



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CATALIZADORES DE ORO SOPORTADO EN ÓXIDO DE  
TITANIO DOPADO CON ITRIO; SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
PRUEBAS CATALÍTICAS EN OXIDACIÓN DE CO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**YAMIN ARZOLA PEDROZA**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Carlos Guzmán de las Casas.

**VOCAL:** Profesor: Rafael Herrera Nájera.

**SECRETARIO:** Profesor: Rodolfo Zanella Specia.

**1er. SUPLENTE:** Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara.

**2° SUPLENTE:** Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA.**

**CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO. CCADET**

**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**ASESOR DEL TEMA:**

**SUSTENTANTE:**

---

**DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA**

---

**YAMIN ARZOLA PEDROZA**

## *Agradecimientos*

*A Dios, quien ante el escolasticismo más oscuro o la ignominia científica más avanzada; ante el más sombrío o prometedor de los porvenires; su inmanencia en la cosmogonía humana, se erige como una constante inevitable; constante que para mí ha sido en todo momento, y hasta en mi desesperanza y soledad más trágicas, mi principal sustento y lo más valioso que poseo.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme la oportunidad de cambiar mi vida y de poder aportar lo mejor de mí al mundo a través de sus enseñanzas. Por ser un ejemplo para México y el mundo, por despertar conciencias y ser un espacio para el desarrollo del espíritu humano a través del conocimiento y del libre pensamiento.*

*A la Facultad de Química por formarme como Ingeniero Químico, por proporcionarme todo lo necesario para tal objetivo y por que a lo largo de más de cuatro años, puso a prueba mis capacidades no solo intelectuales, sino también físicas y espirituales.*

*Al CCADET, por brindarme a mi como a muchos compañeros, una oportunidad de aplicar nuestros conocimientos, de acercarnos a la investigación y de poder contribuir, al menos un poco, en la vocación universitaria de la generación de conocimiento.*

*Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, con toda mi admiración y respeto, quiero agradecerle por confiar en mí para formar parte en su trabajo, por su compromiso, por su guía, paciencia y apoyo. Le estaré agradecido siempre.*

*A los siguientes proyectos, por su apoyo financiero otorgado durante la realización de este trabajo:*

- *IN108310, “Estabilización de nanopartículas Au-M soportadas sobre óxidos mixtos y dopados para su uso como catalizadores en reacciones de interés ambiental”.*
- *Proyecto Universitario de Nanotecnología Ambiental (PUNTA - IMPULSA 01).*
- *Red de Nanociencias y Nanotecnología del CONACYT.*

*A la I. Q. Viridiana Maturano Rojas por su gran ayuda a lo largo de todo el trabajo experimental.*

*Al I.Q. Iván Puente Lee de la Facultad de Química, por su apoyo en la caracterización de los catalizadores mediante Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).*

*A la I.Q. Adriana Tejeda del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM; por su colaboración en los análisis por Difracción de Rayos X.*

*A Roberto Hernández del Instituto de Física de la UNAM, por su aportación en la caracterización de los catalizadores por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).*

*A toda la comunidad del CCADET, como profesores, administrativos, laboratoristas, intendentes, etc; y a todos los que de manera directa o indirecta contribuyeron a la realización de este trabajo.*

*A mi hermano Nelson, porque has sido, eres, y seguirás siendo, mi motivación más grande. Jamás te rindas, por que aún nos espera un camino muy largo y difícil para nuestros ideales; y a mi hermano Armando, por permitirme volver a ser un niño y por que a pesar de la distancia siempre has estado presente, sabes que cuentas conmigo incondicionalmente.*

*A Verónica, esto es para ti, a manera de un pequeño agradecimiento por haber creído en mí, lo poco que he logrado y lo que logre en el futuro, te lo debo en gran parte a ti. Agradezco a Dios el haberte puesto en mi camino, eres la persona más que más ha influido en mi vida por que me la cambiaste el día que te conocí, me tendiste la mano cuando nadie lo hizo y me enseñaste tanto. Gracias por todo. Siempre estarás en mí.*

*A Mara, por enseñarme tanto, por ser mi compañera a lo largo de este difícil camino, por exigirme el dar lo mejor de mí, por tu apoyo, comprensión, por enseñarme de lo que soy capaz de sentir, por haber compartido tu vida conmigo, pero sobre todo, por darme los momentos más felices de toda mi vida. Siempre estarás en mí.*

*A Yara, gracias por no rendirte, por ser una mujer tan fuerte y tan especial, por enseñarme tanto, por el privilegio de ser parte de tu vida, gracias por compartirla conmigo; pero sobre todo, gracias a la vida por ponerte en mí camino.*

*A mi padre, por que a pesar de todo, se que pude concluir con esto gracias a él, ya que desde muy niño me enseñó lo implica la responsabilidad.*

*A la familia León Ávila, por ser mi familia. Maestra Tere, Maestra Adela y Alfredo Urbina estaré eternamente agradecido por todo su apoyo.*

*A mis amigos, por ser mis hermanos desde hace más de diez años. Gracias por aguantarme y por su constante esfuerzo por civilizarme. Alfredo, Andrés, Edgar, Israel, Giovanna y Juan.*

*A mis compañeros IQ`s de la generación 2006, a quienes les deseo sinceramente el mejor de los éxitos; y a todos mis profesores que a lo largo de la carrera se esforzaron por transmitirnos sus conocimientos.*

*Al I. Q. José Antonio Ortiz, por ser una de las mejores personas que he conocido, además de un excelente ingeniero.*

*A mis amigos de la pista, Hugo, Nancy, Humberto, Jazmín, Jonathan, Christian, Dianita, París, Dante y por supuesto al profesor Fausto. Gracias por la oportunidad de representar a la UNAM, también en el deporte.*



# CONTENIDO

**Resumen.**

**Objetivo.**

<b>1. Introducción.</b>	<b>1</b>
1.1 Nanociencia y Nanotecnología.	3
1.2 Aplicaciones.	4
1.2.1 Nanotecnología en la ciencia de los materiales.	6
1.2.2 Nanotecnología en catálisis.	6
1.3 Catalizadores y medio ambiente.	7
1.4 El oro como nuevo metal catalítico.	9
<b>2. Marco Teórico.</b>	<b>11</b>
2.1 Resumen histórico.	12
2.2 Catálisis.	13
2.2.1 Catálisis homogénea.	14
2.2.2 Catálisis heterogénea.	15
2.2.2.1 Mecanismo de la catálisis heterogénea.	16
2.2.2.2 Factores a considerar.	17
2.3 Catalizadores.	18
2.3.1 Fase activa.	20
2.3.2 Soporte.	21
2.3.3 Promotor.	23
2.4 Oro (Au).	23
2.5 Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).	26
2.6 Itrio (Y).	27



2.7 Catalizadores de oro soportado sobre óxido de titanio (Au/TiO <sub>2</sub> ).	29
2.7.1 Tamaño de partícula.	30
2.7.1.1 Método de preparación.	31
2.7.1.2 Tratamiento térmico.	35
2.7.1.3 Almacenamiento de muestras.	36
2.7.2 Interacciones con el soporte.	37
2.8 Oxidación de CO catalizada con oro.	38
2.8.1 Oxidación de CO catalizada con Au/TiO <sub>2</sub> .	39
2.8.1.1 Mecanismo.	40
2.9 Soporte de óxido de titanio dopado.	41
2.10 Técnicas de caracterización para catalizadores.	43
2.10.1 Medición de área específica superficial (BET).	43
2.10.2 Punto Isoeléctrico (IEP).	46
2.10.3 Difracción de Rayos X (XDR).	47
2.10.4 Espectroscopía UV-Visible.	48
2.10.5 Microscopía Electrónica.	49
2.10.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).	53
<b>3. Desarrollo Experimental.</b>	<b>55</b>
3.1 Síntesis de los catalizadores.	56
3.1.1 Preparación de los soportes dopados con itrio (TiO <sub>2</sub> -Y).	56
3.1.2 Depósito del oro sobre los soportes (Au/TiO <sub>2</sub> -Y).	57
3.2 Tratamiento térmico y pruebas catalíticas.	59
3.2.1 Tratamiento térmico.	60
3.2.2 Pruebas de actividad.	61





3.2.3	Pruebas de estabilidad (desactivaciones).	62
3.2.4	Búsqueda de la mejor temperatura de tratamiento térmico.	62
3.3	Caracterización.	63
3.3.1	Análisis elemental SEM – EDS.	63
3.3.2	Medición de área específica superficial por método BET.	63
3.3.3	Punto isoeléctrico (PIE).	63
3.3.4	Espectroscopía UV-Visible.	64
3.3.5	Difracción de rayos X (XDR).	64
3.3.6	Microscopía TEM.	64
3.3.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR).	65
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión.</b>	<b>66</b>
4.1	Caracterización.	67
4.1.1	Análisis elemental SEM – EDS.	67
4.1.2	Área específica superficial BET.	68
4.1.3	Punto Isoeléctrico (IEP).	72
4.1.4	Espectroscopía UV-Visible.	74
4.1.5	Difracción de rayos X (XDR).	76
4.1.6	Microscopía TEM.	78
4.1.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR).	82
4.2	Pruebas catalíticas.	83
4.2.1	Pruebas de actividad.	83
4.2.2	Temperatura de tratamiento térmico.	86
4.2.3	Pruebas de estabilidad.	87
	<b>Conclusiones.</b>	<b>90</b>



**Bibliografía.**

**92**

**Anexos.**

**101**



## RESUMEN

Se prepararon seis catalizadores basados en soportes dopados con diferentes porcentajes de itrio y oro depositado en la superficie en forma de nanopartículas. Los seis catalizadores conformaron dos grupos de tres muestras cada uno, en la que cada grupo correspondió a un precursor diferente de itrio, que en este caso fueron nitrato de itrio  $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$  y acetilacetonato de itrio  $[Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4 \cdot H_2O]$ . El dopaje se llevó a cabo por medio del método sol-gel, preparando soportes con un dopaje teórico del 1%, 3% y 6% p/p; para cada precursor. Sobre los soportes se depositaron nanopartículas de oro mediante el método Deposito-Precipitación con Urea (DPU), en una cantidad de 3% p/p, para todos los casos, por lo que la variante de este trabajo no resulto el oro en sí, sino mas bien la cantidad de dopaje de itrio en el soporte. Se preparó un catalizador más con la misma cantidad de oro pero sin itrio, esto con fines comparativos. Una vez sintetizados dichos catalizadores, se les caracterizó con distintas técnicas: análisis elemental (SEM-EDS), área específica BET, punto isoeléctrico (IEP), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía UV-Visible, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y reducción a temperatura programada (TPR). Posteriormente se probaron los catalizadores con pruebas catalíticas en la reacción de oxidación de CO; actividad, temperatura de tratamiento térmico y estabilidad. Con los resultados obtenidos se pudo determinar el efecto positivo que se tiene, desde el punto de vista catalítico, cuando se dopa el soporte con un metal como el itrio, ya que se logró una mayor actividad de los catalizadores, así como una mayor estabilidad, aunque no para todos los porcentajes de dopaje. Con la información obtenida de la caracterización se pudo inferir sobre las causas de este comportamiento, ya que se pudo ver cómo cambian los parámetros de estos catalizadores con la incorporación del itrio y con el aumento de su cantidad, además de comprobar si



los precursor de itrio, al ser diferentes, presentaron algún efecto que les haga ser un parámetro a considerar en la preparación de este tipo de catalizadores.



## OBJETIVO

Llevar a cabo la síntesis de catalizadores de oro soportado sobre óxido de titanio dopado con itrio, realizar las pruebas correspondientes de actividad y de estabilidad, y caracterizar cada uno de ellos para poder estudiar el efecto que se presenta con el dopaje del soporte. Así mismo se quiere determinar las repercusiones de utilizar diferentes precursores de itrio.



# 1. INTRODUCCIÓN.



El hombre, en su incesante búsqueda del conocimiento, de entender a la naturaleza y llegar a eso que llama la verdad; quiso hacerlo a través de lo que podía percibir con sus sentidos, mediante lo que tenía a su alcance y podía manipular. Posteriormente, además de su innata curiosidad, los grandes adelantos tecnológicos le permitieron mirar más allá de lo que sus propios ojos podían mostrarle y se aventuró a mirar fuera de su propio hogar, hacia lo desconocido e impensable, hacia el espacio. Desde entonces y hasta hoy en día, el hombre sigue explorando el universo consiguiendo avances en alguna época inimaginables, pero que sin lugar a duda siguen siendo absolutamente insuficientes. Hubo entonces que hacer un alto en el camino y replantearse el problema, ya que su esfuerzo por entender el universo no logró satisfacer sus interrogantes. Es así como el hombre volvió sobre sus propios pasos y miró hacia sí mismo, añadiendo al paradigma de conocer que es el universo, el de conocer, en pocas palabras, qué y quien es el propio hombre. Enfocándose en el *qué*, podemos decir que el hombre es *materia*, y en el camino de investigar que es la materia, se encontró con un mundo que había estado siempre ahí, un mundo tan inmenso e interesante como el propio cosmos, pero que a la vez resultó tan misterioso, incomprensible e inaccesible; que desde ese momento no pudo más que entregarse a la tarea de explorar este mundo lleno de nuevas interrogantes, y que sin lugar a duda cambiarían para siempre su visión tanto del universo, como la de sí mismo.

Sabemos bien que desde la época clásica los grandes filósofos griegos ya se habían adelantado en preguntarse: ¿de qué está hecha la materia?, y sabemos inclusive de las teorías que algunos de ellos propusieron al respecto, teorías que hoy día son muy aceptadas y parecen muy vanguardistas, pero que fueron concebidas desde aquellos tiempos. Una de estas ideas es la teoría atomista (Leucipo y Demócrito, aunque se dice que Anaxágoras fue el primero en proponerla), la cual supone a la materia formada por



partículas tan pequeñas, que no es imposible verlas a simple vista, partículas indivisibles, infinitas y eternas, a las que llamaron: *átomos*. Hoy día sabemos que existen partículas más allá del átomo, las cuales lo conforman (partículas subatómicas), pero para esto tuvieron que pasar casi veinticinco siglos. Fue seguramente la falta de la tecnología necesaria lo que limitó el desarrollo de esta y muchas otras ideas, las cuales no pudieron avanzar más allá de lo que las grandes mentes de la época (y tal vez de todos los tiempos) lograron desarrollar.

Hoy en día no podemos menospreciar y mucho menos negar los avances logrados en esta empresa, pero, tanto el mundo macroscópico como el mundo subatómico siguen aún muy lejos de ser entendidos en su totalidad, además, por si fuera poco, no hace mucho sabemos que estos dos no conforman la totalidad del terreno por explorar, ya que existen niveles intermedios en los que la materia se comporta de manera totalmente diferente a como lo hace en estos, claro ejemplo de esto es la escala *nanométrica*.

Es aquí, donde el presente trabajo tiene su pequeña contribución, ya que se trata de un estudio de las propiedades estructurales, superficiales y catalíticas de nanopartículas de oro (Au) soportadas sobre óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Siguiendo así la línea rectora que intenta comprender el comportamiento de la materia a nivel nanométrico.

## 1.1 Nanociencia y Nanotecnología.

Es 1959 el año que se considera como la pauta para poder hablar formalmente de lo que hoy llamamos nanotecnología. Fue el físico norteamericano Richard Feynmann, considerado el padre de la nanotecnología, quien presentó las primeras referencias al respecto en su ya memorable discurso: *There's Plenty of Room at the Bottom*, en el cual planteó la posibilidad de manipular la materia a escala atómica y molecular.<sup>[1]</sup> Sin





embargo fue Norio Taniguchi en 1974 quien uso el término *nanotecnología* por primera vez.

El término *nano* es un prefijo griego que significa *pequeño, diminuto*; que al usarlo bajo el contexto de la ciencia, se refiere a una amplia gama de fenómenos que ocurren a una escala de la millonésima parte de un milímetro ( $1 \times 10^{-9} \text{m}$ ). Por supuesto a estos niveles no podemos más que pensar en átomos y moléculas. La *Nanociencia* se refiere al estudio de los fenómenos y la manipulación de los materiales a esta escala. *Nanotecnología* es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, tamaño y las propiedades de la materia a escala nanométrica.<sup>[2]</sup> El rango que se encuentra en los 100 nm o menos, es el que mayor interés representa para la nanotecnología, pues es en este donde los materiales realzan sus propiedades o inclusive adquieren otras diferentes.

Estas dos disciplinas (Nanociencia y Nanotecnología) se presentan como una nueva área de estudio e investigación de materiales en donde convergen diversas ramas del conocimiento tales como la física, la química, la biología, la medicina y la ingeniería, entre muchas otras; por lo que comprenden un campo inter y multidisciplinario.<sup>[3]</sup>

## 1.2 Aplicaciones.

No cabe duda de lo importante que han sido para el desarrollo de la humanidad los diferentes materiales de los que el hombre se ha valido para elaborar todo tipo de instrumentos, herramientas y hasta armamento; los cuales, han hecho más fáciles y prosperas todas sus actividades, tan es así, que se puede medir el desarrollo de la mayoría de las grandes culturas, antiguas y actuales, por su grado de dominio que alcanzaron en el manejo de estos; dicho dominio al que podemos llamar: *tecnología*.



Desde el uso de la roca y el hueso, llegando al dominio de los metales y hasta la más reciente era de los plásticos; pasando por una serie de materiales que el hombre ha manipulado para su beneficio; es en la actualidad que se empiezan a conocer las bondades que ofrece la materia cuando se le manipula a nivel nanométrico.

En la actualidad sabemos que el tamaño de partícula es trascendental para definir las propiedades que presentan los materiales, sabiendo lo importante de esto; debemos mencionar que el mayor logro de la nanotecnología hasta hoy, ha sido el desarrollo de *nanopartículas*, definidas como agregados de una cantidad muy pequeña de átomos; que no obedecen las leyes de la teoría cuántica, ni a las de la física clásica; sino que poseen características propias<sup>[4]</sup> que se están aprovechando en una amplia gama de aplicaciones, tanto científicas como industriales. Entre las más importantes se encuentran:

- Aplicaciones científicas:
  - I. Estudio de propiedades ópticas.
  - II. Estudio de propiedades magnéticas.
  - III. Estudios de propiedades catalíticas y electrocatalíticas.
  
- Aplicaciones industriales:
  - I. Catalizadores (dispersos y soportados) para baterías, pilas de combustible, electrodos, difusión de gas, reducción de emisiones, etc.
  - II. Sensores.
  - III. Materiales cerámicos.



IV. Propiedades ópticas.

V. Aplicaciones médicas y biológicas.<sup>[5]</sup>

### 1.2.1 Nanotecnología en la ciencia de los materiales.

Es precisamente en este campo, el de los materiales, en donde la nanotecnología tiene una importancia especial debida principalmente a dos razones:

- Porque permite modificar radicalmente las propiedades de los materiales conocidos e incluso crear otros nuevos.
- Por que hace posible maquilar con extrema precisión ciertos materiales.

Las causas de que las propiedades de los nanomateriales difieran de las de otros son el incremento del área superficial y los efectos cuánticos.

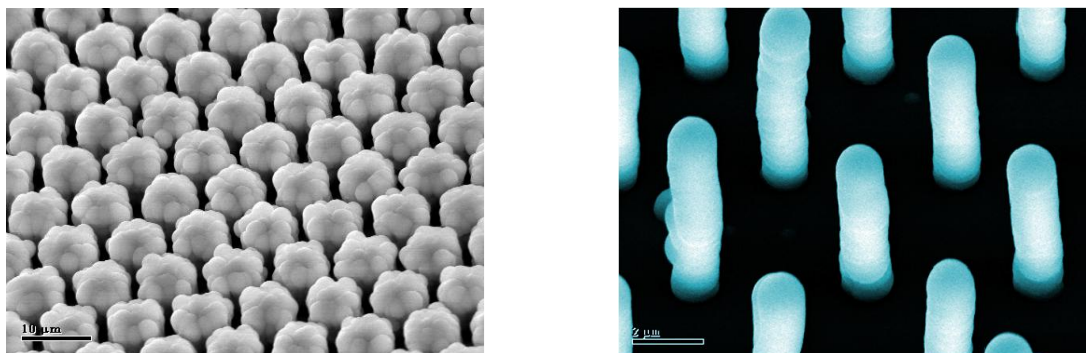
Los metales nanoestructurados nos ofrecen una resistencia varias veces mayor a la de los metales convencionales. En la actualidad muchos materiales nanoestructurados ya han sido introducidos en cosméticos, recubrimientos, arcillas y hasta en medicamentos.<sup>[6]</sup>

En la Figura 1.1 se muestran dos ejemplo de aplicaciones de los metales nanoestructurados.

### 1.2.2 Nanotecnología en catálisis.

Otra aplicación de suma importancia, y que es motivo del presente trabajo, es en catálisis.

Las nanopartículas han tenido una importantísima aportación en el desarrollo de nuevos y mejores catalizadores. Por ejemplo, los ya conocidos *nanocatalizadores*, los cuales ya se utilizan ampliamente en las industrias química, petroquímica, farmacéutica, etc.



**Figura 1.1. Matriz de nanotubos de carbono alineados verticalmente, combinados con cobre (Cu) para mejorar sus propiedades térmicas (izquierda) y con SiO<sub>2</sub> para aplicaciones DRAM en dispositivos de cómputo (derecha).**

Los procesos catalíticos se ven fuertemente beneficiados por la nanotecnología, por ejemplo:

- El diseño molecular y síntesis de materiales catalíticos nanoporosos.
- El diseño molecular y síntesis de nanofases activas en reacciones de interés para los procesos catalíticos de refinación, petroquímica y control ambiental.
- Los novedosos sistemas catalíticos para elaborar productos de química fina.<sup>[6]</sup>

### **1.3 Catalizadores y medio ambiente.**

La nanotecnología no solo han contribuido a mejorar las cualidades catalíticas de catalizadores, sino que también, en algunos casos, les han conferido nuevas, como las de poder abatir las emisiones de agentes contaminantes durante las reacciones en las que participan. Esta propiedad además de interesante, resulta muy apropiada para la problemática mundial de deterioro ambiental que actualmente vivimos, específicamente con la contaminación del aire. La contaminación del aire es uno de los grandes problemas ambientales, ya que las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, no solo

afectan la calidad de este, pues bien sabemos de los diversos problemas que esto conlleva. Todas las afectaciones que este problema puede llegar a tener, sin importar cual de ellas sea, inevitablemente terminan incidiendo en el deterioro de la salud de los seres vivos, incluyendo por supuesto la de los seres humanos.<sup>[8, 9]</sup>

Uno de los contaminantes del aire que resulta sumamente nocivo para el ser humano es el monóxido de carbono (CO), el cual se produce principalmente por procesos de combustión incompleta de los combustibles fósiles. La principal fuente de estos son los motores de combustión interna de los automóviles (Figura 1.2). Para reducir estas emisiones se han desarrollado catalizadores que oxidan el CO en presencia de aire para formar CO<sub>2</sub>, los llamados *convertidores catalíticos*, que contienen metales activos como el paladio (Pd), el platino (Pt) y el rodio (Rh). Este tipo de metales presentan dos principales desventajas: lo costosos que son y que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo a muy altas temperaturas. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevos metales más económicos, abundantes y en los que la oxidación del CO sea a bajas temperaturas, abriendo un campo de investigación tan amplio como prometedor.<sup>[10]</sup>

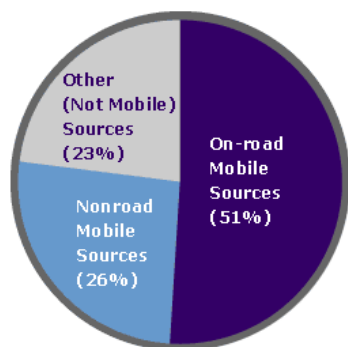


Figura 1.2. Porcentaje de emisiones de CO debidas a fuentes móviles, reportado por la EPA.

<http://www.epa.gov/oms/inventory/overview/index.htm>



#### 1.4 El oro como un nuevo metal catalítico.

El oro ha sido un metal muy apreciado desde los orígenes de la civilización por distintas culturas, lo cual no es sorpresa ya que posee características que le confieren su valor; maleabilidad, ductibilidad, conductividad eléctrica, su enorme resistencia a los solventes, a las condiciones ambientales, a la oxidación y a la corrosión, además de ser muy poco reactivo. Sin embargo, es hasta años recientes que se han descubierto nuevas propiedades, las cuales se pensaba que carecía casi en su totalidad, *propiedades catalíticas*.

Fue en la década de los 70`s que el oro comenzó a ser estudiado en cuanto a sus propiedades catalíticas, primero como macropartículas en forma de láminas o alambres y manejado a altas temperaturas. Wood y Wise demostraron la actividad catalítica de películas de oro en la hidrogenación del ciclohexano y del 1-buteno.<sup>[11]</sup> Bond y Sermon paralelamente con Cha y Paravano, evidenciaron la actividad del oro en forma de partículas, las cuales dispersaron en MgO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo así los primeros indicios de la importancia en el tamaño de partícula, aunque por otro lado siguió confirmándose la baja actividad catalítica del oro.<sup>[12,13]</sup> Ozin demuestra la actividad del oro macroscópico en la oxidación del CO en un rango de temperaturas muy bajas (30-40 K).<sup>[14]</sup> Las evidencias de que el tamaño de partícula jugaba un importante rol en la actividad del oro, eran ya irrefutables. Así fue como posteriormente los estudios de Haruta (1987) determinaron que nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos presentaban una alta actividad catalítica en la oxidación de CO, inclusive a temperaturas tan bajas como -76°C.<sup>[15-18]</sup> Uno de los aportes más importantes de estos trabajos fue demostrar como las propiedades del oro eran muy distintas cuando este se presentaba en forma nanométrica.



A pesar de las altas actividades que con el oro soportado en óxidos metálicos se obtienen, también presenta el inconveniente de desactivarse rápidamente. La actividad del oro está fuertemente ligada con el tamaño de partícula,<sup>[7, 61-63]</sup> habiendo diversos factores que pueden afectarlo, tales como: la sinterización de partículas, las condiciones de almacenamiento y exposición al ambiente, el método de preparación, la estabilidad de las fases presentes con la temperatura, entre otros. Otro factor que es una causa importante para la desactivación de este tipo de catalizadores, es a la presencia de carbonatos que bloquean los sitios activos.<sup>[130-132]</sup> Con el objeto de inhibir esta desactivación, se presenta la opción de incorporar un elemento diferente en la estructura del soporte (dopaje) de tal manera que sustituya átomos metálicos de un óxido, con el fin de generar una mayor cantidad de defectos superficiales, logrando una mayor estabilidad de la fase activa.

Es sobre este panorama, que el presente trabajo ofrece un estudio de los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), presentando una variante al dopar el soporte con otro metal, que en este caso es el itrio ( $\text{Y}^{3+}$ ). Así mismo se estudia también, que implicaciones tiene el precursor de itrio al utilizar dos precursores diferentes.



## 2. MARCO TEÓRICO.





## 2.1 Resumen histórico.

Se expone a continuación a manera de un listado cronológico, algunos de los sucesos más importantes y representativos en torno al fenómeno catalítico.

- La fermentación del vino es la reacción catalítica promovida por el hombre, más antigua de la que se tenga registro, aproximadamente 5,000 años a. C.
- La hidrólisis de grasas animales catalizada con cenizas de madera para producir jabón.
- En la edad media, los alquimistas observaron que la mezcla de ciertas sustancias podían obtener otras con diferentes características, dando una explicación casi mística al fenómeno (piedra filosofal).
- Descomposición espontánea del peróxido de hidrógeno al adicionar polvos metálicos. Thenard (1812).
- Producción de ácido acético a partir de alcohol catalizada por platino. Sir Humphrey Davy (1817).
- Oxidación de  $\text{SO}_2$  catalizada por platino (1831).
- En 1836 Berzelius propone por primera vez los términos  *fuerza catalítica*  y  *catálisis* .
- A finales del siglo XIX, Ostwald sienta las bases teóricas del fenómeno catalítico, basándose principalmente en los trabajos sobre termodinámica química de Gibbs.
- Hacia 1915 comienza la producción a nivel industrial de amoníaco catalizada por hierro, de acuerdo con el proceso descubierto por Haber.



- En 1920 Sabatier publica el primer libro sobre catálisis.
- Con la segunda guerra mundial se dispara la explotación de los combustibles fósiles. El crecimiento de la industria petrolera ha estado fomentando directamente el desarrollo de más y mejores catalizadores.<sup>[19, 20]</sup>

## 2.2 Catálisis.

La *catálisis* es un fenómeno fisicoquímico en el que la rapidez de una reacción química se incrementa por la presencia de un *catalizador*, el cual, no es más que otra sustancia que toma parte en la reacción, pero que no se altera químicamente y se recupera completamente al final de esta; por lo tanto, el catalizador no se considera ni reactivo ni producto. Las características más representativas de un catalizador son:

a) El catalizador solo puede actuar en reacciones que termodinámicamente son posibles, es decir, su  $\Delta G^\circ > 0$ .

b) Considerando la reacción en equilibrio:  $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} C$

la constante global de equilibrio — no se ve afectada por la acción del catalizador, lo que nos dice que el catalizador aumenta la rapidez de la reacción directa en la misma cantidad que lo hace con la reacción inversa.

c) Se pueden tener dos efectos sobre la reacción, aumento de la rapidez y/o un efecto orientador, el cual incide en la obtención de determinados productos, cuando varias rutas de reacción son posibles.

- d) Aunque el catalizador permanece prácticamente inalterado al final de la reacción, en periodos prolongados se llegan a saturar sus sitios activos, teniendo así un tiempo de vida útil, limitado.
- e) El catalizador afecta la rapidez de la reacción al promover un mecanismo alternativo (distinto) de esta, el cual posee una energía de activación menor, por lo que termodinámicamente es más factible (Figura 2.1).

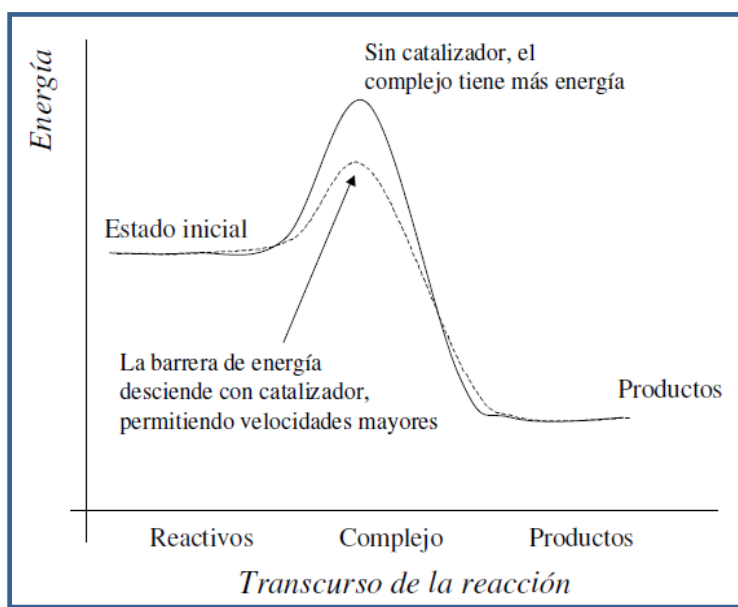


Figura 2.1. Representación de la acción de un catalizador.

### 2.2.1 Catálisis homogénea.

La catálisis homogénea, como su nombre lo indica, ocurre cuando todos los participantes en la reacción se encuentran en la misma fase; catalizador, reactivos y productos. Como ejemplo tenemos la oxidación de ésteres por ácidos (líquido-líquido), oxidación de  $\text{SO}_2$  por  $\text{NO}_2$  (vapor-vapor) y la descomposición de clorato de potasio por  $\text{MnO}_2$  (sólido-sólido). Es más común la fase líquida en este tipo de catálisis con los reactivos y el catalizador en solución. Se puede considerar en esta categoría las reacciones en donde uno de los



reactivos está en fase gas, ya que debido a la solubilidad del gas, la reacción se produce en el seno del líquido y no en la interfase gas-líquido.

Las ventajas que ofrece la fase homogénea son los altos rendimientos y rapidez de reacción que presenta, el hecho de que la catálisis no se ve afectada por la naturaleza de los productos, los efectos de envenenamiento son prácticamente nulos, y que el estudio del mecanismo de reacción es más accesible. Dentro de las desventajas que se tienen, está la dificultad que implica su aplicación industrial, ya que la operación en fase líquida tiene requerimientos de temperatura y presión, los cuales implican el uso de equipo sofisticado y costoso. Por otro lado, debido a que el catalizador se encuentra generalmente en disolución, es necesario un proceso posterior para recuperarlo, lo cual eleva el costo de su aplicación.<sup>[21]</sup>

### 2.2.2 Catálisis heterogénea.

En estos sistemas, los reactivos y el catalizador existen en diferentes fases. Generalmente se usan catalizadores sólidos con reactivos en fase líquida o gaseosa, en ocasiones ambas. Al introducir el catalizador en una fase distinta, inmediatamente se tienen complicaciones con el mecanismo. Por otro lado, los fenómenos interfaciales ahora se vuelven importantes; difusión, absorción y adsorción juegan un rol crítico en la rapidez de la reacción, pues esta se lleva a cabo en la superficie de contacto del catalizador.

Los sistemas heterogéneos son más difíciles de estudiar a nivel laboratorio, si bien resulta más sencillo monitorear la desaparición de reactivos y la aparición de productos, cuestiones como la energía de adsorción, la estructura de la superficie activa y la naturaleza de los reactivos intermediarios, entre otras; requieren un estudio casi por separado, involucrando dificultades en cuanto a las técnicas y al equipo a utilizar. Debido



a esto, en las aplicaciones más importantes de la catálisis heterogénea, la teoría que explica las etapas que la conforman sigue siendo aún muy discutida.

Sin embargo, la catálisis heterogénea resulta muy conveniente para la aplicación industrial. Catalizadores sólidos en forma de pellets empacados en reactores tubulares, a través de los cuales pasan los reactantes en fase fluida, es un sistema que requiere una construcción simple y que es fácilmente operable. Este tipo de sistemas predomina en la mayoría de las aplicaciones industriales.<sup>[21]</sup>

### 2.2.2.1 Mecanismo de la catálisis heterogénea.

En primera instancia, los reactantes que están en la fase fluida se trasladan hacia la vecindad de la superficie del catalizador (*difusión externa*), posteriormente se difunden dentro de los poros, los cuales conducen a los sitios activos (*difusión interna*).

Una vez aquí, las moléculas reactantes están listas para el primer paso de naturaleza química, adsorción en la superficie de los sitios activos (*adsorción*), la cual por lo general es quimisorción y se da entre las fronteras de las moléculas (adsorbato) y la superficie sólida (adsorbente). Las moléculas pueden ahora reaccionar y dar lugar a los productos, que son rápidamente adsorbidos también (*reacción*).

Por último los productos son desorbidos de los sitios activos (*desorción de productos*), se difunden a través de los poros (*difusión interna de productos*) y finalmente se trasladan hacia la fase fluida (*difusión externa de productos*). El mecanismo completo se ilustra en la Figura 2.2.

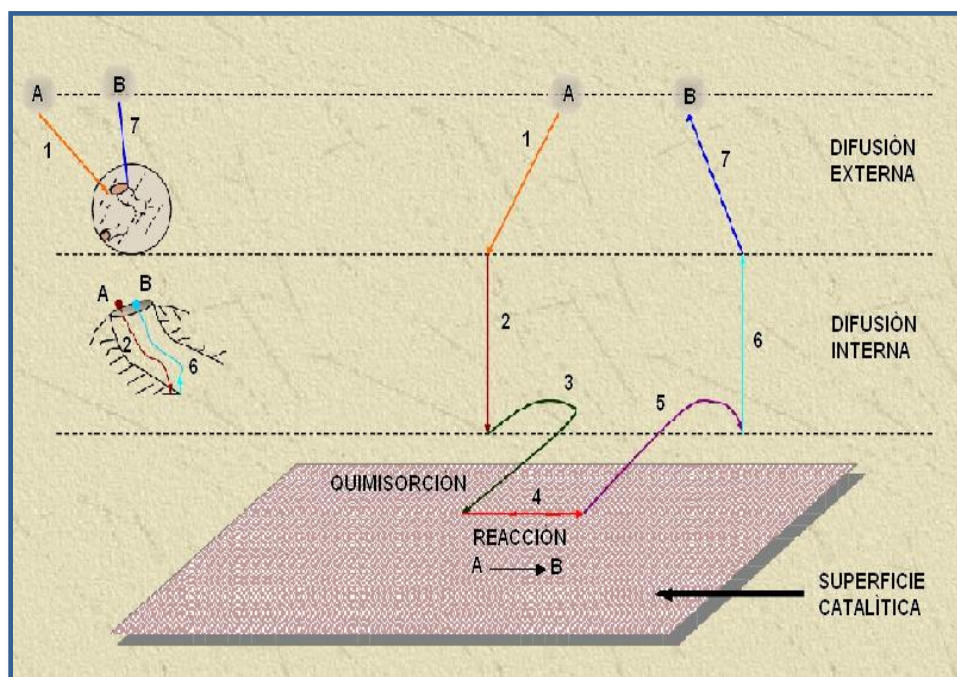


Figura 2.2. Etapas de una reacción heterogénea catalizada.

Si en el sistema reactivo, los pasos de difusión son más lentos que la reacción química, se dice que el sistema está controlado por el *transporte de masa*, por lo que el catalizador está siendo usado de manera ineficiente. Por el contrario, si la reacción es la más lenta, el sistema está bajo control *cinético*, que es el que más conviene.<sup>[22, 23]</sup>

### 2.2.2.2 Factores a considerar.

Son diversos los factores que influyen en la catálisis heterogénea, y cada uno de estos tiene un grado de complejidad importante, de manera tal que su explicación teórica está fuera del alcance de esta sección introductoria, sin embargo es muy importante tenerlos presentes para tener una idea más completa de los diversos fenómenos que están involucrados en ella.

Como bien sabemos, en la catálisis heterogénea se involucran dos fases que generalmente son una fase sólida y otra fase fluida; es decir, el catalizador y el sistema



reactivos-productos respectivamente. Para llevar a cabo el proceso catalítico se da una interacción química entre ambas fases, la cual facilita y promueve el proceso de transformación química de los reactivos hacia los productos, pero que por el contrario, no afecta la naturaleza química del catalizador ya que dicha transformación se da exclusivamente en la superficie de este. Por esta razón, dentro de las características relevantes que intervienen en su desempeño se encuentran: la geometría, el área superficial, su tamaño y forma, estabilidad, resistencia mecánica y térmica, entre otras; mientras que en la fase fluida además de las características inherentes a la reacción química, importante son la concentración de los reactivos, magnitud y rapidez de flujo. Importantes también son las características y condiciones del sistema reaccionante, tales como la temperatura, presión, el tipo de reactor, tiempo de contacto reactivo-catalizador, características mecánicas, etc.

En un sistema fluido, la conversión es función del tiempo de contacto ( $\tau$ ) de la fase fluida con el catalizador, el cual a su vez, es directamente proporcional a la masa del catalizador ( $W$ ) e inversamente proporcional al flujo másico ( $F$ ). Para sistemas estáticos con agitación, la conversión es independiente de la rapidez de agitación, la cual, si afecta el proceso de difusión de las partículas reactantes hacia la superficie. Por otra parte, al incrementarse la temperatura sabemos que la conversión es mayor, sin embargo al seguirse incrementando se puede llegar a un punto en el que el proceso de difusión se vea afectado<sup>[23]</sup> (Figura 2.3).

### 2.3 Catalizadores.

Generalmente se desea que un catalizador sea un sólido poroso de alta área específica, que térmicamente sea estable y con las mejores capacidades catalíticas y de selectividad.

A pesar de que existen catalizadores que no son más que una simple sustancia, en su

mayoría estos se componen de tres fases esenciales: *fase activa*, *soporte* y *promotor*. La *fase activa* es la responsable de la *actividad catalítica*, de tal manera que se encarga de llevar a cabo la reacción; sin embargo es necesario estabilizarla y mejorar sus propiedades mecánicas, por esta razón se dispersa sobre un *soporte*. En lo que respecta al *promotor*, no es más que una sustancia que se adiciona para mejorar las características de actividad, selectividad y/o estabilidad del catalizador.<sup>[24]</sup>

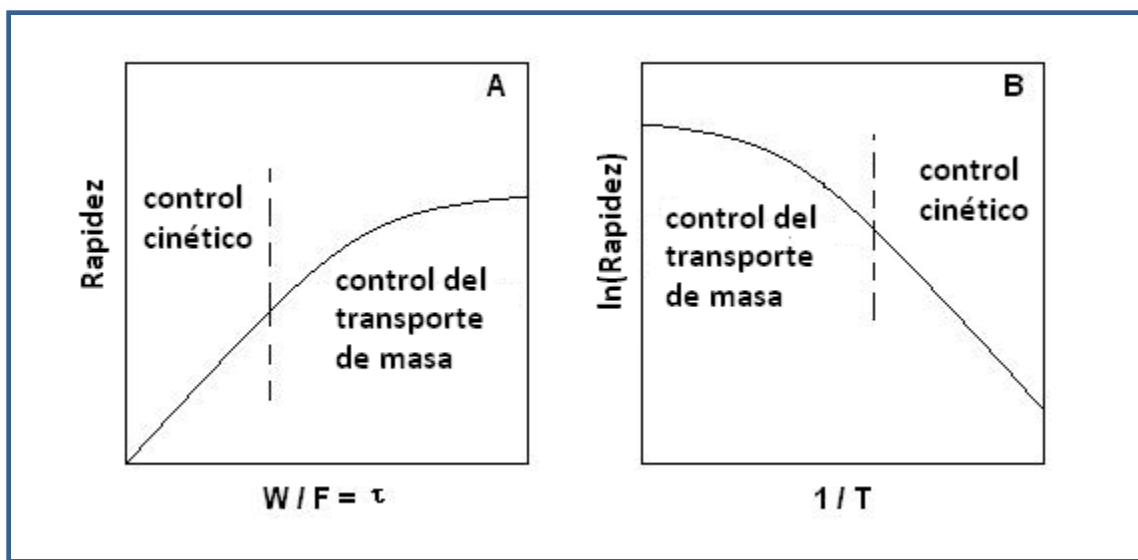


Figura 2.3. A) Dependencia de la rapidez de reacción con el tiempo de contacto ( $\tau$  y con B) la temperatura (gráfica de Arrhenius), mostrando el cambio del control cinético al control de transporte de masa.

Para poder utilizar de manera óptima un catalizador, se deben de diseñar específicamente para la reacción en la que se piensa utilizar, por lo cual existen una serie de propiedades que se deben considerar para su diseño. Podemos agruparlas en tres tipos de propiedades, incluyendo además, consideraciones económicas, las cuales suelen ser determinantes para la implementación práctica de un catalizador (Tabla 2.1).



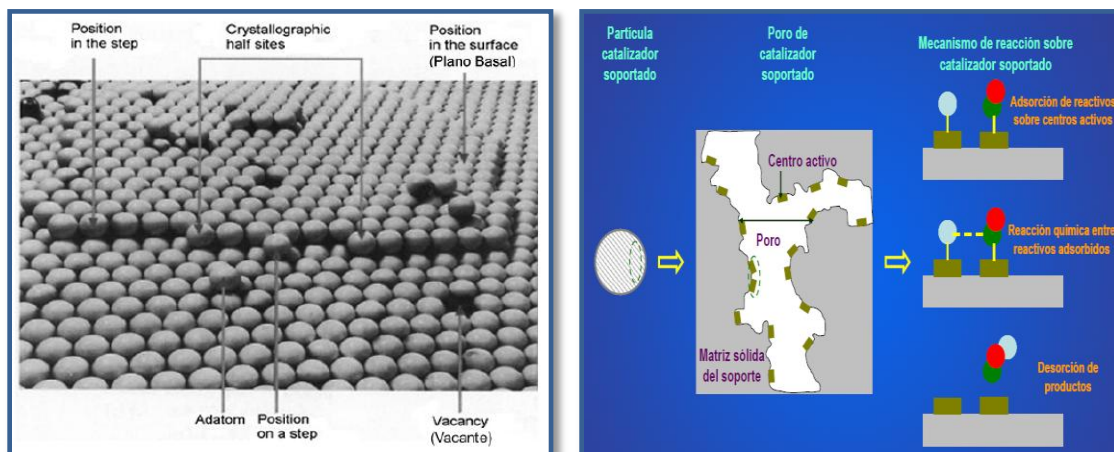
**Tabla 2.1. Propiedades a considerar para el diseño de un catalizador.**

Propiedades Catalíticas	Propiedades Físicas	Propiedades Químicas	Consideraciones Económicas
Actividad	Resistencia mecánica	Composición	Manejo
Selectividad	Área específica y porosidad	Centros activos	Disponibilidad
Estabilidad	Forma y tamaño de poros	Acidez	Costos

### 2.3.1 Fase activa.

La fase activa se encarga de llevar a cabo la reacción catalizada ya que posee las propiedades catalíticas, las cuales se pueden optimizar con las condiciones adecuadas. Dicha reacción se desarrolla en la superficie de la fase activa con un proceso previo de adsorción, sin embargo, no es en toda la superficie donde se lleva a cabo la reacción, solo en ciertos lugares, a los cuales se les conoce como *sitios* o *centros activos*. A estos sitios se les puede ver como átomos de sólido que no están saturados, que tienen valencias libres, debido a su naturaleza covalente y a irregularidades superficiales causadas por fracturas y/o bordes en la superficie de los nanocristales (Figura 2.4). Estos átomos experimentan un conjunto de fuerzas desbalanceadas causando el fenómeno de *energía libre superficial*, de manera tal que cuando moléculas afines a estas valencias se aproximan, pueden experimentar un rearrreglo electrónico; dando como resultado el ser quimiadsorbidas para que posteriormente ocurra la reacción.<sup>[25]</sup>

Las fases activas pueden ser metales (finamente divididos, fundidos porosos, gases o electrodos), óxidos metálicos simples o mixtos (estructurados, laminares, redes tridimensionales), óxidos no metálicos, compuestos de coordinación (heterogenizados).



**Figura 2.4. Irregularidades superficiales que generan sitios activos (izquierda). Esquema de la catálisis en centros activos (derecha).**

### 2.3.2 Soporte.

Los metales que se usan como fase activa también presentan ciertos inconvenientes debidos a sus propiedades químicas y estructurales; además de tener generalmente un alto costo. De tal forma que para poder aprovechar de la mejor manera sus cualidades se utiliza un material sobre el cual pueda dispersarse, mejorando así sus propiedades mecánicas y dándole una mayor estabilidad. Este material es la fase que conocemos como *soporte*.

El soporte tiene diferentes funciones, sin embargo la más importante de ellas es el proveer de un *área específica* lo suficientemente grande para la adecuada dispersión y el máximo aprovechamiento del componente activo. Por esta razón, la porosidad del soporte es muy importante ya que es determinante para el tamaño del área. Así mismo la forma y el tamaño de los poros juegan un papel fundamental cuando existen problemas de difusión.

En lo que respecta a la dispersión de la fase activa, existen varios factores a considerar.

Uno de estos es la concentración del componente activo en el soporte, la cual al



augmentar, incrementa también el área. Este efecto se invierte cuando se sobrepasa de cierto valor óptimo de concentración. Mientras las partículas del componente activo tengan la suficiente separación, la sinterización se elimina en gran medida; de esta manera al sobrepasar la concentración óptima las interacciones entre estas partículas se incrementan junto con la sinterización; reduciendo así el área específica. El valor de concentración óptima puede ser controlado a través del método de preparación y con la inclusión de aditivos.

Las interacciones de la fase activa con el soporte, le proporcionan una mayor resistencia mecánica para poder soportar las diferentes condiciones que se presentan en su uso, tales como la velocidad de la fase fluida. Provee también una mayor estabilidad térmica aumentando su punto de fusión, resistiendo así el tratamiento térmico y el desempeño a altas temperaturas.<sup>[26]</sup>

Otras características que debe tener un material para ser usado como soporte, es que debe ser un material inerte y de bajo costo.

**Tabla 2.2. Características superficiales de algunos soportes.**

<b>Soporte</b>	<b>Superficie Específica m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Volumen de Poros cm<sup>3</sup>/g</b>	<b>Tamaño de Poros nm</b>
Kieselguhr	4.2	1.14	2200
Alúmina	100-300	0.4-0.5	6-40
Silice	200-600	0.4	3-20



### 2.3.3 Promotor.

El promotor es un agente que al ser agregado en pequeñas proporciones, ya sea al soporte o a la misma fase activa, se obtienen mejoras en cuanto a la actividad catalítica, la selectividad y/o la estabilidad del catalizador.

A menudo los soportes de óxidos metálicos pueden presentar varias fases, algunas de las cuales resultan indeseables en el catalizador ya que perjudican su desempeño. Estas fases son generalmente promovidas por las condiciones a las que se someten los catalizadores, pues la estabilidad del soporte no es la suficiente, por lo cual pueden adicionarse promotores que aumenten su estabilidad. Otra función que se tiene al agregar promotores a soportes, es la de inhibir la actividad de un catalizador hacia una reacción indeseada. Al adicionar promotores en la fase activa también se tienen mejoras en la estabilidad y en la actividad, la cual pueden mejorarla sustancialmente; como por ejemplo la síntesis de amoníaco catalizada con hierro promovido con alúmina y potasio.

La explicación de estos efectos se da como consecuencia de fenómenos estructurales en la superficie, así como de interacciones de naturaleza química con esta. En la tabla 2.3 se muestran algunos de los materiales más utilizados en catalizadores que conforman sus tres fases.

## 2.4 Oro (Au).

El oro es considerado un metal noble debido a su escasa reactividad, sus cristales presentan estructura cúbica centrada en las caras (Figura 2.5) y también se le atribuye cierto comportamiento halógeno debido a su electronegatividad, la cual es similar a la del azufre y el yodo.<sup>[27]</sup>

**Tabla 2.3. Ejemplos más comunes de materiales usados en catalizadores.**

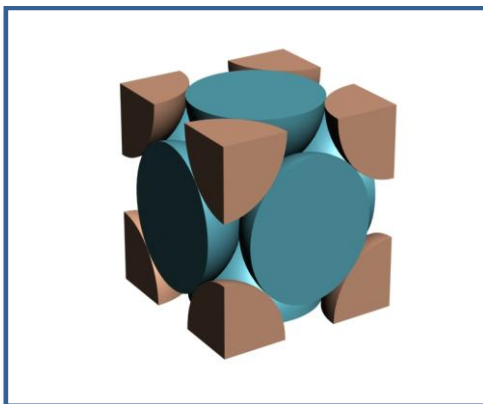
Componente	Material	Ejemplos
Fase Activa	Metales Óxidos metálicos Sulfuros metálicos	Pt, Pd, Fe, Ni MoO <sub>2</sub> , CuO MoS <sub>2</sub> , Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
Soporte	Óxidos metálicos o carbones estables de alta superficie específica	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , MgO, zeolitas y carbón activado
Promotor	Metales Óxidos metálicos Tierras raras	K, Pt, Ni, Co, Pd MgO, BaO, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sc, Y, Ce, La, Yb

La configuración electrónica del oro corresponde a  $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ , lo cual es importante señalar para entender su poca reactividad, y además explicar su comportamiento químico en general. La química del oro es determinada por dos grandes factores:

- La fácil activación de los electrones en el nivel  $5d^{10}$ . Esto explica el predominio de estado de oxidación  $Au^{+3}$  que está presente en todos los complejos que forma, el  $Au^+$  que forma compuestos poco estables y el escaso  $Au^{+2}$  presente en algunos complejos.<sup>[28, 29]</sup>
- Mayor capacidad de adquirir un electrón para completar su nivel 6s, en lugar de ceder el que tiene. Esto se manifiesta en una afinidad electrónica y primer potencial de ionización más altos que el cobre y la plata, promoviendo la formación casi inmediata del ión  $Au^-$ .

Como catalizador, el oro en estado másico presenta escasas propiedades, sin embargo al dispersarlo sobre una superficie su actividad por unidad de masa se ve favorecida, aunque no de manera considerable. Vemos así que su actividad catalítica depende, entre otros factores, del grado de dispersión de las partículas sobre la superficie, la cual se

incrementa conforme se disminuye el tamaño de estas, de tal manera que al llegar a cierto tamaño de partícula, generalmente de unos cuantos nanómetros, estas dejan de tener un comportamiento metálico, coincidiendo con el momento en el cual la actividad catalítica se incrementa dramáticamente.



**Figura 2.5. Estructura Cúbica Centrada en las Caras (FCC).**

Ejemplos de reacciones en las que el Au presenta buena actividad catalítica son; la reducción de  $N_2O$  y  $NO$  con propeno,<sup>[30-34]</sup> con monóxido de carbono y con hidrógeno, respectivamente, y la descomposición de  $O_3$ ,<sup>[35-39]</sup> las cuales son reacciones importantes en el abatimiento de emisiones contaminantes al aire. Debido al auge que ha cobrado el estudio del Au a nivel de nanopartícula, se están desarrollando cada vez más aplicaciones catalíticas para este, algunas de estas son:

- a) Síntesis de fenol catalizada con oro en catálisis homogénea.<sup>[40]</sup>
- b) Nanopartículas mono y bimetálicas basadas en Au sobre zeolitas.<sup>[42]</sup>
- c) Estudios cinéticos de catalizadores de Au soportados sobre óxidos metálicos para la oxidación de  $CO$ .<sup>[43]</sup>

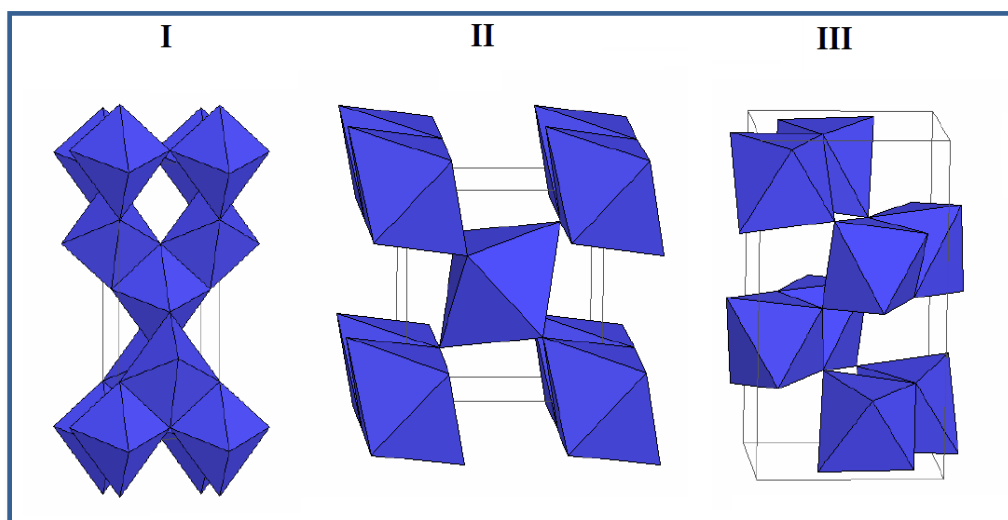


## 2.5 Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

Los óxidos metálicos son ideales para ser usados como soportes debido a sus características tales como su resistencia física, que les confiere un periodo de vida prolongado, son térmicamente estables y además tienen bajos costos. Su composición y las condiciones del tratamiento térmico, son factores que determinan en gran medida sus propiedades.

Particularmente el  $\text{TiO}_2$  presenta una fuerte interacción con los metales,<sup>[44]</sup> lo cual facilita la actividad catalítica y mejora la selectividad del catalizador.<sup>[45, 46]</sup> A diferencia de otros óxidos metálicos usados en catálisis, el  $\text{TiO}_2$  presenta un área específica pequeña ( $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la cual se ha demostrado, favorece la actividad catalítica en oxidación de CO.

El  $\text{TiO}_2$  presenta lo que se conoce como polimorfismo, esto significa que se presenta en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y broquita; las cuales tienen la misma composición pero diferentes propiedades superficiales, semiconductoras y catalíticas. El rutilo es la forma más abundante en la naturaleza y además es la fase más estable termodinámicamente hablando, mientras que las fases anatasa y broquita son metaestables, por lo que se transforman a rutilo irreversiblemente a altas temperaturas ( $>950^\circ\text{C}$ ).<sup>[47, 48]</sup> En cuanto a la estructura, el rutilo y la anatasa son de configuración octaédrica, mientras que la de la broquita es ortorrómbica. Los minerales de rutilo, anatasa y broquita son comúnmente de color rojo-café a negro. La anatasa y el rutilo son insolubles en agua, ácidos inorgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos. Sólo el HF y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrados y calientes disuelven a este óxido.<sup>[49]</sup>



**Figura 2.6. Estructuras de las fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : I Anatasa, II Rutilo y III Broquita.**

El  $\text{TiO}_2$  presenta propiedades superficiales, semiconductoras y catalíticas muy interesantes, las cuales dependen de su estructura cristalina<sup>[47, 48]</sup> y pueden ser explicadas recurriendo a la teoría de bandas para sólidos.

Debido a sus cualidades catalíticas, es utilizado en aplicaciones tales como: la oxidación parcial de hidrocarburos aromáticos,<sup>[50]</sup> en la reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno<sup>[51, 52]</sup> y en fotocátalisis para la degradación de contaminantes orgánicos en tratamiento de aguas,<sup>[53-60]</sup> solo por hacer mención de algunas.

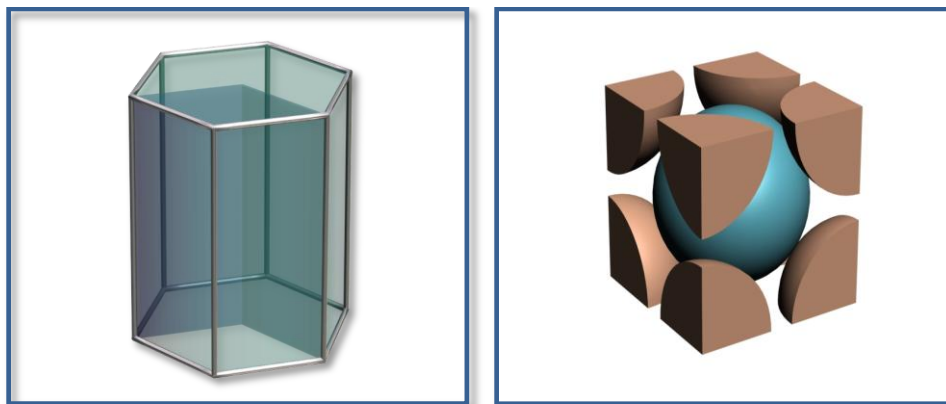
## 2.6 Itrio (Y).

El itrio (Y) es un metal pesado de la serie de transición, pertenece al grupo de las llamadas tierras raras y químicamente es muy similar a los lantánidos. Es un metal plateado, brillante, ligero, maleable, dúctil y es muy estable a condiciones ambientales.

Posee una estructura hexagonal (Figura 2.7), pero cristaliza a muy alta temperatura en



una estructura de tipo cúbica centrada en el cuerpo. Debido a su configuración electrónica,  $[Kr]4d^15s^2$ , su estado de oxidación más común es  $Y^{+3}$ .



**Figura 2.7. Estructura hexagonal y cúbica centrada en el cuerpo.**

Dentro de las aplicaciones más comunes del itrio se encuentran:

- El óxido de itrio y el vanadato de itrio, activados con europio, forman el componente rojo de los receptores de televisión a color.
- El óxido también se emplea para producir granates de itrio-hierro, muy efectivo para fabricar filtros de microondas. También se emplean en la transmisión y transducción acústica.
- Los granates itrio-hierro, itrio-aluminio, itrio-gadolinio tienen interesantes propiedades magnéticas. El de aluminio se emplea como piedra preciosa (similar al diamante).
- El óxido se emplea para obtener cerámicas y vidrio, ya que posee un alto punto de fusión, gran resistencia al choque y baja dilatación.



- También se utiliza como un promotor catalítico, en una amplia gama de catalizadores y reacciones. Particularmente esta aplicación es la que nos interesa en el presente trabajo.

## 2.7 Catalizadores de oro soportado sobre óxido de titanio (Au/TiO<sub>2</sub>).

Desde que Haruta evidenciara las cualidades de las nanopartículas de oro soportadas sobre TiO<sub>2</sub> en la oxidación de CO, este sistema ha sido extensamente estudiado, lográndose detectar las principales características que determinan su desempeño catalítico, siendo básicamente: el tamaño de las partículas de oro y las interacciones que estas tienen con el soporte. Así mismo se ha podido determinar factores como el método de preparación, las condiciones del tratamiento térmico y su almacenamiento, las cuales pueden manipularse para poder mejorar las cualidades catalíticas de estos materiales.

A pesar de que estos catalizadores poseen cualidades favorables para catalizar la oxidación de CO, y que además podemos optimizarlas para mejorar aún más su actividad, siguen presentándose limitaciones que han impedido en gran medida su aplicación práctica a nivel comercial e industrial. Su rápida desactivación bajo condiciones de reacción ha seguido siendo un problema que no se ha logrado resolver del todo, ya que los sitios activos sufren envenenamiento por carbonatos durante esta, a la par de la sinterización de las partículas y la transformación de fases del soporte debida a la temperatura, lo que genera una progresiva disminución de la actividad catalítica.<sup>[134-135]</sup>

La incorporación de materiales, generalmente metales, como promotores catalíticos, ha resultado una excelente alternativa para mejorar la actividad de estos catalizadores. Particularmente el dopaje del soporte con metales ha generado grandes expectativas debido a los resultados obtenidos en trabajos publicados. Se ha visto que la incorporación



de metales en la estructura del soporte ha mejorado de manera importante su estabilidad, genera mayor número de vacancias de oxígeno y aumentan los defectos superficiales, todo esto provocando una considerable mejora de la actividad del catalizador.<sup>[128, 136-140]</sup>

### 2.7.1 Tamaño de partícula.

Se ha demostrado que el tamaño de las partículas del oro depositado, es un factor relevante para su desempeño catalítico.<sup>[7, 61-63]</sup> Como ya se mencionó, el efecto del tamaño va directamente relacionado con el *grado de dispersión*, pero también con el *número de átomos por partícula* y con el *área específica*. Esta relación la podemos apreciar en la Figura 2.8, en la cual se considera como aproximación que las partículas son esféricas.<sup>[64-66]</sup>

En esta gráfica podemos ver que tanto el área como la dispersión aumentan con la disminución del diámetro de partícula, mientras que el número de átomos por partícula disminuye. Finalmente lo que se quiere reflejar, es que con un menor tamaño de partícula, la proporción de átomos en superficie y por lo tanto insaturados (esquinas, bordes y/o imperfecciones), aumenta, lo cual genera una mayor capacidad de adsorción superficial; que finalmente se manifiesta en un aumento importante de su actividad catalítica.

Las partículas pequeñas de oro son altamente energéticas debido a que el trabajo utilizado en lograr la división del metal, se utiliza para romper sus enlaces químicos, reflejándose finalmente en valencias libres.

Son varias las maneras que se tienen para poder controlar el tamaño de las partículas de oro: el método de preparación, las condiciones del pretratamiento y almacenamiento, así como el soporte mismo.

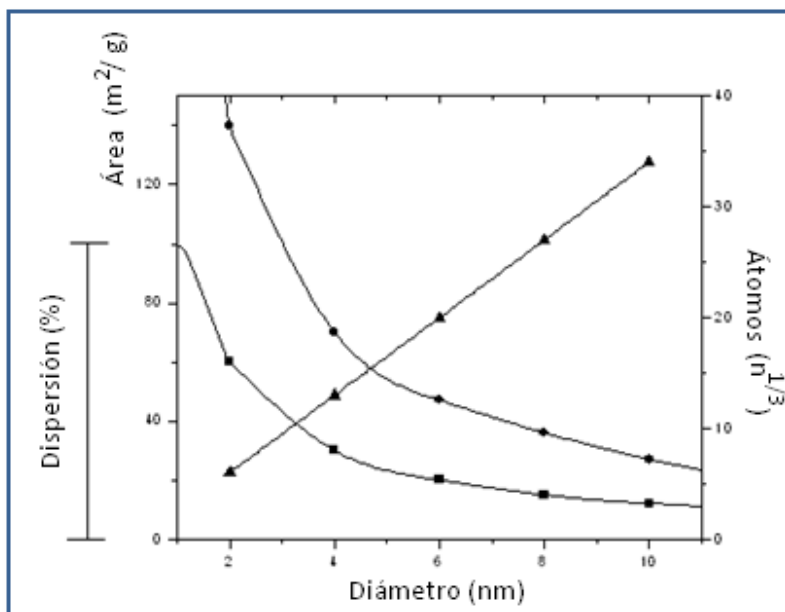


Figura 2.8. Dependencia del *área específica* ( • ), *dispersión* ( ■ ) y el *número de átomos por partícula* ( ▲ ); con el diámetro de las esferas de oro.<sup>[133]</sup>

Se ha demostrado que para la oxidación de CO el tamaño de partícula que representa la mejor actividad catalítica, está entre 2-3 nm.<sup>[67-69]</sup>

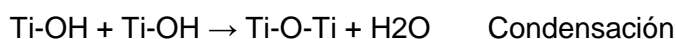
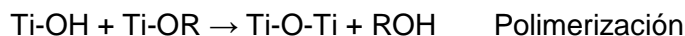
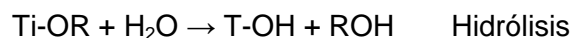
### 2.7.1.1 Método de preparación.

Es importante considerar tanto el método de preparación del soporte dopado, como el del catalizador con partículas soportadas, ya que estos influyen de manera crucial en las propiedades de los materiales, que finalmente se reflejarán en su desempeño.

Uno de los métodos más sencillos para la preparación de óxidos metálicos, particularmente en el presente trabajo óxido de titanio, está basado en la precipitación de alcóxidos de titanio a partir de su hidrólisis mediante el proceso sol-gel. Dicho proceso, es interesante para la síntesis a baja temperatura de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, mediante el



cual los alcóxidos de titanio experimentan una serie de reacciones de hidrólisis, polimerización y condensación que determinan el tamaño y la estructura de los cristales de  $\text{TiO}_2$  que se obtienen.



La obtención de dióxido de titanio a partir del proceso sol-gel se realiza de manera sencilla empleando un alcóxido de titanio como precursor que se añade sobre una disolución de agua y alcohol, obteniéndose un óxido de titanio amorfo. Posteriormente, para transformar el  $\text{TiO}_2$  amorfo en la fase cristalina anatasa es necesario usar un tratamiento térmico.

En lo que respecta al catalizador, es posible lograr diferentes tamaños de partícula y diferentes porcentajes de carga de oro sobre el  $\text{TiO}_2$ . Para esto se han desarrollado diversos métodos de preparación.

**Impregnación:** En la impregnación se llenan los poros del soporte con la solución precursora de oro, generalmente se utiliza el ácido tetracloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), el complejo de oro de etilendiamina ( $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ ) o el cloruro de oro ( $\text{AuCl}_3$ ); y se evapora el solvente para dejar la solución depositada. La principal desventaja de este método es que la presencia de iones cloruro promueven la movilidad y la sinterización de las partículas de oro durante el tratamiento térmico, obteniéndose así partículas grandes ( $>10\text{nm}$ ). Este efecto se puede mitigar con el lavado de las muestras, pero la carga de oro se ve afectada. Se pueden lograr partículas de hasta 3 nm y cargas de entre 0.6 – 0.9 % del oro.<sup>[70]</sup>



**Co-Precipitación:** En este método se precipitan las partículas de oro y el soporte al mismo tiempo. Se tiene la solución de  $\text{HAuCl}_4$  con el nitrato del metal que producirá el soporte, se le adiciona carbonato de sodio para promover la formación de hidróxidos y elevar el pH. Los precipitados se lavan, secan y se calcinan en aire. Pueden obtenerse tamaños de partícula menores a 10 nm. Para el caso de  $\text{Au/TiO}_2$  aparentemente solo puede prepararse con citrato de sodio.<sup>[71-73]</sup>

**Adsorción Iónica:** La clave de este método radica en el *punto isoeléctrico* (PIE) del soporte, ya que dependiendo de este y del pH de la solución, se tendrá la superficie del soporte cargada negativa o positivamente. Si el pH de la solución es menor que el PIE del soporte, este se carga positivamente atrayendo aniones (adsorción aniónica), en caso contrario ( $\text{pH} > \text{PIE}$ ) la superficie adquiere carga negativa atrayendo cationes (adsorción catiónica).

En la adsorción aniónica se utiliza el anión  $\text{AuCl}_4^-$  y no se obtiene una carga de oro mayor a 1.5% en peso con un diámetro promedio de 4 nm.<sup>[74]</sup> En el caso de la adsorción catiónica se utiliza el catión  $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ , lográndose una carga de oro del 2% y diámetro de partícula de 2 nm.<sup>[75, 76]</sup>

**Depósito-Precipitación:** Este método desarrollado por Geus,<sup>[77]</sup> consiste básicamente en la precipitación del hidróxido metálico sobre la superficie del soporte, esto mediante la basificación de la solución que contiene al soporte y al precursor del metal.<sup>[17, 78]</sup> La forma básica de implementar este método es agregar el soporte a una solución de  $\text{HAuCl}_4$ , aumentar el pH hasta 7 u 8 con la adición de  $\text{NaOH}$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se calienta hasta  $90^\circ\text{C}$  con agitación constante durante una hora y se lava con agua a  $50^\circ\text{C}$  para remover iones sodio y cloruro. Finalmente la muestra se seca al vacío a  $100^\circ\text{C}$  para posteriormente calcinarse a alta temperatura en presencia de aire (*tratamiento térmico*).



Existen diversos estudios que reportan resultados de este método cuando hay variación de diversos factores, sin embargo uno de los factores más importantes por su influencia en los resultados obtenidos, es el pH de la solución de oro. Estos estudios concuerdan en que al incrementarse el pH de la solución, la carga de oro sobre la titania decrece, así mismo lo hace el tamaño de partícula.<sup>[17, 79-81]</sup> De igual manera existe un decremento de la cantidad de iones cloruro en el catalizador, debido a que el incremento del pH genera una mayor hidrólisis del complejo de oro. Esto concuerda con la reducción del tamaño de partícula, ya que los iones cloruro generan partículas más grandes. Se estableció entonces que el pH que proporciona una mejor correlación entre la carga de oro sobre el soporte y el tamaño de partícula, está entre 7 y 8. Sin embargo, la desventaja que se presenta es que no todo el oro se puede soportar, ya que hay pérdidas.

Para atacar este problema se ha utilizado urea para incrementar el pH de la solución, ya que se descompone a una temperatura mayor de 60°C liberando iones OH<sup>-</sup> de forma gradual y homogénea, incrementándose el pH de manera también homogénea en toda la solución. La descomposición de la urea obedece la siguiente reacción:<sup>[74]</sup>



En estudios realizados por Zanella y colaboradores se logró obtener tamaños de partícula adecuados, y mejor aún, el depósito total del oro sobre la superficie (Tabla 2.3).<sup>[82, 83]</sup>

El compuesto que se deposita sobre el soporte es uno que contiene a las especies de oro en la solución y a la urea y sus productos de descomposición. Tiene una composición de AuN<sub>2.2</sub>O<sub>1.2</sub>C<sub>0.9</sub>H<sub>4.2</sub>Cl<sub>0.1</sub>. No se ha dilucidado claramente la naturaleza de este compuesto, sin embargo se ha propuesto que el depósito comienza cuando los complejos aniónicos



de hidroxloruros de oro (III), comienzan a interactuar con la superficie del soporte, la cual está cargada positivamente.<sup>[82]</sup>

**Tabla 2.3. Catalizadores preparados por DP Urea a 80°C con un peso nominal de oro del 8% p/p.**

Soporte	Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	PIE	Tiempo de agitación (h)	pH final	[Au] (wt.%)	[Cl] (wt.%)	Diámetro de partícula (nm)
TiO <sub>2</sub>	45	~6	1	3	7.8	0.041	5.6
			2	6.3	6.5	0.122	5.2
			4	7	7.7	<0.03	2.7
			16	7.3	6.8	<0.03	2.5
			90	7.8	7.4	<0.03	2.4

### 2.7.1.2 Tratamiento térmico.

Además del método de preparación, el tamaño de partícula también se ve afectado por las condiciones de tratamiento térmico al que se somete el catalizador una vez que el oro se ha depositado en el soporte. Como ya se mencionó, el oro depositado generalmente se encuentra en estado Au<sup>3+</sup>, de tal manera que para poder reducirlo a estado metálico Au<sup>0</sup>, se somete a un aumento gradual de temperatura en presencia de un gas como el H<sub>2</sub> (reductor) o más comúnmente con aire (oxidante). Es importante considerar que no necesariamente todo el oro se reduce, ya que pueden llegar a permanecer algunas especies iónicas. Durante este tratamiento existen tres principales factores a considerar, los cuales trataremos brevemente a continuación.

**Naturaleza del gas:** El tratar las muestras con hidrógeno a 120°C genera un menor tamaño de partícula (2.1 nm), que con aire a 200°C (3.3 nm).<sup>[17, 18, 84-86]</sup> Esto se ha





fundamentado en dos razones principales; la reducción comienza a una temperatura más baja promoviendo una fuerte interacción de la partícula metálica con el soporte, lo cual representa menor posibilidad de movilidad de dichas partículas, y a que el hidrógeno remueve los iones cloruro que aun están presentes, en forma de HCl,<sup>[84]</sup> incidiendo ambas en una menor sinterización. De cualquier forma, es recomendable calcinar las muestras en aire antes de usarla en la reacción de oxidación de CO, esto permitirá obtener las partículas metálicas en interacción con la titania con una superficie enriquecida de oxígeno.<sup>[67]</sup>

**Rapidez de flujo de gas y peso de la muestra:** Cuando la rapidez de flujo aumenta, el tamaño de partícula disminuye, ya que tiempos de contacto más cortos hacen más eficiente la eliminación de agua y de iones cloruro. Esto puede constatarse en un estudio realizado por Zanella y colaboradores en el que se aumento la velocidad de flujo de aire de 50 a 100 mL/min, reduciéndose el tamaño de partícula de 4.3 nm a 2.2 nm, y al disminuir el peso de la muestra, manteniendo el flujo de aire constante, el tamaño de partícula de oro se redujo de 5.7 a 2.7 nm.<sup>[87]</sup>

**Temperatura de tratamiento:** Se da un incremento en el tamaño de partícula con la temperatura final del tratamiento térmico, sin embargo este incremento no es tan significativo ya que el oro, una vez que ha sido reducido, no incrementa drásticamente su tamaño, incluso a temperaturas cercanas a la de fusión de las partículas. Esto nos indica que las partículas se estabilizan debido al soporte.<sup>[87]</sup>

### 2.7.1.3 Almacenamiento de muestras.

Es importante considerar el almacenamiento de las muestras para poder obtener resultados reproducibles, ya que las condiciones ambientales pueden afectar el tamaño



de las muestras. Tanto los precursores de  $\text{Au}^{3+}$ , como las partículas de  $\text{Au}^0$  son sensibles a la luz y a la humedad del ambiente. Las primeras pueden reducirse y las segundas pueden sufrir sinterización, aumentando su tamaño y afectando su actividad. Por esta razón se recomienda que una vez secas, las muestras se almacenen en un desecador en condiciones de vacío y en la oscuridad. También es recomendable que antes de que se usen las muestras se reduzcan con calcinación.<sup>[87, 97]</sup>

### 2.7.2 Interacciones con el soporte.

En el contexto de la catálisis, los efectos que tiene en la actividad el tamaño de partícula son evidentes, pero a su vez están condicionados por el contacto con el soporte, ya que a menor tamaño es mayor la interacción con este. El soporte determina en gran medida la estabilidad y la estructura de las partículas que sobre él se depositan, ya que su forma depende de las fuerzas químicas en la interfase. De esta manera resulta casi imposible hacer una distinción clara entre los efectos inherentes al metal y a los que resultan de su interacción con el soporte.

A pesar de que se sabe que el soporte es un factor importante en la oxidación de monóxido de carbono, no se ha determinado con exactitud su desempeño, ya que a pesar de los diferentes estudios realizados no se ha podido conjeturar de manera precisa el rol que desempeña.

Se demostró que el soporte influye en la actividad catalítica cuando idénticos tamaños de partícula de oro se soportaron en diferentes óxidos, en este caso titania ( $\text{TiO}_2$ ) y zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), presentaron diferencia en sus actividades.<sup>[88]</sup> Así, la mayoría de los trabajos se han centrado en soportes reducibles y no reducibles, determinándose que los primeros presentan mayor actividad catalítica y una menor sensibilidad al tamaño de partícula<sup>[89, 90]</sup>



debido a que siendo reducible podría contribuir a la adsorción de oxígeno, pues el oro no lo adsorbe bien.<sup>[91]</sup> Otros trabajos han encontrado que la actividad catalítica de oro soportado en titania (reducible) y alúmina (no reducible), no cambia de manera considerable cuando se aseguró que la dispersión fue la adecuada.<sup>[92]</sup> Se ha propuesto también que una fuerte interacción del metal con los defectos superficiales del soporte, es importantes en la actividad catalítica en esta reacción,<sup>[93]</sup> por lo que se ha estudiado el soporte de titania dopándolo con otros metales, lo cual aumentaría los defectos superficiales, los cuales se cree que sirven de puntos de anclaje de las partículas de oro.<sup>[94-96]</sup>

## 2.8 Oxidación de CO catalizada con oro.

La oxidación de monóxido de carbono es una reacción muy sencilla, pero su mecanismo puede llegar a ser complicado dependiendo del grado de intervención del soporte. Así, no se tiene un único mecanismo que explique esta reacción, este dependerá en gran medida del tipo de catalizador, más aun, varios mecanismos pueden ocurrir simultáneamente para un catalizador dado.

Las principales situaciones en las que la reacción puede ocurrir son:

- a) *La reacción ocurre solo en la partícula metálica de oro sin intervención del soporte.*

En este caso se propone que las partículas de oro metálico adsorben al  $O_2$  y al CO de manera simultánea, el enlace de oxígeno (O-O) se debilita y la molécula de CO toma un oxígeno para formar  $CO_2$ . Si bien el soporte no interviene en la reacción de manera directa, les da estabilidad a las partículas de oro.<sup>[98, 99]</sup>

- b) *La reacción ocurre con la colaboración del metal y la interfase metal-soporte.* El  $O_2$  con estado de oxidación -1, se adsorbe en la interfase metal-soporte y el CO en la



partícula metálica de oro. Posteriormente ocurre la reacción para formar  $\text{CO}_2$ , ya sea a través del metal o de manera directa.<sup>[100-103]</sup>

- c) *La reacción ocurre con la colaboración del metal y el soporte.* El  $\text{O}_2$  se adsorbe directamente en el soporte disociándose inmediatamente y reacciona con el CO adsorbido en el metal.<sup>[102, 103]</sup>

### 2.8.1 Oxidación de CO catalizada con Au/TiO<sub>2</sub>.

Debido a la naturaleza del soporte de titania, el cual presenta óxidos vacantes que pudieran adsorber el oxígeno, el mecanismo de la oxidación de monóxido de carbono debe involucrar al soporte, por lo cual revisaremos los mecanismos propuestos cuando se le hace partícipe en la reacción.

Estos mecanismos tienen en común que la activación del oxígeno, es realizada precisamente por el soporte en las vacancias iónicas al adsorberlo en estado de superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), mientras que el monóxido de carbono es adsorbido por el oro. La reacción por consiguiente se llevará a cabo en la interfase metal-soporte. Trabajos reportados como los de Haruta asumen que todo el oro se encuentra en estado metálico,<sup>[78, 103, 104]</sup> mientras que Bond y Thompson proponen que puede haber especies catiónicas del oro.<sup>[105]</sup> Estos mecanismos asumen que el paso determinante es la reacción entre el monóxido adsorbido y el oxígeno, mientras que la reacción del oxígeno residual es rápida.

De estos dos, nos interesa abundar en el propuesto por Haruta, ya que debido al tratamiento térmico que se le da a las muestras, podemos ver que todo el oro se encuentra en estado metálico, por lo cual asumimos que es el mecanismo que sigue la reacción para este catalizador.

### 2.8.1.1 Mecanismo.

Todo el oro es metálico. Se adsorbe el CO en el perímetro interfacial de las partículas metálicas de Au. Se adsorbe el O<sub>2</sub> en el perímetro interfacial del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>. Ocurren la reacción de los reactantes adsorbidos en la interfase y la del oxígeno residual en la partícula de oro.

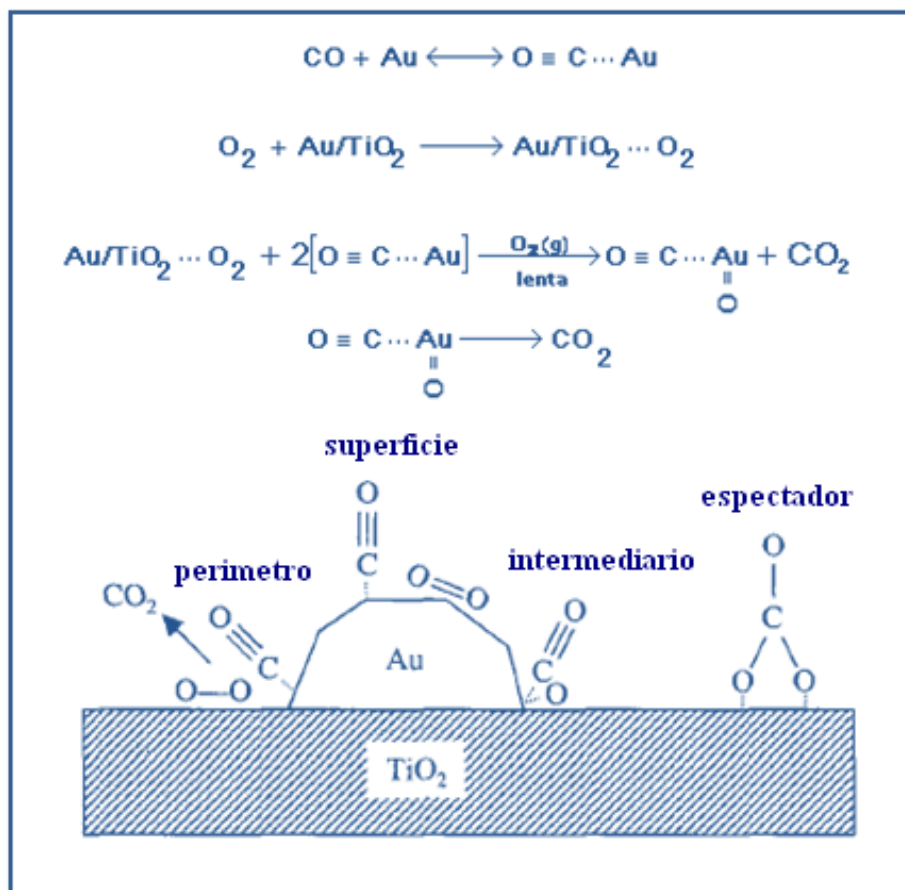


Figura 2.9. Mecanismo propuesto por Haruta.

Se piensa que las vacancias del soporte son más abundantes en las cercanías de las partículas de oro, en donde el oxígeno se adsorbe como superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), pudiendo migrar hacia las partículas de oro para poder reaccionar con el monóxido de carbono,<sup>[106]</sup> por lo que el tamaño de partícula vuelve a ser crucial, ya que a menor tamaño, menor



distancia se recorrerá y mayor número de especies activadas de oxígeno se generarán. Esto también explicaría la desactivación de los catalizadores debida a la existencia de iones carbonato, no reactivos, que bloquean las vacancias impidiendo la adsorción del oxígeno.<sup>[43, 84, 102, 103, 107, 108]</sup>

## 2.9 Soporte de óxido de titanio dopado.

Dentro de los numerosos esfuerzos por optimizar las propiedades de los catalizadores sólidos, se ha determinado que la adición de un material diferente en la estructura del soporte, puede incidir de manera directa en su actividad, por lo que recientemente ha habido un interés creciente por esta línea de investigación. Dopar un soporte es precisamente adicionar impurezas de un material en su estructura, en cantidad mínima suficiente, para considerar que estas no afectan su composición. El dopaje del soporte puede tener consecuencias en la estabilidad de las fases presentes, así como favorecer la presencia de defectos estructurales en su superficie, teniendo efectos favorables en la actividad del catalizador.<sup>[121, 122]</sup> Particularmente en el caso de la titania, que fue el soporte utilizado en el presente trabajo, utilizando metales de transición se han obtenido resultados importantes.<sup>[123, 124, 125-128]</sup> En este contexto, varios intentos se han centrado en incrementar la eficiencia de los catalizadores, ya sea por dopaje con iones o por depósito de metales de transición a nivel superficial; ya sea con cationes de valencia menor a las del  $Ti^{4+}$  ( $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ), en cuyo caso se trata de un dopaje tipo p; o con iones de valencias mayores que la del  $Ti^{4+}$  ( $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ), tratándose en este caso de dopaje tipo n.

La adición de cationes en la estructura de la titania también modifica el desempeño de la fase activa metálica soportada, en este caso el oro. Debido a que la titania es un semiconductor, participa con el oro en los fenómenos de transferencia de carga en la



interfase metal-soporte, modificando la distribución de carga del oro y afectando su capacidad de adsorción de las especies reactivas y las interacciones de estas con el metal soportado. Para poder explicar estos cambios, Ioannides y Verykios<sup>[129]</sup> proponen que la actividad catalítica de metales soportados en titania depende también de las propiedades electrónicas del soporte, las cuales determinan las interacciones metal-soporte y que se puede modificar con la adición de cationes en la red cristalina de la titania (dopaje), manipulando la transferencia de carga entre ambos. Se propone que la valencia del catión dopante juega un papel fundamental en el balance de carga entre el metal y el soporte, ya que al estar en el soporte puede modificar su potencial de transferencia de carga electrónica, que no es más que la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido fuera de su superficie. La diferencia que existe entre la transferencia de carga electrónica del metal ( $\Phi_m$ ) y del soporte ( $\Phi_s$ ) representa la fuerza impulsora para la transferencia de carga del metal al soporte o viceversa ( $\Phi_m - \Phi_s$ ). Para el caso de un dopaje tipo p, se provoca una diferencia mayor entre  $\Phi_m$  y  $\Phi_s$  en comparación con la que se genera en un dopaje n; por lo que sus efectos por desplazamiento de carga entre el metal y el soporte son más evidentes, generando disminución de la actividad. De esta manera el fenómeno de transferencia de carga en la interfase metal-soporte puede afectar positiva o negativamente la actividad del catalizador.<sup>[127]</sup>

Para este trabajo se utilizó el itrio como catión dopante, este tiene una valencia menor que el titanio, por lo que el dopaje es del tipo p. Esto obedece a la intención de generar un efecto positivo en la actividad y estabilidad del catalizador. Trabajos previos han determinado que los efectos que el itrio causa en el catalizador se relacionan a la promoción de vacancias de oxígeno, así como a la estabilidad de la fase anatasa de la titania y el valor de la banda de separación (*gap*), que es la separación entre la banda de valencia y la de conducción, esto de acuerdo con la teoría de bandas.<sup>[128]</sup>



## 2.10 Técnicas de caracterización para catalizadores.

La caracterización de los catalizadores es un paso imprescindible para su desarrollo, ya que mediante esta podemos lograr su conocimiento más profundo, más completo y conocer sus propiedades y características tanto físicas como químicas. Para tal objetivo, existen técnicas estandarizadas que arrojan resultados lo suficientemente confiables para permitirnos obtener conclusiones teóricas. De esta manera podemos seguir conociéndolos y estudiándolos con el objetivo de optimizar sus características, que en última instancia, se reflejarán en su aplicación práctica.

Las pruebas realizadas a los catalizadores en el presente trabajo, fueron básicamente con el fin de conocer parámetros como área específica, carga de oro depositado, tamaño de partícula, estado de oxidación del oro, entre otras; esto para poder relacionarlas con su comportamiento catalítico y su estabilidad.

### 2.10.1 Medición de área específica superficial (BET).

La medición del *área específica superficial* involucra los principios de la adsorción física, por tal razón, desde la publicación de la *teoría de BET* para la adsorción física de vapores sobre sólidos, se ha convertido en una herramienta sumamente importante para determinar este parámetro.<sup>[109-111]</sup>

El modelo de BET está sustentado en las siguientes premisas:

- a) La adsorción ocurre en sitios bien definidos que poseen la misma energía, los cuales solo pueden adsorber una molécula de adsorbato.





- b) Pueden formarse multicapas de adsorbato. Las moléculas de la primera capa actuarán como los sitios activos de las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente.
- c) Se considera que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- d) Existe un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y desorbidas. Después la primera capa, el calor de adsorción es el mismo para todas las demás, que corresponde al calor de condensación a la temperatura de adsorción, ya que se considera, a excepción de la primera capa, que las moléculas adsorbidas están en estado líquido.

Bajo estas premisas se obtiene un modelo matemático para poder obtener una isoterma de adsorción.

---

Donde:  $V_a$  es el volumen adsorbido de adsorbato por unidad de masa de adsorbente.

$V_m$  es el volumen de adsorbato suficiente para cubrir con una monocapa la superficie expuesta, esto por unidad de masa de adsorbente.

$x$  es la presión relativa ( $P/P_0$ ).

$C$  es una constante que varía de acuerdo con las interacciones adsorbente-adsorbato. Se calcula con:

---

Donde:  $E_1$  es el calor de adsorción de la primera capa.



$E_L$  es el calor de condensación a la temperatura de adsorción, correspondiente a la adsorción de las capas posteriores.

$R$  es la constante de los gases ideales.

$T$  es la temperatura de adsorción en escala absoluta.

Para calcular el área específica se tiene la siguiente ecuación:

\_\_\_\_\_

Donde:  $S_{BET}$  es el área específica superficial obtenida por el método de BET.

es el área ocupada por una molécula de adsorbato en una capa cerrada.

$N_A$  es el número de Avogadro.

es el volumen molar del adsorbato.

Con este modelo se pueden describir los cinco tipos de isothermas de adsorción propuestos por Brunauer,<sup>[112]</sup> sin embargo, debido a las premisas de la teoría de BET, existen limitaciones en la aplicación. El modelo puede describir de manera precisa una isoterma en el rango de presión relativa de 0.05 a 0.35.

A pesar de las limitaciones, la mejor manera que se conoce para calcular el área específica de sólidos porosos y no-porosos, es mediante la isoterma de BET con nitrógeno como adsorbato. Podemos aplicar este modelo, sin limitantes, en isothermas del tipo II y IV, las cuales son bastante comunes.<sup>[113]</sup>

### 2.10.2 Punto Isoeléctrico (IEP).

Una partícula en solución, dependiendo de su carga, se rodeará en su superficie de iones con carga opuesta, formando una capa llamada *capa de Stern*. Alrededor de esta, se forma otra capa más dispersa de iones debida a la atracción que aún existe, pero disminuida por la repulsión de la capa de *Stern* y de los mismos iones cercanos, a esta se le conoce como *capa difusa*, la cual podemos visualizar como una atmósfera que envuelve a la partícula. De esta manera, a medida que nos alejamos de la partícula, esta atracción disminuye, además de que va aumentando la cantidad de iones de la misma carga de la partícula.

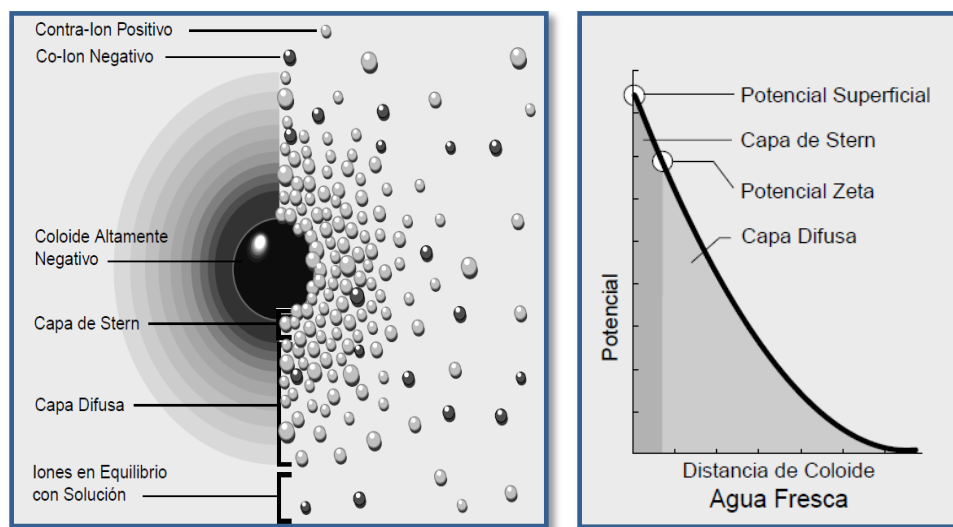


Figura 2.10. Diagrama de doble capa.

Se le conoce como *potencial Z* al potencial que existe entre la separación de la *capa de Stern* y la *capa difusa* (Figura 2.10). De esta manera la superficie de la partícula presenta una resistencia que impide a otras partículas unirse a ella, en otras palabras, este potencial es una medida de su estabilidad. Es posible eliminar esta resistencia neutralizando la carga, y una manera de hacerlo es mediante el pH, de tal manera que si



agregamos iones (positivos o negativos) que neutralicen este potencial, llegamos al *punto isoeléctrico*.

### 2.10.3 Difracción de Rayos X (XRD).

La técnica de difracción de rayos X es una técnica de caracterización estructural, por lo que se utiliza principalmente para la identificación de fases cristalográficas, así como el tamaño de cristal, entre otros.

Se hace pasar un haz de rayos x a través de un cristal del material, la difracción de este genera un patrón de intensidades, que al aplicar la ley de Bragg, pueden relacionarse con la ubicación de los átomos en el cristal.

La ley de Bragg evalúa las distancias interreticulares en los cristales, si se conoce la longitud de onda de la radiación que se incide sobre estos, haciendo mediciones de la difracción que se genera.<sup>[119]</sup> La ecuación que expresa la Ley de Bragg es:

Donde:  $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina.

$n$  es el número de planos, número entero (1, 2, 3, ...).

$\theta$  es el ángulo que se forma entre los rayos incidentes y los planos.

$\lambda$  es la longitud de onda.

Para el cálculo del tamaño de cristal, generalmente se utiliza la ecuación de Scherrer:

\_\_\_\_\_

Donde:  $L$  es el tamaño promedio de cristal en Armstrongs.

$k$  es el factor de forma con valor de 0.9.

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada (rayos X).

$\beta$  es el ancho a la altura media del pico más alto de difracción de la muestra.

es el ángulo de Bragg.

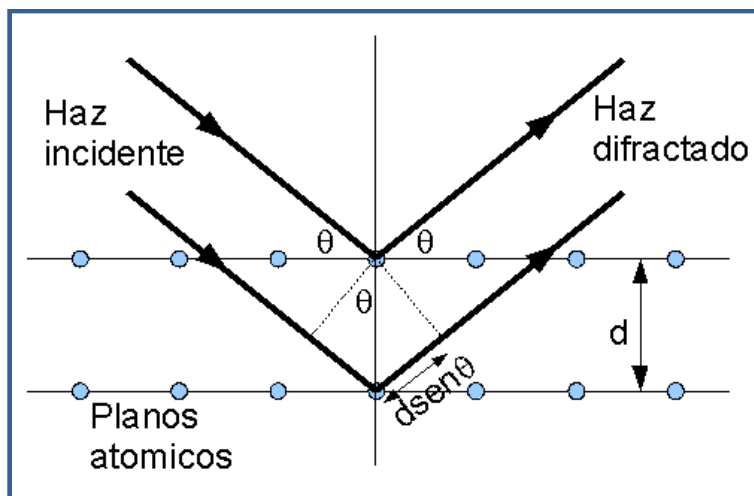
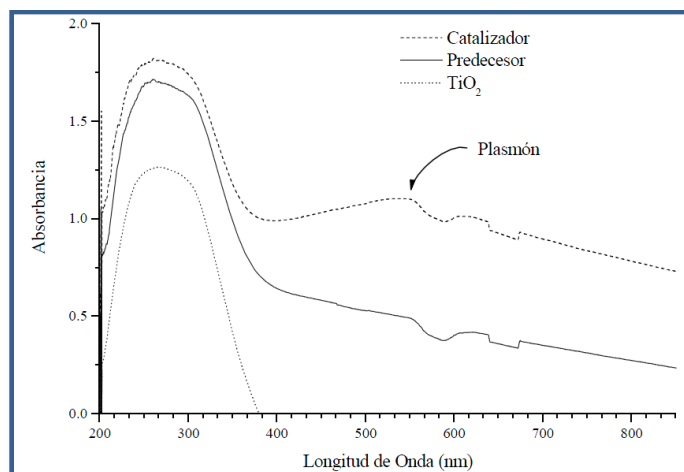


Figura 2.13. Esquema de Ley de Bragg.

#### 2.10.4 Espectroscopía UV-Visible.

Al irradiar un material con radiación electromagnética, parte de esta es absorbida. La relación entre la fuerza de la radiación que atravesó la muestra y la fuerza inicial, se le llama *transmitancia* ( $T$ ), mientras que su logaritmo negativo es por definición *absorbancia* ( $A$ ).

Graficando la absorbancia en función de la longitud de onda, obtenemos un espectro de absorción. Particularmente la espectroscopía de absorción en el rango radiación ultravioleta-visible, en específico el rango que va de 200 nm a 800 nm (ultravioleta cercana hasta visible), ha sido de gran ayuda para el análisis químico ya que es en esta región donde tienen lugar las transiciones de electrones de la capa de valencia.



**Figura 2.14. Espectro de absorción UV-Visible.**

En partículas metálicas, podemos usar esta técnica para detectar su presencia, ya que esta radiación promueve a los electrones de la capa de valencia hacia niveles superiores de energía, generando una oscilación coordinada del campo eléctrico debida a esta fuerza y a la fuerza de atracción entre los electrones y el núcleo. A dicha oscilación se le conoce como *resonancia bipolar de plasmón*. La frecuencia de esta oscilación colectiva de electrones está determinada por la densidad electrónica, la masa efectiva de los electrones y por la forma y tamaño de la distribución de carga.

Para cada metal existe una banda de absorción característica, la cual es conocida como banda de plasmón y puede observarse fácilmente en un espectro de absorción.<sup>[115-118]</sup>

### 2.10.5 Microscopía Electrónica.

La microscopía electrónica es una técnica usada para obtener información de partículas soportadas, principalmente su forma y tamaño, aunque también nos da información de su composición y de su estructura interna.



Un microscopio electrónico (ME) y uno de luz son esencialmente lo mismo, la diferencia entre ellos radica en la fuente de iluminación. Para un ME, en lugar de usar luz se utiliza un haz de electrones, de esta manera no se limita al rango de longitudes de onda del visible. Los electrones tienen longitudes de onda características menores de un Armstrong, logrando con esto realizar análisis a nivel atómico. Por esta razón con un ME se alcanzan mayores resoluciones.

La resolución puede definirse como la distancia mínima a la que se pueden distinguir claramente dos puntos como entidades separadas. Para un ME la resolución teórica se puede calcular con:

$$\lambda$$

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda.

$N. A =$  es la Apertura Numérica.

$N. A.$  es un parámetro que tiene que ver con el índice de refracción del medio ( $n$ ) y la mitad del ángulo del cono de luz que se proyecta sobre la muestra ( $\theta$ ).

Debido a la dualidad onda-partícula de la materia, sabemos que hay radiación asociada a la materia, la cual podemos relacionar con la ecuación propuesta por De Broglie (1924):

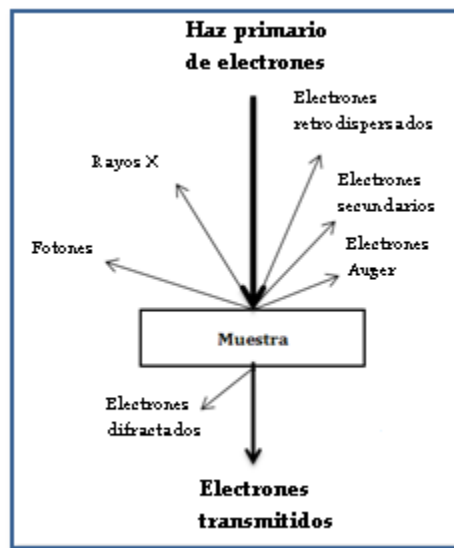
$$h$$

Donde:  $h$  es la constante de Planck.

$m$  la masa de la partícula.

$v$  la velocidad a la que viaja.

Por esta razón un ME tiene una mayor potencia en su alcance. La Figura 2.12 se esquematiza lo ocurrido cuando un haz de electrones con una energía entre 100 y 400 keV choca con una muestra que se analiza.



**Figura 2.12. Señales detectables de la interacción entre un haz de electrones y una muestra.**

El fenómeno que ocurre en esta interacción, es aprovechado para obtener información de la morfología, cristalografía y composición química de los catalizadores. Diversos son los dispositivos usados para este tipo de análisis, sin embargo para el presente trabajo se usaron dos de los más desarrollados para el análisis de materiales, TEM y SEM.

**Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).** En un microscopio TEM, electrones de 100kV o más son proyectados a través de un delgado haz, los electrones que atraviesan la muestra pasan por una serie de lentes magnéticas para finalmente proyectar la imagen generada sobre una pantalla fluorescente o detectores de imagen que pueden ampliarla hasta un millón de veces.<sup>[14]</sup> La microscopía electrónica de transmisión se usa entre otras





cosas, para determinar el tamaño de partículas soportadas, su forma y posición respecto al soporte usado, que es la parte que nos interesa.

Este método tiene algunas consideraciones importantes para tomar en cuenta, tales como que la muestra debe ser estable en vacío, ya que el microscopio cuenta con un sistema de alto vacío para no afectar el haz de electrones; también hay que considerar que la muestra requiere un proceso de preparación previo a su medición.

**Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).** Un dispositivo SEM examina una pequeña área de la muestra de manera puntual, en lugar de una gran parte de ella, tal como lo hace el TEM, esto mediante un haz de electrones que recorre (barre) la muestra. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). Los electrones dispersados y los secundarios que se generan, son los que se canalizan para formar y ampliar la imagen, de tal manera que cuantos más electrones se cuenten, mayor será la calidad de la imagen generada. Un microscopio SEM puede ampliar imágenes hasta 100 000 veces. Este método se usa generalmente para el estudio de la topología de las muestras y también para el análisis químico. Las muestras no requieren preparación.<sup>[114]</sup>

**Análisis Elemental.** La incidencia de un haz de electrones a una muestra causa la emisión de los electrones secundarios, retrodispersados, Auger y otras señales como los rayos X característicos, los cuales pueden ser analizados para proporcionar información adicional acerca de la misma área de la muestra en la que se obtuvo una imagen por análisis SEM. Es por ello que actualmente se tiene gran interés en los instrumentos que combinan diferentes métodos de análisis, debido a que es posible obtener mayor



información de un mismo espécimen o de un área pequeña de la misma muestra. Como se mencionó anteriormente, los rayos X son algunos de los subproductos de la microscopía de electrones. Se sabe que la materia emite rayos X cuando es bombardeada por electrones. Es por ello que actualmente es la base para la determinación de la composición de una muestra en escala submicrométrica. El uso de estos conceptos da lugar a la combinación de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX, EDX).

#### **2.10.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de 5 % H/Ar sobre la muestra en las condiciones de temperatura programada.

La reducción a temperatura programada es una técnica interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de muchos catalizadores. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador y nos aporta información sobre las propiedades superficiales y de reducibilidad del precursor catalítico. Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que este es consecuencia de las características superficiales y éstas, dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas.<sup>[120]</sup>

Habiendo repasado los principios que considero básicos como marco teórico para el presente trabajo, llegó el momento de enfocarme en el proceso experimental desarrollado.



En el siguiente capítulo trataremos de dar una breve descripción de todo el trabajo experimental realizado, desde la síntesis de los catalizadores hasta su caracterización, sus pruebas de actividad catalítica y estabilidad en función del tiempo de reacción.



# 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.



### 3.1 Síntesis de los catalizadores.

Se prepararon seis catalizadores, tres para cada precursor de itrio y uno más como catalizador de referencia sin itrio, solo oro depositado sobre titania (Degussa P25 – 70% anatasa y 30% rutilo). Los tres catalizadores de un mismo precursor se prepararon con diferentes cantidades de itrio; 1%, 3% y 6% p/p. Todos los catalizadores se prepararon con la misma cantidad de oro; 3% p/p. La tabla 3.1 muestra la descripción de cada catalizador.

Tabla 3.1. Muestras Sintetizadas.

Catalizador	Precursor de Y	%Y teórico	Precursor de Au	%Au teórico
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N		3.0		
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N		6.0		
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	Y(CH <sub>3</sub> COCH=COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.0	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac		3.0		
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac		6.0		
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	-	-	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	3.0

#### 3.1.1 Preparación de soportes dopados con itrio (TiO<sub>2</sub>-Y).

La primera parte de la síntesis consistió en la preparación de los soportes dopados mediante el método sol-gel. Los precursores utilizados fueron butóxido de titanio [Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O] y nitrato de itrio [Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O] o acetilacetonato de itrio [Y(CH<sub>3</sub>COCH=COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Se preparó una solución básica (pH=9) con 6 mL de agua destilada, 16.6 mL de hidróxido de amonio [NH<sub>4</sub>OH], 150 mL de *n*-butanol [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH], 1 g de polivinilpirrolidona (PVP) y la cantidad correspondiente del



precursor de itrio calculada para proveer los porcentajes de dopaje de cada catalizador (1%, 3% y 6%) en la masa final del óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ; para posteriormente adicionar por goteo 21.5 mL de butóxido de titanio. La solución obtenida se mantuvo a  $70^\circ\text{C}$  a lo largo qqde 4 h, hasta su gelificación, posteriormente se sometió a baño-maría frío, aproximadamente a  $3^\circ\text{C}$  durante 15 min. El sólido obtenido se secó a  $70^\circ\text{C}$  por un periodo de 12 h, para posteriormente tratarse térmicamente con aire a  $500^\circ\text{C}$  durante 4 h, esto con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.1.2 Depósito del oro sobre los soportes (Au/TiO<sub>2</sub>-Y).

La síntesis de los catalizadores consistió básicamente en el depósito de las nanopartículas de oro (Au) sobre los soportes dopados previamente preparados. Fue mediante el método depósito-precipitación con urea (DPU), que se llevo a cabo el depósito del oro sobre los soportes. Como ya se mencionó anteriormente, con este método se obtiene un tamaño de partícula de oro más pequeño, así como el depósito total del oro puesto en solución, sobre el soporte (sección 2.7.1.1).<sup>[82, 83]</sup> El método DPU puede dividirse en cuatro etapas áscas: Reacción, Lavado, Secado y Tratamiento Térmico. Cada una de estas se explica a continuación.

**Reacción:** En esta etapa se logra depositar las partículas de oro sobre el soporte, por lo que representa el paso más importante de todo el proceso. Con la previa deshidratación del soporte a  $100^\circ\text{C}$  durante al menos 24 h, y con los cálculos correspondientes a las masas de los reactivos a utilizar (Tabla 3.2 y Anexo I), se realizó una suspensión del soporte (TiO<sub>2</sub>-Y) en una solución de ácido cloro-áurico ( $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $4.2 \times 10^{-3}$  M) con urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $4.2 \times 10^{-1}$  M), esto dentro de un reactor estabilizado a  $80^\circ\text{C}$  en ausencia de luz. Para esto se preparó el reactor forrándolo de papel aluminio y estabilizando su temperatura a  $80^\circ\text{C}$ , la solución de ácido cloro-áurico con urea y la cantidad de soporte a



utilizar. Teniendo estos tres elementos listos, se vierte la solución de ácido cloro-áurico con urea dentro del reactor, se comienza la agitación y posteriormente se agrega el soporte. Se mantienen las condiciones de agitación y de temperatura durante 16 h para posteriormente llevar a cabo el lavado de las muestras.

**Lavado:** Con el lavado se eliminan los compuestos que se forman de la descomposición de la urea ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{OH}^-$ ) así como las especies de oro que no presentan interacciones con el soporte, a la par de la reducción del pH de la solución. Una vez transcurridas las 16 h de la fase de reacción, el total de la solución se centrifugó durante 7 min a 10, 000 RPM con el fin de separar el sólido de las aguas madres. El precipitado obtenido se lavó con agua destilada en una proporción de 100 mL por cada gramo de soporte. Este lavado se realizó de nuevo en el reactor, agitando vigorosamente durante un periodo de 10 min a una temperatura de 60°C. Transcurrido el tiempo de agitación, se volvió a centrifugar la muestra para desechar la fase líquida y volver a repetir el mismo proceso. Se completaron al menos cuatro ciclos de lavado, midiendo en cada ciclo, el pH de la fase líquida que queda después de la centrifugación.

**Secado:** En este paso se busca eliminar la totalidad del agua presente en las muestras una vez lavadas, por lo que se somete a un proceso de secado al vacío. Concluidos los ciclos de lavado, después del último proceso de centrifugación, se retiró la fase líquida de las muestras y se introdujeron en la estufa de vacío, programada con un aumento de temperatura gradual hasta llegar a 80°C. Bajo estas condiciones se dejó por un periodo de 2.5 h, y una vez terminado este proceso, las muestras ya secas se almacenaron en frascos ámbar en un desecador y en ausencia de luz (sección 2.7.1.3).<sup>[87, 97]</sup>

Lo que respecta al tratamiento térmico, lo discutiremos de manera independiente junto con las pruebas catalíticas (sección 3.2), ya que si bien forma parte de la preparación del

catalizador, este se efectúa de manera previa inmediata a las pruebas catalíticas, es decir, se tratan las muestras, e inmediatamente después se someten a reacción, esto para evitar que las muestras estén expuestas a las condiciones ambientales y de almacenamiento, las cuales repercutirían inevitablemente en su actividad, debido a su poca estabilidad.

### 3.2 Tratamiento térmico y pruebas catalíticas.

Con los catalizadores ya preparados, se pudo dar paso a las correspondientes pruebas catalíticas, mismas que nos proporcionarían la información de su desempeño en la reacción de oxidación de CO.

**Tabla 3.2. Masas de reactivos utilizadas para la preparación de los catalizadores (Anexo I).**

Catalizador	Masa Soporte TiO <sub>2</sub> -Y (g)	Masa Precursor HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (g)	Masa Urea CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Volumen Disolución (mL)	Masa Final Catalizador (g)
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	1.805	0.113	1.706	67.5	1.912
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	1.70	0.106	1.603	63.6	1.615
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	1.209	0.073	1.132	45.1	1.182
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	1.809	0.111	1.705	67.6	1.736
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	1.705	0.109	1.605	63.7	1.646
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	1.664	0.106	1.565	62.2	1.639
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	1.00	0.062	0.943	37.4	0.986

Todas las pruebas catalíticas se realizaron en un sistema de reacción en fase gas, que es un sistema de micro-reacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de



cuarzo en el que se realizó in-situ el tratamiento térmico de los catalizadores antes de cada prueba. Este sistema de reacción está acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción (Figura 3.1).

### 3.2.1 Tratamiento térmico.

Antes de cada prueba catalítica se llevó a cabo un tratamiento térmico de los catalizadores, esto con el fin de reducir el oro de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  mediante el aumento gradual de temperatura (sección 2.7.1.2).

Sobre el plato de cuarzo que el reactor tiene integrado, se colocó una cama de lana de cuarzo con el fin de poner sobre esta última, 40 mg de catalizador sin que el reactor se tape. Se colocó el reactor en el equipo y se cubrió con el horno (Figura 3.1), al cual se le programó con una rampa de temperatura de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $300^\circ\text{C}$ , a esta temperatura se mantiene durante 120 min para posteriormente enfriarse. Durante todo el tratamiento térmico se hace pasar aire como gas oxidante, a una proporción de 1 mL/min por cada mg de catalizador.



Figura 3.1. Equipo de reacción, reactor con horno y reactor con dispositivo de enfriamiento.

### 3.2.2 Pruebas de actividad.

En estas pruebas se observó el desempeño de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO, evaluando su actividad como función de la temperatura de reacción.

El reactor se enchaquetó con el dispositivo de enfriamiento (Figura 3.1) para llevar el sistema a una temperatura debajo de los 0°C. A la par de esto, el cromatógrafo se encendió para que se estabilizara antes de empezar las mediciones. Se inició el flujo de los gases de reacción, los cuales se alimentan a través de tres canales en las proporciones que se muestran en la tabla 3.3, obteniendo un volumen total de 100 mL/min con 1% v/v de CO y 1% v/v de O<sub>2</sub>. Estos gases se pasan inicialmente a través del by-pass para obtener los conteos cuando la conversión de CO es cero.

Ya estabilizado el cromatógrafo, se pasan los gases por el reactor aumentando la temperatura 10°C en cada medición. Aproximadamente alrededor de los 20°C se cambia el dispositivo de enfriamiento por el de calentamiento (horno), el cual está previamente programado con una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 300°C, que es la temperatura de tratamiento térmico. La reacción finalizó cuando se llegó a un 100% de conversión de CO o al llegar a la temperatura de tratamiento térmico.

**Tabla 3.3. Flujos de gases de reacción.**

Canal	Flujo (mL/min)	Composición
1	60	N <sub>2</sub>
2	20	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (5% vol.)
3	20	CO/N <sub>2</sub> (5% vol.)
<b>Total</b>	<b>100</b>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> y CO/N <sub>2</sub> (1% vol.)



En cada medición la unidad de cromatografía registra los resultados sobre los cuales se trabajo para obtener las conversiones en cada temperatura mediante los cálculos correspondientes (Anexo III).

### 3.2.3 Pruebas de estabilidad (desactivaciones).

Para poder ver la estabilidad de los catalizadores, estos se probaron de igual manera que se hizo con su actividad, solo que en este caso la reacción se llevó a cabo a una sola temperatura por un periodo de aproximadamente 48 h, por lo que en esta prueba se evaluó la actividad como función del tiempo. Esto nos permitió ver como el catalizador fue perdiendo su actividad en función del tiempo de reacción. La temperatura se controló con el dispositivo de enfriamiento a 15°C.

### 3.2.4 Búsqueda de la mejor temperatura de tratamiento térmico.

En esta prueba se determinó a que temperatura se deberían llevar los catalizadores en el tratamiento térmico, para obtener su mejor desempeño catalítico.

Para esto se seleccionó el catalizador que presentó una mayor actividad (Au/TiO<sub>2</sub>-Y(99-1)|N), con el cual se llevaron a cabo pruebas de actividad de la misma manera en que se describe en la sección 3.2.2, cambiando la temperatura de tratamiento térmico para observar cómo se afecta en su comportamiento catalítico y determinar la temperatura óptima.

Cabe mencionar que tanto la síntesis de los catalizadores, como todas las pruebas catalíticas; actividad, estabilidad y temperatura de tratamiento térmico, fueron realizadas en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) de la UNAM.



### 3.3 Caracterización.

Una vez de que se hubo determinado la mejor temperatura para el tratamiento térmico, la cual se determinó con el catalizador **Au/TiO<sub>2</sub>-Y(99-1)|N**, todos los demás catalizadores fueron tratados a esta temperatura para posteriormente proceder con la caracterización.

#### 3.3.1 Análisis elemental SEM-EDS.

Determinar la composición química del catalizador resulta un paso vital en la caracterización, con esto podemos saber la cantidad presente de oro depositado, así como la de itrio en cada uno de ellos. Esto se realizó mediante un *análisis elemental SEM-EDS* de las muestras, una vez que fueron tratadas térmicamente. Dicho análisis estuvo a cargo del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM, con un microscopio *SEM JEOL 5900LV* con sistema de microanálisis *EDS Oxford ISIS*.

#### 3.3.2 Medición de área específica superficial por método BET.

Para determinar el área específica de los catalizadores, así como su porosidad, se utilizó el método BET en un equipo AUTOSORB-1 del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET.

#### 3.3.3 Punto Isoeléctrico (IEP).

Para determinar el punto isoelectrico de los catalizadores, se utilizó un equipo *NanoZS*, el cual hace esta determinación mediante la titulación automática de una suspensión del catalizador, con una solución básica o una ácida, dependiendo hacia donde quiera moverse el pH. Los resultados se expresan en gráficas de potencial Z contra pH. Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET.

### 3.3.4 Espectroscopía UV- Visible.

Para comprobar la presencia de oro metálico en las muestras sintetizadas, utilizamos la espectroscopía UV-Visible, la cual se realizó en el Instituto de Física de la UNAM. El equipo utilizado consta de dos partes principales: a) una fuente de luz *Light SourceDT100 Ce UV/Vis* y b) un detector *Ocean Optics USB2000*.

La prueba consistió en irradiar las muestras con la fuente luminosa antes mencionada, la cual tiene una longitud de onda entre 200 nm y 850 nm (UV-Visible), cuidando que no interfiriera otra fuente de luz diferente. Los resultados son graficados por el detector en curvas de absorbancia, sobre los cuales se puede detectar la presencia del oro con su banda de plasmón característica entre 550 nm y 560 nm de longitud de onda.

### 3.3.5 Espectroscopía XRD.

Con el fin de saber el estado de oxidación de los metales presentes en el catalizador, así como de las fases presentes de la titania, se efectuó un análisis por Difracción de Rayos X (DRX), el cual estuvo a cargo del Laboratorio de Rayos X del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, con un equipo *BRUKER AXS D8 ADVANCE*. Este análisis se realizó a muestras con tratamiento térmico previo.

### 3.3.6 Microscopía TEM.

Como parte de la caracterización de los catalizadores resulta imprescindible determinar el tamaño promedio de las partículas de oro que fueron depositadas sobre el soporte. Para lograrlo, se llevo a cabo un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en muestras tratadas térmicamente. Este análisis fue hecho en el Instituto de Física de la UNAM con un microscopio electrónico *STEM JEM 2010 FasTem* con detectores *GIF*

(Gatan Image Filter) y contraste Z. Con las imágenes obtenidas se realizó el conteo de partículas con el programa *Comptage de Particule v2*.

### 3.3.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Con las pruebas de TPR se pudo determinar el estado de oxidación del oro de los catalizadores después del tratamiento térmico. Para ello, se utilizó el mismo equipo de las pruebas catalíticas junto con una celda de termoconductividad (TCD) y con la misma rampa de temperatura, solo que en esta ocasión el software se programó especialmente para la prueba de TPR y los gases que se utilizaron fueron los siguientes:

**Tabla 3.4. Flujos de gases para prueba TPR.**

Canal	Flujo (mL/min)	Composición
Carrier flow	50	Argón
3	50	H <sub>2</sub> /Ar (10% vol.)
<b>Total</b>	<b>100</b>	H <sub>2</sub> /Ar (5% vol.)

De esta manera se logró completar la parte experimental comprendida desde la síntesis de los catalizadores, pasando por la caracterización y finalizando con las pruebas catalíticas.



# 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

## 4.1 Caracterización.

### 4.1.1 Análisis elemental SEM-EDS.

Con el análisis elemental se pudo determinar la cantidad de cada elemento presente en los catalizadores, siendo los que más nos interesan, el itrio y el oro. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1. Resultados de Análisis Elemental SEM-EDS.**

Catalizador	%Y <sub>real</sub>	%Au <sub>real</sub>
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	0.54	2.39
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	2.27	2.60
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	5.62	2.09
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	0.57	2.18
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	2.01	2.73
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	4.84	2.61
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	---	2.90

Comparando los valores reportados en la tabla 4.1 con los de la tabla 3.1, podemos observar que para todos los casos, la cantidad real de itrio incorporada al soporte es menor que la cantidad calculada inicialmente, la cantidad teórica. En el caso del oro resulta exactamente lo mismo, los valores reales son menores que los teóricos. Estas diferencias están directamente relacionadas con el proceso de preparación de los catalizadores, pues a lo largo de este se tienen variaciones inevitables en las condiciones de preparación, las cuales pueden deberse tanto al error inherente a todo proceso experimental, como a las perturbaciones que se tienen debidas a agentes externos, ambas, por más que se intente controlarlas, resulta imposible eliminar por completo su efecto en el sistema. Este hecho es evidenciado también en la tabla 3.2, donde podemos



observar que la suma de las masas de las sustancias utilizadas en la preparación, no es la misma que se obtiene en la masa final del catalizador. Con los resultados que obtuvimos del análisis elemental, su logró tener una idea mucho más exacta de las cantidades de itrio y de oro que cada catalizador posee, permitiendo una interpretación más consciente de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas posteriores.

#### 4.1.2 Área específica superficial BET.

Mediante el método BET fue posible obtener información de las características superficiales de nuestros catalizadores, particularmente el tamaño del área específica de cada uno, para así poder observar el efecto que el itrio tiene sobre este parámetro. Los resultados obtenidos del área específica, se muestran a continuación en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Área Específica BET.

Catalizador	$d_{\text{poro}}$ (Å)	Área (m <sup>2</sup> /g)
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	34.25	73.2
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	33.4	98.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	31.25	111.8
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	34.17	64.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	34.2	72.2
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	32.9	109.1
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	155	53.0
TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) <sup>[147]</sup>	160	51.0

El incremento del área específica del catalizador, debida al depósito de las nanopartículas de oro en la superficie del soporte, es una consecuencia lógica del tamaño mismo de las



nanopartículas, así como de su grado de dispersión; sin embargo este efecto no resulta tan importante si lo comparamos con el que se presenta al incorporar el itrio como metal dopante al soporte. Analizando los resultados reportados en la tabla 4.2, es evidente que con el solo hecho de incorporar al itrio en el soporte se tiene un incremento importante del área específica, además del efecto que se presenta respecto de su cantidad, ya que conforme aumentamos la cantidad de itrio, el tamaño diámetro promedio de poro disminuye y el área sufre un aumento importante. Podemos explicar este aumento en función de la cantidad de itrio, si consideramos que su adición al soporte provoca una disminución en el tamaño de cristal y de partícula del óxido de titanio (sección 4.1.5), así como del diámetro promedio de poro. Se cree que la principal razón de esto, en lo que al itrio ( $Y^{3+}$ ) respecta, podría ser que este se incorpora al óxido de titanio únicamente de manera sustitutiva, es decir, reemplazando cationes de titanio ( $Ti^{4+}$ ), por lo que la diferencia que hay en sus radios iónicos (itrio 0.93 Å y titanio 0.68 Å), genera mayor tensión en la red cristalina, lo que a su vez genera estos cambios en su superficie.<sup>[128]</sup>

A continuación, en la tabla 4.3 se muestra el diámetro de partícula de catalizador, considerando partículas esféricas (Anexo II), lo cual es una idealización, sin embargo podemos obtener resultados muy próximos a los reales.

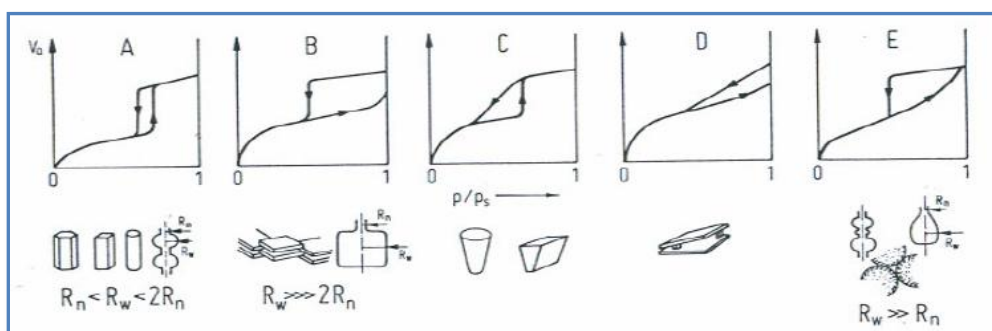
Como ya se mencionó anteriormente, el dopaje con itrio también provoca una mayor cantidad de defectos superficiales (vacancias de oxígeno), los cuales son sitios preferenciales de adsorción de nanopartículas de oro, debido a que son más fuertemente adsorbidas por estos, provocando así que su movilidad sea mucho menor y que por ende el fenómeno de sinterización disminuya.

**Tabla 4.3. Área Específica BET (Anexo II).**

Catalizador	Área (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>partícula</sub> (nm)
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	73.2	630.5
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	98.0	471.0
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	111.8	412.8
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	64.0	721.2
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	72.2	639.2
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	109.1	423.0
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	53.0	870.8
TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) <sup>[147]</sup>	51.0	700

En la Figura 4.2, se muestran las curvas de adsorción-desorción de los catalizadores preparados; las curvas de histéresis. Con estas podemos darnos una idea del tipo de poro presente en el material.

De acuerdo con la clasificación de Boer<sup>[113]</sup> (Figura 4.1) para el tipo de curvas de histéresis, podemos decir que las curvas obtenidas siguen un comportamiento parecido al del tipo E, la cual es característica para materiales con poros tipo “*botella de tinta*”, es decir, cuello angosto y cuerpo amplio.


**Figura 4.1. Clasificación propuesta por Boer para curvas de histéresis.**

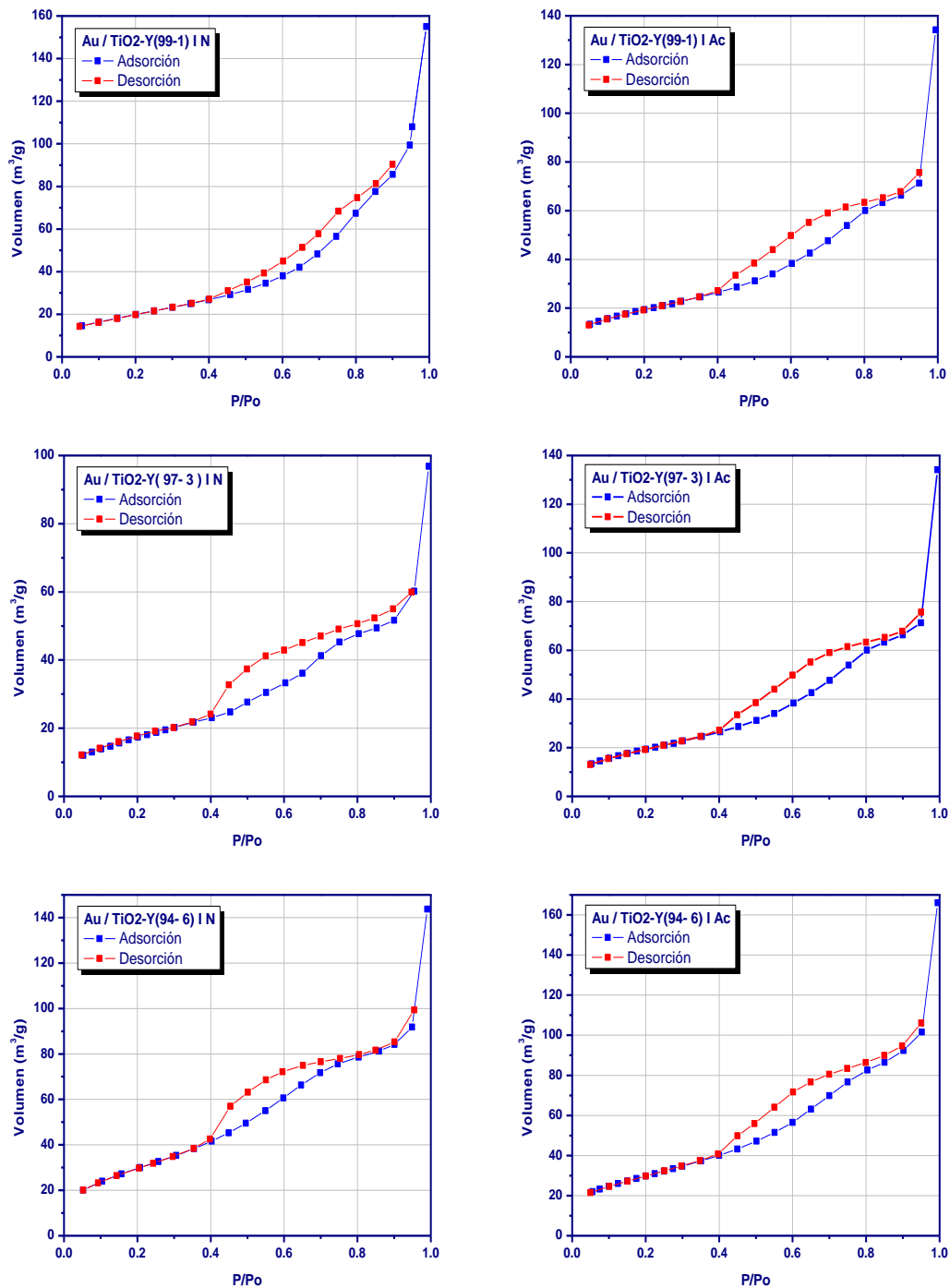


Figura 4.2. Curvas de histéresis. Volumen adsorbido vs Presión reducida.

### 4.1.3 Punto Isoeléctrico (IEP).

Con el punto isoeléctrico (IEP) de los catalizadores se pudo determinar la carga de la superficie, pues este punto nos indica a que pH de la solución se neutraliza la carga superficial. En la Figura 4.3 se muestran las curvas obtenidas de la experimentación, en la tabla 4.4 se resumen los valores de IEP para cada catalizador obtenidos de estas gráficas, y en la tabla 4.5 se muestran, con fines comparativos, los resultados experimentales obtenidos por Plata y colaboradores de catalizadores de 1% de oro sobre titanía, con diferentes porcentajes de dopaje de itrio (0, 6 y 11%).<sup>[128]</sup>

**Tabla 4.4. Punto Isoeléctrico (IEP).**

Catalizador	pH <sub>IEP</sub>	Catalizador	pH <sub>IEP</sub>
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	3.09	Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	3.28
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	3.00	Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	3.33
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	3.05	Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	2.95
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	4.5	TiO <sub>2</sub> (P25)	5.2

**Tabla 4.5. Punto Isoeléctrico (IEP).**<sup>[128]</sup>

Catalizador	pH <sub>IEP</sub>
TiY0 (P25)	4.73
TiY6	4.05
TiY11	3.86

El valor reportado para el TiO<sub>2</sub>(P25) es de aproximadamente pH 5.5,<sup>[142]</sup> por lo que resulta evidente que la presencia del oro y el itrio, reducen este valor, sin embargo la cantidad de itrio utilizada no resulta suficiente como para observar una tendencia, lo que si puede apreciarse en la tabla 4.5; donde se ve claramente que al incrementarse la cantidad de itrio, el IEP disminuye.

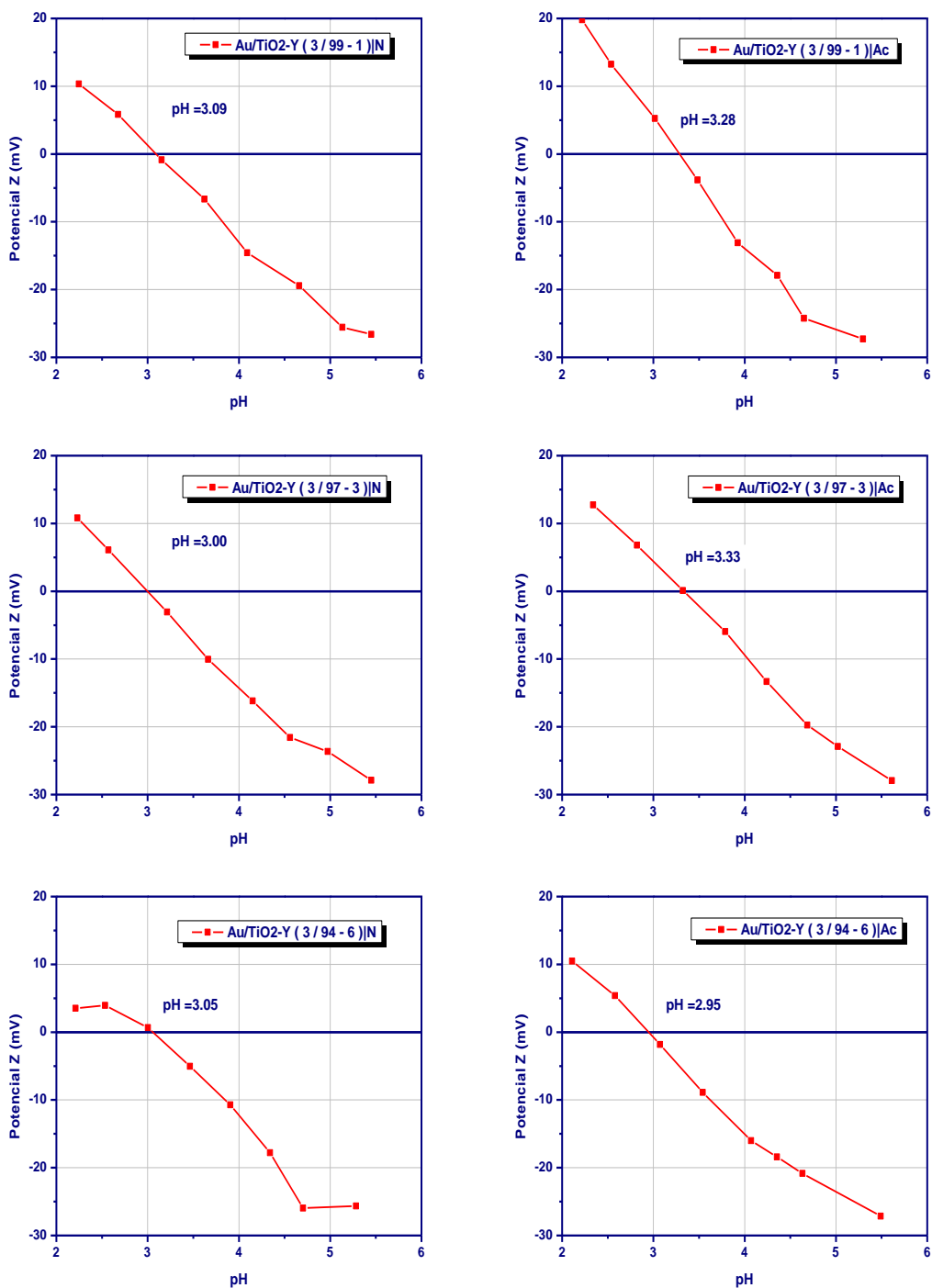


Figura 4.3. Curvas de Punto Isoeléctrico. Potencial Z vs pH.

#### 4.1.4 Espectroscopía UV-Visible.

Con la espectroscopía UV-Visible se logró identificar de manera cualitativa la presencia del oro metálico ( $\text{Au}^0$ ) en los catalizadores preparados. Los resultados se resumen en la tabla 4.6 mostrando las longitudes de onda en donde se presenta el máximo de absorbancia. Además se muestran los espectrogramas en las Figuras 4.4 y 4.5.

Recordando lo planteado en la sección 2.10.4, tenemos que se le llama *resonancia bipolar de plasmón*, a la oscilación del campo eléctrico que tiene lugar cuando un metal se irradia con energía entre el rango que va desde UV hasta visible (UV-visible); ya que con esta los electrones de la capa de valencia son promovidos a niveles superiores de energía, pero simultáneamente son atraídos por el núcleo, generando así la oscilación. Cada metal posee una banda de plasmón característica, la cual nos sirve para identificarlos, pues en esta se presenta un pico de absorción.

**Tabla 4.6. Resultados de espectroscopía UV-Visible.**

Catalizador	$\lambda$ (nm)	Absorbancia
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	552.9	0.57
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	575.8	0.47
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	583.0	0.56
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	559.8	0.54
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	574.1	0.48
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	581.5	0.62

En la Figura 4.4 se presenta la escala de longitud de onda con un mayor rango que permite ver la transición de la titania al plasmón característico del oro. En la Figura 4.5 nos enfocamos a los plasmones del oro de manera más detallada.

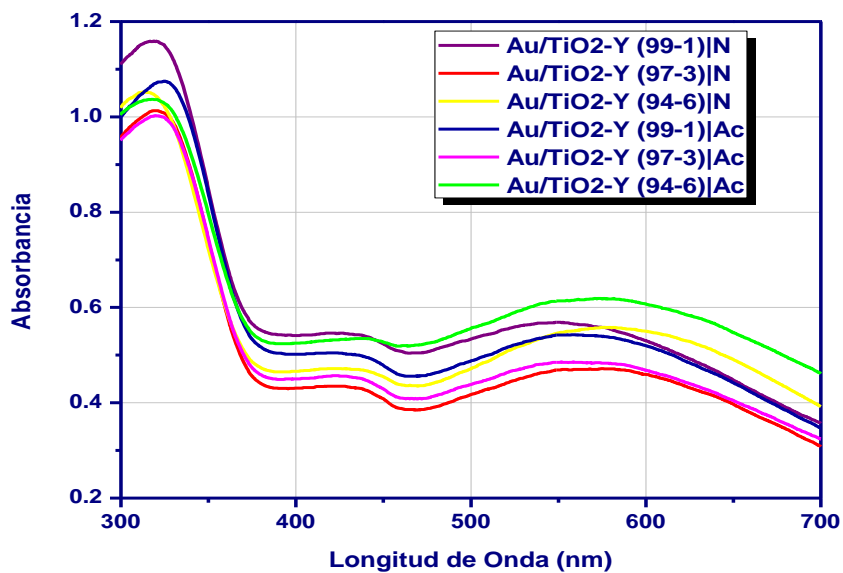


Figura 4.4. Espectroscopía UV-Visible. Absorbancia vs Longitud de Onda.

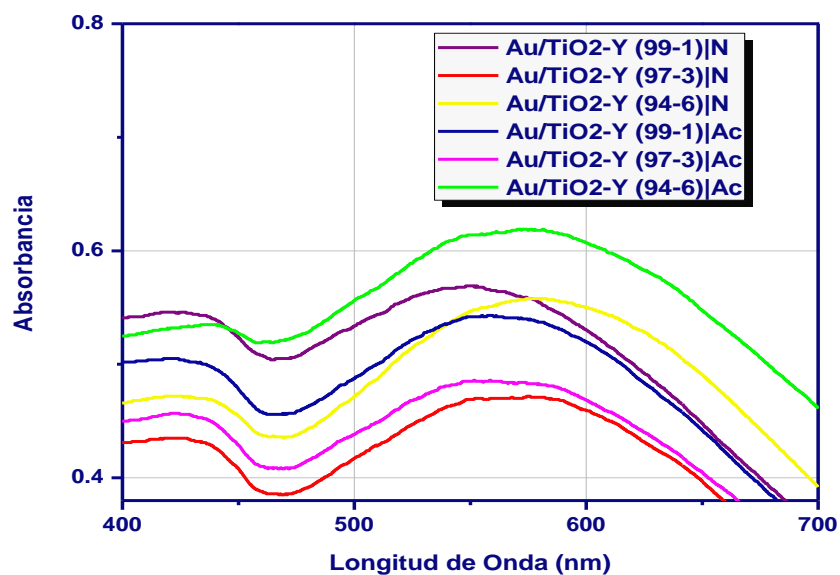


Figura 4.5. Espectroscopía UV-Visible. Absorbancia vs Longitud de Onda.





Recordando que el plasmón característico para el oro metálico está entre 500 nm y 560 nm,<sup>[117]</sup> podemos ver en los resultados mostrados, que los plasmones de todos los catalizadores se encuentran entre 550 nm y 585 nm, por lo que podemos considerar que todos los valores son razonables comparándolos con el reportado en la literatura, comprobando así, la existencia del oro metálico en los catalizadores.

#### 4.1.5 Espectroscopía DRX.

Los resultados de DRX nos proporcionaron información respecto de las fases cristalográficas presentes en el soporte de los catalizadores, así como del tamaño de los cristales. Dichos resultados los podemos ver en las Figuras 4.6 y 4.7.

Estos resultados nos indican claramente que en los catalizadores preparados solo encontramos a la titania en fase anatasa, a excepción del catalizador de referencia - Au/TiO<sub>2</sub>(P25)- que tiene presencia de algunas señales débiles de la fase rutilo, lo cual indica que el itrio tiene un efecto que evita la aparición de esta fase hasta los 500°C (temperatura de tratamiento térmico del soporte). En catálisis, se busca trabajar preferentemente con la fase anatasa (54 m<sup>2</sup>/g calcinado a 800°C), ya que presenta una mejor actividad debida a que tanto su área específica como su volumen de poro son mayores que los del rutilo (1.35 m<sup>2</sup>/g calcinado a 500°C).<sup>[145, 146]</sup> Puede observarse también que a medida que aumentó la cantidad de itrio, las señales se fueron engrosando y disminuyendo su altura, lo cual indica que los cristales de anatasa fueron disminuyendo de tamaño, lo que se comprobó calculando el tamaño promedio de cristal mediante la ecuación de Scherrer, los resultados se muestran en la Tabla 4.6.

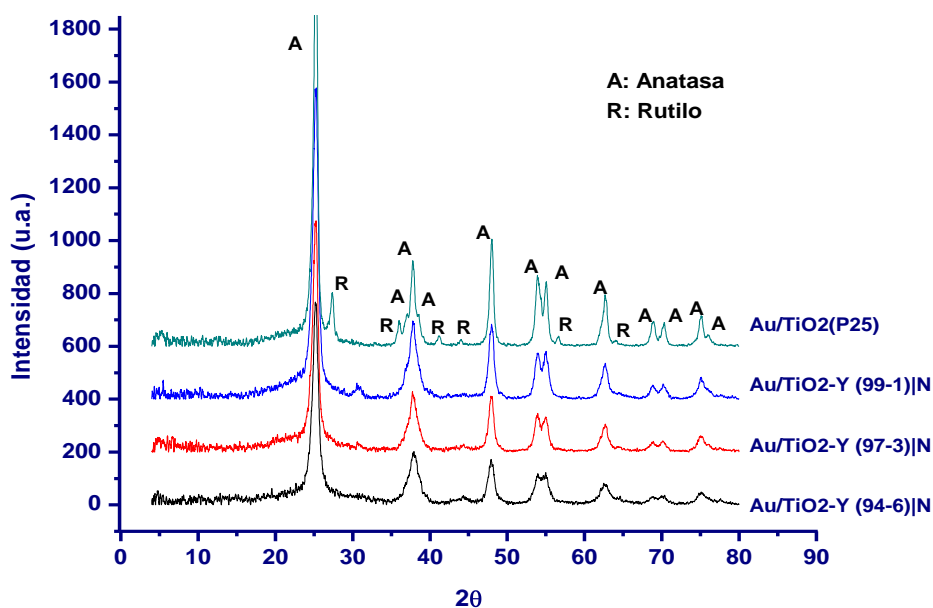


Figura 4.6. Difracción de Rayos X (XRD). Fases del titanio presentes en los catalizadores.

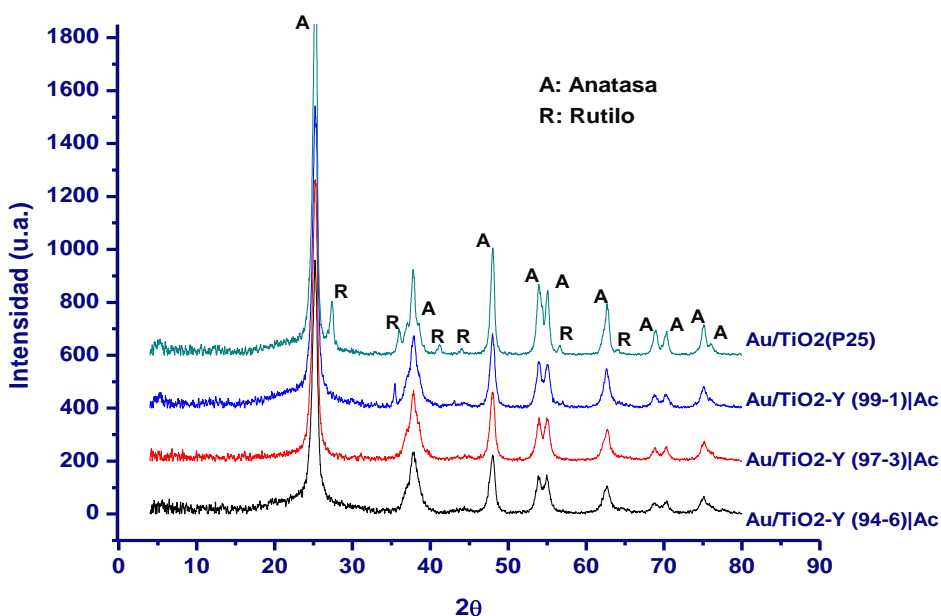


Figura 4.7. Difracción de Rayos X (XRD). Fases del titanio presentes en los catalizadores.

**Tabla 4.6. Tamaño de cristales de anatasa.**

Catalizador	Tamaño de cristal(nm)
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	11.78
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	10.98
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	10.29
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	13.89
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	11.56
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	10.98
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	19.91
TiO <sub>2</sub> (P25) <sup>[147]</sup>	21.0

Analizando los resultados anteriores, es evidente que al incorporar al itrio en el soporte, el tamaño de cristal se reduce de manera considerable, además de que al ir aumentando el porcentaje de este, el tamaño de cristal sigue disminuyendo. Este efecto lo podemos relacionar directamente con el área específica, la cual aumenta con la disminución del tamaño de cristal de anatasa.

Por otra parte, no se detectó presencia de oro en los difractogramas, lo cual es una manera indirecta de ver que el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño y que las partículas tienen una buena dispersión, lo que les impide ser detectadas por esta técnica. De los resultados obtenidos con TEM, los cuales se muestran a continuación, se obtuvo más información al respecto.

#### 4.1.6 Microscopía TEM.

En las Figuras 4.8 a 4.10 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula de oro, junto con una imagen representativa de las muestras analizadas por TEM para los

catalizadores preparados. Las distribuciones se obtuvieron del conteo de partículas de las imágenes obtenidas. En cada histograma se muestra el diámetro promedio de partícula de oro, así como su desviación estándar correspondiente, mismos que se resumen en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7. Tamaño promedio de partícula.**

Catalizador	$d_{\text{prom}}$ (nm)	$\sigma^2$ (nm)
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) N	3.2	0.85
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) N	3.0	0.88
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) N	3.4	1.2
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (99-1) Ac	3.0	1.1
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (97-3) Ac	3.3	1.1
Au/TiO <sub>2</sub> -Y (94-6) Ac	3.5	0.87
Au/TiO <sub>2</sub> (P25)	3.4	0.89
TiO <sub>2</sub> (P25) <sup>[147]</sup>	21.0	---

De acuerdo con la tabla anterior, podemos observar que no hay una tendencia que nos indique que la cantidad de itrio en el soporte afecte el tamaño de las nanopartículas de oro. Resulta muy importante recalcar como es que el diámetro de partícula se encuentra entre 3 nm y 3.5 nm, lo cual es consistente con los valores esperados de acuerdo al método de preparación DPU. Los cálculos de esta sección pueden consultarse en el Anexo II.

En lo que respecta a la dispersión de las partículas de oro, las imágenes nos muestran que se logró una dispersión adecuada de las partículas de oro sobre el soporte.

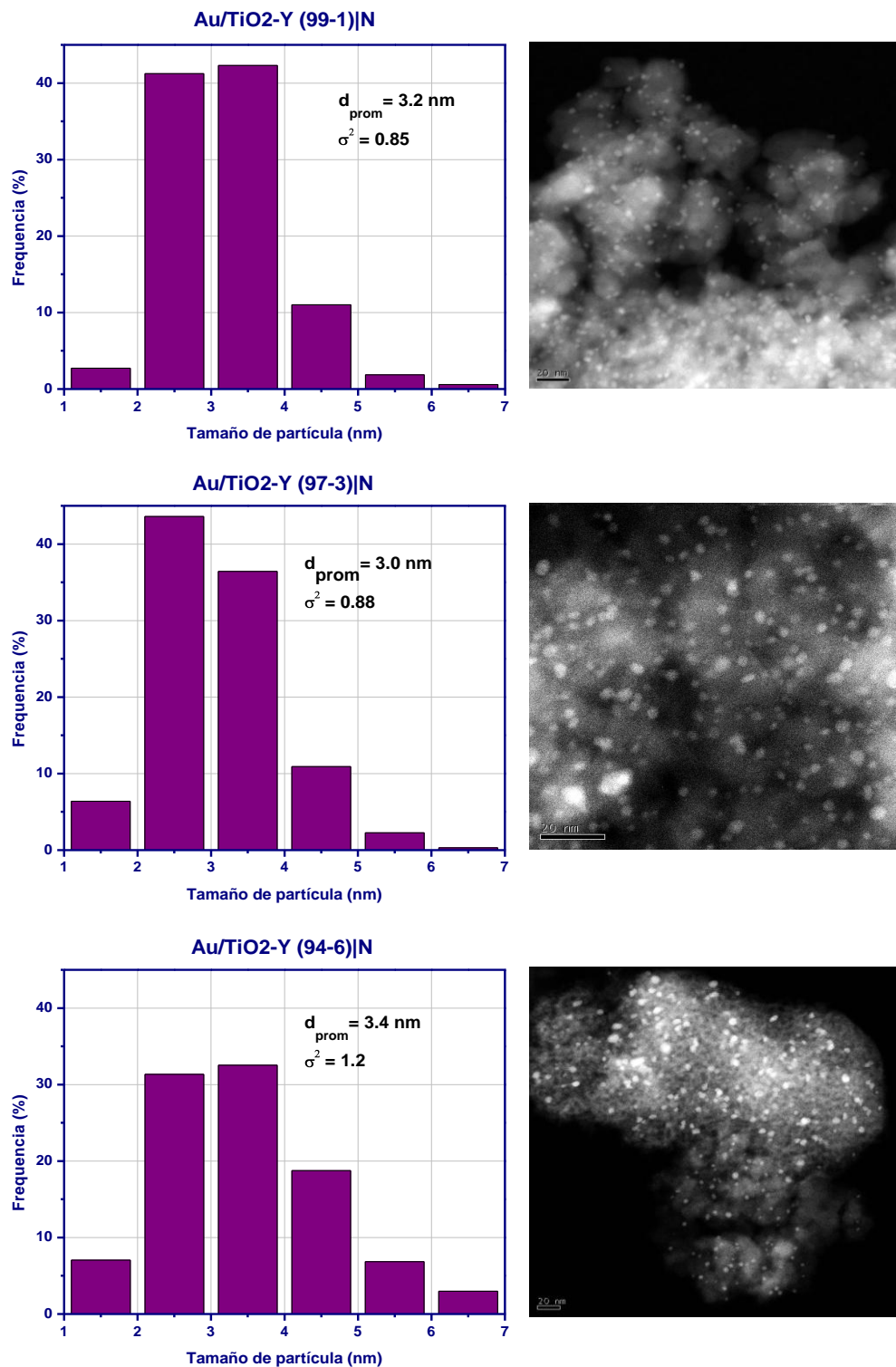


Figura 4.8. Resultados de TEM precursor Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: Distribución de tamaño e imágenes.

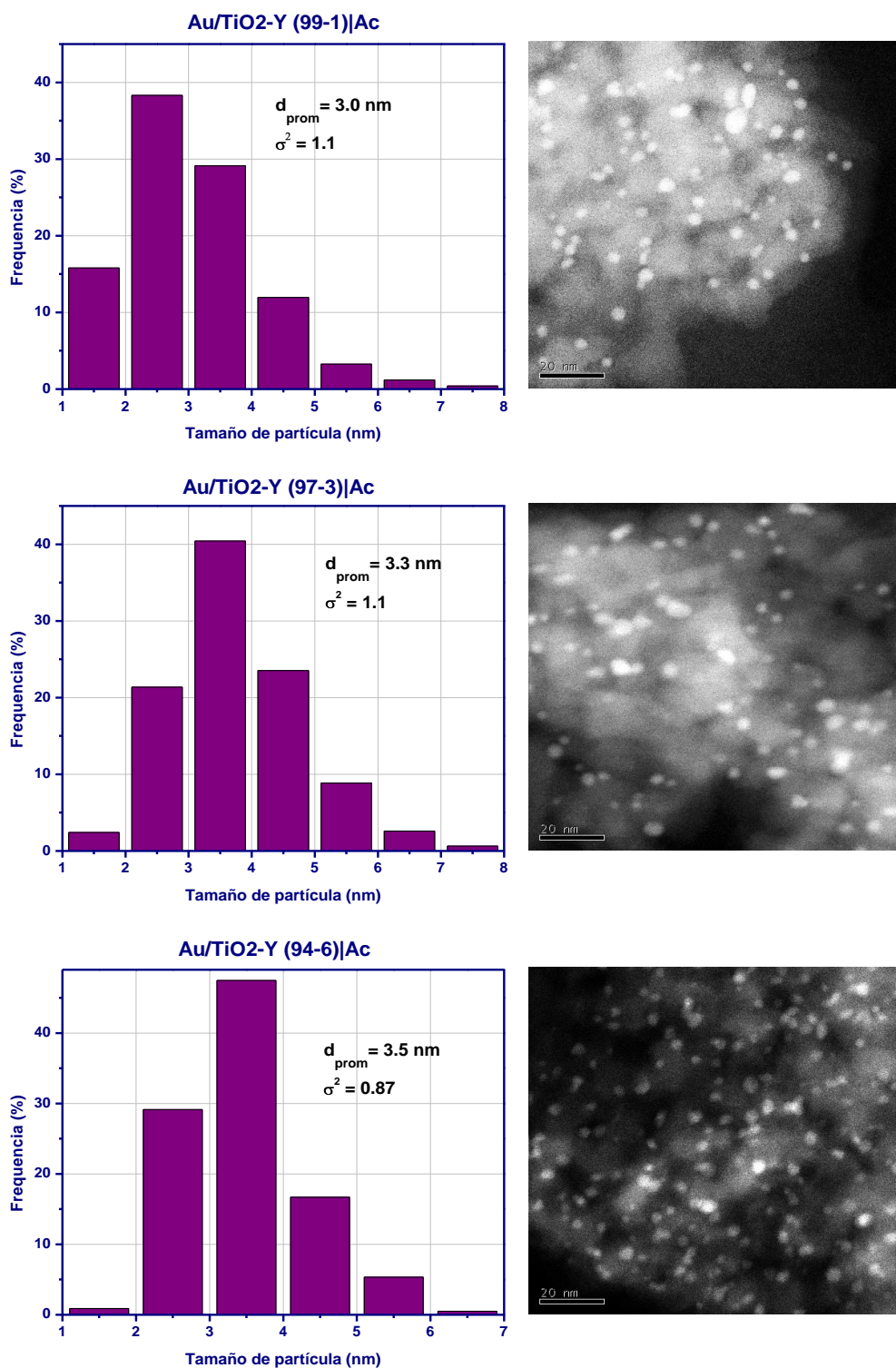
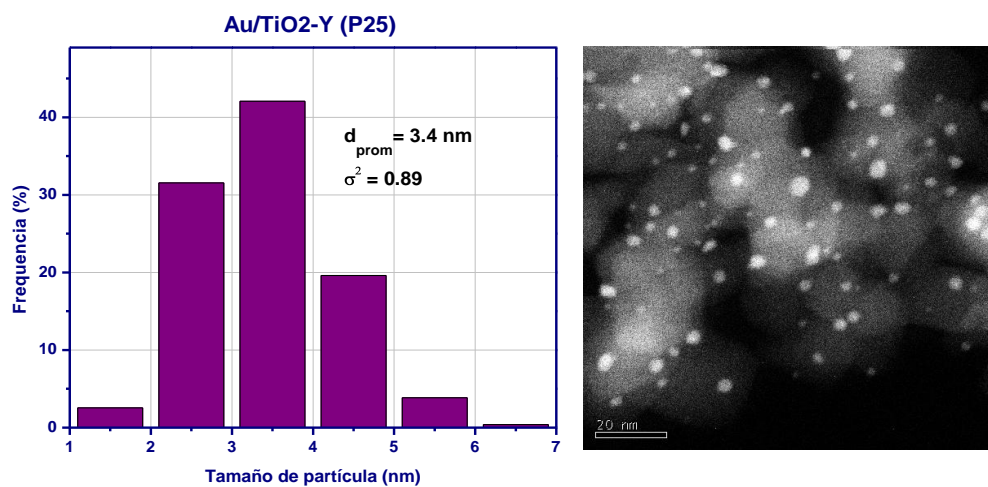


Figura 4.9. Resultados de TEM precursor Y(Ac)<sub>3</sub>: Distribución de tamaño e imágenes.



**Figura 4.10. Resultados de TEM catalizador de referencia: Distribución de tamaño e imagen.**

#### 4.1.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Los resultados de esta prueba nos permitieron conocer la temperatura de reducción del oro, de estado  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$ . Podemos comparar la reducibilidad de los catalizadores en la Figura 4.11, en la que se muestran los picos que indican el consumo de hidrógeno para la reducción del oro y la temperatura a la que esto ocurre.

Lo primero que podemos observar es el rango de temperatura en la que se lleva a cabo la reducción, el cual va de los  $100^\circ\text{C}$  hasta aproximadamente  $150^\circ\text{C}$ . Así mismo se observa que el pico del catalizador de referencia  $\text{Au/TiO}_2\text{-Y(P25)}$  está en  $130^\circ\text{C}$ , los picos correspondientes a los catalizadores con 1% de itrio esta en  $121^\circ\text{C}$  y los de 6% en  $112^\circ\text{C}$ , lo que nos indica la tendencia clara de que al aumentar la carga de itrio, el pico se desplaza a temperaturas más bajas, de igual manera se presenta un ligero desplazamiento de la temperatura final de la reducción.

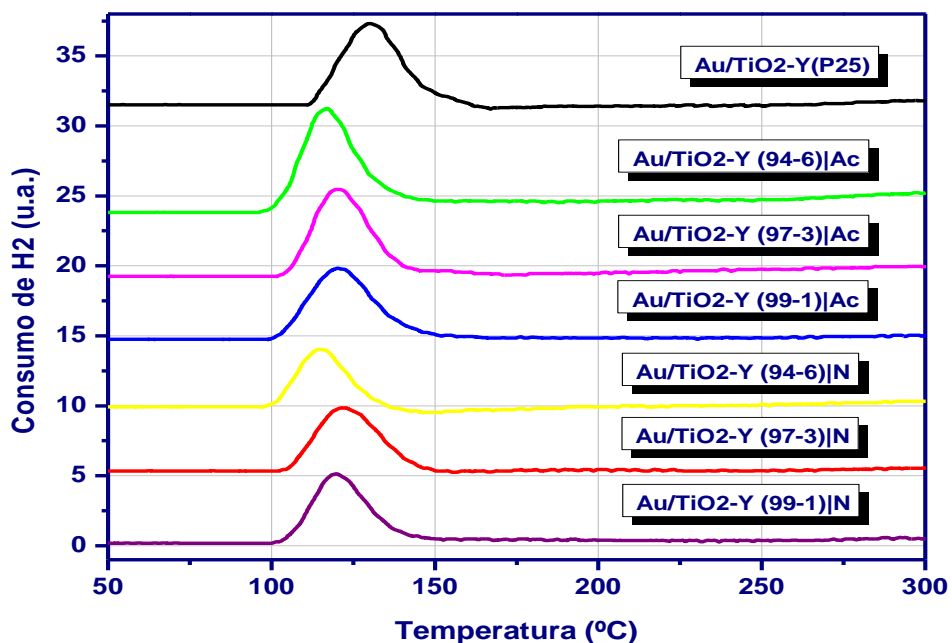


Figura 4.11. Resultados de TPR. Temperatura de reducción del oro.

Este desplazamiento se puede atribuir a la presencia de cristales de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) en la superficie del soporte, y/o al incremento en el número de defectos superficiales; ambos debidos al incremento de la cantidad de itrio.

Otra observación muy importante es el hecho de que estos resultados nos demuestran que a la temperatura de tratamiento térmico de los catalizadores ( $300^\circ C$  y  $350^\circ C$ ), todo el oro ha sido reducido a oro metálico.

## 4.2 Pruebas catalíticas.

### 4.2.1 Pruebas de actividad.

Las pruebas de actividad que se hicieron a los catalizadores arrojaron los resultados que se muestran en la Figura 4.12. Estas curvas nos indican cual de los catalizadores



presenta una mayor actividad respecto del porcentaje y del precursor de itrio que cada uno posee en el soporte. Todos los catalizadores fueron tratados a 300°C y probados en oxidación de CO.

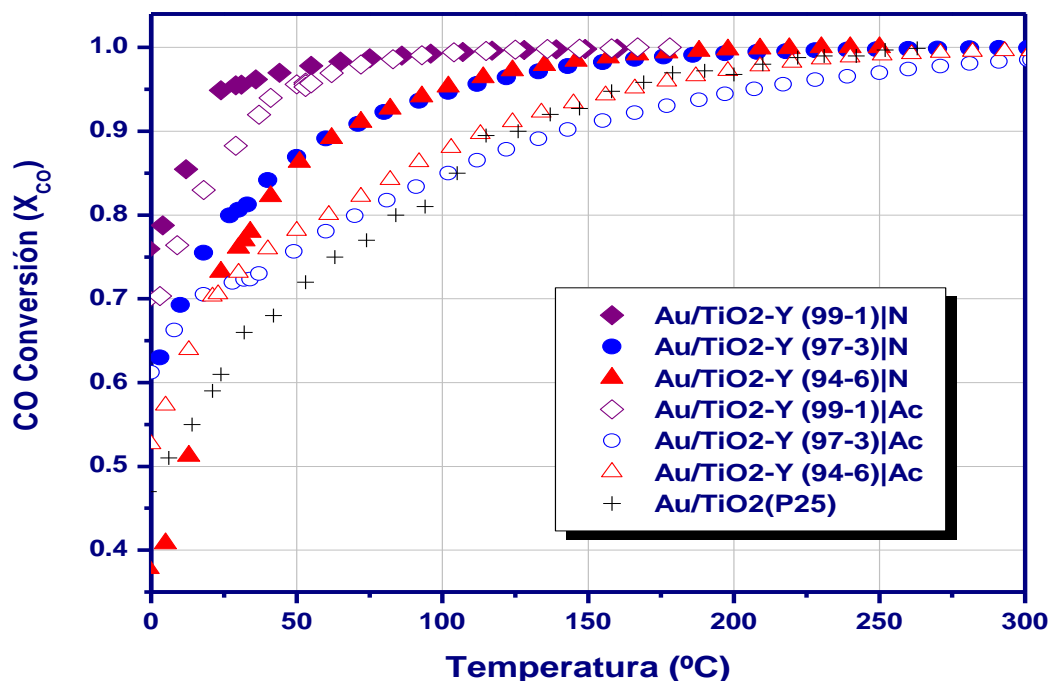


Figura 4.12. Conversión contra temperatura de reacción. Tratamiento térmico a 300°C en aire.

Lo primero que queda evidenciado en los resultados mostrados en la Figura 4.12, es que el catalizador de referencia -Au/TiO<sub>2</sub>(P25)- tiene la menor actividad de todos, lo cual es indicativo de que la sola presencia del itrio en el soporte, aumenta de manera considerable la actividad del catalizador, sin embargo, este catalizador es ya activo a bajas temperaturas (por ejemplo 0°C y 25°C), mostrando así el efecto catalítico del oro depositado.



Los catalizadores más activos fueron los correspondientes a la menor cantidad de itrio; Au/TiO<sub>2</sub>-Y (99-1)|N y Au/TiO<sub>2</sub>-Y (99-1)|Ac, con un porcentaje real de 0.54 y 0.57 % respectivamente. Al aumentar la cantidad de itrio en el soporte la actividad tendió a disminuir, sin embargo, estos catalizadores con 3 % y 6 % p/p de itrio mantuvieron una actividad más alta que el catalizador de referencia, a excepción del catalizador Au/TiO<sub>2</sub>-Y (94-6)|N, el cual a bajas temperaturas (0°C), su actividad fue menor.

Este comportamiento de mejorar la actividad catalítica de los catalizadores se debe principalmente a lo que ya se ha mencionado con anterioridad, las vacancias de oxígeno y los defectos superficiales que genera el dopaje con itrio. Estas vacancias generan defectos superficiales que funcionan como centros de anclaje de las partículas de oro, inhibiendo el fenómeno de sinterización y favoreciendo un tamaño pequeño de partícula. El hecho de que la menor cantidad de itrio genere la mayor actividad, podría explicarse con que al sobrepasar cierto porcentaje de itrio, comienza a formarse óxido de itrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), impidiendo que pueda haber más sustituciones de átomos de titanio (Ti) por átomos de itrio (la presencia de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se demostró con imágenes de HRTEM, como se muestra en la Figura 4.13), y por consiguiente, una disminución de la actividad catalítica.

Por otro lado, si comparamos los precursores de itrio, veremos que para los catalizadores preparados con el precursor de nitrato de itrio, presentan una actividad ligeramente mayor a los preparados con acetilacetonato de itrio, pero que sin embargo no consideramos significativa como para poder decir que el precursor fue un factor determinante en la actividad de estos catalizadores.

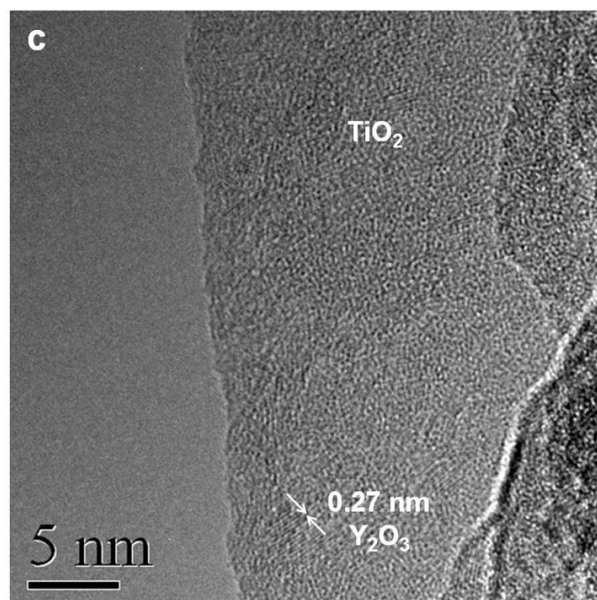


Figura 4.13. Imagen de HRTEM donde se muestra la formación de  $Y_2O_3$ .

#### 4.2.2 Temperatura de tratamiento térmico.

En la Figura 4.14 vemos los resultados obtenidos en la actividad de  $Au/TiO_2-Y (99-1)|N$  cuando es tratado térmicamente a diferentes temperaturas. Esta prueba nos sirvió para determinar la mejor temperatura de tratamiento térmico, y poder tratar todos los catalizadores a esta temperatura.

La temperatura de tratamiento térmico en la que el catalizador  $Au/TiO_2-Y (99-1)|N$  presentó la mayor actividad fue cuando se trató a  $350^\circ C$ , tal como podemos ver en la Figura 4.15, por lo que se le consideró a esta, la temperatura óptima.

Otra observación interesante es el hecho de que conforme se fue aumentando la temperatura del tratamiento la actividad mejoró, esto hasta los  $350^\circ C$ , ya que sobrepasando esta temperatura la actividad volvió a decaer.

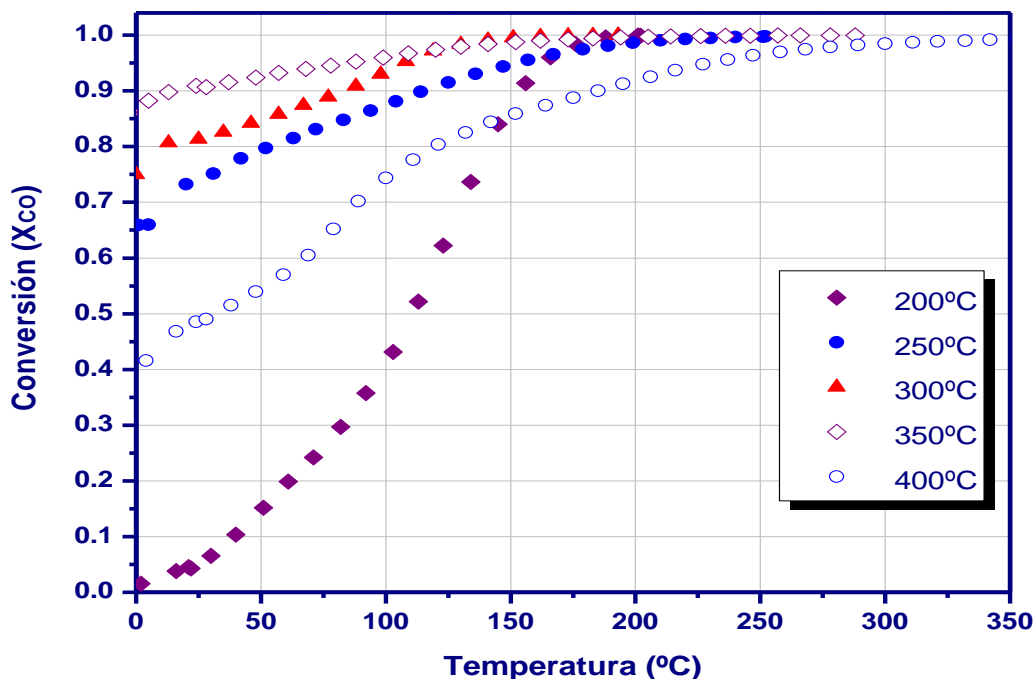


Figura 4.14. Temperatura Óptima de Tratamiento Térmico. 40mg con 40mL/min de aire.

Lo anterior se debe a que conforme se aumenta la temperatura de tratamiento térmico, mayor cantidad de oro se reduce, esto hasta llegar a un punto tal que se promueve la sinterización de las partículas debido a la movilidad de las mismas promovida por el aumento de temperatura, lo cual promueve un aumento en el tamaño de partícula y por consiguiente su actividad disminuye.

#### 4.2.3 Pruebas de estabilidad.

En la Figura 4.13 se muestran los resultados obtenidos con las pruebas de estabilidad, con los cuales se determinó la estabilidad de los catalizadores en el tiempo, es decir, que tan rápido se desactivan cuando son expuestos a los gases de reacción.

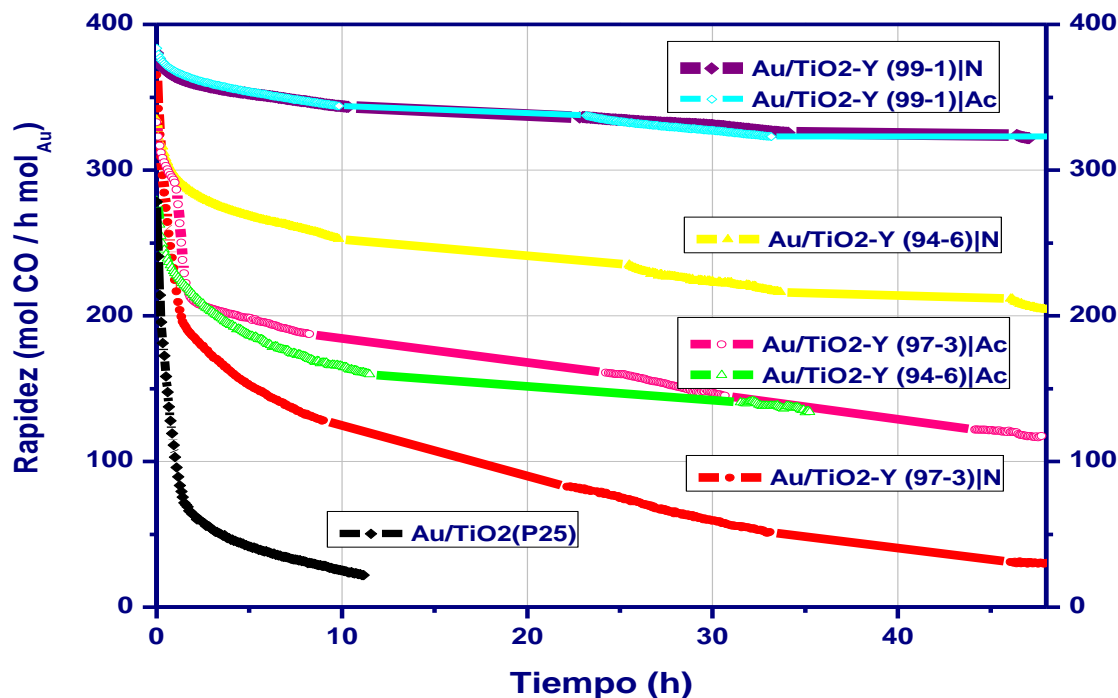


Figura 4.13. Conversión contra tiempo a 15°C. Curvas de estabilidad.

Resulta evidente que todos los catalizadores con itrio tienen una mayor estabilidad, sin embargo, el resultado más importante en esta prueba es la excelente estabilidad que presentan los catalizadores  $\text{Au/TiO}_2\text{-Y (99-1)|N}$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-Y (99-1)|Ac}$ , los cuales corresponden a un contenido de itrio del 1% y que prácticamente se mantienen estables después de 48h de reacción continua; disminuyendo apenas un poco más de 15% su grado de conversión inicial.

Por otro lado, podemos decir que los catalizadores preparados con precursor de acetilacetato de itrio, muestran una correlación entre el porcentaje de itrio y su estabilidad, ya que conforme este porcentaje aumenta la estabilidad se reduce. Esto es más evidente en el paso de 1% a 3%, donde el cambio es considerable, pero de un 3% a un 6% existe solo una ligera disminución. Por el contrario, los preparados con el precursor



de nitrato de itrio, presentan la variante de tener la menor estabilidad con el porcentaje de itrio intermedio, que es el 3%.



## CONCLUSIONES

- El método de preparación del catalizador, incluyendo el dopaje, el depósito del oro y el tratamiento térmico; son determinantes en las características del catalizador. Estas tres etapas determinan en gran medida las características del catalizador, de tal manera que se pueden manipular para optimizarlas y obtener catalizadores que puedan tener una mayor aplicación a nivel industrial.
- La incorporación del itrio en la estructura de la titania mediante dopaje, genera un efecto positivo en cuanto a la mejora de su actividad catalítica y la estabilidad en función del tiempo de reacción; sin embargo, existe también un límite para esta incorporación, pues más allá de este, el efecto positivo del dopaje comienza a decrecer debido a la formación de cristales de  $Y_2O_3$  en la superficie del  $TiO_2$ .
- El precursor de itrio no tuvo un efecto que le haga ser un factor determinante para la preparación de estos catalizadores, ya que los dos grupos correspondientes a cada precursor no presentaron un comportamiento lo suficientemente particular para poder considerarlo, demostrando que el parámetro más importante en este trabajo fue sin lugar a dudas el porcentaje de dopaje de itrio en los soportes.
- La mejora en la actividad y estabilidad de los catalizadores de oro soportado en titania, mediante el dopaje con itrio, hace posible llevar a cabo la oxidación de CO con conversiones muy altas y a temperaturas mucho más bajas, además de que se pueden tener operando por periodos mucho más largos. Todo esto los convierte en catalizadores con un mayor potencial de aplicación práctica, ya que su eficiencia



puede ser mucho mayor, además del beneficio ecológico que este tipo de materiales nos pueden ofrecer, pues como es el caso de estos catalizadores, son un aliado directo en la lucha contra las emisiones de gases de efecto invernadero, lo que hoy en día es un reto a nivel mundial.

- Ante la problemática ecológica y económica a nivel global, el dopaje de catalizadores con metales de transición, representa un área de oportunidad muy importante como campo de investigación, ya que como vimos en el presente trabajo, el potencial que se tiene al respecto, nos da una idea de la amplia gama de beneficios económicos y ambientales que se pueden obtener mediante el desarrollo de estos materiales.





## BIBLIOGRAFÍA

1. Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and Science, 1960. 23(5): 22-63.
2. Royal Society, UK National Academy of Science and the Royal Academy of Engineering, 2004.
3. Mendoza, Rodríguez-López, *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. Perfiles Latinoamericanos Enero-Junio 2007, p. 161-164.
4. <http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanoparticulas.htm>
5. Salamanca-Buentello F., D.L. Persad, E. B. Court, D. K. Martin, A. S. Daar and P. A. Singer, *Nanotechnology and the developing World*. Public Library of Science Medicine, 2005. 2(4): 300-303.
6. Mendoza, Rodríguez-López, *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. Perfiles Latinoamericanos Enero-Junio 2007, p. 170.
7. M. Haruta, T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, *Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared under various temperatures*, Surface and Interface Analysis. 2001, p. 75.
8. A. Y. M. Jones, P. K. W. Lam, *Science of the Total Environment* 354 (2005) 150-156.
9. J. A. Raub, M. Mathieu-Nolf, N.B. Hampson, S. R. Thom, *Toxicology* 145 (2000) 1-14.
10. T. Tabakova, F. Bocuzzi, M. Manzoli, *Applied Catalyst A: General* 298 (2006) 127-143.
11. B. J. Wood, H. Wise, *The role of adsorbed hydrogen in the catalytic hydrogenation of cyclohexene*. *J. Catal.* 1966; 5: 135.
12. G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.* 1973; 6: 102.
13. D. Y. Cha, G. Paravano, *J. Catal.* 1970; 18: 200.
14. G. A. Ozin, D. McIntosh, *Inorg. Chem.* 1976; 15: 2869.
15. C. K. Costello, M. C. Kung, H. S. Oh, K. H. Kung. *Appl. Catal. A.* 232 (2002).
16. M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 201 (2001) 221.
17. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
18. R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.



19. S. Fuentes, G. Díaz, *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?, la ciencia para todos*, México 1997, p. 1-3.
20. B. Lindstrom, L. Petterson, *CATTECH* 7 (2003) 130-138.
21. James T. Richardson, *Principles of Catalyst, Fundamental and Applied Catalysis*, Ed. Plenum Press, New York and London. 1992, p. 5-7.
22. James T. Richardson, *Principles of Catalyst, Fundamental and Applied Catalysis*, Ed. Plenum Press, New York and London. 1992, p. 11-21.
23. G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Ed. Imperial College Press, London. 2006, p. 6-17.
24. S. Fuentes, G. Díaz, *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?, la ciencia para todos*, México 1997, p. 51-60.
25. S. Fuentes, G. Díaz, *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?, la ciencia para todos*, México 1997, p. 30-32.
26. James T. Richardson, *Principles of Catalyst, Fundamental and Applied Catalysis*, Ed. Plenum Press, New York and London. 1992, p. 28-35.
27. M. C. Gimeno and A. Laguna, *Gold Bull.* 36 (2003) 83.
28. H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 33 (1990) 3; 23 (1990) 11.
29. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2<sup>nd</sup> edn., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
30. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C.*, *Chem. Lett.* 1987; 2: 405-408.
31. A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.* 32 (1999)3.
32. B. E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
33. C. Mihut, C. Descorme, D. Duprez, M. D. Amiridis, *J. Catal.* 212 (2002) 125.
34. E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboon, S. Osuwan, *Appl. Catal. A: Gen.* 183 (1999) 121.
35. A. Ueda, T. Oshima, M. Haruta, *J. Catal.* 153 (1995) 304.
36. W. Lui, M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995) 304.
37. A. Andreeva, T. Tabakova, L. Llieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M. V. Abreshev, *Appl. Catal., A: Gen.* 209 (2001) 291.
38. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J. A. Odriozola, *Appl. Catal., A: Gen* 234 (2002) 65.



39. V. Idakiev, L. Llieva, D. Andreeva, J. L. Blin, L. Gigot, Su B. L., *Appl. Catal.*, A: Gen 243 (2003) 25.
40. A. S. K Hashmi, T. M. Frost and J. W. Bats, *Gold Catalysis: On the phenol synthesis*. Organic Letters., 2001. 3 (23): 3769-3771.
41. Z. Hao, L. An and H. Wang, *Catalytic Performance and Structural Characterization of ferric oxide supported gold*. Science in China, Series B: Chemistry, 2001. 44 (6): 596-605.
42. J. Fraissard, M. Gasior B. Grzybowska, J. Haber, M. Polisset-Thfoin and G. Riahi, *Catalytic Activity of PtHY and PtAuHY in oxidation reactions*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2004. 154: 2561-2565.
43. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. V. Veen, M. Muhler, V. Plzak and R. J. Behm, *CO oxidation over supported gold catalysts-"inert" and "active" supported materials and their role for the oxygen supply during reaction*. Journal of Catalysis, 2001. 197 (1): 113-122.
44. A. Udea, M. Haruta, *Gold Bull*, 32 (1999)3.
45. B. E. Nieuwenhuys, *Adv. Catal.* 44 (1999) 259.
46. C. Mlhut, C. Descorme, D. Duprez, M. D. Amirirdis, *J. Catal.* 212 (2002) 125.
47. E.V. Stefanovich, T-N. Truong *Chem. Phys. Letters* 299 (1999) 623.
48. M. Lewandowski, D.F. Ollis. *Appli. Catal. B. Enviromental* 30 (2003) 30.
49. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology 3ed ed. John Wiley & Son. New York, Vol.23(1983).
50. Sanati, M. Anderson, A. *J. Mol. Catal.* 59(1990)233.
51. H. Schilder, H. Tschudin, M. Scheneider, *J. Catal.* 1478(1994)96.
52. G. Centi, C. Nigro, C. Perathoner, G. Stella, *Catal. Today* 17(1993)159.
53. B. E. Handy, I. Gorzkowska, J. Nickl, A. Baiker, *Phys. Chem.* 96(1992)1832.
54. N. V. Economides, D. A. Peña, P. G. Sminiortis, *Appl. Catal. B: Environ.* 23(1999)123.
55. V. Alan, A. Chadwick, *Chem. Mater.* 10(1998)864.
56. S. Doherty, D. Fitzmaurice, *J. Phys. Chem.* 100(1996)10732.
57. E. Stathatos, *Langmuir* 13(1997)259.
58. J. A. Navio, *Langmuir* 12(1996)2007.
59. Z. Ding, *Langmuir* 16(2000)6216.



60. K. Ishibashi, *J. Phys. Chem.* 104(2000)4934.
61. M. Haruta, *When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles*. Chem. Record., 2003. 3: 75-87.
62. M. Mavrikakis, P. Stoltze and J. K. Noskov, *Making gold less noble*. Catal. Lett., 2000. 64: 101-106.
63. M. Valden, X. Lai and D. W. Goodman, *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties*. Scienco, 1998. 281: 1647-1650.
64. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Catal. Rev. –Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
65. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Surf. Sci.* 156 (1985) 966.
66. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London, 1975.
67. R. Zanella, C. Louis, *Influence of the conditions of thermal treatments and storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples*. Catal. Today, 2005; 107-108: 768-777.
68. M. Haruta, *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. Cattech 2002. 6 (102-115).
69. F. Cosandey, T. E. Madey, *Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO<sub>2</sub>*. Surf. Rev. Lett., 2001. 8, 73.
70. G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Ed. Imperial College Press, London. 2006, p. 72-78.
71. A. M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G.D. Carlo, M.P. Casaletto, F.L. Liotta and G. Deganello, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 2821.
72. M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **110** (1997) 123.
73. S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda and Y. Nakahara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **72** (1991) 695.
74. G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalytic Science Series Vol. 6: Cathalysis by Gold* (2006).
75. R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V. A. Basiuk, J. M. Saniger, *J. Phys. B* (2006).
76. B. P. Block and J. J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4722.
77. J. W. Geus, *Preparation of Catalysts III*, 1983.
78. M. Haruta, *Catal Today* 36 (1997) 153.
79. F. Moreau, G. C. Bond and A. O. Taylor, *Chem. Commun.* (2004) 1642.



80. A. Wolf and F. Schüth, *Appl. Catal. A: Gen* 226 (2002) 1.
81. F. Moreau, G. C. Bond and A. O. Taylor, *J. Catal.* 231 (2005) 105.
82. R. Zanella, R. Delannoy and C. Louis, *Appl. Catal. A: Gen.* 291 (2005) 62.
83. R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry and C. Louis, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 7634.
84. M. Haruta, *CATTECH* 6, (2002), 102.
85. *Report of the Osaka National Research Institute* 393 (1999).
86. A. Zwijnenburg, A. Gossens, W. G. Sloof, M. W. J. Crajé, A. M. van der Kraan, L. Jos de Jungh, M. Makke and J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9853.
87. R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio and R. Touroude, *J. Catal.* 223 (2004) 328.
88. J. D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer and A. Baiker, *J. Catal.*, 181 (1999) 223.
89. M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. V. Veen, M. Muhler, V. Pizak and R. J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113.
90. G. C. Bond, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, (eds.) VCH, Weinheim, 1997, Vol. 2, p. 752.
91. B. K. Min, W. T. Wallace and D. W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L-7 L-11.
92. M. Okomura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma and M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 53.
93. T. V. Choudhary and D. W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.
94. L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, C. Martin, I. Martin and V. Rives, *Catal. Lett.* 24 (1994) 303.
95. S. Carrettin, P. Concepción, A. Corma, J. M. López Nieto, V. F. Puntes and Angew, *Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 2538.
96. A. P. Koslova, S. Sugiyama, A. I. Kozlov, K. Asakura and Y. Iwasaka, *J. Catal.* 176 (1998) 426.
97. V.A. Bondzie, S. C. Parker and C. T. Campbell, *The kinetics of CO oxidation by adsorbed oxygen well-defined gold particles on TiO<sub>2</sub> (110)*. *Catal. Lett.* 63 (1999) 143-151.
98. M. Valden, S. Park, X. Lai and D. W. Goodman, *Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO<sub>2</sub> catalysts*. *Catal. Lett.* 56 (1998) 7-10.
99. H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura and Y. Iwasawa, *Active oxygen species and mechanism for low temperature CO oxidation reaction on a TiO<sub>2</sub>*



- supported Au catalysts prepared for Au(PPh<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>) and as-precipitated titaniumhydroxide. J. Catal.* 185 (1999) 252-264.
100. M. A. Bollinger and M. A. Vannice, *A kinetic and DRIFTS study of low temperature carbon monoxide oxidation over Au-TiO<sub>2</sub> catalysts. Appl. Catal. B* 8 (1996) 417-443.
  101. J. D. Grunwaldt and A. Baiker. *J. Phys. Chem.* 144 (1999) 1002.
  102. A. K. Tripathi, V. S. Kamble and N. M. Gupta, *Microcalorimetry adsorption and reaction studies of CO, O<sub>2</sub> and CO + O<sub>2</sub> over Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and polycrystalline Gold Catalysts. J. Catal.* 187 (1999) 332-342.
  103. M. Haruta and M. Daté, *Appl. Catal. A* 222 (2001) 427.
  104. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet and B. Delmon, *J. Catal.* **144** (1993) 113.
  105. G. C. Bond and D. T. Thompson, *Gold Bull.* 33 (2000) 41.
  106. J. D. Grunwaldt and A. Baiker. *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 1002.
  107. F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota and M. Haruta, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3625.
  108. A. Knell, P. Barnickel, A. Bauker and A. Wokaun, *J. Catal.* 137 (1992) 306.
  109. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity.* London: Academic Press 1967.
  110. S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapours.* Princeton: University Press 1943.
  111. D. M. Young, A. D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases.* London: Butterworths 1962.
  112. S. Drunáuer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.
  113. Anderson, R. John and M. Boudart, *Catalysis, Science and Technology.* Vol. 2. Ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1981.
  114. James T. Richardson, *Principles of Catalyst, Fundamental and Applied Catalysis,* Ed. Plenum Press, New York and London. 1992, p. 157-183.
  115. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Shatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment. J. Phys. Chem. B,* 2003, 107:668-677.



116. A. J. Haes, S. Zou, G. C. Shatz and R. P. V. Duyne, *A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmón resonance of noble metal nanoparticles*. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108:109-116.
117. H. Xu and M. Käll, *Modeling the optical response of nanoparticles based surface plasmón resonance sensors*. *Sensors and actuators. B: Chemical*, 2002. 87(2):244-249.
118. A. Wang, C. Chang and M. Mou, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18860.
119. R. Zanella, Tesis de Maestría en Ing. Química: *Síntesis y Caracterización de Titania Dopada con Ce para su uso como soporte en catalizadores para HDS*. Facultad de Química UNAM; mayo del 2000.
120. I. Kirm, Tesis Doctoral en Ing. Química: *Nuevas Rutas más Respetuosas con el medio ambiente para la Síntesis de 2-feniletanol y óxido de estireno*. Universidad I Virgili. 2005.
121. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Chem. Rev* 95 (1995) 735.
122. M. Kaise, H. Nagar, K. Tokuhashi, S. Kondo, S. Nimura, O. Kikuchi, *Langmuir*, 10 (1994) 1345.
123. E. Piera, M. I. Tejedor-Tejedor, M. E. Zorn, M. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 671.
124. M. Kang, *J. Mol. Catal. A: Chem* 197 (2003) 173.
125. L. M. S. Traqueia, T. Pagnier and F. M. B. Marques, *“Structural and Electrical characterization of Titania Doped YSZ”*, *Journal of the Ceramic Society* 17 (1997) 1019-1026.
126. K. Wilke, H. D. Breuer, *“The Influence of Transition Metal Doping on the Physical and Photocatalytic Properties of Titania”*, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 121 (1999) 49-53.
127. Gustavo López Pérez. Tesis Doctoral: *“Efectos de la Adición de Al<sup>3+</sup> y Si<sup>4+</sup> en la actividad catalítica del Ni y Pt soportados en TiO<sub>2</sub> y en Óxidos Mixtos de TiO<sub>2</sub> y en Óxidos Mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>”*. Universidad Autónoma Metropolitana. Unidad Iztapalapa. 2008.
128. J. J. Plata, A. M. Márquez, J. Fernández, R. Sánchez, F. Romero, M. I. Domínguez, M. A. Centeno y J. A. Odriozola, *“Gold Nanoparticles on Yttrium Modified Titania: Support Properties and Catalytic Activity”* *Top Catal* (2011) 54: 219-228.
129. T. Ioannides, X. Verykios: *Journal of Catalysis* 161(1996)560-569.



130. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva and T. Tabakova, *J. Molec. Catal. A: Chem.* **213** (2004) 235.
131. M.M. Schubert, V. Plzak, J. Garche and R.J. Behm, *Catal. Today* **76** (2001) 143.
132. P. Konova, A. Naydenov, T. Tabakova and D. Mehandjiev, *Catal. Commun.* **5** (2004) 537.
133. G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Ed. Imperial College Press, London. 2006, p. 37.
134. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, J. Mol. Catal. A, **213** (2004) 235.
135. S. Kielbassea, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 19184.
136. B. Béguin, E. Garowsky and M. Primet, "Stabilization of Alumina by Addition of Lanthanum". *Appl. Catal.*, (1991) 119-132.
137. 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** (1993) 211-220.
138. J. S. Church and N. W. Cant, "Stabilization of Aluminas by Rare Earth and Alkaline Earths Ions". *Appl. Catal.*, **101** (1993) 105-116.
139. M. F. L. Johnson "Surface Area Stability of Aluminas". *J. Catal.*, **123** (1990) 245-259.
140. M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, "Thermal Stability and Characterization of  $\gamma$ -Alumina Modified with Rare Earths". *J. less-Com. Met.* **162** (1990) 297-308.
141. M. I. Cabrera, O. M. Alfaro, A. E. Cassano, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 20043.
142. J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.*, IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia, (1994).
143. M. A. Malati, W. K. Wong (1984) *Surf Technol.* **22**:305.
144. Welty, J., et. Al., *Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*, Limusa, México 2000.
145. J. M. Gallardo Amores, *Estudio del mecanismo de reacción de la oxidación de isopropanol sobre óxidos mixtos de Mn-Ti mediante espectroscopía FT-IR y cromatografía de gases*, [Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio](#), ISSN 0366-3175, [Vol. 39, N° 3, 2000](#) , pp. 269-276.





146. D. Mendoza-Anayaa, P. Salasb, C. Angeles-Chávezb, R. Pérez-Hernández y V. M. Castaño, *Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes*, Revista Mexicana de Física **50 suplemento 1**, pp. 12–16.
147. J. M. Hernández Enríquez\*, L. A. García Serrano, B. H. Zeifert Soares, R. García Alamilla, B. B. Zermeño Resendiz, T. Del Angel Sánchez, A. Cueto Hernández, *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa*, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Superficies y Vacío **21(4) 1-5**, diciembre de 2008.



## ANEXOS

### Anexo I.

#### Síntesis

- **Para el cálculo de las masas de reactivos utilizados en el depósito del oro sobre el soporte.**

Debido a que la cantidad de oro a depositar fue de 3% en todos los casos, se tiene la siguiente relación:

\_\_\_\_\_

De la cual se deduce que:

\_\_\_\_\_

Si definimos la cantidad de titania ( $\text{TiO}_2$ ) que vamos a utilizar, con la ecuación anterior podemos conocer los gramos de oro (Au). Conociendo la masa de oro a utilizar, resulta muy sencillo conocer sus moles:

\_\_\_\_\_

Al observar la fórmula del ácido cloro-aúrico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), veremos que debemos utilizar la misma cantidad de moles de este, que los moles de oro calculados



anteriormente. De esta manera podemos saber la masa de ácido cloro-aúrico que debemos utilizar:

\_\_\_\_\_

En lo que respecta a la cantidad de urea, tenemos la siguiente relación:

\_\_\_\_\_

De la cual se puede deducir mu y fácilmente que:

De manera análoga como se hizo con el oro, tenemos:

\_\_\_\_\_

Para la cantidad de agua de disolución, tenemos que la solución debe tener una concentración de oro correspondiente a su carga máxima sobre  $\text{TiO}_2$ , la cual es del 8% y que corresponde a  $4.2 \times 10^{-3}$  M. Obtenemos así que:

\_\_\_\_\_



Despejamos el volumen de la disolución:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Anexo II.

### Caracterización

- **Cálculo de área superficial a partir del tamaño de partícula en función del área específica obtenida.**

Si queremos calcular el área superficial externa por unidad de volumen:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}}$$

Para obtener el área específica dividimos entre la densidad:

$$\frac{\text{---}}{\text{---}}$$

- **Para el cálculo del tamaño de cristal, se utilizó la ecuación de Scherrer (sección 3.3.5):**

$$\text{---}$$



### Anexo III

#### Pruebas catalíticas

- **Para el cálculo de las conversiones en las pruebas catalíticas.**

Partimos de la reacción de oxidación de CO y de la expresión para cálculo de la conversión de CO:

\_\_\_\_\_

El factor de expansión para CO se obtiene con:

\_\_\_\_\_

La concentración de CO a un tiempo o temperatura dados ( $C_{CO}$ ), se obtiene directamente de los conteos de cada medición del cromatógrafo, y la concentración de CO inicial ( $C_{CO0}$ ) de los conteos registrados cuando los gases se hicieron pasar por el by-pass, es decir, cuando la reacción no se lleva a cabo y la conversión es cero.

- **Para el cálculo de la rapidez de reacción que se determinó para los resultados de estabilidad.**

Partimos del balance de energía de un reactor continuo y diferencial:

\_\_\_\_\_



Despejando la rapidez tenemos:

\_\_\_\_\_

Para el cálculo de \_\_\_\_\_ tenemos:

$$Q_{CO} = 20 \text{ mL/min (CO/N}_2 \text{ al 5\% vol.)}$$

$$PM_{CO} = 28 \text{ g/mol}$$

$$p_{CO} (60^\circ\text{C y Patm}) = 0.001178 \text{ g/mL}^{[144]}$$

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Para el cálculo de  $W_{Au}$ :

$$\text{Masa de catalizador} = 0.04 \text{ g}$$

$$PM_{Au} = 196.967 \text{ g/mol}$$

\_\_\_\_\_

La expresión para calcular la rapidez se reduce a:

\_\_\_\_\_

