mostrado en las figuras (4I-J), se encuentra una distribución bimodal en el catalizador antes de reacción la cual está centrada en 2 y 6 nm, teniendo un tamaño promedio de 4.1nm, por otra parte la distribución del tamaño de partícula va de 0.5 a 12.5nm, teniendo un tamaño promedio de 3nm después de reacción.

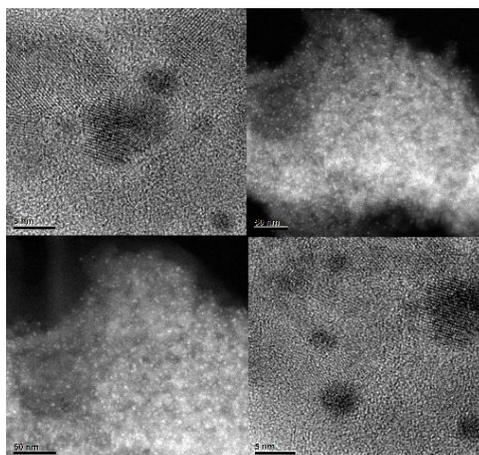


Imagen 4. K Microscopía electrónica del catalizador Au/3Ni-TiO₂ antes de reacción.

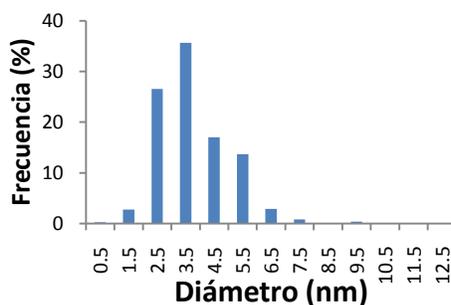


Figura 4 K Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/3Ni-TiO₂ antes de reacción.

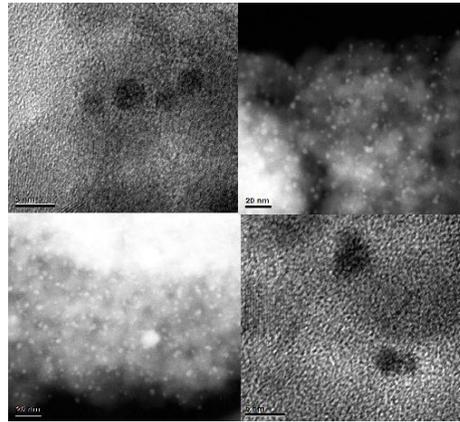


Imagen 4. L Microscopía electrónica del catalizador Au/3Ni-TiO₂ después de reacción

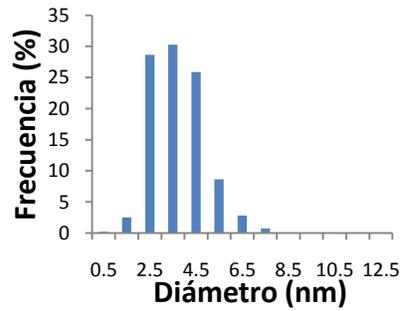


Figura 4 L Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/3Ni-TiO₂ después de reacción.

Para el catalizador Au/3Ni-TiO₂ puede observarse que las partículas de oro están bien dispersas en el soporte, pero se observa (Imágenes 4.K-L) la presencia de partículas pequeñas y grandes (de 1.5 a 6.5 nm). De acuerdo a los histogramas para este catalizador, mostrado en las figuras (4K-L), con una distribución centrada en 3.5nm antes de reacción y después de reacción, estando el tamaño promedio de partícula en 3.1nm.

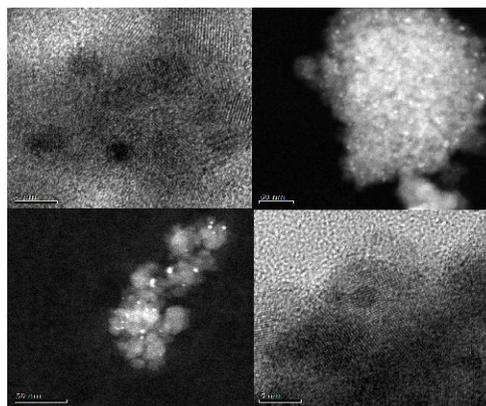


Imagen 4. M Microscopía electrónica del catalizador Au/5Sn-TiO₂ antes de reacción.

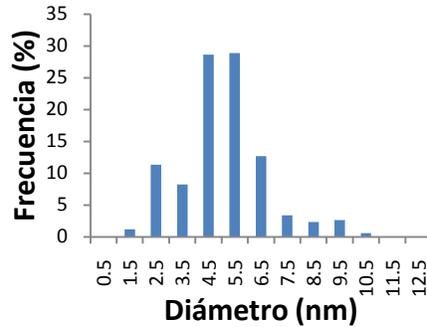


Figura 4 M Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/5Sn-TiO₂ antes de reacción.

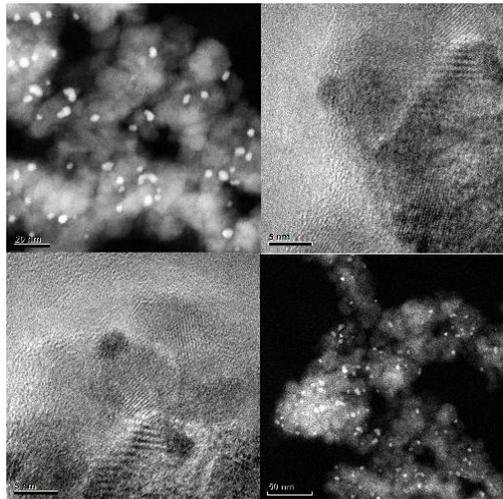


Imagen 4. N Microscopía electrónica del catalizador Au/5Sn-TiO₂ después de reacción.

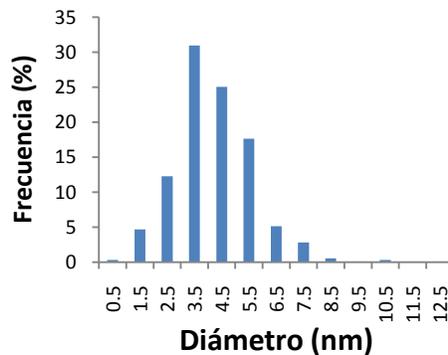


Figura 4 N Histograma de tamaño de partícula para el catalizador Au/5Sn-TiO₂ después de reacción.

Para el catalizador Au/5Sn-TiO₂ se observa una buena distribución de las partículas de oro en las imágenes (4.M-N), por otra parte en las figuras (4M-N) pertenecientes a los histogramas para esta catalizador se muestra una distribución centrada en 4.5 y 5.5 nm antes de reacción teniendo un tamaño promedio de 4.6 nm y después de reacción la



distribución está centrada en 3.5 nm, esto se debe a que el tamaño de partícula es más grande; estando el tamaño promedio de partícula en 3.5 nm.

En las siguientes tablas se muestra el tamaño promedio de partículas de oro de cada uno de los catalizadores obtenido por microscopía electrónica de transmisión en los grupos de Al, Ni y Sn, mostrando a su vez la dispersión estándar de cada uno de ellos:

Tabla 4. 13 Tamaño promedio de partículas y dispersión estándar de los catalizadores Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al antes y después de haber sido sometidos a reacción por al menos 48 h.

Catalizador	Etapas en la reacción	Tamaño promedio de partícula (nm)	Dispersión estándar
Au/TiO ₂ P25	antes	3.64	0.35
Au/TiO ₂ P25	después	3.28	0.58
Au/TiO ₂ SG	antes	3.96	0.73
Au/TiO ₂ SG	después	5.30	0.35
Au/Al SG	antes	4.34	0.36
Au/Al SG	después	3.12	1.04
Au/2Al-TiO ₂	antes	4.68	0.31
Au/2Al-TiO ₂	después	5.06	0.27
Au/10Al-TiO ₂	antes	4.78	0.76
Au/10Al-TiO ₂	después	3.43	0.56

Como se puede observar en la tabla 4.13 el tamaño de las partículas cambia al momento de que se lleva a cabo la reacción, es decir, en algunos disminuye el tamaño de partículas después de reacción como en el caso de los catalizadores Au/TiO₂ P25, Au/Al SG y Au/10Al-TiO₂; mientras que en los catalizadores Au/TiO₂ SG, Au/2Al-TiO₂ aumenta, este cambio de tamaño en las partículas antes y después de reacción puede referirse a la estabilidad del catalizador en la reacción.

Tabla 4. 14 Tamaño promedio de partículas y dispersión estándar de los catalizadores Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Ni antes y después de haber sido sometidos a reacción por al menos 48 h.

Catalizador	Etapas en la reacción	Tamaño promedio de partícula (nm)	Dispersión estándar
Au/TiO ₂ P25	antes	3.64	0.35
Au/TiO ₂ P25	después	3.28	0.58
Au/TiO ₂ SG	antes	3.96	0.73
Au/TiO ₂ SG	después	5.30	0.35
Au/3Ni-TiO ₂	antes	3.75	0.47
Au/3Ni-TiO ₂	después	3.72	0.36



En este caso se puede ver en la tabla 4.14 que no hay gran variación en el tamaño de las partículas en el catalizador Au/3Ni-TiO₂ antes o después de la reacción, por lo que indica que tiene una cierta estabilidad, por otra parte el tamaño de partículas del catalizador Au/TiO₂ P25 es el más pequeño de este grupo de catalizadores.

Tabla 4. 15 Tamaño promedio de partículas y dispersión estándar de los catalizadores Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Sn antes y después de haber sido sometidos a reacción por al menos 48 h.

Catalizador	Etapas en la reacción	Tamaño promedio de partícula (nm)	Dispersión estándar
Au/TiO ₂ P25	antes	3.64	0.35
Au/TiO ₂ P25	después	3.28	0.58
Au/TiO ₂ SG	antes	3.96	0.73
Au/TiO ₂ SG	después	5.30	0.35
Au/5Sn-TiO ₂	antes	5.06	0.55
Au/5Sn-TiO ₂	después	4.20	0.52

Podemos observar que hay una gran variación de tamaño en el catalizador Au/TiO₂ SG ya que después de la reacción aumenta su tamaño hasta 5nm, mientras que en el catalizador Au/5Sn-TiO₂ sucede lo contrario ya que de 5nm disminuye a 4nm. En la mayoría de los catalizadores el tamaño de partículas disminuye con el dopante excepto en el catalizador Au/2Al-TiO₂.

4.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Todos los catalizadores Au/suporte fueron sometidos a las pruebas de reducción a temperatura programada, TPR. Las gráficas obtenidas se muestran en las figuras (4.10-4.12), puede verse que en todas las curvas se presenta un primer pico (en algunos casos el único) el cual corresponde a la reducción de Au³⁺ a Au⁰, dado que el oro presente en los catalizadores antes de cada tratamiento térmico es Au³⁺.

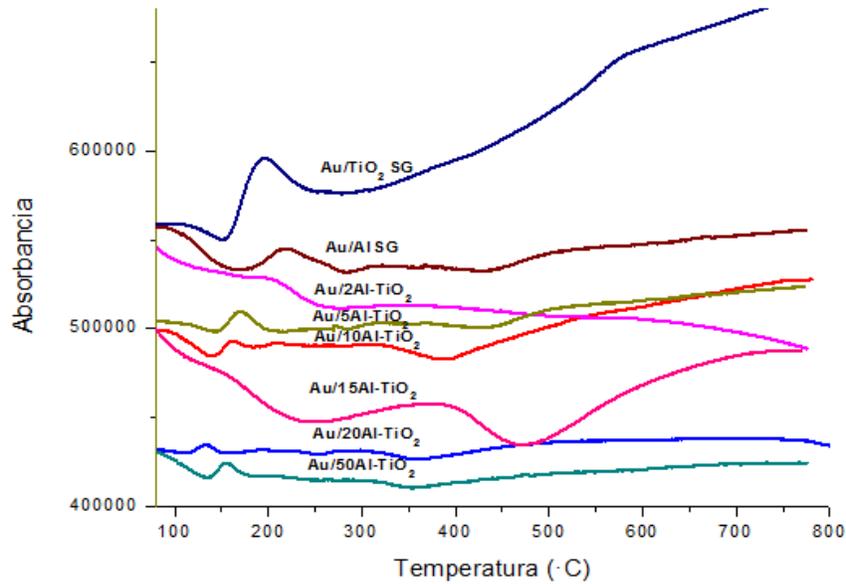


Figura 4. 10 TPR'S de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Al.

Como se puede ver en la figura 4.10 a medida que aumenta la proporción del dopante, la reducción de Au es menor dado que el pico de reducción de Au en el catalizador Au/TiO₂ SG es ancho y alto, mientras que el de Au/50Al-TiO₂ es angosto y pequeño. Por otra parte la variación de temperatura de reducción de Au es considerable dentro del rango de temperatura de reducción de Au teórico.

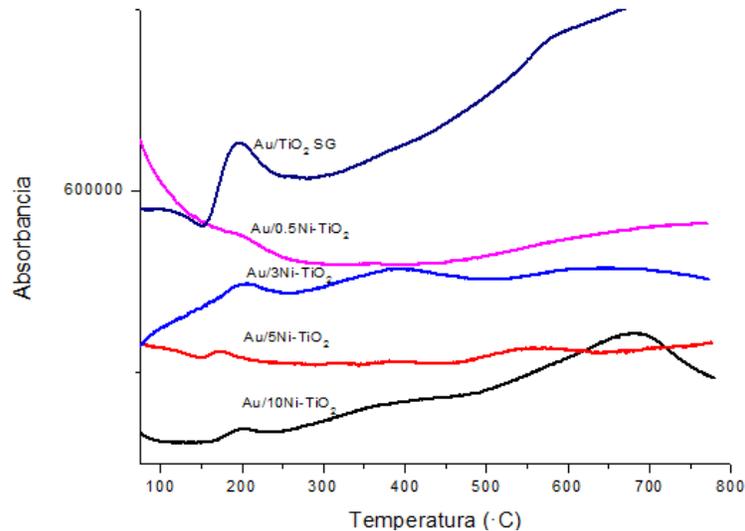


Figura 4.11 TPR'S de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Ni.



En la figura 4.11 se observa que la temperatura de reducción de Au de cada uno de los catalizadores esta dentro de los 200°C, a medida que se aumenta la proporción del dopante el pico de reducción de Au se va definiendo en cada catalizador, como se puede ver en el catalizador Au/0.5Ni-TiO₂ el pico de reducción de Au es pequeño y no está bien definido, en tanto que en el catalizador Au/10Ni-TiO₂ el pico de reducción de Au está bien definido.

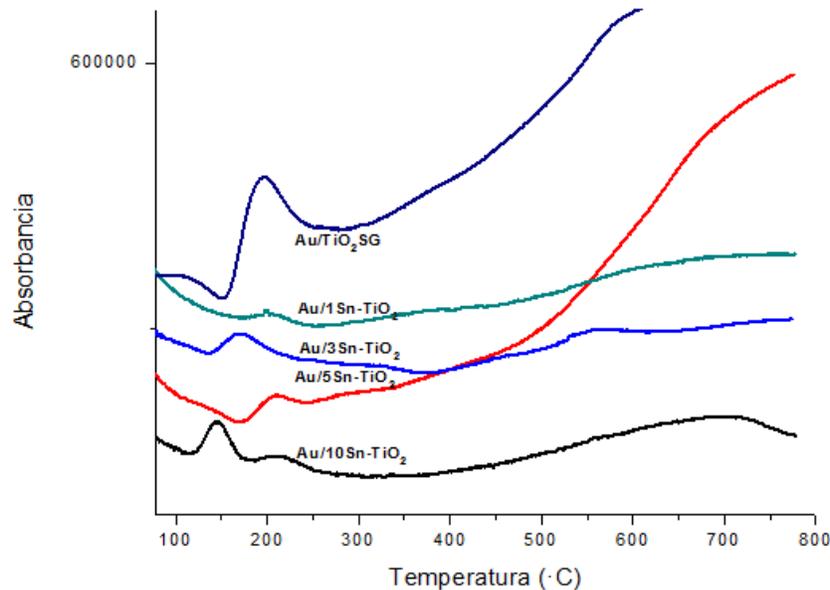


Figura 4.12 TPR'S de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ variando la proporción de Sn.

Como se puede ver en la figura 4.12 la temperatura de reducción de Au en los catalizadores está entre los 150 y 200°C, el efecto del dopante se observa en el pico de reducción del Au de los catalizadores, pues a medida que aumenta la proporción del dopante, el pico de Au es más angosto y alto, por lo que la proporción del dopante es directamente proporcional al tamaño del pico de reducción de Au.

En las tablas 4.16-18 se muestra la temperatura máxima de reducción a la que se llevó a cabo la reducción del oro en los catalizadores Au/suporte.



Tabla 4. 16 Temperaturas máximas de reducción del Au³⁺ en los catalizadores Au/Al-TiO₂.

Temperaturas máximas para la reducción del Au³⁺, en los catalizadores Au/sopORTE	
Nomenclatura del catalizador	T_{máx.} (°C)
Au/TiO ₂ SG	188.4
Au/Al SG	212.7
Au/2Al-TiO ₂	198.8
Au/5Al-TiO ₂	162.1
Au/10Al-TiO ₂	154.5
Au/15Al-TiO ₂	159.2
Au/20Al-TiO ₂	124.9
Au/50Al-TiO ₂	155.2

La tabla 4.16 muestra una tendencia decreciente en las temperaturas máximas de reducción de Au conforme al aumento en la proporción del dopante en cada catalizador, excepto en los catalizadores Au/15Al-TiO₂ y Au/50Al-TiO₂ ya que su tendencia es creciente.

Tabla 4. 17 Temperaturas máximas de reducción del Au³⁺ en los catalizadores Au/Ni-TiO₂.

Temperaturas máximas para la reducción del Au³⁺, en los catalizadores Au/sopORTE	
Nomenclatura del catalizador	T_{máx.} °C
Au/TiO ₂ SG	188.4
Au/0.5Ni-TiO ₂	202.7
Au/3Ni-TiO ₂	149.8
Au/5Ni-TiO ₂	165.7
Au/10Ni-TiO ₂	191.4

En la tabla 4.17 se observa una tendencia creciente en las temperaturas de reducción de Au conforme al aumento en la proporción del dopante en cada catalizadores excepto en el catalizador Au/0.5Ni-TiO₂ ya que su aumento es mucho mayor al catalizador con mayor proporción de dopante.



Tabla 4. 18 Temperaturas máximas de reducción del Au³⁺ en los catalizadores Au/Al-TiO₂.

Temperaturas máximas para la reducción del Au³⁺, en los catalizadores Au/sopORTE	
Nomenclatura del catalizador	T_{máx.} °C
Au/TiO₂ SG	188.4
Au/1Sn-TiO₂	192.7
Au/3Sn-TiO₂	161.3
Au/5Sn-TiO₂	200.7
Au/10Sn-TiO₂	139.3

En la tabla 4.18 se observa una tendencia decreciente en las temperaturas de reducción de Au en los catalizadores conforme al aumento de la proporción del dopante en cada catalizador, excepto en el catalizador Au/5Sn-TiO₂ ya que tiene un aumento de temperatura máxima de 200°C.

Por otra parte la temperatura del catalizador Au/TiO₂ SG es pequeña en todos los casos y aumenta conforme al dopado; puede notarse que la temperatura varía entre cada catalizador de 124 hasta una temperatura de 212 °C, esta diferencia puede deberse a la estructura de cada catalizador puede ocluir a las partículas de oro en los intersticios o en los defectos estructurales generados por la modificación del soporte, lo que dificulta la transferencia de calor hacia la partícula y retarda su reducción. El cambio en la temperatura de reducción, también puede deberse a la mayor estabilización de los complejos de oro, debido al depósito en ciertos sitios del soporte en los que se anclan más fuerte.

4.8 Pruebas de Actividad Catalítica y Estabilidad.

4.8.1 Actividad catalítica.

Las Figuras 4.13-15 muestran gráficamente las curvas obtenidas de conversión de CO vs temperatura de reacción para todos los catalizadores Au/sopORTE; puede verse que el catalizador Au/2Al-TiO₂ (representado por círculos) obtuvo una mejor actividad catalítica, mientras que el catalizador Au/15Al-TiO₂ (representado por triángulos) fue el que presentó menor actividad catalítica, tomando esto en cuenta, se puede ver que este catalizador a pesar de tener un tamaño de partícula de oro relativamente grande y un área específica del



soporte pequeña con una temperatura de reducibilidad entre los 200°C y con una banda de plasmón ubicada alrededor de 550nm, este catalizador es más activo que el resto del grupo. Esto pudiera explicarse debido a cambios electrónicos en el catalizador generados por el dopado de TiO_2 con Al^{3+} . A cargas mayores de Al este no puede dopar más al TiO_2 y por tanto se forma un óxido mixto con zonas de Al_2O_3 en la superficie lo que genera una disminución en la actividad catalítica.

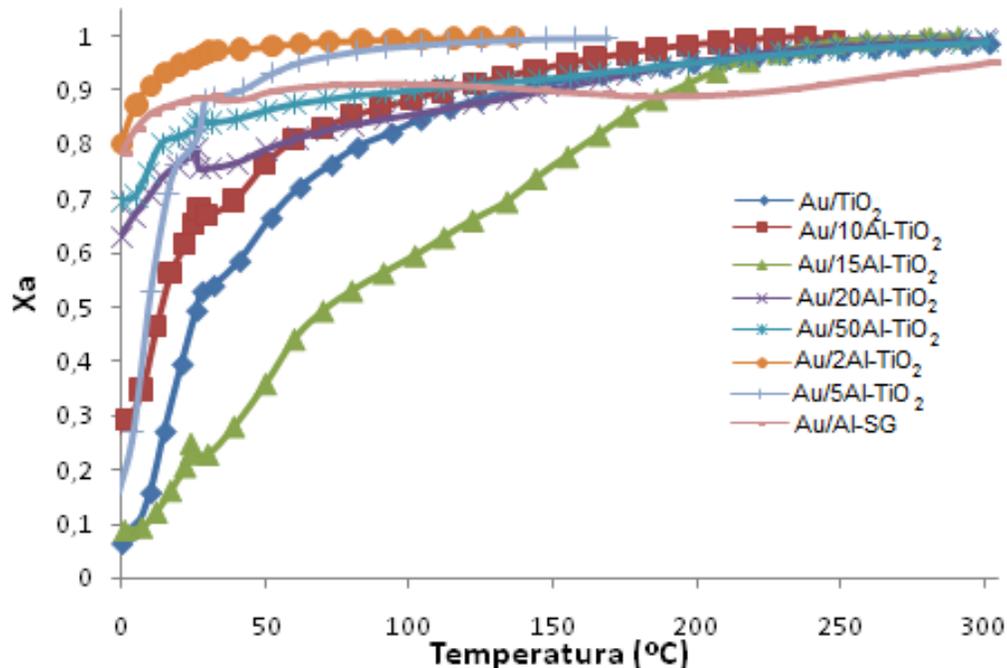


Figura 4. 13 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Al-TiO₂ en diferentes proporciones.

Por otra parte en la figura 4.14 puede verse que el catalizador $\text{Au}/5\text{Ni-TiO}_2$ (representado por cuadrados) fue el que obtuvo mejor actividad catalítica, mientras que el catalizador $\text{Au}/0.5\text{Ni-TiO}_2$ (representado por asteriscos) presentó menor actividad catalítica, esto es debido a que la proporción de níquel fue pequeña, lo que provoca que haya una variación en las propiedades del catalizador como la estabilidad de las partículas en un pH muy bajo, la ubicación de la banda de plasmón menor a los 550nm.

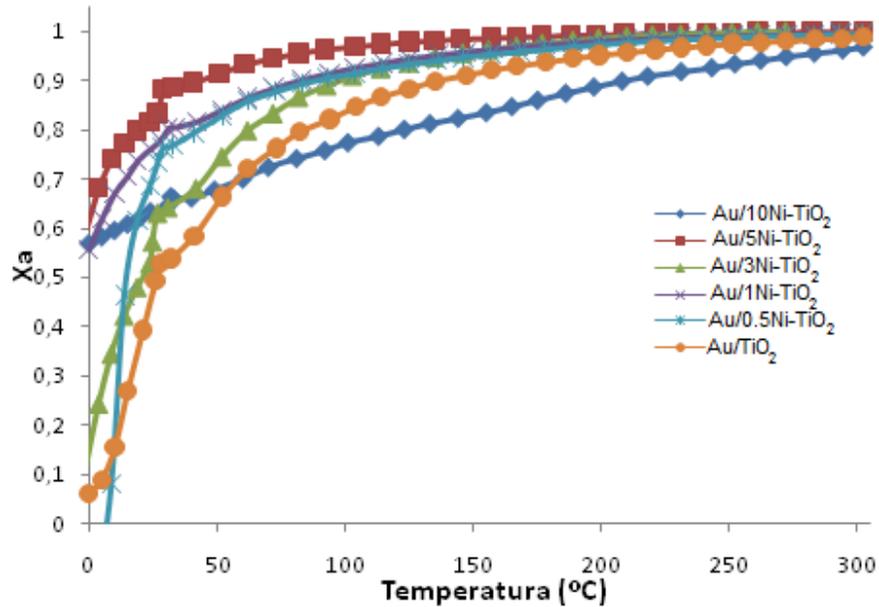


Figura 4. 14 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Ni-TiO₂ en diferentes proporciones.

Puede verse en la figura que el catalizador Au/ Sn-TiO₂ que tuvo mejor actividad catalítica fue Au/0.5Sn-TiO₂ (representado por asteriscos), mientras que el de menor actividad catalítica fue el Au/1Sn-TiO₂.

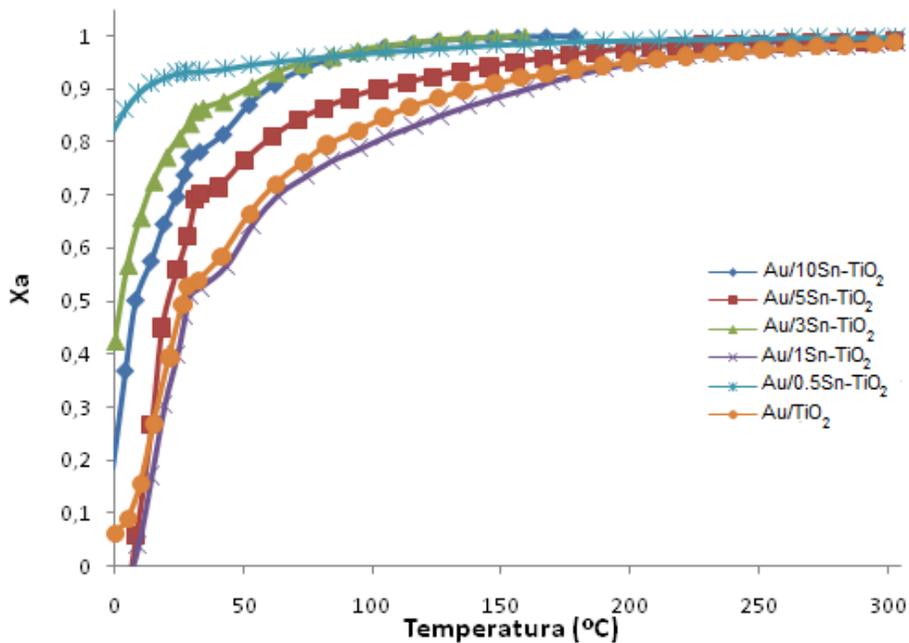


Figura 4. 15 Conversión de CO vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Sn-TiO₂ en diferentes proporciones.



En la figura 4.16 presenta una grafica de los catalizadores más activos en cada una de las 3 series de catalizadores estudiados en la cual observaremos sus diferencias respecto a la actividad referente a la conversión:

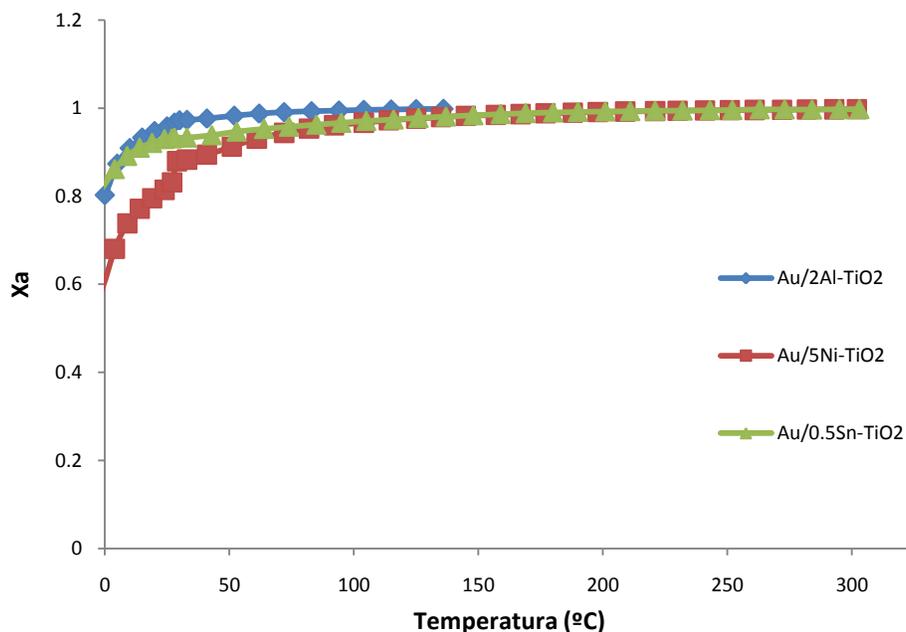


Figura 4. 16 Grafica comparativa de los catalizadores más activos.

En la figura 4.16 se puede observar que los catalizadores más activos catalíticamente fueron Au/2AlTiO₂, Au/5Ni-TiO₂ y Au/0.5Sn-TiO₂, alcanzando conversiones de 0.95, 0.81y 0.93 a una temperatura de 24°C respectivamente, la variación de la conversión puede deberse a los efectos del dopante sobre los catalizadores ya que son distintos óxidos y no tienen las mismas propiedades físico-químicas. Sin embargo las diferencias de actividad presentadas son poco significativas.

Es importante remarcar también que en los 3 casos los catalizadores con mayor actividad fueron los dopados con pequeñas cantidades de Al, Ni o Sn lo que pudiera indicar que es mejor dopar los óxidos, es decir sustituir algunos átomos de Ti por los del metal dopante que formar óxidos mixtos, lo que ocurre con cargas altas del segundo metal. El método empleado para la preparación de los catalizadores Au/Al-TiO₂ fue el de depósito precipitación de urea produciendo catalizadores activos. En la sección 4.4 se vió que el tamaño promedio de las partículas de Au/AlTiO₂ está alrededor de 3.5 y 4nm hecho que



confirma la razón de la buena actividad catalítica ya que en tamaños de partícula entre 2-4nm se obtienen buenas actividades, por otra parte en la sección 4.4 la dispersión de las partículas de oro para el catalizador Au/AlTiO₂ es muy buena ya que en el difractograma no se observa ningún pico de Au, basándonos en las características del soporte encontramos que en la sección 4.2 el soporte tiene un punto isoeléctrico de 4.27, su área específica (sección 4.1) es de 123 m²/g.

En el catalizador Au/5Ni-TiO₂ puede verse que no tiene una conversión tan grande a comparación del Au/2Al-TiO₂, pero dentro de su grupo (Au/Ni-TiO₂) es el más activo ya que el tamaño de partícula de TiO₂ es muy baja de 8.48 nm (ver sección 4.4) debido a que en el difractograma de RX sólo se encontraron fases cristalográficas de TiO₂ de anatasa y broquita, por otra parte el tamaño promedio de las partículas de oro (sección 4.6) esta entre 3-3.5nm por esta razón se observa una buena actividad del catalizador, aunque se comprueba que es eficiente por las características del soporte (sección 4.1-4.2) ya que tiene un área específica de 94m²/g y un punto isoeléctrico de 3.81.

En el caso del catalizador Au/0.5Sn-TiO₂ es el catalizador más activo de los catalizadores Au/TiO₂ ya que tiene un conversión del 0.93 a 24°C hecho que pudiera ser debido al tamaño promedio de las partículas (sección 4.6), ya que los catalizadores Au/Sn-TiO₂ tienen un tamaño promedio entre 3-3.5nm lo que conlleva a tener una buena actividad catalítica por su tamaño y por la dispersión eficiente de las partículas en el soporte (sección 4.4) pues no se encontró ningún pico de Au en el difractograma de RX, además las características de su soporte (sección 4.1-4.2) son aceptadas teniendo un área específica de 42.31m²/g y punto isoeléctrico de 2.9.

4.8.2 Estabilidad

Partiendo de los resultados mostrados en la figura 4.13 se notó que el catalizador más activo fue el Au/2Al-TiO₂ y por esta razón fue sometido a una prueba de estabilidad corta que duró 50 horas. Como referencia también se le aplicó la prueba al catalizador Au/TiO₂ (P25), Au/Al-SG, Au/TiO₂-SG y se tomó un catalizador con actividad media para comprobar su estabilidad (Au/10Al-TiO₂) en las mismas condiciones.



Por otra parte fueron sometidos a esta prueba los catalizadores Au/3Ni-TiO₂ y Au/5Sn-TiO₂ de actividad media a una prueba de estabilidad aplicada también a los catalizadores Au/TiO₂ (P25), TiO₂-SG ya que fueron utilizados como referencia. Los catalizadores se activaron in-situ y se mantuvieron a una temperatura de reacción de 25°C en todo momento durante el tiempo que duró la prueba. La cantidad de muestra empleada, en ambos materiales, para la prueba fue de 40 mg. Los resultados se muestran en las Figuras 4.17-4.19.

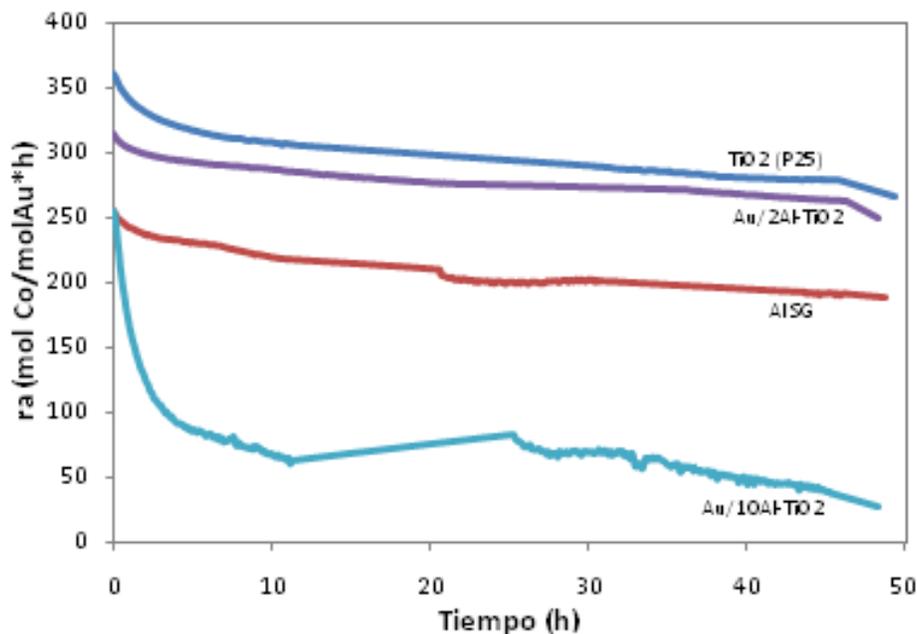


Figura 4. 17 Velocidad de reacción vs tiempo de reacción, para los catalizadores Au/Al-TiO₂ en diferentes proporciones.

Puede verse en la figura 4.17 que a lo largo de las 50 horas el catalizador Au/TiO₂ (P25), Au/2Al-TiO₂ disminuyen en forma gradual y a la par teniendo una pérdida de actividad del 25.3% en el caso del catalizador Au/TiO₂ P25, mientras que en catalizador Au/2Al-TiO₂ fue del 19%, por otra parte el catalizador Au/10Al-TiO₂ se desactivó a inicio en forma drástica de una velocidad de 250 (mol CO/mol Au*h) a 27 (mol CO/mol Au*h) teniendo una pérdida de actividad del 89% al término de las 10 h.

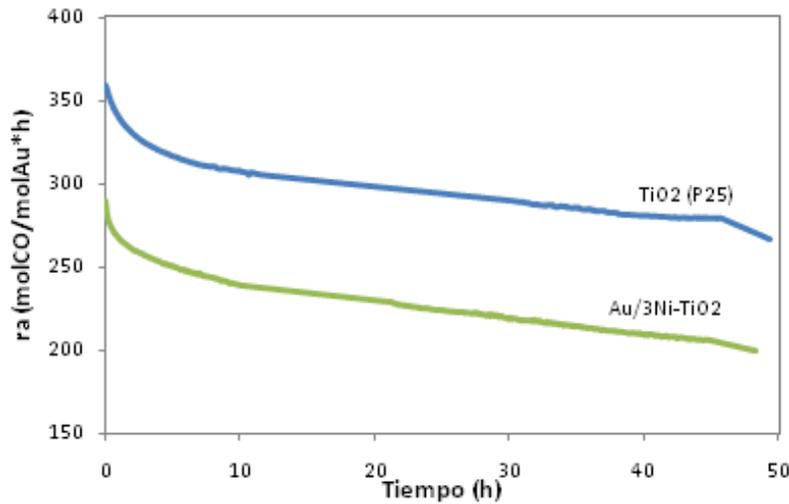


Figura 4. 18 Velocidad de reacción vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Ni-TiO₂ en diferentes proporciones.

Como se puede observar en la figura 4.18 al inicio de su desactivación el catalizador Au/3Ni-TiO₂ tenía un velocidad de reacción de 289 (mol CO/mol Au*h) después del tiempo que duró la prueba terminó en 200 (mol CO/mol Au*h) teniendo un porcentaje de pérdida de actividad del 30.6% , por otra parte el catalizador Au/TiO₂ (P25) fue desactivándose gradualmente de forma paralela al catalizador Au/3Ni-TiO₂ durante el tiempo de la prueba teniendo una pérdida del 25.3%.

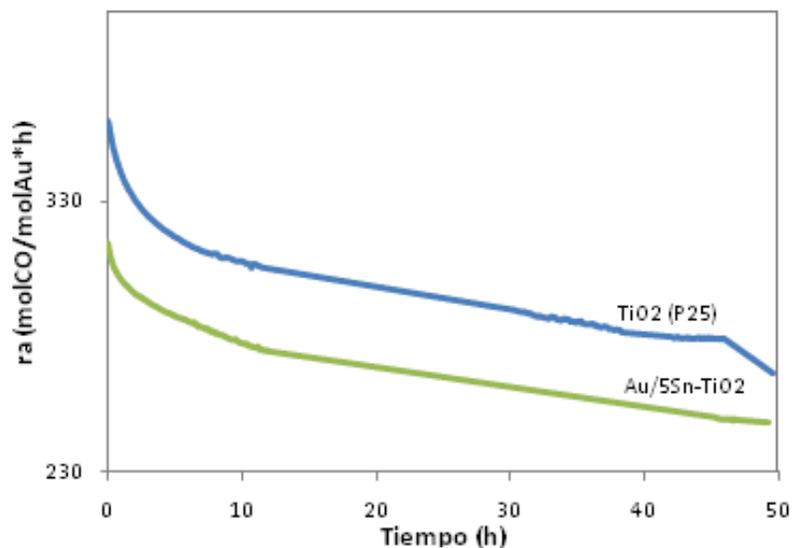


Figura 4. 19 Velocidad de reacción vs temperatura de reacción, para los catalizadores Au/Sn-TiO₂ en diferentes proporciones.



En la figura 4.19 se muestra la desactivación del catalizador Au/5Sn-TiO₂ la cual se fue dando de una forma gradual al igual que la desactivación de TiO₂ (P25) teniendo una pérdida de actividad del 21% para el catalizador Au/5Sn-TiO₂ y de un 25.3% para el catalizador Au/TiO₂ P25. Por lo que el catalizador más activo es el Au/2Al-TiO₂ debido a la velocidad de reacción y a la conversión del mismo, pero el dopaje con Sn no logra un efecto importante sobre la estabilidad.

4.9 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFTS).

En esta sección se presentan en las figuras 4.20-4.22 los resultados de la medición de absorción del CO en los catalizadores Au/TiO₂ soporte por medio del método de análisis reflectancia difusa de energía IR dispersada (DRIFTS), teóricamente y experimentalmente está comprobado que el rango en donde se da la absorción de Au⁰-CO es en 2100 cm⁻¹, por otra parte la absorción de Au^{δ+}-CO está en la zona de 2170 cm⁻¹ mientras que la absorción de CO-TiO₂ en el rango de los 2130cm⁻¹.

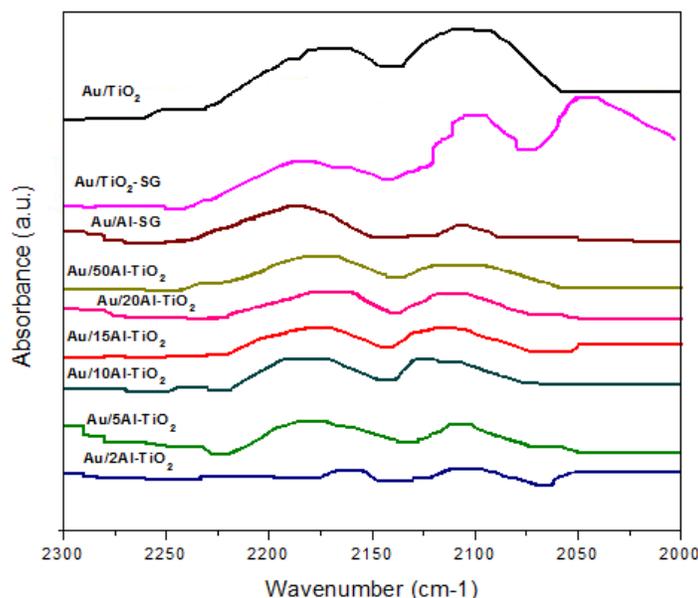


Figura 4. 20 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ con dopamiento de Al con diferente proporción.

Como se puede ver en la figura 4.20 se presentan los espectros de absorción de los catalizadores de Au/Al-TiO₂ con diferente proporción, se puede ver un ligero pico en el valor de 2100cm⁻¹ en cada uno de los espectros, el cual corresponde al CO absorbido en el catalizador, en el espectro que tuvo mayor adsorbancia de CO fueron los catalizadores



Au/TiO₂ y Au/TiO₂ SG, en los demás catalizadores el pico es pequeño por lo que la adsorbancia de CO fue mínima.

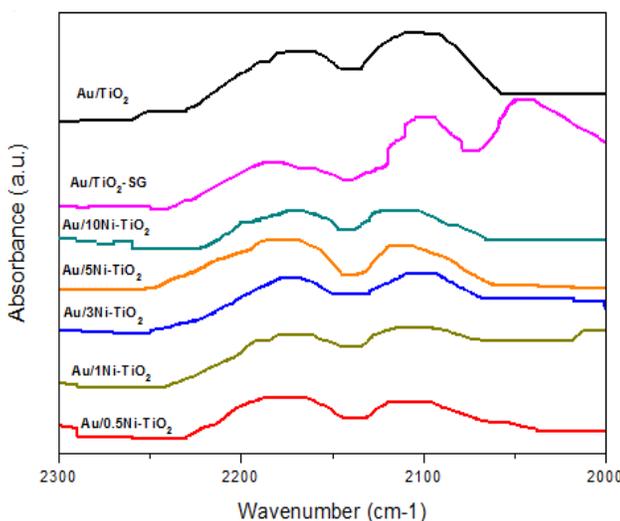


Figura 4. 21 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ con dopamiento de Ni con diferente proporción.

En la figura 4.21 se muestran los espectros de los catalizadores Au/Ni-TiO₂ con diferente proporción, dentro de los cuales se ve una mayor absorción en los espectros de los catalizadores de Au/TiO₂, Au/TiO₂ SG y Au/10Ni-TiO₂ ya que el pico en 2100 cm⁻¹ es alto y estrecho, por otra parte en los catalizadores Au/3Ni-TiO₂, Au/5Ni-TiO₂ la absorción del CO es media pues el pico es ancho y medio, por último los catalizadores con menor absorción de CO son Au/1Ni-TiO₂ y Au/0.5Ni-TiO₂.

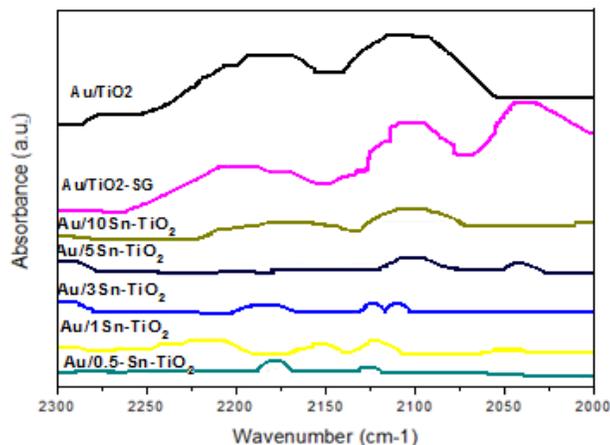


Figura 4. 22 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) de Catalizadores de Au soportados en TiO₂ con dopamiento de Sn con diferente proporción.



La figura 4.22 muestra la adsorbancia de CO en los catalizadores Au/Sn-TiO₂ a diferente proporción, como se puede observar la absorción en los catalizadores Au/5Sn-TiO₂, Au/3Sn-TiO₂, Au/0.5Sn-TiO₂ y Au/1Sn-TiO₂ ya que el pico en 2100 cm⁻¹ es muy pequeño y estrecho, puede verse también que los catalizadores de Au/TiO₂ y Au/TiO₂ SG son que tienen mayor absorción de CO por tener un pico alto y estrecho, el catalizador que presenta una absorción media es el Au/10Sn-TiO₂ debido a la altura y anchura del pico.

Como puede observarse en las figuras 4.20-4.22 los catalizadores que presentaron las mayores actividades en oxidación de CO (Au/2Al-TiO₂, Au/5Ni-TiO₂, Au/0.5Sn-TiO₂ e incluso el catalizador Au/5Al-TiO₂ que también presentó una alta actividad) presentan adsorciones de CO muy débiles. Este debilitamiento en la fuerza de adsorción del CO, pudiera estar causando la mayor cantidad observada, ya que si el CO se adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador está menos disponible para reaccionar por tanto el catalizador es menos activo.



5. Conclusiones

Tomando en cuenta los objetivos de este trabajo y los resultados obtenidos en la parte experimental, se concluye lo siguiente:

El primer objetivo de sintetizar nanopartículas de oro soportadas en óxidos de titanio mixtos o dopados con Ni, Sn y Al; Una vez realizada se cumplió la primera parte de la experimentación, pues se sintetizaron catalizadores de Au/TiO₂-Al, Au/TiO₂-Ni y Au/TiO₂-Sn variando la proporción de cada uno de los óxidos metálicos, en total se sintetizaron 19 catalizadores Au/TiO₂ soporte.

Por otra parte se caracterizaron los catalizadores para evaluar el efecto del dopante sobre las características de las partículas de oro tales como su tamaño, reducibilidad, capacidad de adsorción de CO, textura, cristalinidad, etc., comprobando por medio de difracción de rayos X que la dispersión de las partículas de oro en todos los catalizadores Au/soporte fue buena, pues en ningún difractograma se vió la presencia de Au. En la prueba de cristalinidad, los catalizadores presentaron partículas de TiO₂ pequeñas, además a medida que aumentó la cantidad de dopante, el tamaño de las partículas fueron más pequeñas. Con respecto al área específica, existe una variación de ella dentro de los tres grupos de catalizadores (Al, Ni, Sn) debido al óxido metálico utilizado como dopante; pero la mayoría siguen una tendencia creciente, es decir a medida que aumenta la proporción del dopante, el área específica también aumenta. Por otra parte el tamaño de las partículas es más pequeño cuando el catalizador está dopado que cuando no lo está, según los resultados de microscopía electrónica, TEM. La reducibilidad del oro en los catalizadores estuvo dentro del rango 124-212°C, esta diferencia se debió a los defectos estructurales generados por la modificación del soporte, lo que dificulta la transferencia de calor hacia la partícula y retarda su reducción así como a la depositación de oro en ciertos sitios del soporte en los que se anclan más fuerte.

Por medio del UV-visible se observó el pico de oro en una longitud de onda promedio de 550 nm para los catalizadores Au/soporte. Básicamente no se encontró una amplia variación en la banda de plasmón. Por parte los catalizadores presentaron adsorciones de CO muy débiles debido a la fuerza de adsorción del CO, ya que si el CO se



adsorbe fuertemente en la superficie del catalizador, está menos disponible para reaccionar por tanto el catalizador es menos activo.

Basándonos en todas las pruebas realizadas a los tres grupos de catalizadores (Al, Ni, Sn), se obtuvieron tres de ellos Au/2AlTiO₂, Au/5Ni-TiO₂ y Au/0.5Sn-TiO₂, los cuales resultaron ser muy activos. Esto puede observarse por las altas conversiones a temperatura ambiente las cuales fueron de 0.95, 0.81 y 0.93. Esta diferencia en la conversión se debió a la variación del tipo de óxido metálico utilizado como dopante, por lo que deduciendo el por qué de su gran actividad encontramos que en los tres casos el tamaño de partícula es muy pequeño de 3-3.5 nm. La cantidad de dopante es mínima lo cual provoca que el área superficial no sea muy grande (125-45 m²/g) teniendo menor cantidad de poros, ya que en los tres casos existe una buena distribución de partículas.

Parte importante de este estudio fue elucidar cual de los tres dopantes generaba catalizadores más activos pero al mismo tiempo estables, por lo que basándonos en las pruebas de estabilidad se observó que el catalizador más estable es Au/2AlTiO₂ debido a que su pérdida de actividad fue solo del 19% muy pequeño a comparación del de Ni y Sn.



6. Anexos

6.1 Cálculos para la Preparación de Catalizadores.

Para preparar una solución del precursor de oro con una concentración de 4.2×10^{-3} M. La cantidad de oro fue determinada por el porcentaje en peso deseado en el catalizador, para lo cual se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x = \frac{m_{Au^{+3}}}{m_{Au^{+3}} + m_{sop}}$$

$$m_{Au^{+3}} = \frac{x * m_{sop}}{1 - x}$$

$$m_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = m_{Au^{+3}} \left(\frac{PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O}}{PM_{Au^{+3}}} \right)$$

Ejemplo del cálculo.-

Se pesaron 1.5125 gr de TiO_2 :

$$0.03 = \frac{m_{Au}}{m_{Au} + m_{TiO_2}}$$

$$(m_{Au} + TiO_2)0.03 = m_{Au}$$

$$0.03TiO_2 = m_{Au} - 0.03m_{Au}$$

$$0.03TiO_2 = 0.97m_{Au}$$

$$\frac{0.03TiO_2}{0.97} = m_{Au}$$

$$\frac{0.03(1.5g)}{0.97} = m_{Au}$$

$$m_{Au} = 0.046g$$

En la siguiente ecuación nos muestra la cantidad que hay que pesar de ácido tetracloroáurico en base a la masa de iones de Au^{3+} a depositar.

Si $HAuCl_4$

$$393.966 \frac{g}{mol} \rightarrow 100\%$$

$$196.966 \frac{g}{mol} \rightarrow x$$

$$X=50.14\% Au \text{ en } HAuCl_4$$



$$0.046g \rightarrow 50.14\%$$

$$x\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 100\%$$

$$x\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 0.09198g.$$

$$\text{Peso real} = 0.0929g.$$

$$m\text{Au} = 0.046g \left(\frac{1\text{mol}}{196.46g} \right) = 2.3 \times 10^{-4} \text{moles}$$

$$4.2 \times 10^{-3} \text{moles } m\text{Au} = \frac{\text{mol}}{L}$$

$$L = \frac{2.3 \times 10^{-4}}{4.2 \times 10^{-3}} = 0.055L \text{ Agua} = 55ml \text{ Agua}$$

$$0.023 \text{moles Urea} \left(\frac{60.06g}{1\text{mol}} \right) \times 100 = 1.38g \text{ Urea}$$

$$\text{Peso real} = 1.3893g \text{ Urea}$$



6.2 Cálculo de la velocidad de reacción.

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

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

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{r_A}$$

Despejando la velocidad de reacción, se tiene:

$$r_A = \frac{F_{A0}}{W_{materiales}} X_A [=] \frac{\text{mol CO}}{\text{mol Au} * h}$$

Para calcular el valor de F_{A0}

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

$$F_{A0} = \frac{1\text{mlCO}}{\text{min}} * \frac{60\text{min}}{1\text{h}} * \frac{0.001178\text{gCO}}{\text{mLCO}} * \frac{1\text{molCO}}{28\text{gCO}} = 0.0025\text{mol}_{CO}/h$$

Para conocer la carga en moles de los metales Au, se parte de la carga obtenida en el análisis elemental. Por ejemplo, para el catalizador Au/TiO₂ De Gussa se tiene:

% Peso de Au (g de Au)	100 g de catalizador
W_{Au}	0.03 g de muestra para reacción

$$W_{Au} = 0.03\text{g} * \left(\frac{\% \text{Peso de Au (g)}}{100\text{g}} \right) = \text{gramos de Au}$$

$$\text{gramos Au} \left(\frac{1\text{mol}_{Au}}{196.96\text{g}_{Au}} \right) = \text{moles de Au}$$



Cálculo del espacio velocidad.

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

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

El flujo de alimentación F_{A0} , como se cálculo anteriormente es de 0.0025 mol_{CO}/h.

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

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

Para conocer el volumen del catalizador, V:

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

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

La muestra de catalizador en el reactor es de 30 mg y conociendo la densidad del catalizador, se sabe que corresponde a un volumen de:

$$V = 0.03g_{CATALIZADOR} \frac{1mL}{0.255g} = 0.157mL = 1.57 \times 10^{-4} L$$

Para 30 mg de muestra, el espacio velocidad es:

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



6.3 Ecuación de Scherrer.

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

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

Con los siguientes valores constantes:

$$\lambda = 1.5418\text{Å}$$

$$k = 0.9$$

Los valores de B y θ se obtuvieron de los difractogramas correspondientes. En la tabla A.1 se muestran los valores de B y θ , así como los tamaños calculados. Para tener una mejor visión de la forma de cálculo a continuación se presenta el cálculo del tamaño de las partículas de Au para el catalizador 3% Au/TiO₂anatasa:

Pico 1.

$$B_1=0.39^\circ=6.8 \times 10^{-3} \text{ radianes}$$

$$\theta_1=25.345^\circ$$

$$L_1 = \frac{\lambda k}{B \cos\theta} = \frac{1.5418(0.9)}{(6.8 \times 10^{-3}) \cos(25.345^\circ)} = 208.747\text{Å} = 20.8747 \text{ nm}$$

Tabla A. 1 Tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores monometálicos Au/TiO₂ con dopamiento de aluminio en diferente proporción.

Nomenclatura del catalizador	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm
Au/TiO ₂ anatasa	25.34	0.39	20.8	37.85	0.39	20.6	---	---	---
Au/TiO ₂ rutilo	38.59	0.39	32.0	56.68	0.39	20.5	---	---	---
Au/10Al-TiO ₂ anatasa	25.36	1.38	5.9	62.82	1.38	5.7	---	---	---
Au/10Al-TiO ₂ broquita	30.81	1.38	7.0	---	---	---	---	---	---
Au/15Al-TiO ₂ anatasa	25.34	1.16	7.1	38.08	1.16	7.4	---	---	---
Au/15Al-TiO ₂ broquita	30.81	1.16	8.4	---	---	---	---	---	---
Au/20Al-TiO ₂ anatasa	25.38	1	8.4	62.94	1	8.2	---	---	---
Au/20Al-TiO ₂ broquita	30.92	1	9.2	---	---	---	---	---	---
Au/50Al-TiO ₂ anatasa	25.44	1.26	6.6	38.17	1.26	7.1	55.20	1.26	28.1
Au/2Al-TiO ₂ anatasa	25.44	0.85	10.4	38.01	0.85	10.4	---	---	---
Au/5Al-TiO ₂ anatasa	25.44	0.95	9.1	38.12	0.95	9.5	55.21	0.95	37.6
Au/TiO ₂ -SG anatasa	25.45	0.54	15.5	37.98	0.54	15.3	55.15	0.54	82.8
Au/TiO ₂ -SG broquita	30.88	0.54	17.0	---	---	---	---	---	---



Tabla A. 2 Tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores monometÁLicos Au/TiO₂ con dopamiento de níquel en diferente proporción.

Nomenclatura catalizador	del	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
		θ	B	L, nm	θ	B	L, nm	θ	B	L, nm
Au/TiO ₂ anatasa		25.34	0.39	20.8	37.85	0.39	20.6	---	---	---
Au/10Ni-TiO ₂ anatasa		25.35	0.86	9.4	38.23	0.86	10.7	---	---	---
Au/10Ni-TiO ₂ (NiTiO ₃)		24.17	0.86	16.1	62.50	0.86	9.7	64.15	0.86	37.5
Au/5Ni-TiO ₂ anatasa		25.36	0.86	8.4	62.87	0.86	8.2	68.58	0.86	9.5
Au/3Ni-TiO ₂ anatasa		25.36	0.76	10.9	62.70	0.76	10.7	---	---	---
Au/3Ni-TiO ₂ broquita		30.86	0.76	12.5	---	---	---	---	---	---
Au/1Ni-TiO ₂ anatasa		25.38	0.70	11.9	38.06	0.70	12.3	62.76	0.70	11.5
Au/1Ni-TiO ₂ broquita		30.82	0.70	13.9	---	---	---	---	---	---
Au/0.5Ni-TiO ₂ anatasa		25.44	0.73	11.3	37.97	0.73	11.2	62.82	0.73	10.8
Au/0.5Ni-TiO ₂ broquita		30.92	0.73	12.3	---	---	---	---	---	---
Au/TiO ₂ -SG anatasa		25.45	0.54	15.5	37.98	0.54	15.3	55.15	0.54	82.8

Tabla A. 3 Tamaño promedio de las partículas de oro en los catalizadores monometÁLicos Au/TiO₂ con dopamiento de estaño en diferente proporción.

Nomenclatura catalizador	del	Pico 1			Pico 2			Pico 3		
		θ	B	L,nm	θ	B	L,nm	θ	B	L,nm
Au/TiO ₂ anatasa		25.34	0.39	20.8	37.85	0.39	20.6	---	---	---
Au/10Sn-TiO ₂ anatasa		25.37	0.86	9.5	38.31	0.86	11.3	62.25	0.86	11.4
Au/5Sn-TiO ₂ anatasa		25.42	0.81	10.2	37.74	0.81	9.7	62.98	0.81	9.8
Au/5Sn-TiO ₂ broquita		30.81	0.81	11.8	---	---	---	---	---	---
Au/3Sn-TiO ₂ anatasa		25.43	0.73	12.1	37.94	0.73	11.9	62.77	0.73	11.5
Au/3Sn-TiO ₂ broquita		30.88	0.73	13.4	---	---	---	---	---	---
Au/1Sn-TiO ₂ anatasa		25.45	0.59	14.6	38.63	0.59	23.3	62.76	0.59	13.9
Au/1Sn-TiO ₂ broquita		30.72	0.59	18.0	---	---	---	---	---	---
Au/0.5Sn-TiO ₂ anatasa		25.42	0.62	14.5	37.35	0.62	14.7	55.21	0.62	60.3
Au/0.5Sn-TiO ₂ broquita		30.88	0.62	16.0	---	---	---	---	---	---

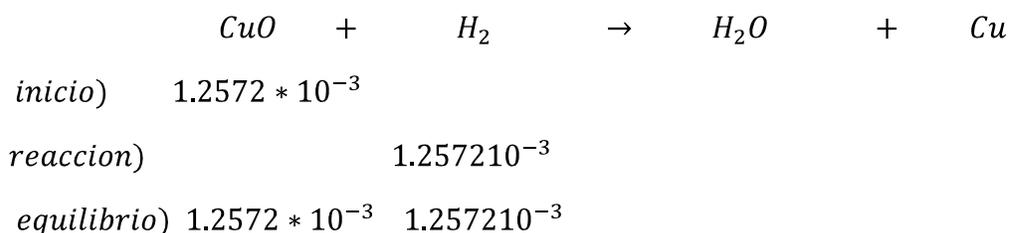


6.4 Consumo de Hidrógeno TPR.

Para conocer el consumo de hidrógeno en los experimentos de TPR para los catalizadores monometálicos se realizó lo siguiente:

Considerando la reducción completa del CuO utilizado como referencia, se tiene que el consumo de hidrógeno para su reducción es de $1.2572 \cdot 10^{-3}$ moles de H₂.

100 mg de CuO = $1.2572 \cdot 10^{-3}$ moles de CuO.



Considerando este consumo de hidrógeno y calculando el área bajo el pico de reducción de CuO y el de cada uno de los catalizadores, en las gráficas obtenidas con los experimentos de TPR, se calculó el consumo de hidrógeno para cada uno de los catalizadores.

$1.2572 \cdot 10^{-3}$ moles de H₂ para CuO Área bajo el pico de reducción de CuO = 143408914.5

X moles de H₂ para el catalizador Área bajo el pico de reducción del catalizador

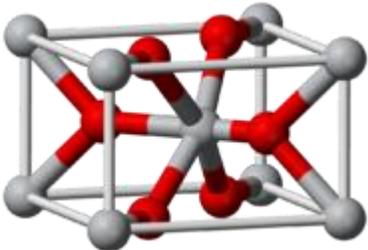
$$X = \frac{\text{Área bajo el pico de reducción del catalizador}}{143408914.5} * 1.2572 * 10^{-3}$$

Las áreas se calcularon aplicando una integración numérica, se cálculo el área bajo los picos de reducción tanto de CuO como del catalizador a analizar.



6.5 Propiedades de los elementos utilizados en este proyecto de Tesis.

➤ Óxido de titanio (IV)

Propiedades General	
 	
Nombre (IUPAC) sistemático	Óxido de titanio (IV)
Otros nombres	Dióxido de titanio
Fórmula química	TiO ₂
Apariencia	Sólido blanco
Físicas	
Peso molecular	79,9 uma
Punto de fusión	~2103 K (1830 °C)
Punto de	de ~2773 K (2500 °C)

ebullición	
Densidad	$4,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Estructura cristalina	rutilo
Solubilidad	insoluble
Termoquímica	
$\Delta_f H^0_{\text{gas}}$	-249 kJ/mol
$\Delta_f H^0_{\text{liquido}}$	-879 kJ/mol
$\Delta_f H^0_{\text{sólido}}$	-944 kJ/mol
$S^0_{\text{sólido}}$	51 J/mol·K
Riesgos	
Ingestión	Bajo riesgo si la ingestión es accidental.
Inhalación	Irritante, peligroso a largo plazo.
Piel	Bajo riesgo.
Ojos	Bajo riesgo.
Más información	Hazardous Chemical Database (En inglés)
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.	

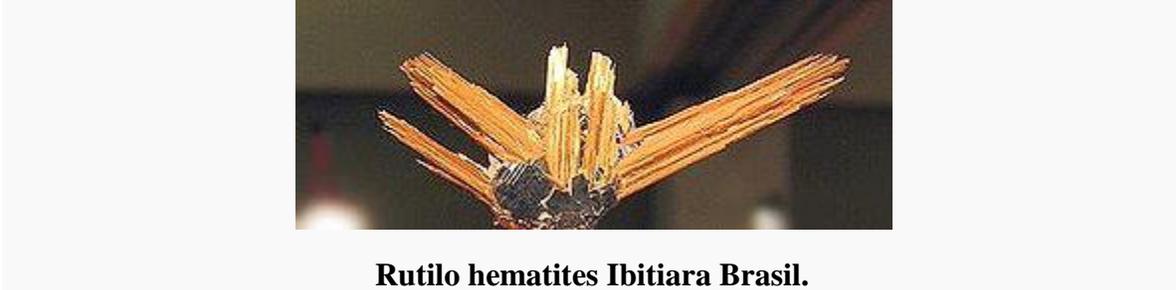
Aplicaciones

- Los pigmentos de óxido de titanio (IV) se utilizan principalmente en la producción de pinturas y plásticos, así como en papel, tintas de impresión, cosméticos, productos textiles y alimentarios. El óxido de titanio (IV) es el pigmento más habitualmente utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales una brillante blancura, opacidad y protección
- También tiene aplicaciones en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina. Otras áreas de aplicación del óxido de titanio (IV) incluyen la industria cerámica, la manufactura de cemento blanco



y el coloreado de hule o linóleo, Los pigmentos de óxido de titanio (IV) también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y la industria cosmética.

➤ **Rutilo**



Rutilo hematites Ibitiara Brasil.

El **rutilo** es un mineral, compuesto por óxido de titanio (IV), que cristaliza de forma tetragonal distorsionada. Puede ser desde incoloro hasta pardo según la concentración de hierro (III). Se le halla en los yacimientos de zafiro. Los países productores de este mineral son Rusia, India y algunos países de Sudamérica. Además, la Antártida contiene yacimientos.

Fórmula química: TiO_2

Sus aplicaciones son muy importantes en la industria, ya que es la base del titanio metálico y el pigmento del óxido de titanio (IV) amorfo, el pigmento blanco más importante del mundo. Además se utiliza en tecnología láser para crear los láser titanio-zafiro. También se puede obtener el yoduro de titanio (IV), uno de los mejores catalizadores de polímeros de enlaces etéricos.

Propiedades

- Clase: Óxidos
- Color: Amarillo oscuro, (raramente amarillo claro), rojizo, pardo rojizo, pardo negruzco o negro.
- Raya: Parda clara con tono amarillo
- Brillo: Adamantino.
- Dureza: 6 a 6,5 en la escala de Mohs
- Densidad: de 4,2 a 4,3
- Exfoliación:
- Fractura: de concoidea a desigual
- Sistema cristalino: tetragonal

Propiedades físicas

Su punto de fusión es de 2378,2 K y en ebullición se descompone a sesquióxido de titanio, base para colorantes azules automotrices, de joyería artificial, pues es el color del zafiro. Su red cristalina *estetragonal distorsionada*. Presenta un módulo de tensión de 4,1 TPa/cm² lo que lo hace útil en cortadores de vidrio.

En 1951 se utilizó como sustituto del diamante y actualmente se utiliza en gemas de fantasía.



Propiedades químicas

El rutilo presenta gran resistencia al ataque químico. Sólo lo atacan el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico concentrado en caliente. Es poco atacado por el agua regia. Por esta razón se utiliza para producir pigmentos tanto de recubrimientos automotrices como en alimentos. Se disuelve en hidróxidos de metales alcalinos produciendo titanatos insolubles en agua.

➤ **Brookita**



La **brookita** es un mineral con fórmula química **TiO₂**. Pertenece al grupo de los óxidos, cristaliza en sistema rómbico, tiene una dureza de 5,5-6 en la Escala de Mohs, fractura subconoidea, exfoliación débil, brillo adamantino y raya blanca, gris, o amarillenta. Se trata de una de las tres formas minerales del **dióxido de titanio**, junto con la anatasa y el rutilo. La belleza de algunos de los cristales de este mineral, especialmente los que pertenecen a la variedad arkansita, ha hecho de él un objeto muy valorado por los coleccionistas.

Aplicaciones y sintetización industrial de la brookita.

En las últimas décadas, el interés por la brookita ha ido en aumento a causa de las numerosas aplicaciones del titanio y sus óxidos. Sintetizada en laboratorio, su producción industrial ha adquirido gran importancia.

Generalmente la brookita se presenta en la naturaleza en cantidades demasiado pequeñas como para ser explotada como mena de titanio, pese a que el 54,94% de su peso corresponde a este elemento.

En los laboratorios de investigación sobre nuevos materiales se han sintetizado cristales de brookita con fines industriales.

Nanopartículas de brookita

La producción industrial de brookita se ha convertido en la actividad principal de algunas empresas, entre ellas la japonesa Showa Titanium Co. Ltd., que ha patentado un método de síntesis de nanopartículas de este mineral.

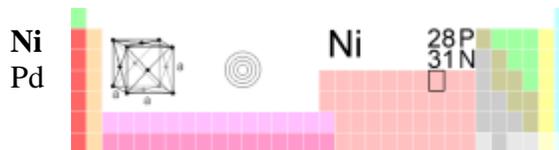
Aplicaciones de las nanopartículas.

Estas nanopartículas, con un tamaño de alrededor de 10 nanómetros, esto es, una millonésima de milímetro, son fotosensibles a cualquier tipo de luz, algo que mejora notablemente las propiedades de la anatasa, también empleada con los mismos fines que la brookita pero que sólo responde a la luz ultravioleta. Esta brookita sintética permite su utilización en sistemas de desodorización, protección frente a los agentes atmosféricos e incluso el tratamiento de aguas residuales en depuradoras.



➤ **Níquel**

Cobalto - **Níquel** - Cobre



General		Velocidad del sonido	4970 m/s a 293,15 K				
Nombre, símbolo, número	Níquel, Ni, 28	Información diversa					
Serie química	Metal de transición	Electronegatividad	1,91 (Pauling)				
Grupo, periodo, bloque	10, 4, d	Calor específico	440 J/(kg•K)				
Densidad, dureza Mohs	8908 kg/m ³ , 4,0	Conductividad eléctrica	14,3 × 10 ⁶ m ⁻¹ •Ω ⁻¹				
Apariencia	Lustroso, metálico 	Conductividad térmica	90,7 W/(m•K)				
		1 ^{er} potencial de ionización	737,1 kJ/mol				
		2 ^o potencial de ionización	1753 kJ/mol				
		3 ^{er} potencial de ionización	3395 kJ/mol				
		4 ^o potencial de ionización	5300 kJ/mol				
Propiedades atómicas		Isótopos más estables					
Masa atómica	58,71 u	iso.	AN	Periodo de semidesintegración	MD	EDMeV	PD
Radio medio [†]	135 pm	⁵⁶ Ni	Sintético	6,077 días	ε	2,136	⁵⁶ Co
Radio atómico calculado	149 pm	⁵⁸ Ni	68,077%	Ni es estable con 30 neutrones			
Radio covalente	121 pm	⁵⁹ Ni	Sintético	76000 años	ε	1,072	⁵⁹ Co
Radio de Van der Waals	163 pm	⁶⁰ Ni	26,233%	Ni es estable con 32 neutrones			
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ²	⁶¹ Ni	1,14%	Ni es estable con 33 neutrones			
Estados de oxidación(óxido)	+3, +2, 0 (levementebásico)	⁶² Ni	3,634%	Ni es estable con 34 neutrones			
		Estructura cristalina Cúbica centrada en las caras	⁶³ Ni	Sintético	100,1 años	β ⁻	2,137
Propiedades físicas		⁶⁴ Ni	0,926%	Ni es estable con 36 neutrones			
Estado de la materia	Sólido (ferromagnético)	Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.					
Punto de fusión	1453 °C	†Calculado a partir de distintas longitudes de enlace covalente, metálico o iónico.					
Punto de ebullición	2730 °C						
Entalpía de vaporización	370,4 kJ/mol						
Entalpía de fusión	17,47 kJ/mol						
Presión de vapor	237 Pa a 1726 K						

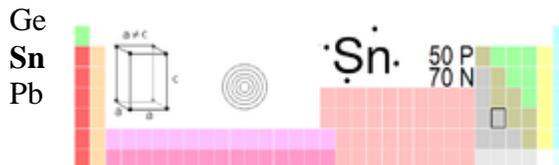
Aplicaciones:

Aproximadamente el 65% del níquel consumido se emplea en la fabricación de acero inoxidable autentico y otro 12% en súper aleaciones de níquel. El restante 23% se reparte entre otras aleaciones, baterías recargables, catálisis, acuñación de moneda, recubrimientos metálicos.



➤ **Estaño**

Indio - **Estaño** - Antimonio



General	
Nombre, símbolo, número	Estaño, Sn, 50
Serie química	Metal del bloque <i>p</i>
Grupo, periodo, bloque	14, 5, p
Densidad, dureza Mohs	7310 kg/m ³ , 1,5
Apariencia	Gris plateado brillante
Propiedades atómicas	
Masa atómica	118,710 u
Radio medio [†]	145 pm
Radio atómico calculado	145 pm
Radio covalente	141 pm
Radio de Van der Waals	217 pm
Configuración electrónica	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Estados de oxidación (Óxido)	de 4,2 (anfótero)
Estructura cristalina	Tetragonal
Propiedades físicas	
Estado de la materia	Sólido
Punto de fusión	505,08 K (231,93 °C)
Punto de ebullición	2875 K (2602 °C)
Entalpía de vaporización	295,8 kJ/mol
Entalpía de fusión	7,029 kJ/mol
Presión de vapor	5,78 × 10 ⁻²¹ Pa a 505 K
Velocidad del sonido	2500 m/s a 293,15 K
Información diversa	
Electronegatividad	1,96 (Pauling)
Calor específico	228 J/(kg·K)
Conductividad eléctrica	9,17 10 ⁶ m ⁻¹ ·Ω ⁻¹

Conductividad térmica	66,6 W/(m·K)				
1 ^{er} potencial de ionización	708,6 kJ/mol				
2 ^o potencial de ionización	1411,8 kJ/mol				
3 ^{er} potencial de ionización	2943,0 kJ/mol				
4 ^o potencial de ionización	3930,3 kJ/mol				
5 ^o potencial de ionización	7456 kJ/mol				
Isótopos más estables					
iso.	AN	Periodo de semidesintegración	M D	EDMe V	PD
¹¹² S n	0,97%	Sn es estable con 62 neutrones			
¹¹⁴ S n	0,66%	Sn es estable con 64 neutrones			
¹¹⁵ S n	0,34%	Sn es estable con 65 neutrones			
¹¹⁶ S n	14,54 %	Sn es estable con 66 neutrones			
¹¹⁷ S n	7,68%	Sn es estable con 67 neutrones			
¹¹⁸ S n	24,22 %	Sn es estable con 68 neutrones			
¹¹⁹ S n	8,59%	Sn es estable con 69 neutrones			
¹²⁰ S n	32,58 %	Sn es estable con 70 neutrones			
Estado metaestable	55 a		TI β ⁻	0,006 0,394	¹²¹ S b
¹²² S n	4,63%	Sn es estable con 72 neutrones			
¹²⁴ S n	5,79%	Sn es estable con 74 neutrones			
¹²⁶ S n	Sintético	~1 × 10 ⁵ años	β ⁻	0,380	¹²⁶ S b



Aplicaciones

Se usa como revestimiento protector del cobre, del hierro y de diversos metales usados en la fabricación de latas de conserva.

Su uso también es disminuir la fragilidad del vidrio.

- Los compuestos de estaño se usan para fungicidas, tintes, dentifrícos (SnF_2) y pigmentos.
- Se usa para hacer bronce, aleación de estaño y cobre.
- Se usa para la soldadura blanda, aleado con plomo.
- Se usa en aleación con plomo para fabricar la lámina de los tubos de los órganos musicales.
- En etiquetas
- Recubrimiento de acero.



➤ **Oro**

Platino - **Oro** - Mercurio



General	
Nombre, símbolo, número	Oro, Au, 79
Serie química	Metales de transición
Grupo, periodo, bloque	11, 6, d
Densidad, dureza Mohs	19300 kg/m ³ ; 2,5
Apariencia	Amarillo metálico 
Propiedades atómicas	
Masa atómica	196,966569(4) u
Radio medio [†]	135 pm
Radio atómico calculado	174 pm
Radio covalente	144 pm
Radio de Van der Waals	166 pm
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Estados oxidación (óxido)	de 3, 1 (anfótero)
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras
Propiedades físicas	

Estado de la materia	Sólido	
Punto de fusión	1337,33 K (1064,18°C)	
Punto de ebullición	3129 K (2856 °C)	
Entalpía de vaporización	334,4 kJ/mol	
Entalpía de fusión	12,55 kJ/mol	
Presión de vapor	0,000237 Pa a 1337 K	
Velocidad del sonido	1.740 m/s a 293,15 K	
Información diversa		
Electronegatividad	2,54 (Pauling)	
Calor específico	128 J/(kg·K)	
Conductividad eléctrica	45,5 × 10 ⁶ /m Ω	
Conductividad térmica	317 W/(m·K)	
1° potencial de ionización	890,1 kJ/mol	
2° potencial de ionización	1980 kJ/mol	
Isótopos más estables		
iso.	AN	Periodo de semidesintegración
¹⁹⁷ Au	100%	Au es estable con 118 neutrones
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario. †Calculado a partir de distintas longitudes de enlace covalente, metálico o iónico.		



Aplicaciones

En joyería se utilizan diferentes aleaciones de oro alto para obtener diferentes colores, a saber:

- Oro amarillo = 1000 g de oro amarillo tienen 750 g de oro, 125 g de plata y 125 g de cobre.
- Oro rojo = 1000 g de oro rojo contienen 750 g de oro y 250 g de cobre.
- Oro rosa = 1000 g de oro rosa contienen 750 g de oro, 50 g de plata y 200 g de cobre.
- Oro blanco = 1000 g de oro blanco tienen 750 g de oro y 160 g de paladio y 90 g de plata.
- Oro gris = 1000 g de oro gris tienen 750 g de oro, alrededor de 150 g de níquel y 100 g de cobre.
- Oro verde = 1000 g de oro verde contienen 750 g de oro y 250 g de plata.

Otras aplicaciones

- El oro ejerce funciones críticas en comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones a reacción y otros muchos productos.
- Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una conexión buena, de baja resistencia.
- El ácido cloroaurico se emplea en fotografía.
- El isótopo de oro ^{198}Au , con un periodo de semidesintegración de 2,7 días, se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades.
- Se emplea como recubrimiento de materiales biológicos permitiendo ser visto a través del microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja.
- Se utiliza para la elaboración de flautas traveseras finas debido a que se calienta con mayor rapidez que otros materiales facilitando la interpretación del instrumento.



➤ **Titanio**

Escandio - Titanio - Vanadio	
Tabla completa	
General	
Nombre, símbolo, número	Titanio, Ti, 22
Serie química	Metales de transición
Grupo, periodo, bloque	4, 4, d
Densidad, dureza Mohs	4507 kg/m ³ , 6
Apariencia	Plateado
Propiedades atómicas	
Masa atómica	47,867 u
Radio medio [†]	140 pm
Radio atómico calculado	176 pm
Radio covalente	136 pm
Radio de Van der Waals	Sin datos
Configuración electrónica	[Ar]3d ² 4s ²
Estados de oxidación (óxido)	4 (anfótero)

Estructura cristalina	Hexagonal
Propiedades físicas	
Estado de la materia	sólido (___)
Punto de fusión	1941 K
Punto de ebullición	3560 K
Entalpía de vaporización	421 kJ/mol
Entalpía de fusión	15,45 kJ/mol
Presión de vapor	0,49 Pa a 1933 K
Velocidad del sonido	4140 m/s a 293,15 K
Información diversa	
Electronegatividad	1,54 (Pauling)
Calor específico	520 J/(kg•K)
Conductividad eléctrica	2,38 MS•m ⁻¹
Conductividad térmica	21,9 W/(m•K)
1 ^{er} potencial de ionización	658,8 kJ/mol
2 ^o potencial de ionización	1309,8 kJ/mol
3 ^{er} potencial de ionización	2652,5 kJ/mol
4 ^o potencial de ionización	4174,6 kJ/mol
5 ^o potencial de ionización	9581 kJ/mol
Valores en el SI y en condiciones normales (0 °C y 1 atm), salvo que se indique lo contrario.	



Aplicaciones del titanio

- **Industria energética:** El titanio es muy utilizado en la construcción de sistemas de intercambio térmico en las centrales térmicas eléctricas, debido principalmente a sus características de resistencia mecánica y químicas.
- **Industria de procesos químicos:** Determinadas aleaciones de titanio se utilizan para fabricar componentes de las industrias de proceso tales como bombas, depósitos, reactores químicos y columnas de fraccionamiento en centrales que utilizan agua de mar como refrigerante. También se emplea en las unidades de desulfuración de gases que permiten reducir las emisiones de dióxido de azufre de las centrales térmicas de carbón.
- **Industria militar:** El titanio se emplea en la industria militar como material de blindaje, en la construcción de los portaaviones, en la carrocería de vehículos ligeros, en la construcción de submarinos nucleares y en la fabricación de misiles



Motor de Airbus A-380 con 11 t de titanio



Museo Guggenheim de Bilbao cubierto de láminas de titanio

- **Industria aeronáutica y espacial:** El titanio y sus aleaciones se aplican en la construcción aeronáutica básicamente para construir forjados estructurales de los aviones, discos de ventilación, álabes, y palas de turbinas.
- **Construcción naval:** La propiedad que tiene el titanio de ser resistente a la corrosión permite que algunas de sus aleaciones sean muy utilizadas en construcción naval donde se fabrican hélices y ejes de timón, cascos de cámaras de presión submarina, componentes de botes salvavidas y plataformas petrolíferas, así como intercambiadores de calor, condensadores y conducciones en centrales que utilizan agua de mar como refrigerante, porque el contacto con el agua salada no le afecta.



➤ **Aluminio**

Magnesio ← **Aluminio** → Silicio

Tabla completa • Tabla extendida

Información general	
Nombre, símbolo, número	Aluminio, Al, 13
Serie química	Metales del bloque p
Grupo, período, bloque	13, 3, p
Densidad	2698,4 kg/m ³
Apariencia	Plateado 
Propiedades atómicas	
Densidad	26,9815386(8) u
Radio medio	125 pm
Radio atómico (calc)	118 pm (Radio de Bohr)
Radio covalente	118 pm
Configuración electrónica	[Ne]3s ² 3p ¹

Electrones por nivel de energía	2, 8, 3				
Estado(s) de oxidación	3				
Óxido	Anfótero				
Estructura cristalina	cúbica centrada en las caras				
Propiedades físicas					
Estado ordinario	Sólido				
Punto de fusión	933,47 K				
Punto de ebullición	2792 K				
Entalpía de vaporización	293,4 kJ/mol				
Entalpía de fusión	10,79 kJ/mol				
Presión de vapor	2,42 × 10 ⁻⁶ Pa a 577 K				
Volumen molar	10,00×10 ⁻⁶ m ³ /mol				
Velocidad del sonido	6400 m/s a 20 °C				
Varios					
Electronegatividad (Pauling)	1,61				
Calor específico	900 J/(kg·K)				
Conductividad eléctrica	37,7 × 10 ⁶ S/m				
Conductividad térmica	237 W/(m·K)				
Isótopos mas estables					
iso	AN	Periodo	MD	Ed MeV	PD
²⁶ Al	sint.	717 000	ε	4,004	²⁶ Mg
²⁷ Al	100%	estable con 14 neutrones			



Aplicaciones

El aluminio se utiliza rara vez 100% puro, casi siempre se usa aleado con otros metales. El aluminio puro se emplea principalmente en la fabricación de espejos, tanto para uso doméstico como para telescopios reflectores.

Los principales usos industriales de las aleaciones metálicas de aluminio son:

- **Transporte;** como material estructural en aviones, automóviles, tanques, superestructuras de buques y bicicletas.
- **Estructuras portantes** de aluminio en edificios (véase Eurocódigo 9)
- **Embalaje de alimentos;** papel de aluminio, latas, *tetrabriks*, etc.
- **Carpintería metálica;** puertas, ventanas, cierres, armarios, etc.
- **Bienes de uso doméstico;** utensilios de cocina, herramientas, etc.
- **Transmisión eléctrica.** Aunque su conductividad eléctrica es tan sólo el 60% de la del cobre, su mayor ligereza disminuye el peso de los conductores y permite una mayor separación de las torres de alta tensión, disminuyendo los costes de la infraestructura.
- **Recipientes criogénicos** (hasta $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$), ya que contrariamente al acero no presenta temperatura de transición dúctil a frágil. Por ello la tenacidad del material es mejor a bajas temperaturas.
- **Calderería.**

Debido a su gran reactividad química, el aluminio se usa finamente pulverizado como combustible sólido de cohetes espaciales y para aumentar la potencia de los explosivos.

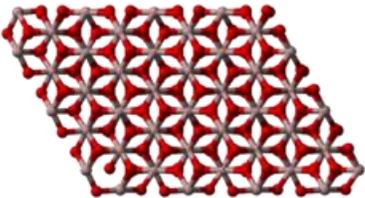
También se usa como ánodo de sacrificio y en procesos de aluminotermia (termita) para la obtención y soldadura de metales.

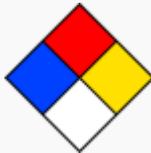
Compuestos no metálicos de aluminio

- El **óxido de aluminio**, también llamado alúmina, (Al_2O_3) es un producto intermedio de la obtención de aluminio a partir de la bauxita. Se utiliza como revestimiento de protección y como adsorbente para purificar productos químicos. El óxido de aluminio cristalino se llama corindón y se utiliza principalmente como abrasivo. El corindón transparente se llama rubí cuando es rojo y zafiro en los otros casos, utilizándose en joyería y en los emisores de rayos láser. El rubí y el zafiro también pueden ser producidos artificialmente.⁸
- Los **haluros de aluminio** tienen características de ácido Lewis y son utilizados como tales como catalizadores o reactivos auxiliares. En particular, el cloruro de aluminio (AlCl_3) se emplea en la producción de pinturas y caucho sintético así como en el refinado de petróleo.
- Los **aluminosilicatos** son una clase importante de minerales. Forman parte de las arcillas y son la base de muchas cerámicas y vidrios. En vidrios y cerámicas también se utilizan óxidos de aluminio y el borato de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$).



➤ **Oxido de Aluminio**

Oxido de Aluminio	
	
	
Properties	
Molecular formula	Al ₂ O ₃
Molar mass	101.9613 g/mol
Appearance	white solid
Odor	odorless
Density	3.95-4.1 g/cm ³
Melting point	2072 °C ^[1]
Boiling point	2980 °C ^[2]
Solubility in water	insoluble
Refractive index (n _D)	n _ω =1.768 - 1.772 n _ε =1.760 - 1.763 Birefringence 0.008
Structure	

Crystal structure	Trigonal, hR30, SpaceGroup = R-3c, No. 167
Coordination geometry	octahedral
Thermochemistry	
Std enthalpy of formation $\Delta_f H^\ominus_{298}$	-1675.7 kJ·mol ⁻¹
Standard molar entropy S^\ominus_{298}	50.92 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Hazards	
MSDS	External MSDS
EU classification	Not listed.
	
NFPA 704	0 2 0
Flash point	non-flammable
Related compounds	
Other anions	aluminium hydroxide
Other cations	boron trioxide gallium oxide indium oxide thallium oxide
Thermodynamic data	Phase behaviour Solid, liquid, gas



Aplicaciones

La producción de mundo anual de alúmina es aproximadamente 45 millones de toneladas, sobre el 90% cuyo se utiliza en la fabricación de metal de aluminio. Las aplicaciones principales de los óxidos de aluminio de la especialidad están en materiales refractarios, cerámica, y pulido y los usos abrasivos. Los tonelajes grandes también se utilizan en la fabricación de zeolitas, pigmentos de capa del titania, y como supresor del humo.

La alúmina es un medio para la cromatografía química, disponible en formulaciones básicas (pH 9.5), ácidas (pH 4.5 cuando en agua) y neutrales.

En la iluminación, GE desarrolló “Lucalox” en 1961, alúmina transparente usado en lámparas de vapor del sodio. El óxido de aluminio también se utiliza en la preparación de las suspensiones de la capa en lámparas fluorescentes compactas.

La salud y los usos médicos lo incluyen como material en reemplazos de la cadera. Se utiliza en filtros de agua (los productos químicos derivados del tratamiento de aguas tales como sulfato de aluminio, Cloruro de aluminio y aluminato del sodio, son uno de los pocos métodos disponibles para filtrar los fluoruros solubles en agua fuera del agua). También se utiliza en formulaciones de la crema dental.

El óxido de aluminio se utiliza para su dureza y fuerza. La mayoría del suelo de madera precabado ahora utiliza el óxido de aluminio como capa protectora dura. En 2004, 3M desarrolló una técnica para hacer un de cerámica integrado por el óxido de aluminio y los elementos de tierra rara para producir un vidrio fuerte llamaron el alúmina transparente. El alúmina se puede crecer como capa en el aluminio anodizando o por la oxidación electrolítica del plasma (*véase la sección de las “características”, arriba*). Su fuerza y las características abrasivas son debido dureza del óxido de aluminio a la gran (posición 9 respecto a la escala de Mohs de la dureza mineral).

Es ampliamente utilizado como abrasivo grueso o fino, incluyendo como sustituto mucho menos costoso para el diamante industrial. Muchos tipos de papel de lija utilizan cristales del óxido de aluminio. Además, su retención de pocas calorías y calor específico bajo hacen ampliamente utilizado en las operaciones de pulido, particularmente herramientas del atajo. Como el aloxite mineral abrasivo polvoriento, es un componente importante, junto con la silicona, de la extremidad “tiza” de la señal usada en billares. El polvo del óxido de aluminio se utiliza en algún CD/DVD que pule y kits de la rasguñar-reparación. Sus calidades de pulido están también detrás de su uso en crema dental.

El óxido de aluminio es ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos superconductores, particularmente de solos transistores del electrón y dispositivos de interferencia de quantum superconductor (CALAMAR), donde se utiliza para formar barreras altamente resistentes el hacer un túnel del quantum.



6.6 Manuales de Operación de Equipos Utilizados.

A. Equipo Zeta Sizer MPT-2 (MALVERN Instruments)

Descripción detallada de la Prueba:

El análisis del Punto Isoeléctrico (Factor Z) es una técnica usada para medir el movimiento de las partículas cargadas bajo un campo eléctrico que utiliza el tan conocido efecto Doppler, la luz difundida por una partícula en movimiento experimenta un cambio de frecuencia, como la frecuencia de la luz es tan alta (1014Hz), el cambio de frecuencia solo se puede medir por una mezcla de ópticas o por una técnica de interferometría.

Preparación de las soluciones:

➤ **Soluciones ajustadoras de pH:**

Para que nuestra prueba tenga buenos resultados se debe de preparar una solución ácida y una solución básica las cuales ajustaran el pH a un pH_{BÁSICO} y a un pH_{ÁCIDO}, ya que al ajustar el pH se podrá medir el punto isoeléctrico. Las soluciones deberán tener una concentración aproximada de 0.1 M, para poder tener una buena lectura.

Para el TiO₂ se prepararon las soluciones de LiOH y HCl [0.1M], ya que el hidróxido de litio se considero preparar debido a que nuestra solución dispersante será LiCl ya que se ha mostrado que es un buen dispersante para las lecturas de punto isoeléctrico. Se preparó la solución dispersante de LiCl [0.001 M], a continuación se muestran los cálculos realizados para la preparación de estas soluciones:

- Preparación de Hidróxido de Litio:

$$50ml \left(\frac{0.1mol}{L} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right) \left(\frac{42g}{1mol} \right) \left(\frac{99.5g}{100g} \right) = 0.2098g$$

- Preparación de Ácido Clorhídrico:

$$100ml \left(\frac{0.1mol}{L} \right) \left(\frac{1L}{1000mL} \right) \left(\frac{36.48g}{1mol} \right) \left(\frac{100g}{36.5g} \right) \left(\frac{1ml}{1.19g} \right) = 0.839mL$$

- Preparación de Cloruro de Litio:

$$0.1L \left(\frac{0.001mol}{L} \right) \left(\frac{42.392g}{1mol} \right) \left(\frac{99.2g}{100g} \right) = 0.0042g$$

Encendido del Equipo:

- ❖ Se enciende el equipo tanto el titulador como el Zeta Sizer, y se dejan calentarse durante 30 minutos para que se estabilice el equipo, para ello es también necesario el encendido del equipo de cómputo donde se encuentra instalado el software.



Preparación de las Muestras:

Para pesar una muestra antes de su análisis se siguen los siguientes pasos:

1. Se enciende la balanza.
2. Se coloca el tubo cilíndrico y se coloca en ceros la balanza.
3. Se coloca dentro del tubo cilíndrico la cantidad de 1mg aprox. de muestra del soporte del catalizador.

Después de pesar la cantidad anterior se agregan 10 mL de LiCl (0.001M) a la muestra pesada, se tapa el tubo y se coloca en ultrasonido por 20 min, teniendo al termino del tiempo la solución muestra a analizar.

Análisis de las Muestras:

- Una vez lista la solución para analizar, se coloca en el autotituladores con una barra magnética, la cual ayudará al agitación constante durante la prueba, por consiguiente se desliza el agitador magnético del autotituladores.
- Se prosigue a llenar la celda con la solución muestra, esto se realiza en la barra de herramientas del software pulsando la opción de Tools→Instrument→ MPT-2→Manual control→Fill (en esta parte se verifica que los ciclos de recirculación por la bomba sean de 3 y trabaje al 100%), el llenado se realiza un par de veces hasta verificar que no hay burbujas de aire. Una vez llenada la celda se coloca en el equipo Zeta Sizer de forma que la parte unida de la celda vaya hacia enfrente, se acomodan las mangueras de forma que pueda cerrar la tapa del equipo.
- Para dar inicio a la medición se revisa el pH inicial de la solución con ayuda de la barra de herramientas del software y pulsando Tools→Instrument→MPT-2→Manual control→pH measure una vez revisado sabremos si sube o baja el pH en la medición.
- La prueba inicia pulsando en la barra de herramientas la opción de Measure→Start Stop→Autotitulación→aquí se selecciona el programa creado. El equipo utiliza un tiempo 2min. para llegar a las condiciones del programa, pasado este tiempo se inicia la medición.
- Al término de la prueba se lava con abundante agua destilada las mangueras del equipo, la celda, y el tubo para analizar la siguiente muestra.
- Una vez terminada la limpieza se realizan los pasos anteriores para la medición de una nueva muestra.

Limpieza del Equipo:

- Al término del uso del equipo se debe lavar tanto todas las mangueras del autotituladores como la celda utilizada para poder ocuparla en las siguientes mediciones.
- Se retira la muestra analizada del auto-tituladores y se coloca un nuevo tubo con agua destilada, con una barra magnética en su interior para que la limpieza sea buena.



- En el software se da clic en la barra de herramientas Tools→Instrument→ MPT-2→Manual control→Clean para que el auto-titulador haga recircular el agua destilada del tubo colocado en él, y se limpie tanto las mangueras como la celda empleada en el análisis. Se da como mínimo recirculación de 3 ciclos para que arrastre la mayor parte de los residuos de la muestra del análisis antes realizado. Esta operación se realiza 3 veces para tener una mayor certeza en las mediciones.
- Se retira la celda utilizada tratando de no tocar los electrodos para que poder reutilizar la celda, se verte agua destilada en la celda inundándola para poder retirar todos los residuos de la muestra. Se lava con abundante agua y al término se vuelve a colocar la celda conectando las mangueras.

NOTA.- Se debe revisar la celda si en los electrodos de la misma no están recubiertos de óxidos, de serlo se debe de cambiar la celda por una nueva.

- Se cambia el tubo y se coloca uno con la solución buffer de pH 7, para el cuidado del electrodo dejando así hasta la nueva toma de muestra.
- Se lava todo el material utilizado, como tubos cilíndricos de plástico, espátulas, barras magnéticas, vasos de precipitados, etc.

Apagado del equipo:

- ❖ Al tener el equipo limpio se prosigue a apagar el equipo por medio de los interruptores que están en la parte trasera de cada uno de los equipos (el auto-titulador MPT-2 y el Zeta Sizer).
- ❖ Se cierra el software, teniendo en cuenta de haber guardado los cambios realizados en el análisis de la muestra en el programa y en la carpeta correspondiente.
- ❖ Se apaga la computadora dando clic en inicio, y seleccionando la opción de Apagar Equipo.

B. Equipo Micromeritics TPD/TPR 2900

Descripción detallada de la Prueba:

El análisis a Temperatura programada es una técnica muy útil para analizar la fase gaseosa reaccionante o producida durante cierto proceso químico. En el equipo de Micromeritics TPD/TPR 2900 es posible realizar análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR). Esencialmente en el análisis TPR se mide la cantidad de Hidrógeno (generalmente) necesario para reducir determinada muestra. Para llevar a cabo este análisis se deben de considerar diversos puntos, como lo es el manejo de la muestra, el manejo de los flujos de gas, el montaje de la muestra y la operación del equipo para llevar a cabo el análisis.

Preparación de las muestras

Para pesar una muestra antes de su análisis se siguen los siguientes pasos:

4. Se coloca el soporte del tubo y se lleva a cero la balanza.
5. Se coloca en el soporte del tubo, el tubo en el que se va a colocar la muestra con los tapones de hule. Se sepa y se toma el peso del tubo con los tapones (En el caso del tubo para TPR se coloca dentro del tubo, en la base de la parte más ancha del tubo, un vellón de cuarzo). Se lleva a cero la balanza.



6. Se coloca lentamente, la muestra en el tubo, con ayuda de un embudo especial.
7. Pese de nuevo el tubo con la muestra y los tapones. Registre este peso.
8. Utilice siempre guantes de hule para no obtener pesos falsos de las muestras.

Análisis de reducción a temperatura programada

La reducción a temperatura programada (TPR) determina el número de especies reducibles presentes en la muestra e indica la temperatura a la cual ocurre la reducción. Un aspecto importante del análisis de TPR es que la muestra no necesita tener características especiales diferentes a las que contiene los metales reducibles.

El análisis TPR inicia por el flujo del gas de análisis (típicamente hidrogeno en un gas portador inerte tal como nitrógeno o argón) sobre la muestra, usualmente a temperatura ambiente. Mientras que el gas está fluyendo la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo y el consumo de hidrógeno por adsorción/reacción es monitoreado. Los cambios en la concentración de la mezcla del gas son determinados. Esta información da el volumen retenido de hidrógeno.

1. Coloque una pequeña cantidad de vellón de cuarzo en un tubo de muestra limpio y seco. Pese el tubo de la muestra (si el polvo es muy fino no utilice más de 50 mg demuestra).
2. Pese, fuera del tubo, una muestra aprox. 20 mg de óxido de Titanio seco.
3. Vierta el óxido de Titanio en el tubo de la muestra (el vellón de cuarzo ayuda a prevenir que el óxido de Titanio llegue a salir del tubo de la muestra).
4. Pese el tubo de la muestra. Determine el peso inicial de la muestra.
5. Presione el botón de SAMPLE en el método PREPARE. Posteriormente, presione el botón PREPARATION GAS para cerrar la válvula y detener el flujo de gas a través del tubo de la muestra.
6. Cierre el horno alrededor de la muestra.
7. Seleccione el gas de preparación a utilizarse, seleccionando la válvula adecuada.
8. Asegúrese que la presión del regulador del cilindro de gas a usarse esté entre 10 y 15 psig.
9. Presione el botón de DETECTOR en el modo EXTERNAL. Esta acción causa que el flujo del gas portador sobre la muestra sea dirigida a través de la trampa fría antes de llegar al detector.
10. Asegúrese de que la velocidad de flujo del gas portador a través del flujometro CARRIER y REFERENCE estén entre 30 y 50 cm³/min.
11. Presione el botón de SAMPLE en el modo ANALYSE. Se inicia el flujo de gas portador sobre la muestra. Estabilice la línea base del detector a 0000.
12. Prepare el SOFTWARE para iniciar la colección de datos: en METHOD seleccione RETRIEVE y elija el método, después en el menú principal elija GO, antes de continuar se lleva a cabo los siguientes pasos.
 - a) Programe el controlador del horno con una rampa desde temperatura ambiente hasta 800°C (se recomienda una velocidad entre 10 y 15°/min).
 - b) Asegúrese de que en la pantalla principal este desplegado 0000 antes de continuar.



13. Presione cualquier tecla para iniciar la colección de datos. El software inicia la colección de datos del análisis. Despliegue la colección de datos del análisis. Despliegue la colección de datos con ayuda de VIEW del menú principal.
14. Conforme se incrementa la temperatura, el óxido de Titanio se reduce, el agua producida por la reacción se colecta en la trampa fría, y la cantidad de hidrógeno consumido se detecta y se transmite al Software. El software despliega un cromatograma del hidrógeno consumido a partir de la señal del detector como función de la rampa de temperatura.
Se despliega un pico de consumo de hidrógeno el cual corresponde a la capacidad de reducción del óxido de Titanio. El pico más grande debe presentarse a aprox. Entre 100 y 200 °C. Bajo ciertas combinaciones de la cantidad de la muestra, la concentración de hidrógeno, y la velocidad del flujo.
15. Permita que la señal TDC regrese a la línea base inicial después de que el pico ha sido desplegado.
16. Detenga la colección de datos del software.
17. Presionar el botón de SAMPLE en el modo PREPARE. Después presione el botón de PREPARATION GAS para cerrar la válvula y detener el flujo de gas a través del tubo de la muestra. Quite el tubo de la muestra.
18. Después de completar la colección de datos, utilice la opción de REPROCESS para integrar los datos.
19. Después de obtener un pico satisfactorio (ajustando la línea base del pico) calcular la cantidad desconocida de la siguiente forma:
 - a) En el menú principal seleccione CALIB.
 - b) Elija el método de calibración como sigue:
 - Seleccione FILE, RETRIEVE e introduzca el nombre de file.
 - Regrese al menú principal.
 - c) Elija el reporte de picos para calcular la cantidad desconocida:
 - Seleccione CALIB, UNKNOWN, NEW.
 - d) Actualizar la tabla de desconocidas como sigue:
 - Del menú UNKNOWN seleccionar UPDATE, EXECUTE.
 - e) Del menú UNKNOWN seleccionar VIEW para desplegar la tabla, salvarla si es la adecuada.

Uso del software

METHOD FILLE: Contiene la información necesaria para coleccionar, desplegar y automáticamente guardar, los datos cromatográficos coleccionados por el analizador. Se puede crear un method file para cada análisis. Estos files se guardan en la extensión MTH.

DATA FILES: Contiene los datos cromatográficos coleccionados por el analizador. Estos files se pueden procesar a través de diferentes opciones del software para producir reportes de picos y files PRN. Estos files se guardan en la extensión DAT. También contienen información acerca de la temperatura de calibración actual.



C. Equipo Autosorb 1CMS (QUANTACHROME Instruments)

Descripción detallada de la Prueba

El análisis de la medición del área superficial es una técnica para medir la adsorción química de las partículas en un catalizador implicando la formación de enlaces fuertes entre las moléculas del adsorbato y las localizaciones de la superficie específica conocidas como sitios activos, la cual es evaluada por medio de las isothermas de adsorción (BET) por medio de la transferencia automática del equipo Autosorb 1CMS.

Encendido del equipo

Se enciende el equipo por medio de los dos interruptores (main y electronics) colocados en la parte trasera del equipo, se enciende en primera instancia el interruptor main y luego el interruptor electronics, en automático el equipo checa su sistema de entrada y salida quedando estable para el análisis de la muestra, por otra parte se enciende el equipo de computo donde se encuentra instalado el software del equipo a emplear.

Preparación de las muestras

Para pesar una muestra antes de su análisis se siguen los siguientes pasos:

1. Se coloca el soporte del tubo y se lleva a cero la balanza.
2. Se coloca en el soporte del tubo, la celda de vidrio en el que se va a colocar la muestra. Se pesa y se toma el peso de la celda. Se lleva a cero la balanza.
3. Se coloca lentamente, la muestra en el tubo (aproximadamente 100mg), con ayuda de un embudo especial.
4. Pese de nuevo el tubo con la muestra. Registre este peso.
5. Utilice siempre guantes de hule para no obtener pesos falsos de las muestras.

Análisis de la muestra

Antes de iniciar un análisis, se debe quitar el agua de la muestra (desgasificar) para que al momento de su análisis haya un resultado certero sobre la medición del área superficial de la muestra, esto se lleva acabo tomando en cuenta los siguientes pasos:

1. Una vez pesada la muestra se coloca la varilla de protección para que no suba por la superficie de la celda.
2. Se selecciona la estación en donde se desgasificará la muestra (estación 1 o estación 2).
3. Una vez hecha la selección se coloca la celda de vidrio dentro de la mantilla eléctrica de esa estación, colocando el broche de seguridad y asegurando la celda de vidrio al equipo por medio de un empaque y una tuerca en la parte superior de la celda.
4. Por otra parte en el equipo de computo se abre el software del equipo llamado quantochome, dentro del cual se encuentra la opción Operations en la parte de la barra de herramientas, seleccionando esta opción encontramos la operación de



Outgases, en la cual se selecciona la estación donde se encuentra nuestra muestra para dar inicio al proceso de desgasificación con Load.

El proceso de desgasificación inicia de forma automática; el proceso dura aproximadamente 1 hora. Al empezar la desgasificación, en el equipo se debe encender el interruptor de temperatura, ajustado previamente a la temperatura que se requiere alcanzar, este interruptor lo que hará es aumentar la temperatura de la mantilla de las varillas donde se encuentra la muestra (soporte “sin sintetizar”) para así asegurar que las muestras estén libres de humedad al término de la desgasificación.

Nota: Se pueden desgasificar dos muestras a la vez seleccionando las dos estaciones y etiquetando las muestras para no llegar a la confusión.

Medición del área superficial

Para iniciar la medición del área superficial en la muestra desgasificada, se debe remover la celda al término de la desgasificación y después continuar con la medición siguiendo los siguientes pasos:

1. Para remover la celda se selecciona la opción Remove en la ventana que aparece al término de la desgasificación, la celda no se quita hasta que las entradas y salidas del flujo de proceso estén cerradas (es decir hasta que los lets del diagram de flujo de proceso estén en color naranja).
2. Se extrae la celda quitando cuidadosamente los elementos de seguridad, posteriormente se pesa de nuevo la celda sin la varilla de vidrio para saber la cantidad de agua que se le quitó a la muestra.
3. Se coloca la celda en la parte de medición del equipo colocando los elementos de seguridad (empaque y tuerca), una vez colocada correctamente la celda, se selecciona la opción Metodos en la barra de herramientas del software del equipo para iniciar la medición del área superficial.
4. Dentro de la opción anterior se selecciona la función de Analisis Phisorb dentro de la cual se coloca el nombre de la muestra, el peso de la misma después del proceso de desgasificación realizando la siguiente resta:

$$\text{Peso de la celda con muestra desgasificada} - \text{Peso de la celda vacía} \\ = \text{Peso real de la muestra}$$

También se selecciona la caracterización que se le quiere hacer a la muestra (área, tamaño de poro, textura, etc.), la cantidad de puntos de la isoterma de BET, etc.

5. Una vez colocados los datos en la ventana se presiona ok, el equipo en automático empieza a hacer la medición y en un tiempo aproximado de 1:30h a 2h termina.
6. Al finalizar la medición se muestra el resultado de forma grafica (isoterma de BET), para visualizar los datos de la grafica solo se da un click derecho



dentro de la grafica seleccionando la opción Datos de grafico, en ellos se encuentra el tamaño del área y el análisis completo de la isoterma.

7. Una vez terminada la medición se retira la celda del equipo y se recupera la muestra; la celda vacía se lava con abundante agua destilada y después con acetona por si queda algunas partículas de la muestra y de esta manera utilizarla para el análisis de otra muestra.
8. Todos los pasos anteriores se realizan para cada una de las muestras a analizar.

Limpieza del Equipo:

- Se retira el N₂ líquido del equipo y se seca perfectamente el contenedor. El nitrógeno se verte en el recipiente de contención para posteriormente ser reutilizado.
- Se verifica que todos los empaques y tapones tanto de la parte de desorcación y de análisis de la muestra se encuentren perfectamente bien sellados.
- Se lava todo el material utilizado, como varillas contenedoras, espátulas, vasos de precipitados, etc.

Apagado del equipo:

- ❖ Al tener el equipo limpio se prosigue a apagar el equipo, se apagan los interruptores que se encuentran en la parte posterior (main y electronics) apagando primero el te el interruptor electronics y sucesivamente el interruptor main.
- ❖ Se cierra el software, teniendo en cuenta de haber guardado los cambios realizados en el análisis de la muestra en el programa y en la carpeta correspondiente.
- ❖ Se apaga la computadora dando clic en inicio, y seleccionando la opción de Apagar Equipo.



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



6.7 Hojas de Datos DRX.

86 1157		Wavelength= 1.54060			
TiO ₂ 7202	d(Å)	Int	h	k	l
Titanium Oxide	3.5144	999*	1	0	3
	2.4277	14	1	0	3
	2.3742	159	0	0	4
Anatase, syn	2.3306	18	1	1	2
Rad: Cukal λ 1.54060 Filter.	1.8915	260	2	0	0
	1.6974	160	1	0	5
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/cor.: 3.60	1.6655	134	2	1	1
Ref: Calculated from ICSD using POWD12-++, 1997)	1.4921	8	2	1	3
Ref: Sanchez. E et al. J. Solid State Chem., 122, 309 (1996)	1.4794	87	2	0	4
	1.3622	46	1	1	6
	1.3374	50	2	2	0
Sys.: Tetragonal S. C.: 14 ₁ /amd (141)	1.2770	2	1	0	7
a: 3.783(1) b	1.2633	75	2	1	5
	1.2500	17	3	0	1
α β	1.1871	1	0	0	8
Ref: Ibid.	1.1714	2	3	0	3
	1.1653	28	2	2	4
	1.1600	6	3	1	2
Dx: 3.219 Dm: ICSD // .082084					

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



© 2001 JCPDS-Internacional Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES (NANOPARTÍCULAS) MONOMETÁLICOS DE Au SOPORTADOS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS”



76 1934

Wavelength = 1.54060 C

	d (Å)	Int	h	k	l	d (Å)	Int	h	k	l
TiO ₂	4.587	5	2	0	0	1.6834	119	1	3	1
Titanium Oxide	3.5091	999	2	0	0	1.6604	290	4	2	1
	3.4618	792	1	1	1	1.6471	54	5	1	1
	2.8978	952	2	1	1	1.6323	5	4	1	2
Brookite	2.7245	47	0	2	0	1.6085	142	1	1	3
	2.5690	3	0	0	2	1.6043	86	2	3	1
Rad.: Cukal	2.4738	235	1	0	2	1.5948	20	3	2	2
Filter:	2.4070	171	0	2	1	1.5391	59	2	1	3
γ: 1.54060	2.3669	75	3	1	1	1.5291	3	6	0	0
Int.: Calculated	2.3424	21	2	2	0	1.4930	103	3	3	1
l/Cor.: 1.64	2.3282	25	1	2	1	1.4930	5	0	2	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	2.2935	42	4	0	0	1.4721	16	6	1	0
Ref: Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral., 17.77 (1997)	2.2525	42	1	1	2	1.4640	74	1	3	2
	2.2414	148	2	0	2	1.4592	109	5	2	1
Sys.: Orthorhombic	2.1314	142	2	2	1	1.4499	63	0	2	3
S.C.: Pbc _a (61)	2.1138	6	4	1	0	1.4499	4	2	2	2
a: 9.174	2.0728	4	2	1	2	1.4400	80	3	1	3
b: 5.449	1.9670	191	3	0	2	1.4400	5	1	2	2
c: 5.138	1.9549	17	4	1	1	1.4322	126	1	2	3
A: 1.6836	1.8913	239	3	2	1	1.4238	7	4	3	0
C: 0.9429	1.8691	4	0	2	2	1.4152	73	6	1	1
Z: 8	1.8501	189	3	1	2	1.4111	40	2	3	2
mp:	1.8314	29	1	2	2	1.3825	2	2	2	3
	1.7545	32	4	2	0	1.3721	2	4	3	1
Ref: Ibid.	1.7309	1	2	2	2	1.3622	58	0	4	0
	1.7108	9	4	0	2	1.3344	78	3	3	2
Dx: 4.132	1.6887	203	2	3	0	1.3307	42	4	1	3
Dm:										
ICSD #: 036408										

Peak height intensity: Specimen from Binnatal, Switzerland
R-factor: 0.039, 02 Ti type C.D. Cell: a=5.449, b=9.174, c=5.138, a/b=0.5940, c/b=0.5601, S.G.=Pcab (61), PSC: oP24
See PDF 29-1360. Structural reference: Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral., 17.77 (1979). Mwt: 79.90
Volumen [CD]: 256.84

d (Å)	Int	h	k	l
1.3167	28	0	4	1
1.3139	23	6	0	2
1.3101	27	3	2	3
1.3101	5	2	3	
1.3058	13	2	4	0
1.3034	7	1	4	1
1.2906	4	6	2	1
1.2845	21	0	0	4
1.2772	3	6	1	2
1.2720	10	1	0	4
1.2656	1	2	4	1
1.2519	1	5	3	1
1.2453	1	4	3	2
1.2367	44	2	0	4
1.2347	25	1	3	3
1.2255	8	4	2	3
1.2202	4	5	1	3
1.2094	11	3	4	1
1.2062	31	2	1	4
1.2025	15	0	4	2
1.2025	2	3	3	
1.1932	16	1	4	2
1.1842	1	3	0	4
1.1842	6	2	2	
1.1697	25	6	3	0
1.1674	20	7	0	2
1.1641	15	2	4	2
1.1618	7	0	4	2
1.1572	13	3	1	4
1.1534	39	5	3	2
1.1534	39	1	2	4
1.1510	21	7	2	1
1.1467	35	8	0	0
1.1415	18	4	4	1
1.1415	7	2	1	
1.1376	16	5	2	3
1.1207	45	4	0	4
1.0977	1	4	1	4
1.0963	1	8	1	1
1.0949	1	4	3	3

ICSD © 2001 JCPDS-International Center for Diffraction Data. All rights reserved
PCPFWIN v. 2.2



7. Bibliografía

1. Thomas, J., Thomas, N.J. *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, Londres, 1967.
2. Linarte, R., y Blanco, J. *Catálisis*, México, Trillas, 1976.
3. Clark, A., *The Theory of Adsorption and Catalysis*. Academic Press, 1970.
4. Thomson, S. J. y Webb G., *Heterogeneous Catalysis*. J. Willey, 1963.
5. Miguel J., Hernández Luna, M., Herce, J.L., *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. UNAM , 1983.
6. Germain, J. E. *La Catalyse Heterogene*. Dunod, París, 1959.
7. Claudel, B. *La Catalyse au Laboratoire et dans l'industrie*. Masson, 1967.
8. Frost, A., Pearson, R. *Kinetic and Mechanism*. Ed. G. Wiley, 1961.
9. Wilkinson, F., *Chemical Kinetics and Reaction Mechanism*. Ed. Van Nostrand 1981.
10. Aguilar, Ríos Gabriel. *Fundamentos de Catálisis heterogénea*, Series Científicas, IMP, México 1988, 131 p.
11. Alcerreca, Sánchez Víctor M. *Catálisis, su evolución desde la alquimia hasta su reconocimiento como disciplina científica. Avances y Perspectivas como solución industrial estratégica*, Editado por el IMP.
12. Richardson, J.T. *Principles of Catalyst Development*, Lenum Press, N.York, 1981.
13. Tanabe, Kozo. *Solid Acids and bases, their catalytic properties*, Academic Press, Japón, 1975, 469 p.
14. LOPEZ, Tessy Ma. *Obtención de soportes y catalizadores por el método sol-gel*, Tesis de Doctorado, UAM Iztapalapa, México, 1991.
15. C.J.Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, New York, Academic Press, 1990.
16. C.L. Pang H. Raza, S.A. Haycock, G. Thornyon. Appl. *Surf. Sci* 157 (2000) 233.
17. Y. Schimizu, T. Okamoto, Y. Takao. M. Egashira. J. Mol Vatal. *A Chem* 155(2000)183.
18. M. Burgos, M. Langlet. J. *Sol-Gel Sci.and Technology* 16(1999)645.
19. M. Ivanda, S. Misic, S. Popovic M. Gotic. J.Mol. *Structure* 48-481(1999) 645.
20. W. Xu, D. Raftery. J. *Pphys. Chem. B*. 105(2001) 4343.
21. P.A. Connor, Kevin D. Dobson, J. McQuillan. *Langmuir* 15(1999)2402.
22. C. Domínguez, J. García, M. A. Pedraz, A. Torres, M.A. Gaán. *Catal Today* 40 (1998) 85.
23. V.N. Parnom *Catal.. Today* 39(1997)137.
24. R.L Pozzo, Moguel A. Baltanás, A.E. Cassano *Catal. Today*.39 (1997)219.
25. L.N. Martyanov, E. N. Savinov. *Catal Today* 39(1997)197.
26. A.V Vorontsv, En. Savinov, GB, Barannik, V.N. Troitsky, V.N. Parmon. *Catal Today* 29(1997)207.
27. Sholomo Gershuni, N. Itzhak, J. Rabani. *Langmuir* 15(1999)1141.
28. E.V. Stefanovich, T-N. Truong *Chem. Phys.* Letters 299(1999)623.
29. M. Lewandowski, D.F.Ollis. *Appli.Catal.* B:Enviromental 30(2003)30-30
30. Wonyong Cho, Joung Yun Ko, Hyunwoong Park, Jong Shik Chung *Appl Catal.* B: Enviromental 31(2001)209-220.



31. D.V. Kozlov_, E.A. Paukshtis, E.N. *Svinov Appl. Catal. B: Environmental* 24(2000) L7-L12.
32. J. Raskó, T. Kecskés, and J. Kiss J. *Catal.* 224(2004)261-268.
33. Al. V. Vorontsov, E.V. Savinov, L. Davydov, P.G. Smirniotis *Appl.Catal.B: Environmental* 32(2001)11-24.
34. J.Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman *Appl., Catal. B: Environmental* 37(2002)331-338.
35. E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral. *Catal. Today* 76(2002)259-270.
36. A.J.Maira, J. M. Coronado, V. Augugliario, K.L. Yeung, J.C. Conesa, J. Soria J. *Catal.* 202, 413-420 (2001).
37. E.P. Reddy, T.C. Rojas, A. Fernández Biswajit Chowdhury Benjaram M. Reddy* *Langmuir* 2000, 16,4217-4221.
38. F. Chiker, J. Nogier, J.L. Bonardet *Catal. Today* 78(2003)139-147
39. M.Á.Centeno, I. Carrizosa, J.A. Odriozola *Appl. Catal. A: General* 8525(2003)1
40. Wang Yu-de, Ma Chun-lai, Sun Xiau-dan, Li Heng-de *Appl.Catal. A: General* 8522 (2003)1.
41. B. Gryzybowska, J. S3oczynski, R. Grabowski, K. Samson, Gressel, K. Wcis3o, L. Gengembre, Y. Barbaux *Appl. Catal. A: General* 230(2002) 1-10.
42. Liu Xiaodong, Du Zongjie, Yang Kelian *Appl. Catal. B: Environmental* 40 (2003) 253.
43. F. Pinzari, P. Ascarelli, E. Cappelli, R. Giorgi, S. Turtu'H. Zou, Y.S. Lin *Appl. Catal. A: General* (2004).
44. Gianmario Martra *Applied Catalysis A: General* 200 (2000)275.
45. X. Wang, M.V. Landau, H. Rotter, L. Vradman A. Wolfson, A. Erenburg J. *Catal* (2004).
46. D. Das, H:K Mishra, A. K Dalai, K.M Parida *Appl. Catal A: General* 243(2003)271.
47. Y.M. Wang, S. Wen Liu, M.K. Lü, S.F. Wang, F. Gu., X.Z. hou Gai, X.P. Cui, J. Pan. J. *Mol. Catal A: Chem* 215(2004)137.
48. L. Yingjun, Z. Quinpei, Z. Yongfa and T. Youqui, "*Preparation of TiO₂-Al₂O₃ by Impregnation with TiCl₄-CCl₄*". *Prep. Catal. V*, pp. 69-74.
49. Q. Xu. *Thesis. University of Wisconsin- Madison*, 1991.
50. K.P. Kumar, *Thesis, University of Twente*, 1993.
51. P. Burtin. J.P. Brunelle and M. Soustelle. "*Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports, I: Kinetic data*". *Appl. Catal.*, 34 (1987)225-238.
52. P. Burtin, J.P. Brunelle M. Pijolat and M. Soustelle. "*Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports, II: Kinetic model and interpretation*", *Appl. Catal.*, 34(1987)239-254.
53. S. Braun, L.G. Appel, L.B. Zinner and M. Schmal. *A Estabilizacáo térmica de aluminas por íons lantanídicos.*
54. Bernard Béguin, Edouard Garbowski and Michel Primet. "*Stabilization of alumina by addition of lanthanum*". *Appl. Catal.*, (1991) 119-132.
55. H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen. *The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports.* *Appl. Catal.*, 7(1983)211-220.



56. H. Schaper, D.J. Amesz, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen. *The influence of high partial steam pressures on the sintering of lanthanum oxide doped gamma alumina*. Appl. Catal., 9 (1984) 129-132.
57. J.S. Church and N.W. Cant. *“Stabilization of Aluminas by Rare Earth and Alkaline Earth Ions”*. Appl. Catal., 101(1993)105-116.
58. A. Vazquez, T. López, R. Gómez and O. Novaru. *“X-Ray Diffraction, FTIR and NMR Characterization of sol-gel alumina doped with Lanthanum and Cerium”*, J.Sol. State Chem, 128(1997)161-168.
59. M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai. *“Thermal Stability and Characterization of γ -alumina Modified with rare earths”*. J. less-Comm. Met., 162(1990)297-308.
60. M. F.L. Johnson. *“Surface Area Stability of Aluminas”*. J. Catal., 123, 245-259(1990).
61. E.C. Akubuiro and X.E. Verykios. *“Effects of dopants on performance of metal crystallites”*, J.Catal., 113, 106-119(1988).
62. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. *Chem. Lett.* (1987); 2:405-408.
63. Ueda, A., Haruta, M., *Gold Bull*, 32(1999)3.
64. Nieuwenhuys, B.E., *Adv. Catal*, 44(1999)259.
65. Mihut, C., Descorme, C., Duprez D., Amiridis, M.D., *J. Catal.* 212 (2002)125.
66. Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Loringpaiboon, P., Osuwan, S., *Appl. Catal. A Gen.* 183(1999)121.
67. Ueda, A., Oshima, T., Haruta, M., *Appl. Catal. B: Env.* 12(1997)81.
68. Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M., *J. Catal.* 153 (1995) 304.
69. Andreeva, A., Tabakova, T., Llieva, L., Naydenov, A., Mehanjiev, D., Abreshev, M.V., *Appl. Catal. A:Gen.* 209(2001) 291.
70. Centeno, M. A., Paulis, M., Montes, M., Odrizola, J.A., *Appl. Catal, A:Gen* 234(2002) 65.
71. Idakiev, V., Llieva, L., Andreeva, D., Blin, J.L., Gigot, L., Su, B.L., *Appl. Catal, A:Gen* 243(2003)25.
72. Andreeva, D., Tabakova, T., Idakiev, V., Naydenov, A., *Gold Bull*, 31 (1998) 105.
73. Haruta, M., *CATTECH* 6, 3 (2002), 102-109.
74. Lee, S.-J., Gavrilidis, A., *J. Catal* 206(2002)305.
75. Schubert, M., Hackenberg, S., Van Veen, A. C., Muhler, M., Plzak, V. Y Behm, J., *J. Catal.* 197(2001), 121.
76. Akita, T., Lu, M., Ichikawa, S., Tanaka, K., Haruta, M., *J. Elec. Microscopy* 52 (2003) 119.
77. Date, M., Ichihashi, Yamashita, T., Chiorino, A., Boccuzzi, F., Haruta, M., *Catal. Today* 72(2002)89.
78. Schumacher, B., Plzak, V., Kinne, K., Behm, R. *J. Catal. Lett.* 2003(2003) 109.
79. Costello, C. K., Yang, J.H., Law, H. Y., Wang, Y., Lin, J. N., Marcks, L.D., Kung, M.D., Kung, H. H., *Appl. Catal. A* 243(2003)15.
80. Zanella, R., Louis, C., *Catal. Today*, 107-108 (2005)768.
81. Buffat, P., *Borel, J.P. Phys. Rev. A* 13(1976)2287.
82. M.J. *Pitkethly, Nanotoday*, (diciembre 2004) 20.
83. C. Jiang, E. Hosono, H. Zhou, 1(4) *Nanotoday* (2006) 28.
84. *“Nanoscale Materials in Chemistry”*, Ed. K.J. Klabunde, John Wiley & Sons, (2001) 212.
85. H. van Swygenhoven, J. Weertman, 9(5) *Materials Today* (2006) 24.



86. B. Hvolbaek, T. V. W Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Norskov, 2(4) *Nanotoday* (2007) 14.
87. D.T. Thompson, 2(4) *Nanotoday* (2007) 40.
88. Blanco, Jesus y Ricardo Linarte, *Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales*, IMP, 1975, 469p.
89. Bollinger, Mark A y M. Albert Vannice, *Applied Catalysis* 8(1996), 417-443 p.
90. Kelly, K.L., E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*. *J. Phys. Chem. B*, 2003. 107:668-677.
91. Haes, A.J., S. Zou, G.C. Schatz and R.P.V. Duyne, A nanoscale optical biosensor: *The long range distance dependence of the localized surface Plasmon resonance of noble metal nanoparticles*. *J. Phys. Chem. B*, 2004. 108:109-116.
92. Xu, H. and M. Käll, *Modeling the optical response of nanoparticles-based surface Plasmon resonance sensors*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002. 87 (2):244-249.
93. Síntesis de Catalizadores 8. Nieuwenhuys, B.E., *Adv. Catal.* 44(1999)259.
94. Zanella, R., S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry and C. Louis. *J. Catal.*, (2004). 222: 357-367.
95. Tsubota S., Haruta M, Kobayashi T, Ueda A, Nakahara Y. *Stud. Surf. Sci. Catal* (1991); 72:695-704.
96. Tsubota S, Cunningham DAH, Bando Y, Haruta M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995); 91:227-235.
97. Zanella, R., Delannoy, L., Louis, C., *Appl. Catal. A: General* 291(2005)62.
98. Tratamiento Térmico. 2. Bond, C.G., Louis, C., Thompson, D.T., *Catalysis by Gold, Catalytic Science Series-Vol. 6*, Imperial College Press, Londres 2006.
99. Zanella, R., Louis, C., *Catal. Today*, 107-108 (2005)768.
100. Haruta, M, Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J., Delmon, B., *J. Catal.*, 144(1993)175.
101. Bond, G.C., Thompson, D.T., *Gold Bull* 33(2000)41.
102. Bond, C.G., Louis, C., Thompson, D.T., *Catalysis by Gold, Catalytic Science Series-Vol. 6, Imperial College Press*, Londres 2006.
103. Bosch, Giral Pedro et. al. *Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores, Series Científicas (2)*, IMP, México, 1986, 138 p.
104. Tratamiento Térmico. 32 Bond, G.C., Thompson, D.T., *Gold Bull* 33(2000)41.
105. Zanella, R., Sandoval, A., Santiago, P., Basiuk, A. Vladimir, Saniger, L.M., *J. Phys. Chem. B* 110(2006), 8559.
106. *Datos de Huntsman empresa líder mundial productora de óxido de titanio (IV)*
107. *Propiedades del óxido de titanio (IV)* El tamiz Pedro Gómez Esteban
108. *Dizionario etimológico essenziale della lingua italiana*. Milán: Aldo Garzanti, 1979.
109. Kalpakjian, Serope (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología*, Pearson Educación, p.171. ISBN 970-26-0137-1
110. Báez Crespo, Juan Carlos (2007). *Diagramas de fase*
111. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochman, M. “*Advanced Inorganic Chemistry*”, A comprehensive Text”, 6th Ed., Wiley & Sons, 1999.
112. Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger (Ed.); Faust, Rüdiger; Knaus, Günter & Siemeling, Ulrich. “*World Records in Chemistry*”, Wiley-Vch, 1999.
113. Holleman, A.F. & Wiberg, Egon. “*Inorganic Chemistry*”, Academic Press 2001.



114. Housecraft, C.E. & Sharpe, A.G. *“Química Inorgánica”*, 2ª ed., Pearson Prentice Hall, 2006.
115. Wulfsberg, G. *“Inorganic Chemistry”*, 1st Ed., University Science Books, 2000.
116. Millán Gómez, Simón (2006). *Procedimientos de Mecanizado*. Madrid: Editorial Paraninfo. ISBN 84-9732-428-5.
117. William F. Smith (1998). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Madrid: Editorial Mc Graw Hill. ISBN 84-481-1429-9.
118. Sandvik Coromant (2006). *Guía Técnica de Mecanizado*. AB Sandvik Coromant 2005.10.
119. Larburu Arrizabalaga, Nicolás (2004). Máquinas. Prontuario. *Técnicas máquinas herramientas*. Madrid: Thomson Editores. ISBN 84-283-1968-5.
120. Varios autores (1984). *Enciclopedia de Ciencia y Técnica*. Salvat Editores S.A. ISBN 84-345-4490-3.
121. Hufnagel, W. (1992). *Manual del Aluminio*, [Coca, Pedro] tr., 2ª edición edición, Barcelona: Editorial Reverté, S.A.. ISBN 84-291-6011-6
122. Varios autores (1984). *Enciclopedia de Ciencia y Técnica*. Tomo 13. Titanio. Salvat Editores S.A. ISBN 84-345-4490-3.
123. *Elementos de transición y sus características*. fecha última visita web 30-4-2007
124. Fórmulas del Método de Kroll
125. *Manual del titanio*. Aleaciones de titanio. Con autorización para publicar
126. *Hornos de fundición de piezas de titanio*
127. *Tratamiento termoquímico del titanio*. 8-02-2000. Tesis doctoral. Rodríguez Rius. ISBN- B.29935-2001/84-699-5371-0
128. *Coloración del titanio por láser*. 28-12-2003 Tesis doctoral. Pérez del Pino, Angel. ISBN. B.1127-2004/84-688-5504-9
129. *Especificaciones de titanio quirúrgico*
130. *Prótesis de titanio*. Última visita web 30.4.2007
131. *Tetracloruro de titanio*. Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades. (Septiembre 1997) Visita web 20-4-2007
132. *Propiedades del dióxido de titanio* El tamiz Pedro Gómez Esteban
133. *Aplicaciones del dióxido de titanio*
134. *Datos de Huntsman empresa líder mundial productora de dióxido de titanio*
135. Lentech *Efectos del titanio sobre la salud* Visita web 30-4-2007
136. P. Patnaik (2002). *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill. ISBN 0070494398.
137. Mallinckrodt Baker, MSDS. "Aluminum Oxide: Material Safety Data Sheet (A28440)". <http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/a2844.htm>.
138. "Aloxite". ChemIndustry.comdatabase. <http://www.chemindustry.com/chemicals/14835.html>. Retrieved 24 February 2007.
- 139.^{a b c d} "Alumina (Aluminium Oxide) – The Different Types of Commercially Available Grades". The A to Z of Materials. <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1389>. Retrieved 2007-10-27.
140. Campbell, Timothy (1999). "Dynamics of Oxidation of Aluminum Nanoclusters using Variable Charge Molecular-Dynamics Simulations on Parallel Computers". *Physical Review Letters* **82**: 4866. doi:10.1103/PhysRevLett.82.4866. <http://cacs.usc.edu/papers/Campbell-nAloxid-PRL99.pdf>.



141. "EPCRA Section 313 Chemical List For Reporting Year 2006" (PDF). US EPA.
<http://www.epa.gov/tri/chemical/chemical%20lists/RY2006ChemicalList.pdf>. Retrieved 2008-09-30.
- 142.^{a b c} G. Paglia (2004). "*available online Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments*". Curtin University of Technology, Perth.
<http://espace.library.curtin.edu.au/R?func=search-simple-go&ADJACENT=Y&REQUEST=adt-WCU20040621.123301> available online.
Retrieved 2009-05-05.
143. E. Wiberg and A. F. Holleman (2001). *Inorganic Chemistry*. Elsevier. ISBN 0123526515.
144. "*Bauxite and Alumina Statistics and Information*". USGS.
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/>. Retrieved 2009-05-05.
145. "*GE Innovation Time line 1957-1970*".
http://www.ge.com/innovation/timeline/eras/science_and_research.html. Retrieved 2009-01-12.