



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBAS DE ACTIVIDAD DE
CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS
BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ORO E IRIDIO
SOPORTADOS EN RUTILO.**

TESIS.

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

PRESENTA:

Rodrigo Jesús Zavala Moreno.

MÉXICO, D.F.

AÑO 2012





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS

VOCAL: LUIS CEDEÑO CAERO

SECRETARIO: RODOLFO ZANELLA SPECIA

1er. SUPLENTE: ROGUELIO CUEVAS GARCÍA

2° SUPLENTE: MA. GUADALUPE LEMUS BARRAJAS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**“CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
CCADET DE LA UNAM**

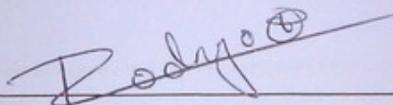
ASESOR DEL TEMA:



Dr. Rodolfo Zanella Specia.

07 AGO 2012

SUSTENTANTE:



Rodrigo Jesús Zavala Moreno.



EXÁMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

Agradecimientos.

A Dios.

A mi mamá que tanto quiero. Siempre me sentí afortunadísimo de tenerte en mi vida y me llena de orgullo poder decirte: Gracias mamá, te amo.

A todos mis profesores. En especial al Dr. Rodolfo Zanella por su apoyo e infinita paciencia.

A la Facultad de Química de UNAM y a la universidad misma instituciones de las que siempre me sentiré orgulloso de pertenecer.

Al CCADET por facilitarme las instalaciones, equipos, reactivos y el apoyo en la realización de ésta tesis. Me siento obligado a mencionar especialmente a las personas que trabajan en el centro, que tan amables fueron conmigo al enseñarme y ayudarme (Viri, Lina, Alberto y a José Ocatlán)

A los proyectos CONACYT ciencia Básica No. 130407 y PAPIIT (DGAPA-UNAM) IN108310 que financiaron el proyecto.

Al Laboratorio de Microscopía Electrónica USAI de la Facultad de Química de la UNAM sobre todo a Iván Puente Lee, y al Instituto de Física de la UNAM, en particular a Roberto Hernández por su apoyo en la realización de las caracterizaciones por espectroscopía de dispersión de rayos-X y TEM.

A mi abuelo Emilio Moreno Aguilar (q. e. p. d.).

A quien siempre admiré y que
tengo en alta estima.

Índice.

1. Introducción	4
1.1 Aplicaciones de la catálisis.....	7
1.2 Oro catalítico.....	12
1.3 Catalizadores de Au para la oxidación de CO a CO ₂	13
1.4 Importancia del soporte.....	16
1.5 Mecanismos de la oxidación catalítica de CO.....	19
2. Marco teórico	24
2.1 Catálisis	24
2.2 Catalizadores bimetálicos.....	24
2.3 Síntesis del catalizador.....	27
2.4 Tratamiento térmico.....	27
2.5 Área específica (BET).....	28
2.6 Análisis elemental (espectroscopía de dispersión de rayos X).....	30
2.7 Microscopía electrónica de transmisión	32
2.8 Desactivaciones.....	35
3. Diseño experimental y/o metodología	37
3.1 Descripción básica de las actividades.....	37
3.2 Síntesis del catalizador.....	38
3.3 Tratamiento térmico.....	42
3.4 Pruebas de actividad catalítica.....	44
3.5 Medición del área BET.....	46
3.6 Análisis elemental	47
3.7 Microscopía electrónica de transmisión	49
3.8 Desactivaciones	49
4. Resultados y discusión	51
4.1 Síntesis del catalizador	51
4.2 Pruebas de actividad catalítica	52
4.3 Medición del área BET.....	56
4.4 Análisis elemental	58
4.5 Microscopía electrónica de transmisión	59
4.6 Desactivaciones	65
4.7 Panorama del catalizador en la industria y comparación con otros catalizadores similares	68
5. Conclusiones	70
6. Referencias	71

1. Introducción.

Los días que, en la Facultad y ante mis ojos, la estructura de la materia, sus interacciones y los procesos de transformación que en ella se llevan a cabo se presentaban y explicaban, no pasarán pecios en mi recuerdo.

La carrera que elegí me cautivo desde que tuve que pensar en la universidad, la combinación de física y química en una sola área del conocimiento me llamó poderosamente la atención desde el principio, y supe encariñarme a ella día con día a través de mi incursión por la Ingeniería Química. Separada de las demás ingenierías, ésta se apodera de las reacciones químicas para formarse como ciencia, y es ahí es donde un I.Q. tiene su razón de ser e importancia, otro ingeniero podía diseñar redes de intercambio térmico o separadores de todos tipos, pero los reactores y los que sucede en ellos pertenecen al dominio de la ingeniería química.

Sobre la ingeniería de las reacciones químicas se ha estudiado mucho, pero un campo de estudio relativamente nuevo y con un horizonte amplio y prometedor, sin el cual no se concibe la industria química moderna, me interesó particularmente: **La Catálisis.**

La catálisis se consideró un arte, curiosidad o magia de los laboratorios de química antes del siglo XIX, se observó que la presencia de algunos elementos extraños en una mezcla, hacía posible la obtención de algunos productos útiles al hombre, esto desencadenó un proceso de ensayo y error para la búsqueda de catalizadores.

Dichas observaciones llevaron, en 1836, a Jöns Jacob von Berzelius a la primera definición del fenómeno catalítico:

"Se ha probado que algunas substancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas substancias y diferentes

recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas[...] Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, por el contrario, es una nueva manifestación de esa afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. Yo la llamaré fuerza catalítica y llamaré a la descomposición de substancias por esta fuerza catálisis, de manera similar que a la descomposición de substancias por la afinidad se le llama análisis."

En 1939-1945, con la guerra, se priorizó la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente, el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración (que produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente). Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo. En la actualidad se considera que, de los procesos de transformación química del petróleo, el 90% son catalíticos.

Durante el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del petróleo, la evolución del catalizador, fue más rápida que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en el proceso catalítico. Esto hizo que, en algunos aspectos, se considerase a la catálisis como una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido muy fuertemente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia.

Se aprecia en el esquema a continuación (Figura 1), la clara evolución del estudio de la catálisis y del desarrollo de catalizadores a través del tiempo debido al desarrollo científico.

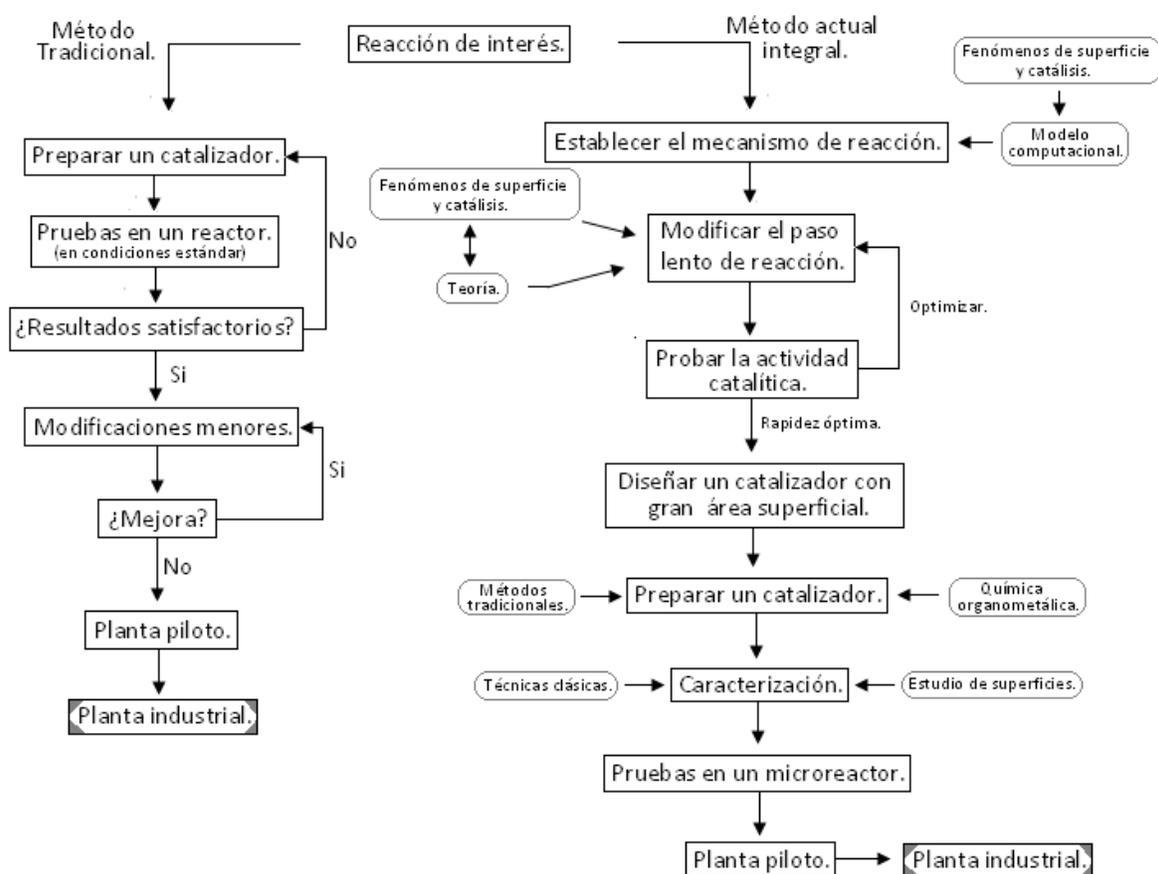


Figura 1. Desarrollo de catalizadores comparando el primitivo método de prueba y error y el método actual. Nota: Considerando éste esquema, el alcance de esta tesis se encuentra enmarcado entre el paso de “prueba de la actividad catalítica”, después de establecer un mecanismo de reacción y antes de las pruebas en la “planta piloto”.

Friedrich Wilhelm Ostwald, premio Nobel de química en 1909 por sus investigaciones sobre la catálisis, los principios fundamentales que gobiernan los equilibrios químicos, la velocidad de reacción y el equilibrio químico, profetizó:

“el conocimiento científico y el control del fenómeno catalítico llevarán a resultados incalculables en el desarrollo de procesos tecnológicos”

Desde entonces mucho se ha hecho en catálisis, de hecho, la catálisis es tan importante en los procesos que se llevan a cabo día con día, que, tal vez sea el punto de apoyo que Aristóteles pedía para mover al mundo.

1.1 Aplicaciones de la catálisis.

Tan necesaria es la catálisis en innumerables aspectos de la vida moderna como lo es para la vida misma. Ésta depende de catalizadores naturales sumamente eficientes, llamados enzimas, para el funcionamiento celular, sin las cuales la vida no se habría desarrollado.

La producción de materiales y bienes como polímeros, alimentos, medicinas y combustibles no se conciben en la actualidad, si no es por el uso de catalizadores, la economía mundial, la calidad de vida y el *modus vivendi* moderno serian insostenibles sin el uso extensivo de catalizadores en la industria.

Un campo de aplicación de más reciente aparición, es la catálisis orientada a la protección del ambiente, la cual, incumbe directamente al tema de esta tesis. Grande ha sido el daño causado al medioambiente desde la revolución industrial, por ejemplificar el punto se pueden mencionar la contaminación de la troposfera, el smog, la lluvia ácida y el calentamiento global, todo esto, debido principalmente, al consumo de combustibles fósiles.

El consumo excesivo de combustibles, pero sobretudo el descuido y la inadecuada atención de los desechos que su uso conlleva, son causas del contaminado ambiente que habitamos. Ahora tenemos la tecnología y el interés para poner solución a estos problemas, la sociedad ya no es pasiva respecto a los daños ambientales y exige detener las practicas contaminantes, traducándose esto, en nuevas legislaciones y reformas legales que regulan al sector industrial. Si bien históricamente este congojo no es reciente, pues se sabe de la existencia de leyes anti polución, que responden a este desde el siglo XIII, la legislación "Clean Air Act" de Gran Bretaña en 1956 debido a la muerte de cerca de cuatro mil personas más que la mortalidad normal en años anteriores o más recientemente se conocen las exigencias de los gobiernos alrededor del orbe en torno a emisiones contaminantes en automotores y en la industria en general, si es un tema actual, ya que ante los

cambios apreciables en el clima, se hace preponderante minimizar el daño al ambiente que deriva de la industrializada sociedad de la que formamos parte.

En los gases, producto de la combustión de hidrocarburos, especialmente el proveniente de los motores de combustión interna, tienen un enemigo común los grupos de protección ambiental. Reducir los contaminantes emitidos en dichos sistemas se ha convertido en un tema de gran importancia si se pretende que en el futuro se mantenga un ambiente adecuado para la vida. Respecto a esto, la catálisis puede influir de manera determinante mejorando la eficiencia del proceso de combustión, (ver Figura 2) reduciendo su temperatura de operación, dando como resultado, por ejemplo, una menor cantidad de óxidos de nitrógeno (NO_x) lanzados a la atmosfera, ya que éstos son consecuencia de la reacción directa entre O_2 y N_2 a altas temperaturas.

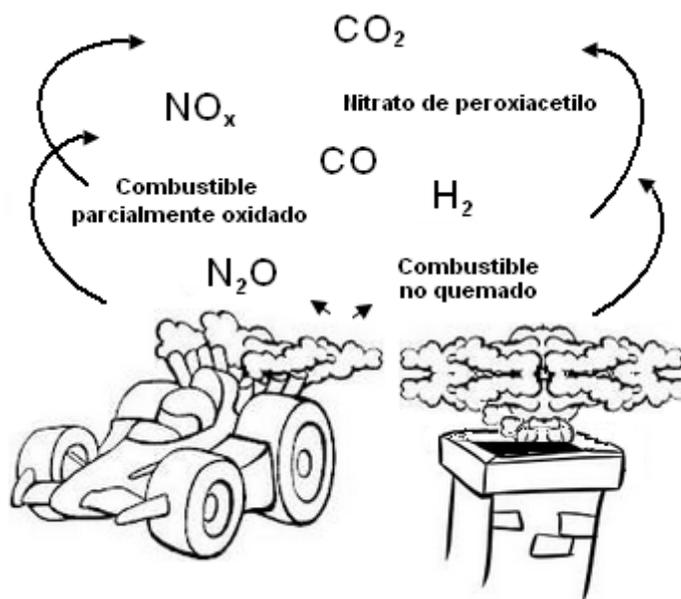


Figura 2. Principales compuestos contaminantes en los gases de combustión

De los contaminantes mostrados en la Figura 2, de particular importancia y del que los automóviles son una importante fuente, encontramos al CO , el cual, contribuye en varias reacciones fotoquímicas dentro del smog y que por su afinidad a la hemoglobina en la sangre (220 veces mayor que la del oxígeno) causa asfixia, considerándosele altamente tóxico [1].

Por otra parte, en la Figura 3 se muestra un ejemplo del porcentaje de contaminantes emitidos por los motores de los automóviles. El motor normalmente opera con una relación estequiométrica de aire/combustible cercana a 1, en este punto se liberan a la atmosfera una gran cantidad de hidrocarburos, CO y NO_x.

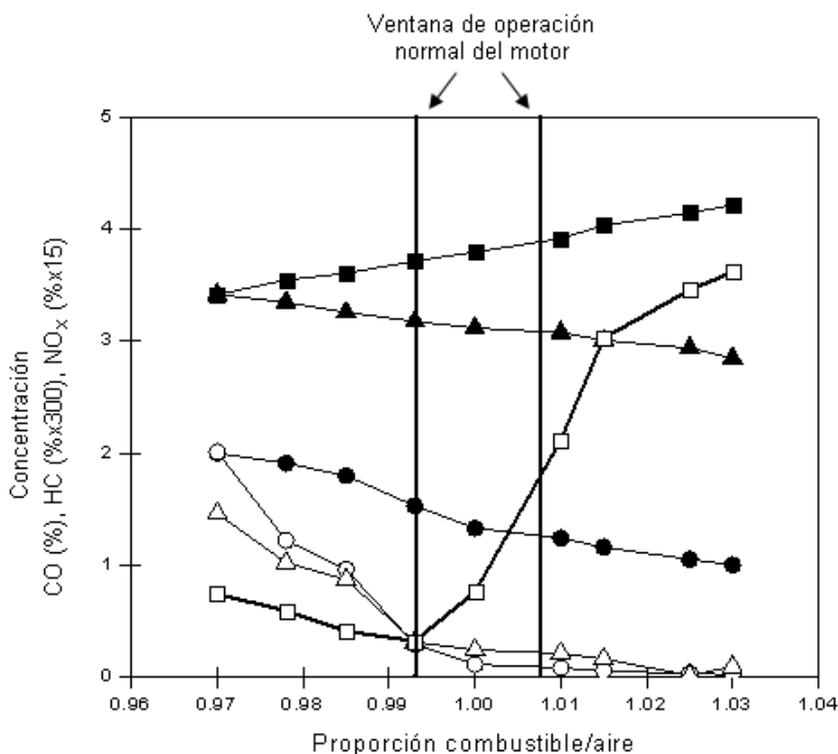
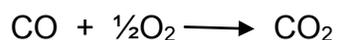


Figura 3. Muestra las emisiones de los más importantes contaminantes emitidos por el motor de los automóviles (puntos negros) y su reducción por el uso de convertidor catalítico (puntos en blanco). Círculos para CO, cuadros para NO_x y triángulos para hidrocarburos (HC).

La solución a este problema es remover los contaminantes de los gases de escape y esto se logra con el convertidor catalítico de tres vías. En la Figura 3 vemos que una alta conversión de los mayores contaminantes se logra cerca de la proporción estequiométrica colocando un convertidor catalítico en el escape, es decir, que dentro del rango operacional se consigue una buena reducción de emisiones contaminantes.

Dicho dispositivo cumple diversas funciones. Está compuesto de un marco sólido, un soporte y de la fase activa. El marco sólido esta hecho de un material llamado cordierita, que es un silicato de magnesio y aluminio diseñado para aportar resistencia térmica y estructural además de tener un coeficiente de expansión térmica despreciable, esto es de gran importancia ya que el dispositivo trabaja en un amplio rango de temperatura, pasando de condiciones ambiente a 500 K que es la temperatura aproximada en la que el motor funciona. La fase activa debe tener una gran área superficial para alcanzar una actividad óptima esto se logra recubriendo los poros de la cordierita de alúmina, material de gran área superficial, la cual se impregna con sales de Pt, Pd y Rh que en estado metálico formarán la fase activa. En la actualidad a los convertidores catalíticos se le agregan un gran número de otros aditivos como ceria y diversos óxidos metálicos que en presencia de oxígeno promueven la oxidación completa de los gases de salida del motor. Pero estos componentes (específicamente Pt, Pd y Rh) son muy caros y poco abundantes en la corteza terrestre, por esto se ha emprendido una búsqueda para encontrar otras opciones que ayuden a combatir este problema [2].

Esta clase de sistemas son llamados de tres vías porque en ellos se llevan a cabo tres reacciones globales para eliminar los contaminantes: CO, hidrocarburos y NO_x. Dichas reacciones son:



Estas reacciones ocurren con facilidad en presencia de Pt, sin embargo la descomposición de NO_x es más complicada, ya que se debe reducir el nitrógeno y esto sucede en una serie de reacciones, de las cuales, las más notables se muestran abajo. El Rh es un excelente metal para catalizar estas reacciones de reducción y producir por ejemplo N₂O.





Éstas reducciones no son favorecidas en ambientes ricos en oxígeno, los cuales favorecen la eliminación de CO e hidrocarburos, por lo cual se desarrollan sistemas que conviertan los óxidos de nitrógeno en nitrógeno con otros catalizadores más eficientes, como Cu soportado en zeolitas o “depósitos” de almacenamiento de NO_x para tratarlos por separado reduciéndolos en fase gas usando Ba como medio de almacenamiento de NO_x [2].

Otro punto en el que se puede mejorar es con el rango en el que el convertidor catalítico opera, pues se requiere de cierta temperatura para que la conversión de los contaminantes alcance su máximo, es decir que cuando el motor está frío es cuando libera la mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera. En la Figura 4 se aprecia con claridad el momento en que el catalizador alcanza su temperatura de operación y nivel de conversión para el que fue diseñado. Si éste cambio súbito se diera a menor temperatura la cantidad de contaminantes liberados al ambiente, mientras el motor está frío, se reduciría y el daño ambiental sería menor.

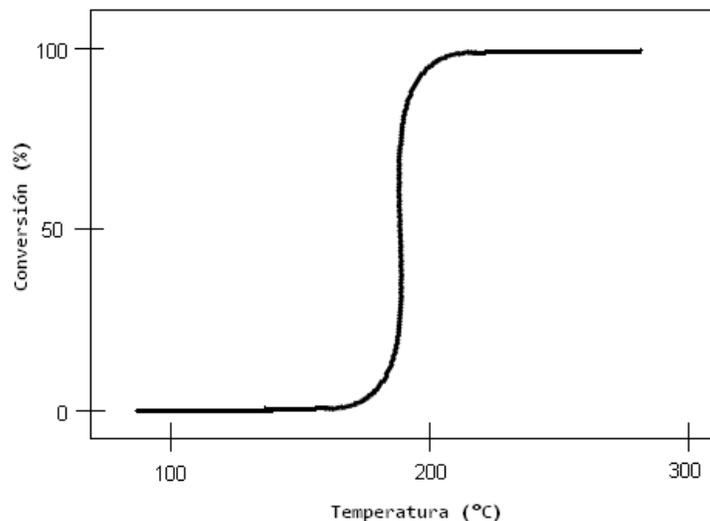
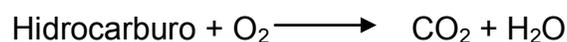


Figura 4. El gráfico muestra el punto dónde la conversión de los contaminantes cambia (de un punto muy bajo a prácticamente su máximo en un intervalo de temperatura muy pequeño) al alcanzar la temperatura de operación del catalizador.

Para aminorar los daños ambientales por el uso de motores de combustión se requiere de un catalizador con una buena conversión de CO a CO₂ y que opere con eficiencia desde temperaturas bajas.

Tal menester es fundamento de la presente tesis. Probado en ambientes con CO, el fin de los catalizadores desarrollados es oxidar éste contaminante a CO₂, simulando la combustión completa:



1.2 Oro catalítico.

El oro es un elemento que ha cautivado a la humanidad por milenios. Considerado como inmutable, es el símbolo de la riqueza y la belleza. El oro ha sido utilizado para crear bellas obras de arte, como objeto de veneración, adorno corporal, emblema de estatus y como símbolo de amor por muchas parejas en el mundo, esto, gracias a esa cualidad de mantener su estado a través del tiempo pues en forma másica es químicamente inerte, no reacciona con el aire ni se corroe. Motivo de conflictos y objeto de codicia, ha alcanzado tal importancia que los alquimistas pusieron todo su empeño en obtenerlo a partir de otros materiales de menor importancia.

Pero en su interior guarda una cualidad más, por la que ha capturado el interés científico. Éste brillante e inmutable metal al ser fraccionado a escala nanométrica se convierte en un material catalíticamente muy reactivo. Las partículas nanométricas de oro pueden activar la reacción entre monóxido de carbono y oxígeno a temperaturas menores a 192 K para formar dióxido de carbono, tales niveles de actividad no se han conseguido con catalizador alguno [3]. El descubrimiento de que el oro es un catalizador para reacciones redox, lo ha llevado a convertirse en el material elegido para este tipo de catálisis y ser objeto de gran cantidad de publicaciones, estudios e investigaciones científicas en las últimas décadas.

1.3 Catalizadores de Au para la oxidación de CO a CO₂.

Hasta la séptima década del siglo XX, la investigación referente a las propiedades catalíticas del oro se limitó al estudio en forma de macropartículas, pequeñas láminas o alambres, principalmente sometido a altas temperaturas. En esa misma década G.C. Bond y P.A. Sermon [4], así como G. Paravano y D. Y. Cha [5] volcaron su investigación en torno al efecto que tiene la dimensión de las fracciones en que se presenta el oro utilizado en la catálisis, dispersando partículas de oro en soportes como alúmina o sílica vía calcinación o reducción después del depósito en solución. Pero toda investigación, hasta entonces, sólo concluía que, comparando al oro con otros metales nobles, el éste resultaba catalíticamente menos activo.

Finalizando la década de los 70, en el trabajo de Ozin, se demostró que el oro en forma microscópica, podía catalizar la reacción de oxidación del monóxido de carbono produciendo anhídrido carbónico a muy baja temperatura (entre 30 y 40K) [6]. Esto demostró la importancia que el tamaño de la partícula de oro tiene sobre la actividad catalítica, sin embargo la tecnología, hasta ese momento disponible, no permitía un estudio profundo del fenómeno.

Para los 80 Haruta, quién contaba con una tecnología más desarrollada, puso de manifiesto la alta actividad de las nanopartículas de oro (<5 nm) soportadas en óxidos metálicos en la reacción anteriormente referida [7], poniendo de manifiesto la diferencia en las propiedades catalíticas de este metal cuando se encuentra en forma de nanopartículas o en forma másica, cambiando la concepción que se tenía de este metal, considerandolo ahora, como catalíticamente activo.

Desde entonces y principalmente a finales de los ochenta, la preparación de catalizadores basados en oro ha sido ampliamente estudiada [8,9]. Estos catalizadores son particularmente interesantes en varias reacciones de importancia ambiental, entre estas, destacan las de oxidación, por ejemplo de monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles (COV) o las de hidrocarburos. Dichas

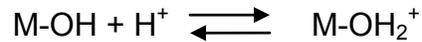
oxidaciones se realizan en aire ambiente, esto implica la presencia de humedad y gases que pudieran ser nocivos para el catalizador. Dependiendo de la reacción utilizada, las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y/o estabilidad) pueden variar en función del método de preparación del catalizador, del estado de oxidación del oro, del tamaño de las partículas, de sus morfologías y de la naturaleza del soporte utilizado (soportes reducibles o inertes y estructura cristalina del soporte).

Respecto a los métodos de preparación, se ha visto un crecimiento en la investigación y desarrollo para mejorar el proceso de síntesis de estos catalizadores a base de nanopartículas de oro con el fin de obtener mejores resultados. Existen una gran variedad de métodos para la preparación de catalizadores compuestos por metales soportados en distintos óxidos:

Intercambio de aniones o cationes: Se realiza intercambiando las especies superficiales del soporte por el catión o anión del elemento deseado, para después lavar, secar y calcinar obteniendo la fase activa del catalizador en estado metálico. Este procedimiento es muy efectivo en zeolitas.

La limitante, en el caso particular del oro es el reducido número de complejos conocidos de este elemento, siendo el de etilendiamina $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ el catión más estudiado [10,11]; y el anión que se utiliza con mayor frecuencia es el AuCl_4^- [12] La clave en la adsorción iónica, radica en el punto isoeléctrico (PIE) del soporte, ya que dependiendo del pH en la suspensión, la superficie puede tener una carga negativa o positiva permitiendo la interacción electrostática del complejo metálico con el soporte [13]. Cuando la superficie de los óxidos entra en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos hidroxilo (OH^-) la carga total de la superficie es resultado del exceso de sitios cargados al disociarse el grupo hidroxilo en O^- y OH_2^+ unidos al sitio activo del óxido metálico, lo cual es función del pH de la solución.





En el caso en el que el $\text{pH} < \text{PIE}$ el soporte se carga positivamente y atrae aniones, en el caso contrario ($\text{pH} > \text{PIE}$) se favorece una adsorción catiónica, como ocurre en el caso del TiO_2 ($\text{PIE}_{\text{TiO}_2} = 6.2$).

Impregnación: el método consiste en empapar el soporte con una solución que contenga algún ión del metal elegido, para después secar y lavar [10]; el inconveniente es que con este método se obtienen partículas “muy grandes” (~30 nm). [9]

Depósito en fase vapor: para esto se requiere que una corriente de un compuesto volátil del metal sea transportada por un gas inerte hacia la superficie del precursor para lograr una interacción entre estos [10].

Depósito por precipitación: Geus desarrolló un método para depositar Ni sobre SiO_2 usando urea como agente precipitante y regulador del pH, debido a su lenta descomposición a 353 K (80 °C) y consecuentemente, a la formación gradual de hidroxilos moderando el incremento del pH que puede llevar a la precipitación en la fase líquida y no sobre el soporte [14].

Por su parte, Haruta se basó en este método sustituyendo la urea por NaOH como agente precipitante (DPNaOH) [15], logrando depositar el metal en la superficie, generalmente como un hidróxido, al incrementarse el pH de la suspensión que contiene al precursor y al soporte. El inconveniente de éste método es que no todo el oro presente en el precursor se deposita en el soporte, de hecho, sólo alrededor del 35% del oro es depositado en el soporte [16].

En la síntesis de nanopartículas de oro soportadas también se ha utilizado el método de depósito por precipitación con urea (DPU), con el ya mencionado

incremento gradual del pH en la solución [12]. La urea se descompone a 80°C dando como resultado la liberación de OH⁻



El resultado es, a diferencia de la síntesis con NaOH, el depósito del total del oro contenido en la solución y se obtienen partículas con un diámetro promedio de entre 2 y 3 nm [11]. Respecto a esto, existen diferentes teorías acerca de cuál es la especie depositada en la superficie, mientras unos mencionan al Au(OH)₃ [10,17,18] otros mencionan la creación de un complejo hidroxilado de Au que en una reacción posterior forma un complejo con el soporte como precursor, por ejemplo, en el caso de la titania TiO₂AuCl₂ [12]. Se ha propuesto para el método DPU, que primero se lleva a cabo una interacción aniónica entre las especies de oro con el soporte, para después, con el incremento gradual del pH, precipitar los demás complejos de oro [11]. Cabe aclarar que, para obtener oro metálico soportado, es necesaria la reducción de estos compuestos por medio de un tratamiento térmico posterior.

1.4 Importancia del soporte

Las propiedades catalíticas más remarcables del oro soportado, se han obtenido para la reacción de oxidación de monóxido de carbono [7] ya que es el único metal que puede llevar a cabo dicha reacción a temperatura ambiente e incluso sub-ambiente. Gracias a esta cualidad, los catalizadores basados en este metal son de gran ayuda en el abatimiento de la contaminación del aire producida por dicho gas.

La oxidación de CO es una reacción sencilla, ha sido estudiada desde 1918 cuando Langmuir presentó su teoría sobre el papel de la adsorción en la catálisis de esta reacción [19]. En el caso específico del uso de oro como catalizador de esta reacción, existen tres factores que juegan un papel preponderante [20]: El contacto de las nanopartículas con el soporte, la selección del soporte y el tamaño de las partículas de oro.

Respecto a la interacción soporte-partícula se ha sugerido que la reacción se desarrolla (al menos la adsorción) justo en la interface entre el oro y el soporte [17]. También se ha propuesto que se lleva a cabo en los bordes y esquinas de las partículas de oro [21]. De esto se deriva que el contacto entre el metal y el soporte es fundamental en la actividad catalítica. Es prudente señalar que dependiendo del método de síntesis en la preparación de Au sobre TiO_2 , se obtienen marcadas diferencias en la actividad catalítica [17].

Sobre la selección del soporte es necesario decir que existen distintos óxidos metálicos que pueden ser utilizados como soporte en la oxidación de CO. Divididos en óxidos no reducibles, entre los que se encuentran el Al_2O_3 y el SiO_2 y óxidos reducibles, como los Fe_2O_3 , NiO_x , CoO_x y el TiO_2 . Estos últimos muestran una actividad superior que los no reducibles [22].

En cuanto al tamaño de las partículas se debe considerar la influencia que el tamaño de éstas tiene en la reacción catalítica. Para esta reacción, el uso de partículas pequeñas (<5 nm) conduce a una mayor actividad en la oxidación [23]. Se asume que los sitios catalíticos, en la adsorción del CO, se encuentran en los bordes y esquinas de las partículas soportadas por lo que la reacción ocurre en la periferia de la fase activa, entonces, un incremento del tamaño de estas produce menor cantidad de sitios catalíticos (tomando en cuenta una cantidad de oro fija) [22].

Aunque el soporte es un factor importante de este matrimonio, no se ha determinado con exactitud el papel que desempeña, se puede encontrar una diversidad de artículos en los que no hay concordancia respecto al rol atribuido a éste en el mecanismo de reacción. Para esto, es conveniente analizar el efecto de un solo soporte, es ahí que el TiO_2 tiene su razón de ser, se ha elegido para realizar este trabajo porque presenta tres fases cristalográficas: anatasa, rutilo y broquita. Siendo la anatasa y el rutilo tetragonales, y la broquita ortorrómbica, la diferencia entre las dos primeras fases es la forma en que se encadenan entre sí, mientras que la anatasa se conecta a través del borde, el rutilo lo hace por sus

esquinas [24]. La Figura 5 muestra las estructuras cristalógicas básicas (celda unidad) y la forma de encadenamiento de las dos fases cristalógicas más comunes.

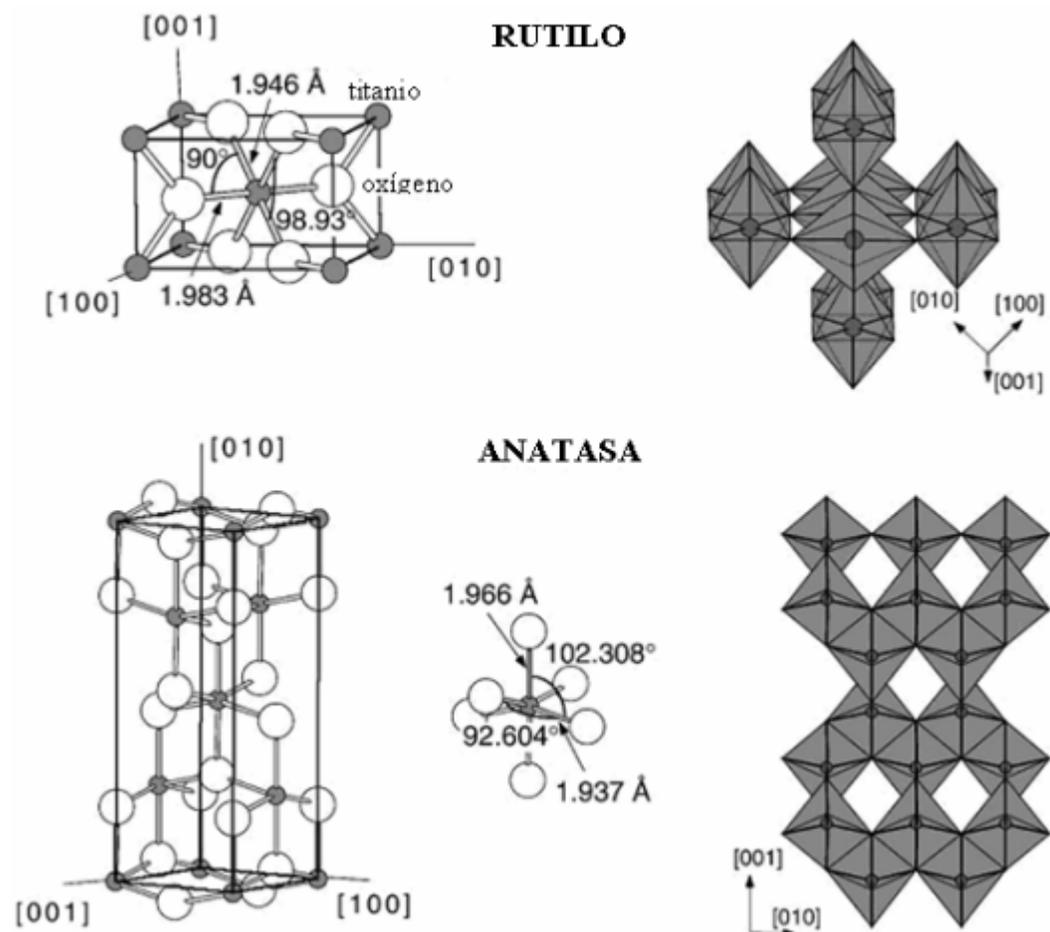


Figura 5. Estructuras cristalinas del TiO_2 en fase anatasa y rutilo.

Existen trabajos previos que han analizado la actividad catalítica de estas fases, específicamente la actividad fotocatalítica, donde se ha evidenciado que ésta depende de la forma cristalina [25]. También se ha mostrado que en la oxidación del propileno hay una mejora en la actividad catalítica utilizando anatasa en contraste con la fase rutilo [26]. Además, se cree que la interface Au- TiO_2 desempeña un papel preponderante en cuanto a la oxidación del CO se refiere [27]. Recientemente se ha depositado oro sobre titania con el método de depósito-

precipitación con KOH sobre las formas alotrópicas de éste óxido, mostrando que la desactivación disminuye con la broquita siendo el rutilo la fase con mayores problemas de desactivación [28].

1.5 Mecanismos de la oxidación catalítica de CO.

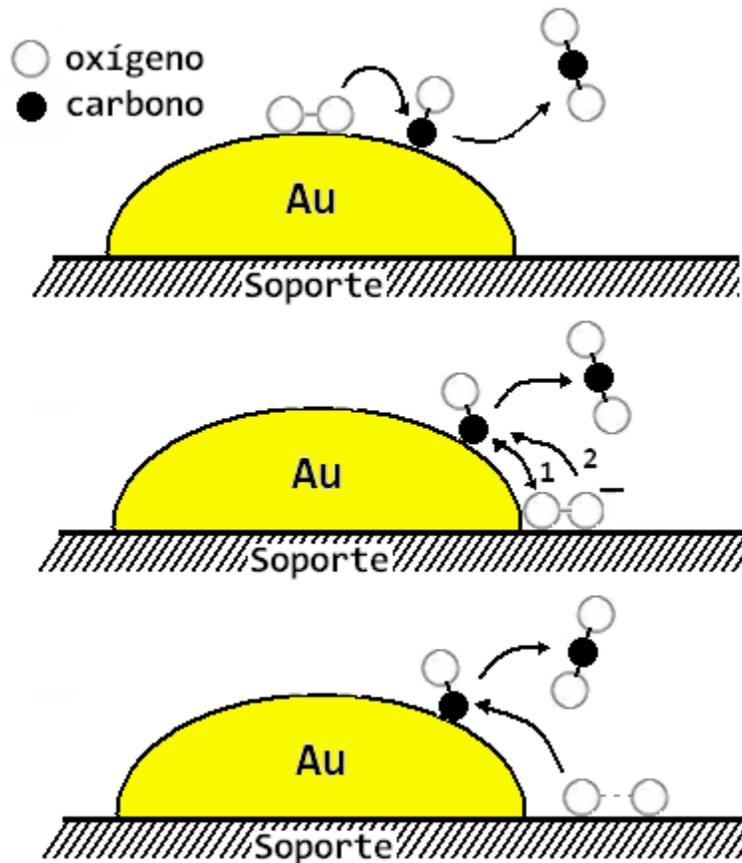


Figura 6. Mecanismos de reacción propuestos para la oxidación del CO en el catalizador Au/TiO₂. Nótese que en el segundo esquema (el de enmedio) sólo un átomo de oxígeno formará el CO₂ pero el proceso puede ser tanto en la interface (1) como sobre la partícula de oro (2).

Así como se ha estudiado el papel específico del soporte, el mecanismo de reacción de la oxidación catalítica de CO, es también, objeto de numerosos estudios. En el caso específico del sistema oro soportado en dióxido de titanio (Au/TiO₂) se han propuesto diversos modelos. Uno de ellos propone localizar la adsorción del oxígeno y CO directamente en las partículas de oro debilitando el enlace O-O favoreciendo la adopción de un átomo de éste en una molécula de CO

para formar el CO_2 . De éste modo, se considera al soporte como sólo una vía de estabilización de las partículas de oro [29, 30] (Figura 6 esquema superior). En el segundo modelo, se presume que el oxígeno, en forma superóxida es adsorbido en la interface metal-soporte y el CO en la partícula metálica, esto da lugar a la disociación del oxígeno y a la formación de CO_2 ya sea a través de la partícula metálica o directamente en la interface [31, 32, 33, 34] (Figura 6 esquema en el centro). La tercera propuesta sostiene que el oxígeno, adsorbido en el soporte, se disocia inmediatamente y reacciona con el CO adsorbido en la partícula metálica (Figura 6 esquema inferior) [33, 34]. Esto explica (al menos la segunda y tercer propuesta) que la actividad catalítica del oro soportado dependa fuertemente del tamaño de partícula y llega a su máximo cuando se encuentra en el rango de 1-3 nm [10]. Sin embargo la actividad decae con el tiempo al ser expuesto al ambiente [35, 36], lo que se traduce en problemas de estabilidad, debido, presuntamente, al sinterizado de las nanopartículas por la exposición al aire (presencia de humedad, luz, etc.) [36, 37, 38] o al envenenamiento por adsorción de carbonatos en los sitios activos del catalizador [39, 40]. Este problema no es exclusivo de la oxidación de monóxido de carbono, en otras reacciones de oxidación como la oxidación de COV se ha encontrado el mismo problema de desactivación, ya que el catalizador también se encuentra expuesto al agua y a los gases presentes en el aire. Es por eso que a pesar de presentar actividades catalíticas iniciales importantes, en las reacciones citadas arriba, estos catalizadores tienen muy pocas aplicaciones comerciales.

Históricamente ya se ha demostrado la importancia de los metales nobles (Pd, Pt, Au, etcétera) como catalizadores de las reacciones antes mencionadas [41, 42, 43] y en el caso específico del oro se ha demostrado que posee un gran desempeño catalizando la oxidación del CO, pero presenta la desventaja de desactivarse a altas temperaturas (>450 K) [41], debido a que su morfología cambia, formando conglomerados más grandes [13], además también sinteriza por las condiciones de almacenamiento. En un estudio reciente, Zanella y Louis [23] mostraron un incremento en el tamaño de la partícula de oro expuesta al ambiente. Este aumento de volumen da como resultado una disminución en la actividad catalítica

que, como se mencionó anteriormente, depende fuertemente del tamaño de la partícula oro. En este mismo estudio, se mostró que en los catalizadores conservados a vacío en un desecador y en ausencia de luz, el tamaño de partícula evolucionó más lentamente, pero sin llegar a ser una solución ideal, pues también se observaron cambios ligeros en el tamaño promedio de partícula.

Dos vías pueden ser exploradas para tratar de evitar este problema de estabilidad: jugar sobre la naturaleza del óxido utilizado como soporte o bien la utilización de catalizadores bimetálicos. Las combinaciones bimetálicas pueden presentar mejoras significativas en la actividad, la selectividad y la estabilidad-durabilidad de los catalizadores.

El oro en forma de nanopartículas soportadas en óxidos metálicos tiene aplicaciones en una buena parte de los procesos de abatimiento de la contaminación del aire. Se ha reportado recientemente, en la literatura científica [40,44,45] que el oro puede actuar como un catalizador muy adecuado en varias reacciones de eliminación de contaminantes atmosféricos entre las que destacan la descomposición de ozono [46,47], la oxidación del CO [48-64], la oxidación completa de hidrocarburos [65-68], la reducción de N₂O y de NO_x [66, 48-73], la descomposición del CCl₂F₂ y del CH₃Cl [74] , y otras como la reacción de desplazamiento del gas de agua (*water gas shift*) [74-79] y la oxidación selectiva de CO en presencia de H₂ [60,80,81] para la producción y purificación del hidrógeno, considerado como una opción de sustitución del petróleo, ya que es un combustible limpio. Recientemente se ha mostrado que el oro en combinación con iridio muestra actividades catalíticas muy altas en reacciones como la oxidación de CO. Okumura depositó iridio sobre TiO₂ con el método DPNaOH, pero mostraba una rápida desactivación [42]; Akita depositó una mezcla de Au-Ir sobre rutilo con el mismo procedimiento, mostrando la formación de pilares de IrO₂ conteniendo en la parte superior al Au [81]. Liu y colaboradores mostraron en un estudio teórico que un catalizador del tipo Au/IrO₂/TiO₂ muestra una mayor resistencia a la sinterización que la de un catalizador Au/TiO₂, y por lo tanto, una mayor actividad catalítica a temperaturas altas en la oxidación del CO, esto debido a que éste sistema retiene

más fuertemente a los reactivos [82]. Si bien el iridio se ha utilizado raramente como catalizador debido a que es caro y poco abundante en la corteza terrestre, si se ha utilizado muchas veces como aditivo de catalizadores metálicos, como en el caso de Ni-Ir en la oxidación parcial de metano a gas de síntesis [83], Pt-Ir en el reforming en la industria del petróleo [84], o en Pt-Ir-Rh entre otros.

Con base en lo anterior, en la presente tesis se pretende continuar con el estudio sistemático de la preparación de catalizadores monometálicos de Au e Ir y bimetálicos Au-Ir por el método de depósito precipitación con urea (DPU) realizando pruebas de actividad, desactivación y su caracterización por microscopía electrónica y espectroscopía de dispersión de rayos X.

Objetivo:

Estudiar el efecto de la variación de la temperatura del tratamiento térmico, sobre la estabilidad y la actividad catalítica, en la síntesis de nanopartículas de oro, iridio y de oro-iridio soportadas en óxido de titanio en fase rutilo.

Evaluar el efecto que tiene el depositar oro e iridio como fase activa del catalizador bimetálico, en contraste con los catalizadores monometálicos de oro e iridio en dióxido de titanio (fase cristalográfica rutilo), sobre el tamaño de partícula, la estabilidad y la actividad catalítica.

Caracterizar los materiales obtenidos por espectroscopía de dispersión de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y evaluarlos en la reacción de oxidación de CO a CO₂.

Hipótesis:

La combinación de átomos de oro e iridio dentro de las nanopartículas que constituyen la fase activa, generará catalizadores con mayor actividad catalítica, debido a que el iridio puede activar mejor el oxígeno que el oro (ya que el oro no

adsorbe el oxígeno). Promoviendo así, la creación de sitios activos para la adsorción de éste gas y facilitando la reacción superficial entre el oxígeno y el monóxido de carbono.

La combinación oro-iridio también generará catalizadores más estables, pues los catalizadores de oro sufren la pérdida de actividad por el sinterizado de las nanopartículas (incluso al ser expuestas al ambiente). En este caso, el iridio puede anclarse mejor al rutilo, ya que en forma de óxido, el iridio presenta la misma estructura cristalina que el rutilo, lo que permite una mayor interacción entre ambos, evitando que las partículas sintericen fácilmente.

2. Marco teórico

2.1 Catálisis.

La catálisis, a grandes rasgos, consiste en utilizar una sustancia (catalizador) para aumentar la rapidez o selectividad de una reacción, sin que éste sea parte de la reacción química. La complejidad del fenómeno catalítico es muy amplia, las interacciones entre los reactivos y el catalizador que provén una ruta de reacción, llamada ruta catalítica, y favorece la formación de los productos, junto con el catalizador en sí, son objeto de estudio de la catálisis.

Ahora se sabe que no solo el compuesto utilizado como catalizador es importante, el estado en que se encuentre el arreglo cristalográfico su interacción con promotores, soportes y el medio de reacción son factores tanto o más importantes que el material utilizado. Por esto se desarrollan estudios diseñados para lograr encontrar la mayor efectividad catalítica en las distintas opciones de soporte, fase activa y su interacción (cantidad de fase activa, tamaño de partícula, método de síntesis, ambientes favorables, condiciones de operación, desactivación, etc.)

2.2 Catalizadores bimetálicos.

Los catalizadores bimetálicos están compuestos, como es de suponer, por dos metales diferentes depositados en un mismo soporte. La combinación de metales promueve nuevas propiedades fisicoquímicas; lo que redundará en una nueva superficie catalítica con diferentes características contrastando a las de los catalizadores monometálicos.

Los métodos usados para preparar catalizadores bimetálicos, donde uno de los metales es oro, pueden ser divididos en tres clases principales [3]: los métodos que no involucran interacción entre los dos metales precursores en solución; Los que incluyen secuencias de reacciones de superficie diseñadas para crear interacciones entre los metales; y en los que se usan precursores bimetálicos.

Dentro de los métodos que no involucran interacciones entre los precursores en solución se encuentran:

- Co-impregnación: es decir impregnar el soporte con una solución que contiene los precursores de ambos metales.
- Co-adsorción de cationes: donde las especies catiónicas de los metales son adsorbidas por interacciones electrostáticas debidas a la carga en la superficie; negativa si el pH es mayor al PIE del soporte o positiva si es menor.
- Co-depósito precipitación: también los precursores de los metales se encuentran ambos en solución junto con el soporte; y se agregan agentes precipitantes (hidróxido de sodio o urea) hasta llevar la solución a un valor fijo de pH donde se precipiten los metales.
- Depósito secuencial: se deposita inicialmente uno de los metales en el soporte y posteriormente el material resultante es usado como soporte para el depósito del segundo metal.

Dentro de esta forma de preparar los catalizadores se pueden presentar variantes en el momento de depositar el segundo metal:

- Utilizando como soporte el primer metal soportado (el material seco).
- Al finalizar los lavados químicos, material húmedo.
- Posterior a un tratamiento térmico. (Nota: ésta combinación particular conforma el método de síntesis empleado en la presente tesis).

La estructura de los catalizadores bimetálicos se encuentra definida por el modo de distribución que presentan las nanopartículas de los metales al ser depositados sobre el soporte. Estas estructuras pueden ser:

- Dispersión de las fases monometálicas en el soporte
- Formación de aleaciones
- Formación de estructuras “Core-Shell”.

Siendo estas últimas las que más interés han presentado en catálisis ya que son los que mayor cambio presentan en las propiedades de los metales [85] y por lo tanto una mayor actividad [86]. La estructura core-shell se da cuando uno de los metales, queda encapsulado en una fina capa del otro, como si este segundo lo envolviera.

Los catalizadores bimetálicos de Au con algún otro metal han presentado un buen resultado en la oxidación de CO a bajas temperaturas [86]. En el caso de catalizadores Au-Ir, preparados por depósito secuencial de los metales en el que se depositó inicialmente iridio, se trata térmicamente y posteriormente se deposita el oro, ambos con el método de DPU, se observa un importante efecto sinérgico en la actividad catalítica [86].

La quimisorción o adsorción de los reactivos sobre la superficie de los catalizadores es un paso fundamental del ciclo catalítico; éste es el punto cuando la energía de activación de la reacción disminuye debido a que el reactivo adsorbido, se encuentra en un estado más propenso a reaccionar con algún otro componente. La adsorción debe de ser lo suficientemente fuerte como para facilitar la reacción, pero no tanto que impida que la reacción se lleve a cabo, es decir, que envenene al catalizador, o impida la desorción del producto.

2.3 Síntesis del catalizador.

Como ya se ha puesto de manifiesto el método de depósito por precipitación con urea (DPU) es la forma más eficaz de obtener un catalizador con las condiciones óptimas para la oxidación de CO. En forma general, el DPU consiste en la preparación de una solución precursora con $\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se pone en agitación con el soporte; agregando urea se logra un depósito del 100% del oro puesto en la solución en contraste con otros métodos [11,16]. La urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) provoca un incremento gradual y homogéneo del pH, ya que es una base de retardo y se descompone en solución acuosa a temperaturas mayores de 60°C , lo cual da como resultado la liberación de iones OH^- como se muestra a continuación [12].



El precipitado es un compuesto que resulta de la reacción de las especies de oro en solución con la urea o sus productos de descomposición [11]. Con el método DPU se obtienen partículas con diámetros pequeños, de entre 2-3 nm y lo más importante, un depósito de casi el 100% del oro presente en la solución [11, 16]. Por último, para poder obtener las nanopartículas metálicas del oro es necesario darle un tratamiento térmico a la muestra, ya sea con aire o H_2 , Zanella y Louis han hecho un estudio profundo de las condiciones óptimas para poder obtener nanopartículas de oro de tamaños adecuados para su uso en catálisis [23].

2.4 Tratamiento térmico.

En el DPU, así como en la mayoría de los métodos de preparación de nanopartículas de los metales, estos se encuentran en su forma catiónica M^{n+} , después del secado de la muestra [64], por eso es necesario un tratamiento térmico para poder reducir el M^{n+} a M^0 .

Se ha encontrado que los factores que determinan el tamaño de las partículas de oro durante el tratamiento térmico son [23]:

- El tipo de gas; siendo el hidrógeno y el argón los que producen nanopartículas de menor tamaño, comparadas con el aire. Nota: Aunque el aire es una mezcla oxidante la reducción del oro es posible debido a la descomposición del precursor de oro con el oxígeno y la formación de Au_2O_3 , el cual al ser inestable ($\Delta H_f = +19.3$ kJ/mol) se descompone y forma Au^0 .
- La relación (masa de la muestra)/(flujo del gas); cuando ésta disminuye el tamaño de la partícula también disminuye, lo cual podría estar asociado con una mejor eliminación del agua.
- La rampa de temperatura; en muestras de DPU y DPN se ha demostrado que el oro presente queda totalmente reducido entre las temperaturas de 150 °C y 200 °C [11], por lo que las condiciones para alcanzar estas temperaturas son críticas para poder obtener nanopartículas de buen tamaño y mientras más lenta sea la rampa de calentamiento más pequeñas serán las partículas.

Para este trabajo se han tomado las mejores condiciones de acuerdo a lo reportado por Zanella y Louis en [23].

2.5 Área específica (BET).

Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller proponen un modelo matemático para cuantificar la adsorción en multicapas de gases en sólidos con estos datos y conociendo al área proyectada en el sólido de cada átomo adsorbido, se puede calcular el área superficial de una muestra dada.

A partir de la teoría de adsorción en monocapas de gases en sólidos de Langmuir, en 1938, Brunauer, Emmet y Teller publican su teoría BET (el término "BET" se forma con las primeras letras de sus apellidos) para adsorción en multicapas bajo los postulados: la adsorción puede darse en un número indefinido de capas, la

interacción entre cada capa es despreciable (es condición necesaria mantener P/p^0 entre 0.05 y 0.35) y que en las capas adsorbidas es válida la teoría de Langmuir [87]. La ecuación resultante es:

$$\frac{P}{V(p^0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \left(\frac{c-1}{V_m c}\right) \frac{P}{p^0}$$

Donde:

P = presión

p^0 = presión de saturación

V = volumen adsorbido

V_m = volumen de la monocapa

C = constante de BET.

La constante de BET es propia de cada sistema gas-sólido y se obtiene con los calores de adsorción (derivado de la primera capa) y de licuefacción (propio de las capas subsecuentes) de la siguiente manera:

$$c = \exp - \left(\frac{\Delta H_{ads} - \Delta H_L}{RT} \right)$$

Sin embargo la ecuación anterior solo aplica para sólidos no porosos, al considerar la adsorción en los poros se obtiene la ecuación:

$$V = \frac{V_m c x}{(1-x)} \left[\frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \right]$$

Donde:

n = número de capas

$x = P/p^0$

Considerando sólo a la monocapa ($n = 1$) se obtiene la ecuación:

$$V = \frac{V_m c x}{(1-x)} \left[\frac{1 - 2x + x^2}{1 + (c-1)x - c x^2} \right]$$

El área superficial se deriva de la teoría BET considerando el área que proyecta cada molécula de adsorbato (s) y las moles de éste que cubren la superficie, es decir la monocapa. Obteniendo, con el número de Avogadro (N_A) el área superficial del sólido (A_s).

$$A_s = \left(\frac{P V_m}{R T} \right) N_A s$$

2.6 Análisis elemental.

Espectroscopía de Dispersión de Rayos-X

Existe un tipo de microscopio de electrones el cual explora la superficie de la muestra punto por punto; este es el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM). Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, los cuales pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

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

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

La siguiente ecuación muestra la forma de relacionar la intensidad con la masa, también se denomina la ecuación de Castaing [88]:

$$k = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}}$$

Donde:

k = valor característico de cada elemento,

C = concentración,

I = intensidad.

No obstante, para la mayoría de los elementos esto no es correcto, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. Para obtener información confiable del porcentaje en masa de cada elemento, una relación más adecuada se presenta en seguida, donde el término ZAF representa una corrección [88]:

$$k = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = [ZAF]_{\text{elemento}} \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}}$$

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

- **A** denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Este es usualmente el mayor factor de corrección.
- **F** indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

2.7 Microscopía electrónica de transmisión. [2]

Controlar el tamaño de las partículas depositadas en el catalizador, como se ha mencionado, es de gran importancia para un desempeño óptimo. Para conocer el tamaño promedio de las partículas se realizaron observaciones utilizando la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). En un microscopio, la resolución de la imagen está limitada por la longitud de onda de la fuente de radiación. En un microscopio óptico el límite de difracción es aproximadamente $1 \mu\text{m}$ (10^{-6} m), debido a que la fuente de radiación es la luz visible.

En cambio para los microscopios electrónicos el límite es de aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m). En un microscopio electrónico de transmisión se utiliza como fuente de radiación un haz de electrones que es dirigido hacia el objeto que se desea aumentar, los cuales, debido a su interacción con la materia, unos son rebotados o adsorbidos por el objeto mientras que otros son atenuados cuando pasan a través del sólido formando una imagen aumentada de la muestra, que se registra en una pantalla fluorescente o en una placa fotográfica. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con campos electromagnéticos creados por lentes magnéticas y viajan a

través de una cámara de vacío, para evitar que sean desviados por las partículas de aire u otros electrones presentes.

Las ideas que llevaron a la puesta a punto del microscopio electrónico de alta resolución tuvieron su origen en muy diversos estudios, el descubrimiento del electrón como partícula cargada con masa en reposo; los haces de estas partículas se pueden desviar y concentrar mediante campos eléctricos y magnéticos con este principio se construyó el primer oscilógrafo y dio pie para que Luis de Broglie en 1924 lanzara su extraordinaria hipótesis según la cual había de asociar una naturaleza ondulatoria a cada partícula material, en particular a los electrones y deduce la fórmula para la longitud de onda de éstos. Si se sustituyen valores de esta ecuación para un electrón acelerado por un potencial de 60.000 voltios, resulta una longitud de onda de solo 0,05 Å, lo que representa 1/100.000 de la luz visible. Poco después, en 1926, E. Schrödinger comenzó el desarrollo de la mecánica ondulatoria haciendo uso de las analogías mecánico-ópticas demostradas por W.R. Hamilton en 1830, y combinándolas con las ideas de De Broglie. En 1927 La hipótesis de De Broglie fue confirmada experimentalmente con haces electrónicos por Davisson y Germer en los Estados Unidos y por Thomson y Reid en Inglaterra. Los primeros en desarrollar el microscopio electrónico fueron Ersr Ruska y Max Knoll, hacia la década de 1930.

Cuando los electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial de “V” volts tienen una longitud de onda igual a:

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V}}$$

Así pues un electrón de 50 Kv. tiene $\lambda = 0,0055$ nm. Si sustituimos este valor en la fórmula de la resolución;

$$R = \frac{\lambda}{2 N.A.}$$

- Donde $N \cdot A$ es la apertura numérica, que según Abbé, es el producto del índice de refracción "N" del medio que se encuentra delante del sistema y el seno del semiángulo "A" de abertura de este sistema.

Obtendremos $R = 0,27 \text{ nm}$. Esta resolución es 1.000 veces mayor que la de la luz blanca utilizada para la iluminación en el microscopio óptico.

La HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) es una manera de obtener imágenes de alta resolución mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM) esta modalidad permite la formación de imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica.

En la actualidad, por defecto, se alcanza una resolución de $0,8 \text{ \AA}$ ($0,08 \text{ nm}$). Para utilizar esta resolución directamente con el TEM deben utilizarse correctores para la aberración esférica. A través del desarrollo de nuevos correctores, además de la aberración esférica y la aberración cromática, a veces se puede obtener hasta una resolución de $0,5 \text{ \AA}$ ($0,05 \text{ nm}$). A estas escalas se pueden obtener imágenes de átomos individuales y defectos cristalinos.

Estas técnicas de imagen junto con la microscopía de transmisión de contraste Z (High Angle Angular Dark Field, HAADF) son usadas para la caracterización estructural de materiales, ya que proporcionan imágenes tipo tomografías. La señal HAADF varía como $\rho T Z^{3/2}$, donde:

T es el espesor de la muestra.

ρ es la densidad

Z es el número atómico.

Se puede producir una imagen la cual muestre contraste espesor-masa (la señal es proporcional al número de átomos) o imágenes en contraste Z (la señal es proporcional al número atómico de los átomos).

2.8 Desactivaciones [89].

En condiciones normales la actividad de un catalizador disminuye a medida que se utiliza. Unas veces esta disminución es muy rápida, en el orden de segundos y otras es tan lento que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después de varios meses de utilización. En cualquier caso, los catalizadores que se desactivan con el tiempo necesitan de un proceso de regeneración.

Si la desactivación es rápida y causada por un depósito o por un bloqueo físico de la superficie, el proceso suele denominarse *ensuciamiento*. La separación de este sólido se denomina regeneración. Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción en los sitios activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se suele denominar envenenamiento.

La restauración de la actividad, cuando es posible, se denomina reactivación. Si la adsorción es reversible puede que sea suficiente un cambio de las condiciones de operación para que el catalizador se reactive. Si la adsorción no es reversible, tenemos un envenenamiento permanente. Esto puede requerir un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.

La desactivación puede también ser uniforme (en todos los sitios activos) o puede ser selectiva, en cuyo caso los sitios más activos, los que proporcionan la mayor parte de la actividad del catalizador, son atacados y desactivados preferentemente.

Otro factor importante en la desactivación es el sinterizado, donde las partículas colapsan y forman otras más grandes. En sistemas que, como en este caso, impera mantener las nanopartículas, pues su tamaño es fundamental para la actividad catalítica, provoca la pérdida de eficiencia en la reacción.

Como se ha mencionado los catalizadores basados en nanopartículas de oro requieren de un cuidadoso (y costoso) almacenamiento puesto que son muy sensibles a las condiciones del ambiente (presencia de O₂, humedad, etc.) y a la luz. Se ha reportado que muestras almacenadas en aire, tan solo por unas semanas, presentan un aumento del tamaño de partícula aurea soportada en titania de 2 a 5 nm lo que se traduce en pérdida de la actividad catalítica [23, 61, 81]. Lo anterior explica el porqué, a pesar de mostrar altísimas actividades en varias reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica, este tipo de catalizadores no son utilizados a nivel comercial.

3. Diseño experimental y metodología.

3.1 Descripción básica de las actividades.

Se sintetizaron catalizadores monometálicos y bimetálicos Au e Ir soportados sobre TiO₂ en fase rutilo. Se utilizó el método de depósito precipitación utilizando urea como base de retardo, para promover la interacción de los precursores metálicos con el óxido de titanio. Una vez concluido este proceso el sólido se separó de la solución por centrifugación, se lavó con agua agitando y calentando (≈ 50 °C), este proceso se repitió al menos 4 veces. El material lavado se secó a vacío y se trató térmicamente en una corriente de aire o de hidrógeno, variando la temperatura de tratamiento térmico, ya que se sabe que esto puede modificar la composición de la superficie.

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de oxidación de CO. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de micro-reacción (*in-situ* Research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo. En este sistema se pueden realizar estudios cinéticos, además de que está conectado a un detector de termoconductividad (TCD), lo que permite realizar pruebas de TPR, TPD, TPO, etc. Además, el sistema de reacción esta acoplado a una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N) y espectrometría de masas (Agilent Technologies 5975 Inert), lo que permite identificar los compuestos a la salida del reactor, cuantificar el grado de reacción y con esto evaluar el funcionamiento del catalizador.

Para la medición del área de BET las muestras sintetizadas se colocaron en un aparato que inyecta pulsos de nitrógeno y mide diferencias de presiones a temperatura controlada (Quantacrome AUTOSORB-1) para determinar la cantidad de gas adsorbido y por medio del cual, calcula el área superficial del catalizador utilizando el área que proyecta cada molécula de nitrógeno adsorbida.

Por otro lado, las muestras se estudiaron, por medio de técnicas espectroscópicas, con el fin de determinar la cantidad y proporción de los elementos que compone el

catalizador para conocer su composición. Las muestras fueron analizadas en un SEM Marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía Electrónica, USAI, Facultad de Química de la UNAM.

Respecto a las imágenes TEM fueron tomadas con el Microscopio Electrónico de Transmisión STEM JEM 2010 FasTEM equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z del Instituto de Física de la UNAM.

Las pruebas de desactivación se realizaron en el sistema de micro-reacción (*in-situ* Research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo y se utiliza para el análisis una unidad de caracterización por cromatografía (Agilent Technologies 6890N) para cuantificar la conversión como función del tiempo a una temperatura constante y evaluar el nivel de desactivación del catalizador.

3.2 Síntesis del catalizador.

El método utilizado para la síntesis tiene como objetivo obtener nanopartículas metálicas con una buena dispersión en el soporte y mejorar la estabilidad es el objetivo del catalizador bimetálico.

El catalizador consta de partículas de metal soportadas en TiO₂ (dióxido de titanio fase rutilo).

La síntesis se realiza partiendo de cloruros de los metales requeridos, en este caso IrCl₄*H₂O y HAuCl₄*3H₂O, la técnica DPU (depósito por precipitación con urea) es relativamente sencilla. Partiendo de las proporciones deseadas, para el presente estudio es de 4 % p.p. de metal respecto al peso total del catalizador (metal + TiO₂), se pesan las cantidades requeridas de cloruro y urea.

El DPU se realiza en un reactor de vidrio enchaquetado que mantiene controlada la temperatura por medio de una corriente de agua proveniente de un baño térmico

(ver Figura 7). Allí se prepara una suspensión acuosa de TiO_2 , cloruro de metal y urea, que se mantiene siempre en agitación y protegida de la luz con papel aluminio. La concentración de metal es $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ [12, 64] y la relación molar urea:metal de 100:1. Siempre respetando que el metal represente el 4 % p.p. del catalizador.

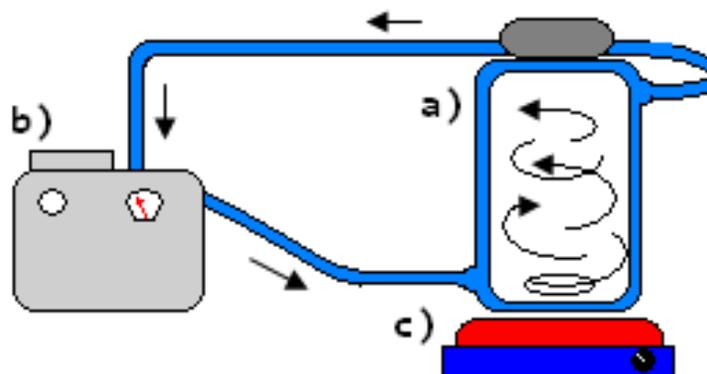


Figura 7. Esquema del reactor utilizado en la síntesis del catalizador. a) Reactor enchaquetado, b) baño térmico y c) agitador magnético.

Se mide el pH inicial de la suspensión ya que este será un indicador de la descomposición de la urea e indirectamente del nivel del depósito. Se mantiene el sistema a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h.

A continuación un ejemplo del cálculo para cada metal utilizado.

=====**Iridio**=====

$$\text{PM}_{\text{Ir}} = 192.2 \text{ g/mol.}$$

$$\text{PM}_{\text{IrCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 334.01 \text{ g/mol.}$$

$$\text{PM}_{\text{Urea}} = 60.06 \text{ g/mol}$$

Base 1.0 g de TiO_2 .

$$0.04 = \frac{\text{Ir}}{\text{Ir} + \text{Rutilo}}$$

$$Ir = \frac{0.04(\text{Rutilo})}{0.96} = \frac{0.04 \times 1.0}{0.96} = 0.042 \text{ g}$$

Moles de Ir = $0.042/192.2 = 2.18 \times 10^{-4}$ mol.

Como hay un mol de Ir por cada mol de $IrCl_4 \cdot H_2O$.

Peso de $IrCl_4 \cdot H_2O$ = moles x PM = $2.18 \times 10^{-4} \times 334.01 = 0.073$ g

Urea: $2.18 \times 10^{-4} \times 100$ (relación 100:1) = 2.18×10^{-2} mol

Peso de urea: moles x PM = $2.18 \times 10^{-2} \times 60.06 = 1.31$ g.

Volumen de agua:

$$[Ir] = \frac{\text{moles de Ir}}{\text{Volumen}}$$

$$V_{H_2O} = \frac{2.18 \times 10^{-4}}{4.2 \times 10^{-3}} = 52 \text{ mL}$$

En este caso se coloca en el reactor:

- 52 ml de agua tridestilada.
- 1.0 g de TiO_2 .
- 0.073 g de $IrCl_4 \cdot H_2O$ equivalente a 0.042 g de Ir.
- 1.31 g de Urea.

=====Oro=====

$PM_{Au} = 196.97$ g/mol.

$PM_{HAuCl_4 \cdot 3H_2O} = 393.77$ g/mol.

Base 1.0 g de TiO_2 .

$$0.04 = \frac{\text{Au}}{\text{Au} + \text{Rutilo}}$$

$$\text{Au} = \frac{0.04(\text{Rutilo})}{0.96} = \frac{0.04 \times 1.0}{0.96} = 0.042 \text{ g}$$

Moles de Au = $0.042/196.97 = 2.13 \times 10^{-4}$ mol.

Como hay un mol de Ir por cada mol de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Peso de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = moles x PM = $2.13 \times 10^{-4} \times 393.77 = 0.084$ g

Urea: $2.13 \times 10^{-4} \times 100$ (relación 100:1) = 2.13×10^{-2} mol

Peso de urea: moles x PM = $2.13 \times 10^{-2} \times 60.06 = 1.28$ g.

Volumen de agua:

$$[\text{Au}] = \frac{\text{moles de Au}}{\text{Volumen}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2.13 \times 10^{-4}}{4.2 \times 10^{-3}} = 50.7 \text{ mL}$$

En este caso se coloca en el reactor:

- 51 ml de agua tridestilada.
- 1.0 g de TiO_2 .
- 0.084 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ equivalente a 0.042 g de Au.
- 1.28 g de Urea.

Los catalizadores bimetálicos de Au-Ir son preparados de la misma manera, sólo que se toma como “soporte” el catalizador de Ir (4% p.p.) calcinado en aire a 400°C por dos horas (rapidez de calentamiento $2^\circ \text{C}/\text{min.}$) y en éste se deposita el Au nuevamente considerando 4% p.p.

La siguiente parte de la técnica DPU son los lavados. Éstos se realizan en el mismo reactor pero a 50 °C, cada lavado dura 10 min y se utiliza 100 ml de agua tridestilada por cada gramo de soporte utilizado. Primero se mide el pH para saber si la urea se ha descompuesto (el pH aumenta respecto al inicial). Posteriormente se coloca la solución en tubos para ser centrifugada, y así, separar la fase sólida (el catalizador) de la líquida (aguas madre), se mide el pH de la fase líquida y se desecha, la parte sólida se suspende nuevamente en agua y se coloca en el reactor manteniendo la agitación constante. Este proceso se repite unas 4 veces o hasta que el pH de las aguas madre sea neutro ($\text{pH} \approx 7$).

La última parte de este método es el secado. En una estufa a vacío se coloca la fase sólida separada en el último lavado, el secado se lleva a cabo a 80°C por 2 horas. Es importante considerar que el horno no se precalienta para evitar un cambio brusco de temperatura en el catalizador. Después del secado el catalizador se recupera y pulveriza en un mortero de porcelana para posteriormente guardarlo en un desecador a vacío y protegido de la luz.

3.3 Tratamiento térmico.

Los catalizadores así sintetizados se someten a un tratamiento térmico con H_2 con el fin de reducir la fase activa (obtener Ir^0 y Au^0) y promover la formación de nanopartículas. Dentro de un reactor en forma de “U” se coloca el polvo seco obtenido por DPU al cual se le hace pasar una corriente de N_2 por 5 min. para extraer el aire del reactor y prepararlo para el tratamiento con H_2 (ver Figura 8).

Las muestras serán reducidas a diferentes temperaturas: 300, 400 y 500 °C

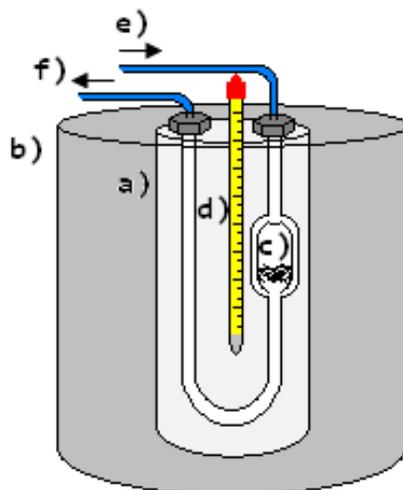


Figura 8. Diagrama del sistema utilizado para el tratamiento térmico. a) Reactor en "U", b) horno de calentamiento controlado, c) muestra en tratamiento, d) termopar, e) entrada del gas, f) salida del gas.

De ésta manera se prepararán tres muestras de cada tipo de catalizador (tres de Ir/Rutilo, tres de Au/Rutilo y tres de Au(Ir/rutilo)). Una vez listas para la reducción se programa la rapidez de calentamiento a 2 °C/min. y el flujo de H₂ en 1 mL/min por cada mg de catalizador. Una vez alcanzada la temperatura deseada se dejan a temperatura constante por 2 h más. Por esto el tiempo aproximado de los tratamientos, considerando una temperatura inicial de 20 °C es:

- Para 300 °C 4 h. 20 min.
- Para 400 °C 5 h. 10 min.
- Para 500 °C 6 h.

Pasado el tiempo del tratamiento los catalizadores ya reducidos se dejan enfriar lentamente y se guardan en un desecador a vacío y protegidas de la luz.

En algunos casos se realizó el tratamiento térmico sustituyendo al H₂ por aire con el fin de estabilizar la fase activa y poder depositar un segundo metal, a esto se le conoce como calcinación.

De este modo se preparan nueve distintos catalizadores, dos monometálicos de oro e iridio respectivamente y uno bimetálico oro-iridio. A cada uno de estos tres se le realizó el tratamiento térmico a 300, 400 y 500 °C.

Los nueve catalizadores son:

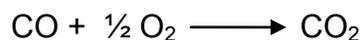
1. Au/TiO₂ reducido a 300 °C
2. Au/TiO₂ reducido a 400 °C
3. Au/TiO₂ reducido a 500 °C
4. Ir/TiO₂ reducido a 300 °C
5. Ir/TiO₂ reducido a 400 °C
6. Ir/TiO₂ reducido a 500 °C
7. Au/(Ir/TiO₂) reducido a 300 °C
8. Au/(Ir/TiO₂) reducido a 400 °C
9. Au/(Ir/TiO₂) reducido a 500 °C

3.4 Pruebas de actividad catalítica.

En la búsqueda de catalizadores el objetivo principal es encontrar los materiales que mejoren las condiciones de reacción (disminuir la presión y temperatura) y que se alcance la mayor conversión posible en el menor tiempo.

Para determinar la efectividad de un catalizador se realizan las pruebas de actividad, que en general arrojan datos de conversión y temperatura para compararlos con los materiales ya existentes y saber si mejora o no la conversión, selectividad o condiciones de reacción.

En un sistema de micro-reacción se lleva a cabo la siguiente reacción:



Utilizando un reactor tubular de cuarzo que contiene un soporte poroso en la parte media, se coloca una pequeña cantidad de catalizador. Se programan los flujos de las corrientes de alimentación para obtener una corriente total de 100 ml/min compuesta de la siguiente manera: 1% de CO, 1% de O₂ (que se encuentra en exceso) y el balance de N₂.

Tabla 1. Corrientes de alimentación al sistema de micro-reacción.

Corrientes	Composición.	Flujo [ml/min]
1	Nitrógeno	60
2	CO al 5% de N ₂	20
3	N ₂ y O ₂ al 5% de N ₂	20
Flujo final: 100 ml/min 1%CO, 1% O ₂ , 98% N ₂		

Auxiliados por una chaqueta de calentamiento, que se adapta al sistema de micro-reacción, se programa una “rampa” de calentamiento para llevar a cabo las mediciones a diferentes temperaturas con una rapidez de calentamiento de 2 °C/min (siempre dentro del rango de cada catalizador, es decir, los catalizadores reducidos a 300 °C tendrán una rampa que no sobrepasará los 300 °C y así sucesivamente). La temperatura va de -10 °C a 300, 400 ó 500 °C dependiendo del tratamiento térmico aplicado a cada muestra.

A la salida del reactor está conectada una unidad de análisis cromatográfico con la cual se registra el % de CO y CO₂ en la corriente cada 4.5 min aprox. (que es el tiempo que tarda en realizarse el análisis), al mismo tiempo se registra la temperatura a la cual fue realizado el análisis. En todos los casos se alcanzó la conversión total, es decir, el 0% de CO (registrado como 100% de CO₂ pues el cromatógrafo funciona con un detector FID el cual no detecta O₂ ni N₂) antes de alcanzar la máxima temperatura. (Ver Figura 9).

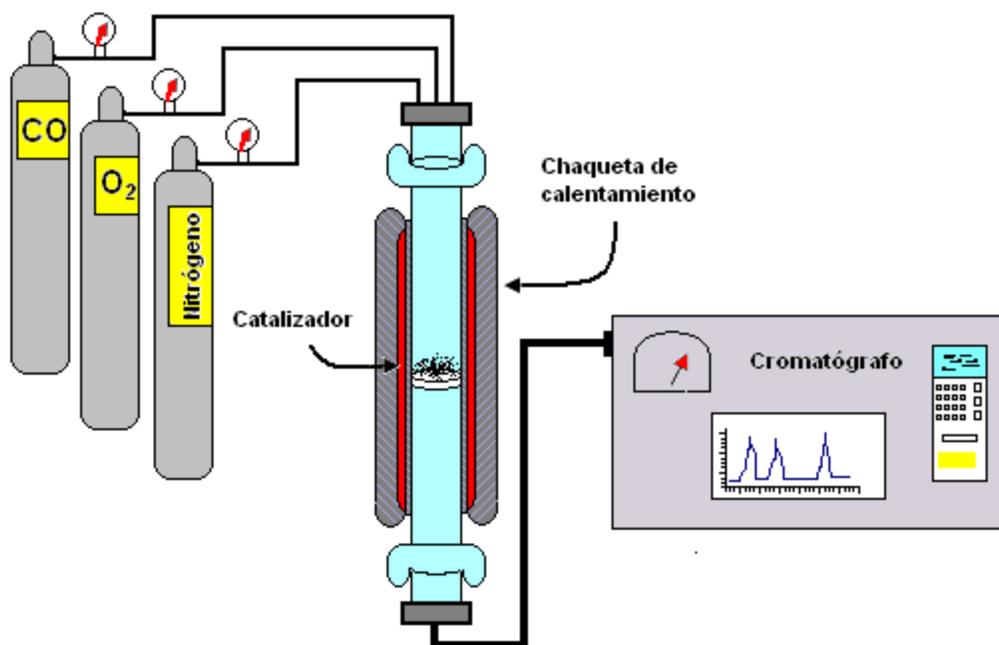


Figura 9. Esquema del sistema de micro-reacción utilizado en las pruebas de actividad y desactivación de los distintos catalizadores.

3.5 Medición del área BET.

Para realizar la medición, una muestra de catalizador se coloca en un tubo para la prueba, se pesa una cantidad tal que, el área total a medir se encuentre entre 6 y 40 m², para cumplir los requerimientos del equipo y garantizar la precisión en la medición. Esto es 0.1g aproximadamente considerando el área específica teórica del rutilo.

El primer paso es un tratamiento de preparación, que limpia las impurezas de la muestra para evitar distorsiones en la medición y elimina los gases que pudieran estar adsorbidos con anterioridad. Para esto la muestra se seca al vacío por aproximadamente tres horas a 80 °C, el tiempo varía dependiendo del nivel de impurezas presentes en la muestra, el equipo automáticamente detecta la presencia de impurezas como cambios muy pequeños en la presión durante el tratamiento y determina si la muestra se encuentra lista para la medición.

A continuación se pesa nuevamente la muestra (el peso disminuye ligeramente después del tratamiento previo) y se procede a la medición. El equipo mantiene la temperatura constante durante todo el muestreo valiéndose de nitrógeno líquido por lo que se tiene que llenar un Dewar con él. La medición se lleva a cabo controlando la adsorción de pulsos de nitrógeno y registrando la variación en la presión, con esto se construyen las isothermas de adsorción y desorción (ver Figura 10).

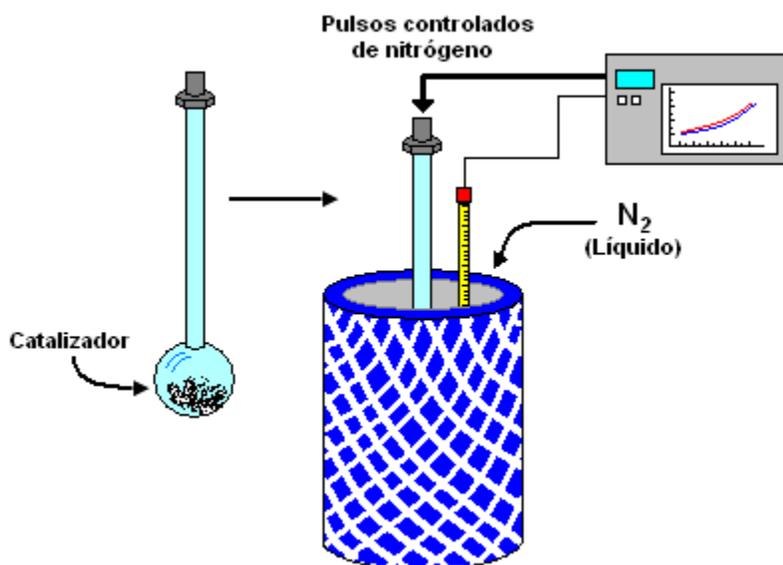


Figura 10. Esquema del método para conocer el área BET de una muestra de catalizador.

3.6 Análisis elemental.

Se toman 15 puntos como representativos de la muestra, en ellos se cuantifica la cantidad de cada elemento presente, al final se hace un promedio de todos los puntos para generalizar la muestra.

A continuación un ejemplo:

Tabla 2. Ejemplo de la obtención del promedio de porcentajes atómico y de elemento (% p.p.) del catalizador Au/(Ir/Rutilo).

#	Elem% O K	Elem% Ti K	Elem% Ir M	Elem% Au M	Atomic% O K	Atomic% Ti K	Atomic% Ir M	Atomic% Au M
1	36.76	56.48	2.61	4.15	65.44	33.58	0.39	0.6
2	49.66	44.98	1.71	3.65	76.26	23.07	0.22	0.45
3	47.13	46.67	1.7	4.5	74.54	24.66	0.22	0.58
4	54.54	40.03	1.72	3.71	79.79	19.56	0.21	0.44
5	52.84	42.09	1.66	3.41	78.5	20.89	0.2	0.41
6	39.6	54.9	1.95	3.55	67.82	31.41	0.28	0.49
7	55.31	39.09	1.82	3.78	80.37	18.97	0.22	0.45
8	55.68	39.07	1.9	3.36	80.51	18.87	0.23	0.39
9	56.11	39.32	1.62	2.95	80.6	18.87	0.19	0.34
10	41.54	52.8	1.83	3.83	69.66	29.57	0.26	0.52
11	43.44	50.23	2.12	4.21	71.52	27.63	0.29	0.56
12	56.08	39.48	1.58	2.86	80.54	18.94	0.19	0.33
13	44.78	49.71	1.75	3.76	72.42	26.85	0.24	0.49
14	50.87	43.58	1.89	3.66	77.22	22.09	0.24	0.45
15	25.87	69.27	1.6	3.27	52.36	46.83	0.27	0.54
	suma:		25.86	48.84	Promedio: % atómico		0.243333333	0.469333333
	Promedio: % de elemento		1.847142857	3.488571429				

Las muestras sintetizadas, una por cada tipo de catalizador Au/Rutilo, Ir/Rutilo y Au/(Ir/Rutilo) o, se llevaron a la U.S.A.I. de la Facultad de Química de la UNAM para el análisis de los elementos que componen cada muestra.

3.7 Microscopía electrónica de transmisión.

Para conocer el tamaño de las partículas depositadas en el soporte una muestra de cada catalizador (monometálicos Ir/Rutilo y Au /Rutilo así como una del bimetálico Au/(Ir/Rutilo)) fue enviada al Instituto de Física de la UNAM para su análisis en el microscopio electrónico de transmisión. Las imágenes se recibieron y analizaron. Posteriormente se realizó el análisis elemental en tres partículas específicas (una de oro, otra de iridio y una bimetálica oro-iridio depositadas en el soporte).

3.8 Desactivaciones.

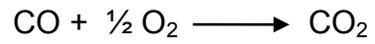
Una propiedad de gran importancia de los catalizadores es la estabilidad, para que un catalizador sea industrialmente explotable es necesario que trabaje durante un periodo de tiempo relativamente grande durante el cual el rendimiento de la reacción no decaiga drásticamente.

Para determinar el nivel de desactivación de los catalizadores sintetizados se coloca en el reactor de cuarzo (el mismo utilizado en las pruebas de actividad) una muestra de 0.03 g del catalizador fresco, esto es, sintetizado por la técnica DPU pero sin el tratamiento térmico, ya que en este caso el tratamiento se realiza *in situ*.

Dicho tratamiento se programa para obtener una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta la temperatura deseada (en este caso 300, 400 y 500 °C respectivamente), el tratamiento se realiza en una atmosfera reductora, con un flujo de H₂ tal que se cumpla la relación: 1mL/min de H₂ por cada miligramo de muestra.

Posterior al tratamiento térmico se realiza la desactivación en sí, poniendo el sistema a reaccionar con flujos controlados de N₂, O₂ y CO, obteniendo una

corriente de entrada de composición: 1% de O₂, 1% de CO y el balance de N₂ (los flujos usados y las corrientes pueden verse en la Tabla 1) y manteniendo la temperatura constante en 15 °C. A la salida del reactor se encuentra el equipo de cromatografía para cuantificar el nivel de conversión en la reacción:



4. Resultados y discusión.

4.1 Síntesis del catalizador.

Los catalizadores sintetizados fueron:

- Ir/TiO₂ Iridio depositado en óxido de titanio fase rutilo.
- Au/TiO₂ Oro depositado en óxido de titanio fase rutilo.
- Au/(Ir/TiO₂) Oro-iridio depositados en óxido de titanio fase rutilo.

Todos con una composición de 4 % peso y utilizando la técnica DPU antes descrita.

Los catalizadores sintetizados se guardan en un desecador al vacío y se protegen de la luz solar para evitar la evolución de las partículas depositadas. El producto sintetizado es un polvo muy fino de color gris, característica que adquiere después del tratamiento térmico.

Tabla 3. Aspecto de los catalizadores.

Catalizador:	Antes del tratamiento térmico.	Después del tratamiento térmico.
Ir/TiO ₂	Es un polvo muy fino de color café claro parecido al del café con leche.	Todos los catalizadores adquieren un aspecto de tierra color gris oscuro.
Au/TiO ₂	Es un polvo muy fino color amarillo parecido a la mostaza.	
Au(Ir/TiO ₂)	Es un polvo fino de color gris.	

4.2 Pruebas de actividad catalítica.

La conversión a diferente temperatura de reducción (tratamiento térmico) se obtiene a partir de los datos de la unidad de cromatografía. A continuación se presentan las graficas “conversión vs temperatura” obtenidas para los distintos catalizadores bimetálicos sintetizados.

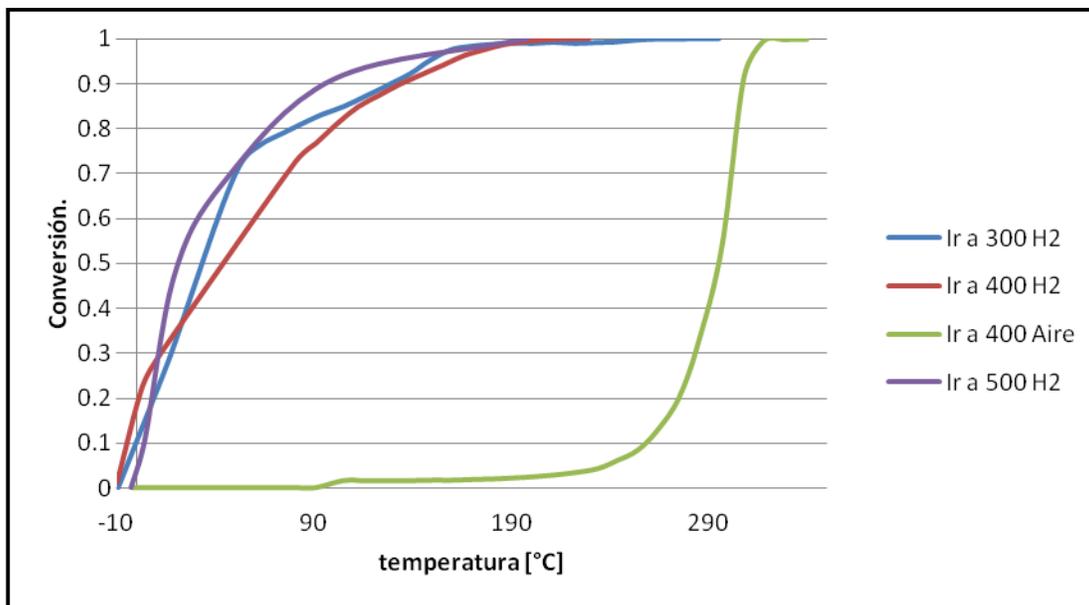


Figura 11. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores monometálicos de iridio.

La actividad del Ir soportado es menor que la de los demás catalizadores pero, en este caso resultó ser mejor que la reportada comúnmente en la literatura, es posible que el tamaño de las partículas presentes (menos de 2 nm en promedio) hayan incrementado la actividad de la oxidación. El comportamiento obtenido experimentalmente se aprecia en la Figura 11, donde 300 400 y 500 hacen referencia a la temperatura en grados Celsius del tratamiento térmico. El gas utilizado se indica como H2 para los reducidos en hidrógeno y Aire para el catalizador calcinado.

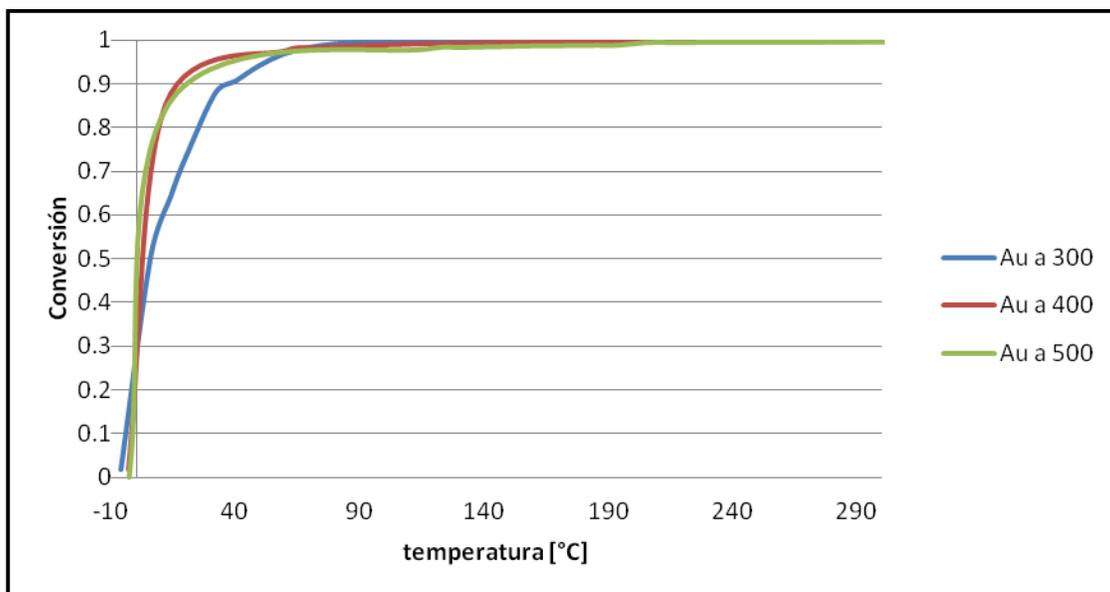


Figura 12. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores monometálicos oro.

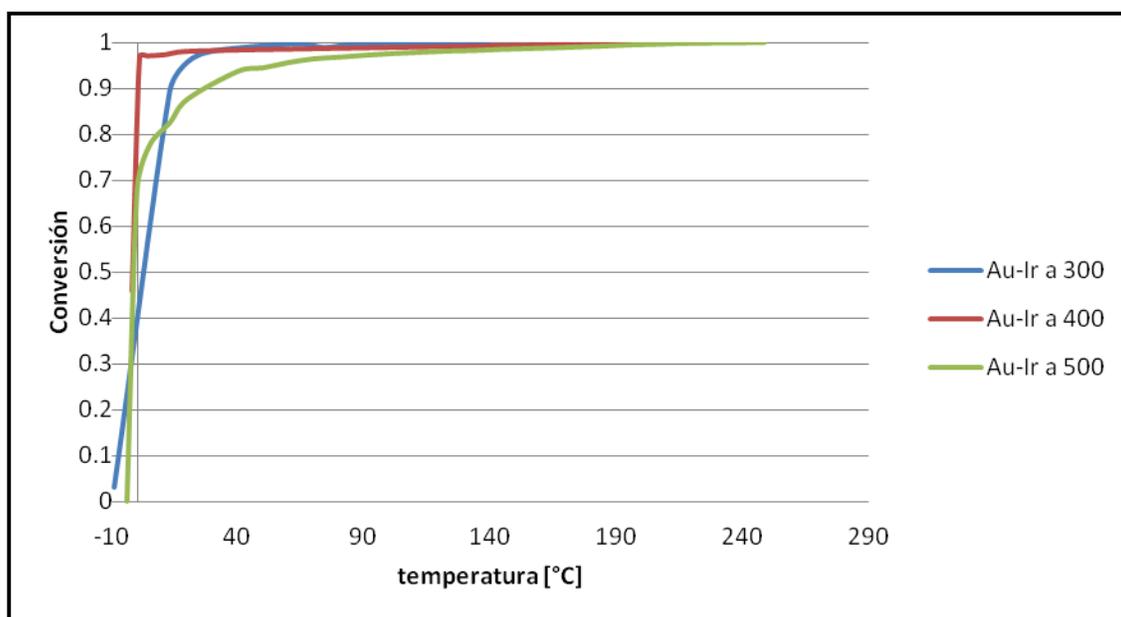


Figura 13. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores bimetalógicos oro-iridio.

En las figuras 12 y 13 se aprecia que los catalizadores monometálicos de Au y bimetalógicos Au-Ir reducidos en hidrógeno a 400 °C alcanzan una actividad catalítica más alta, sobre todo a baja temperatura, que los tratados a 300 o 500 °C.

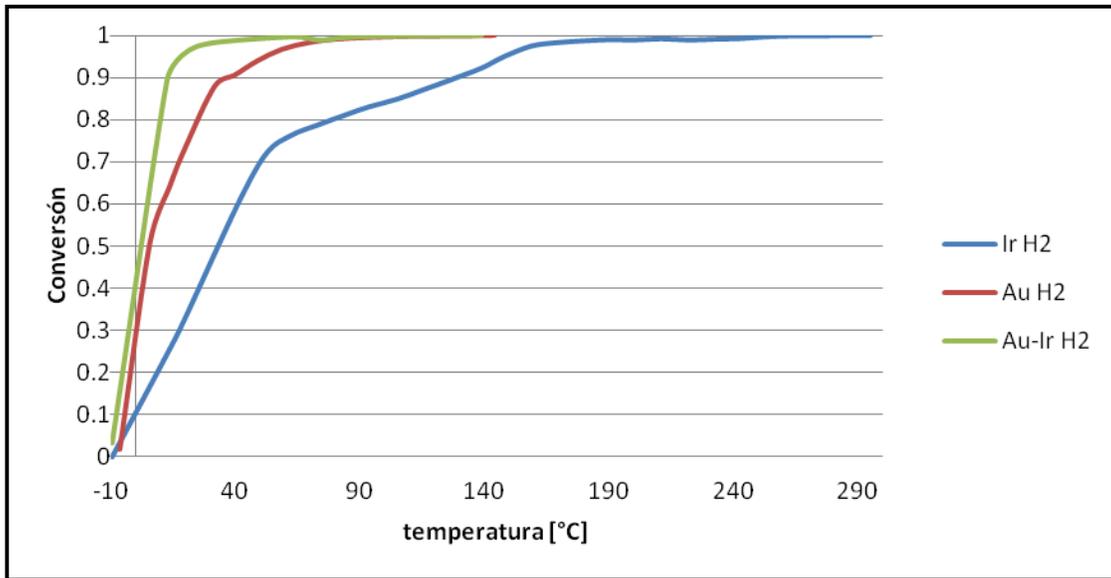


Figura 14. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores con tratamiento térmico a 300 °C en hidrógeno.

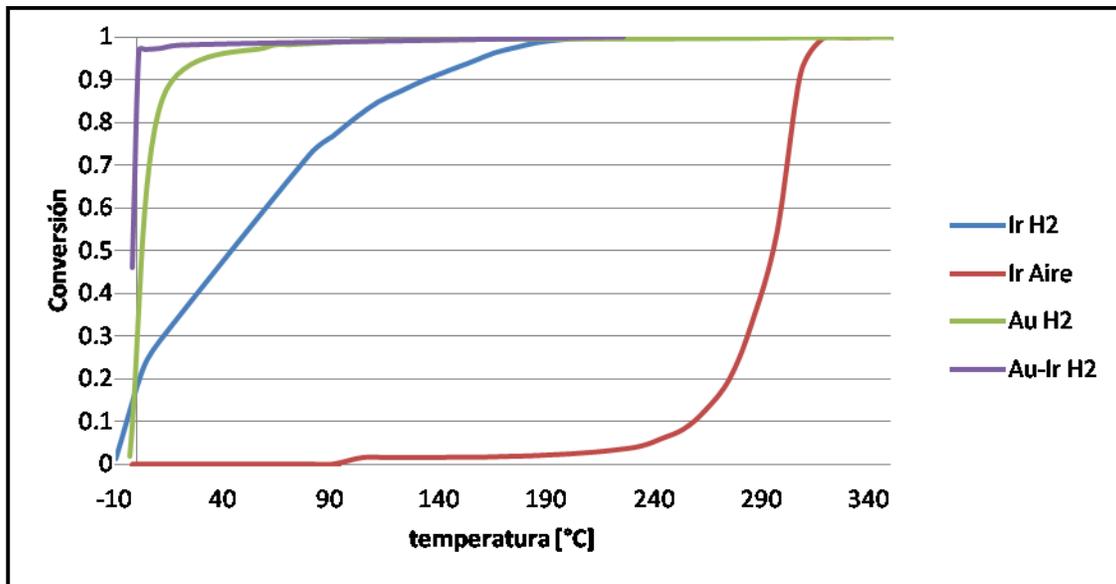


Figura 15. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores con tratamiento térmico a 400 °C en hidrógeno.

En la Figura 15 es de notar la curva del catalizador calcinado (monometalico de Ir calcinados a 400 °C en aire). La actividad es casi nula hasta los 240 °C esto se

debe a la poca presencia de iridio metálico (fase activa) pues éste se forma mayoritariamente durante la reducción en el tratamiento térmico en un ambiente rico en hidrógeno.

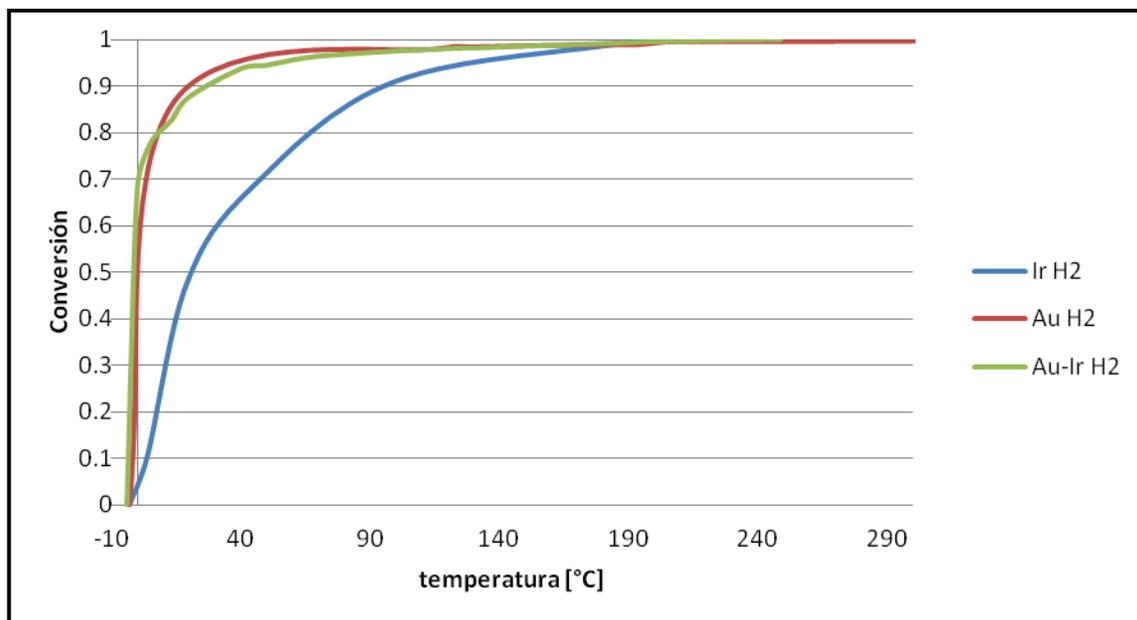


Figura 16. Gráfico de conversión vs. temperatura correspondiente a los catalizadores con tratamiento térmico a 500 °C en hidrógeno.

Analizando las Figuras 14, 15 y 16 podemos observar que la mejor conversión se alcanza con el catalizador bimetalico en cada uno de los casos, esto comparando entre los catalizadores con tratamiento térmico a 300 °C en H₂ de Ir, Au y Au-Ir; 400 °C en H₂ de Ir, Au y Au-Ir así como entre los catalizadores reducidos a 500°C en H₂ de Ir, Au y Au-Ir logrando obtener la conversión más alta a menor temperatura con los bimetalicos. En este último caso hay una ventana entre 20 y 90 °C dónde el catalizador monometálico de Au manifiesta la mejor actividad, pero antes y después de esta ventana la mejor actividad es la del catalizador bimetalico.

Analizando la Tabla 4, que muestra la temperatura a la que se alcanza el 90 % de conversión con los distintos catalizadores sintetizados y temperaturas de tratamiento térmico aplicado a cada uno, podemos ver que el tratamiento a 400 °C

promueve la mejor actividad catalítica en el caso de los catalizadores de Au y Au-Ir. En el caso de los catalizadores de Ir la mejor actividad se registra con el tratamiento a 500 °C, pero como era de esperarse, según lo reportado en la literatura antes citada, el iridio presenta una menor actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono.

Tabla 4. Temperaturas (°C) a la que se alcanza $x = 0.9$.

Catalizador	Tratamiento térmico		
	300 °C	400 °C	500 °C
Ir	139	140	120
Au	40	25	29
Au-Ir	8	1	29

Comparando entre los catalizadores monometálicos de oro e iridio y el bimetálico Au-Ir, la mejor actividad se da en el catalizador bimetálico Au-Ir en todos los casos (reducido a 500 °C es de similar eficacia comparado con el de Au).

En general el catalizador Au/(Ir/Rutilo) tratado térmicamente en H₂ a 400°C resulta el más efectivo promoviendo la oxidación de CO a CO₂, la combinación de los dos metales promueve una conversión mayor a menor temperatura que en los casos donde el catalizador es monometálico.

Nota: algunos picos que se aprecian en las graficas de los catalizadores de iridio se deben a la aproximación de la curva que traza el graficador (Exel[®]) a los puntos medidos, es este caso se tomaron menos puntos de medición porque la actividad del catalizador de iridio es claramente menor a los catalizadores de oro y al de oro-iridio.

4.3 Medición del área BET.

En la Figura 17 se presentan las diferentes aéreas específicas obtenidas para cada tipo de catalizador sintetizado.

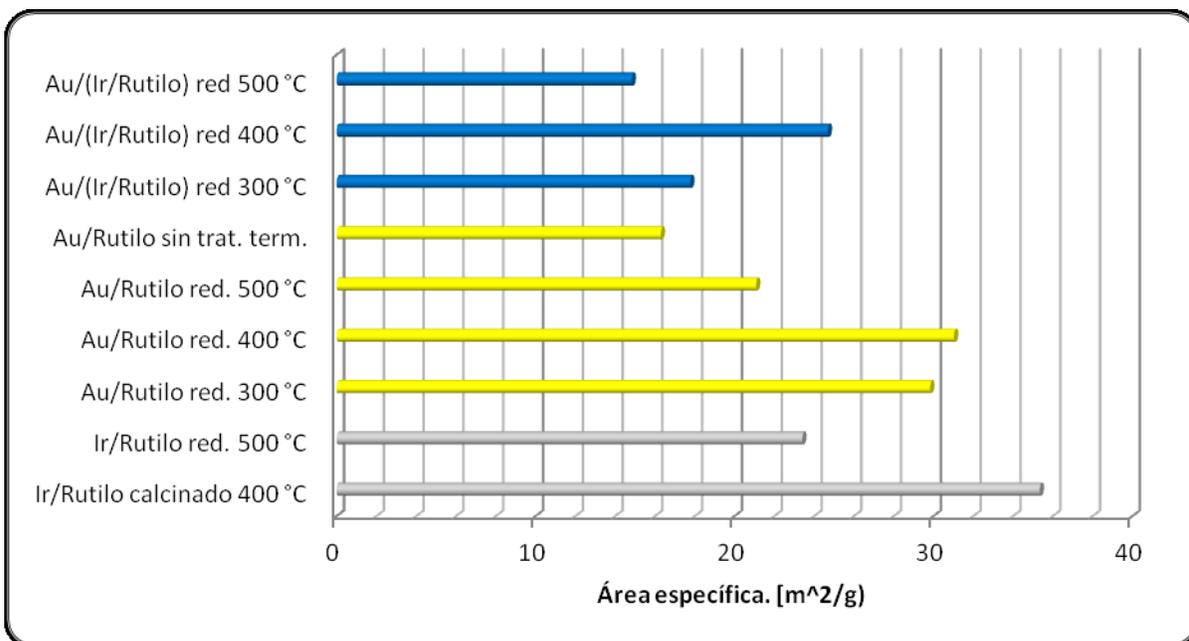


Figura 17. Se muestra el área específica (m²/g) de los distintos catalizadores sintetizados en ésta tesis.

En la Figura 18 se compararan las áreas específicas de los catalizadores con tratamiento térmico de 400 °C, los cuales presentan la mayor área específica de cada tipo (monometálicos de Au e Ir y bimetálicos).

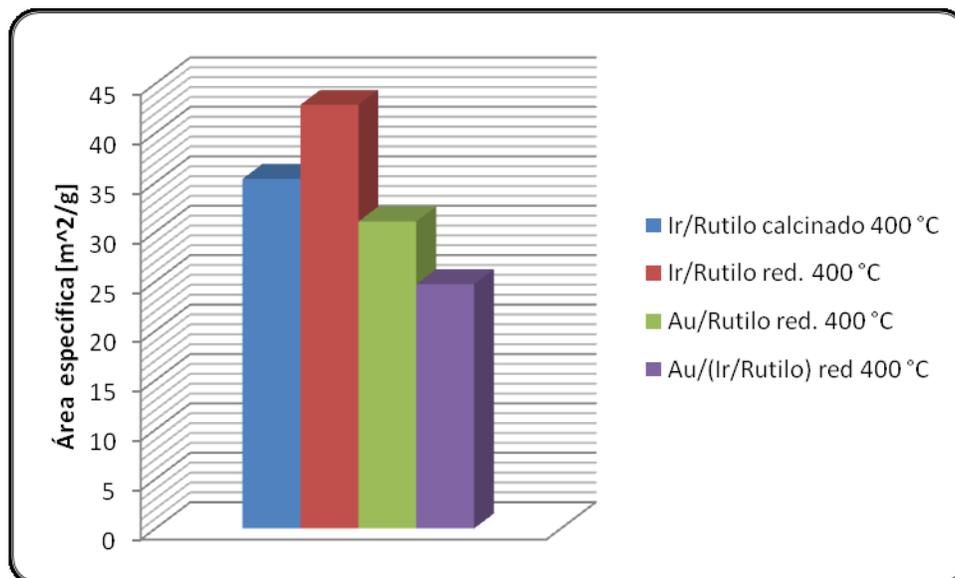


Figura 18. Áreas BET de los catalizadores de oro, iridio y el catalizador bimetálico con tratamiento térmico a 400 °C.

Podemos observar en la Figura 17 que el área de los catalizadores varía dependiendo del tratamiento térmico y de la composición de éstos. Apoyando a los resultados de la actividad catalítica se encuentran los datos obtenidos de área BET.

Dentro de los distintos tipos de catalizadores monometálicos y bimetálicos, los que tienen una mayor área específica promedio son los catalizadores de Ir con un área promedio de 28 m²/g. Los catalizadores de Au tienen un área promedio de 24 m²/g y los bimetálicos tienen 19 m²/g de área específica promedio. Esto debido, probablemente, a la distribución de las partículas en el soporte. Pese a que los monometálicos presentan la mayor área no presentan la mejor actividad catalítica, podemos mencionar que la actividad de éstos decae por el sinterizado lo cual se reduce con los agregados bimetálicos del catalizador Au/(Ir/Rutilo) mejorando la actividad [9, 10, 11, 56].

Dentro de cada tipo de catalizador las muestras con tratamiento térmico a 400 °C son las que presentan la mayor área específica, indicando que la reducción de las partículas es óptima a esta temperatura y por consiguiente la reacción es catalizada con mayor eficiencia.

El comportamiento parece ser ordenados de mayor a menor área específica: muestras tratadas a 400 °C > 300 °C > 500 °C. Posiblemente a 500 °C las partículas sintericen y con el aumento de tamaño, el área específica disminuye.

4.4 Análisis elemental.

A continuación se muestran la relación de elementos presente en las muestras.

Tabla 5. Porcentajes de peso y atómicos de los elementos que constituyen los catalizadores.

Descripción	% Ir	% Au	% atom Ir	% atom Au	Relación Ir/Au
Au/(Ir/Rutilo)	2.4	3.9	0.3	0.7	0.4
Ir/Rutilo	2.5	-	0.3	-	-
Au/Rutilo	-	3.8	-	0.5	-

La relación teórica de Au/Ir es cercana a 1, ambos representan el 4 % del peso del catalizador.

Podemos observar que las composiciones no son 4% como, en teoría, deberían de serlo, esto es atribuible a varios factores, por ejemplo, el técnico utiliza puntos al azar del catalizador para hacer el análisis, en este caso 15 y con ellos se hace un promedio por esto la medición puede no ser representativa de la composición global, otra posibilidad es que pudo haberse perdido material durante la síntesis y los sucesivos lavados así como falta de precisión en las cantidades pesadas.

La cantidad que debe estar reportada de Ir es 3.84 % p.p. por la forma de sintetizar el catalizador, se prepara Ir/Rutilo con 4% de metal y éste se usa como base para preparar Au/(Ir/Rutilo) con 4% de oro respecto a (Ir/Rutilo).

La tendencia es correcta hay una menor proporción de Ir (2.4 % de iridio contra 3.9% de oro) pero la relación no es correcta el iridio se encuentra en mucha menor cantidad de lo que debería, incluso en el catalizador monometálico. El oro se encuentra en márgenes de tolerancia más aceptables.

Se debe poner más cuidado en la síntesis y el almacenaje del catalizador sintetizado para evitar variaciones.

4.5 Microscopía electrónica de transmisión.

Las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión a los distintos catalizadores se presentan en las Figuras 19 a 25.

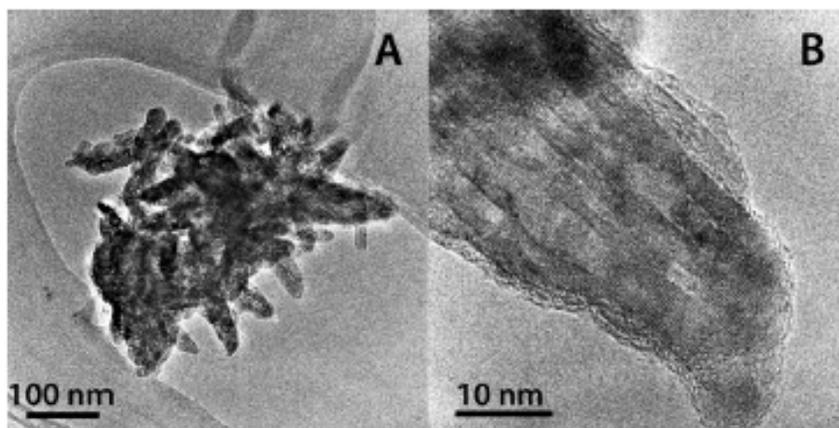


Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica del soporte (TiO_2 en fase rutilo).

En la Figura 19 podemos ver las típicas estructuras de bastón del arreglo cristalino del rutilo, su acomodo espacial y un acercamiento a uno de estos bastones. Éstas sirven de base para analizar las nanopartículas depositadas en los catalizadores.

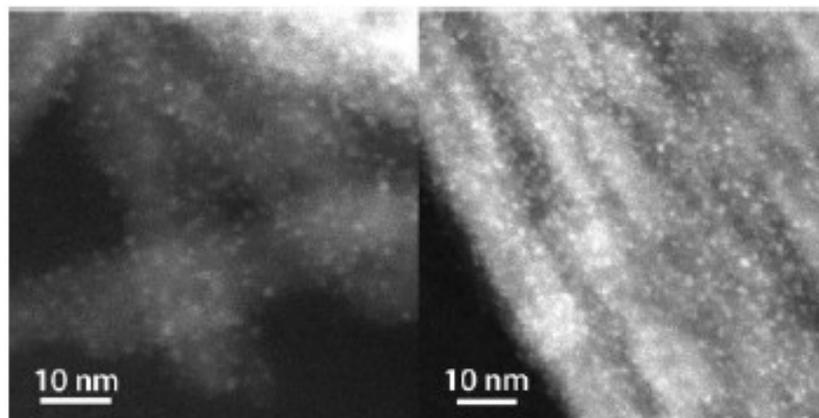


Figura 20. Imágenes de contraste Z de Ir/Rutilo.

En las imágenes de contraste Z se observan más brillantes los elementos con número atómico mayor. En la Figura 20 se aprecia la buena dispersión de las nanopartículas de iridio y nos da idea del tamaño que tienen (el más pequeño, en promedio, de todas las nanopartículas depositadas).

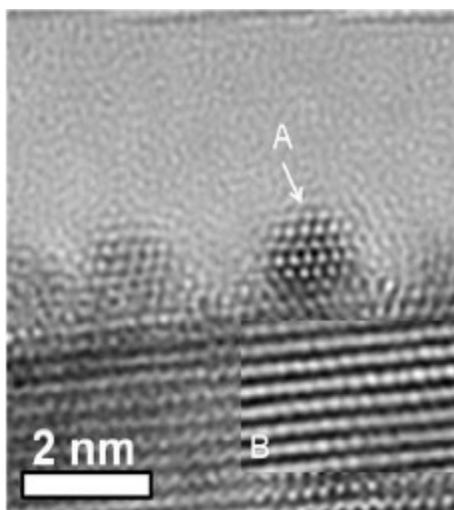


Figura 21. Imagen de HRTEM de una nanopartícula de Ir soportada en Rutilo. A. Partícula de Ir. B. Organización de los átomos del rutilo.

La dimensión y la forma de la partícula de iridio depositada en el soporte se aprecia en la Figura 21, ésta nanopartícula (A) tiene un diámetro aproximado de 1.5 nm.

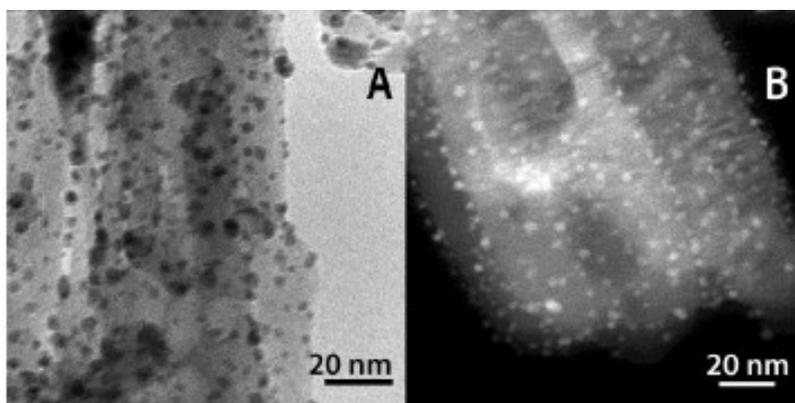


Figura 22. Imagen de TEM de Au/Rutilo. B. Imagen de contraste Z de Au/Rutilo.

En la Figura 22 podemos notar la diferencia entre la imagen del microscopio de transmisión y la imagen de contraste Z para el mismo catalizador (monometálico de oro). En la imagen TEM la fase activa se ve oscura y en la imagen de contraste Z

las partículas depositadas se ven brillantes. Es de notar que las nanopartículas de oro depositadas tienen una buena dispersión y tamaño uniforme.

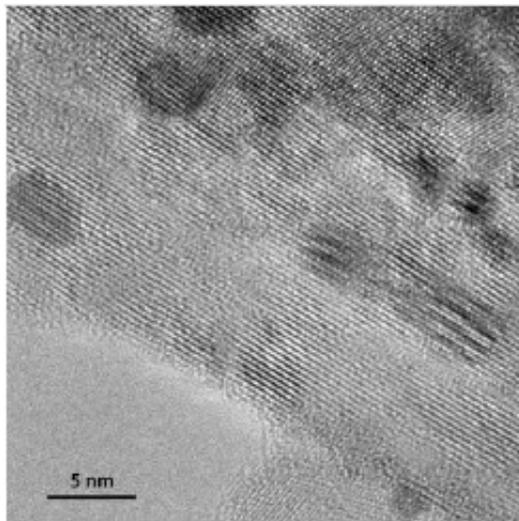


Figura 23. Imagen de HRTEM de nanopartículas de Au soportadas en Rutilo.

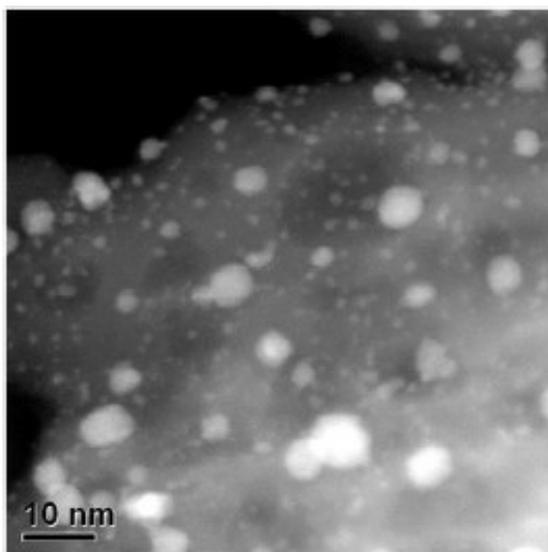


Figura 24. Imagen de contraste Z de nanopartículas de Au-Ir/Rutilo.

Se espera que las nanopartículas depositadas por el método DPU tengan un diámetro promedio menor a 5 nm, éste es el caso de las partículas que se observan en las Figuras 23 y 24. En dichas dimensiones las nanopartículas de oro presentan la mayor actividad catalítica.

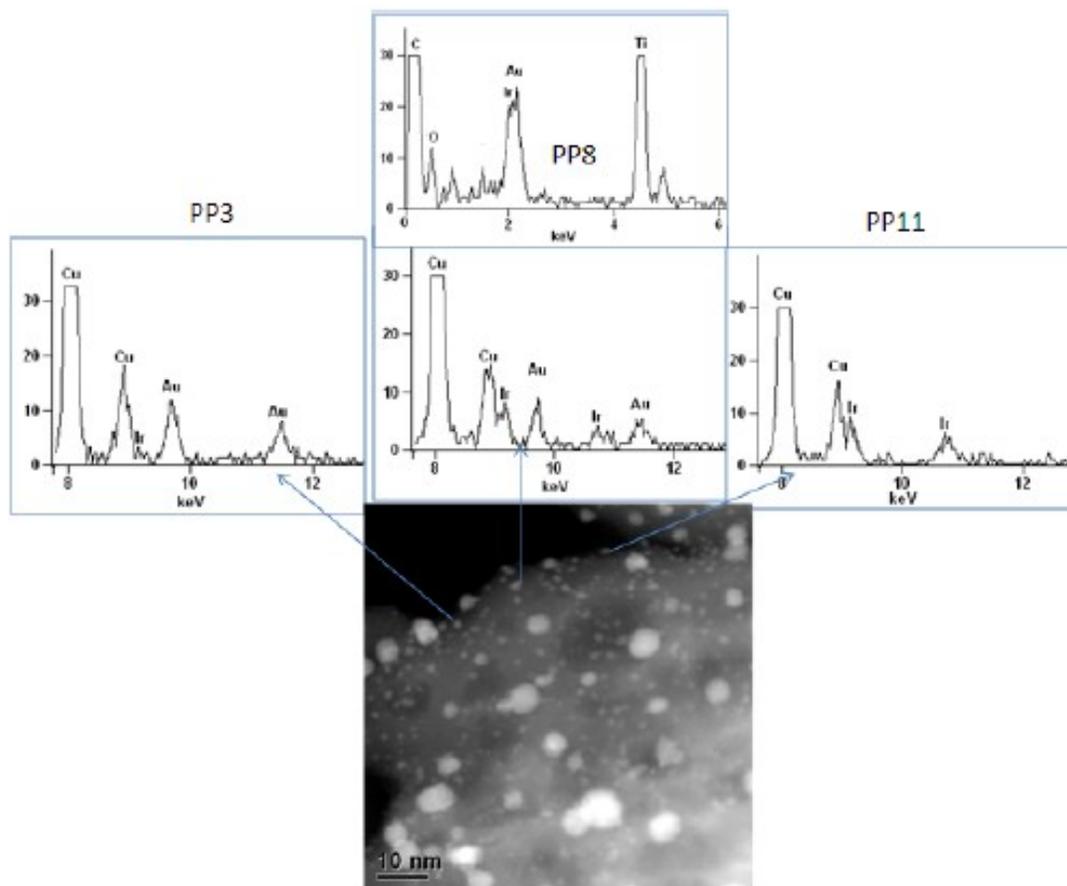


Figura 25. Análisis elemental de tres partículas específicas. Partícula de oro a la izquierda, partícula de iridio a la derecha y partícula bimetalica oro-iridio al centro. Imagen de contraste Z del catalizador bimetalico.

Las imágenes obtenidas por TEM sirvieron para hacer un conteo de las nanopartículas de los metales y así poder obtener un diámetro promedio de las mismas. Para esta caracterización se tomaron los catalizadores tratados térmicamente en H₂ a 400 °C por ser los que presentan la mejor actividad catalítica.

La siguiente ecuación se utilizó para obtener el diámetro promedio de las partículas:

$$\bar{d} = \frac{n_i d_i}{n_t}$$

Donde:

d_i = diámetro de cada partícula.

n_i = número de partículas con diámetro i .

n_t = número de partículas totales.

Tabla 6. Diámetro promedio de las partículas en los distintos catalizadores.

Catalizador	Diámetro [nm]
Ir	1.8
Au	2.5
Au-Ir	2.3

Se puede apreciar en las imágenes que existe una buena dispersión de la fase activa en el soporte lo que aumenta la cantidad de sitios activos disponibles y además las partículas miden menos de 5 nm. Debemos recordar que, de acuerdo con el marco teórico, estas dimensiones corresponden a la máxima actividad para la oxidación de monóxido de carbono. [7, 23]

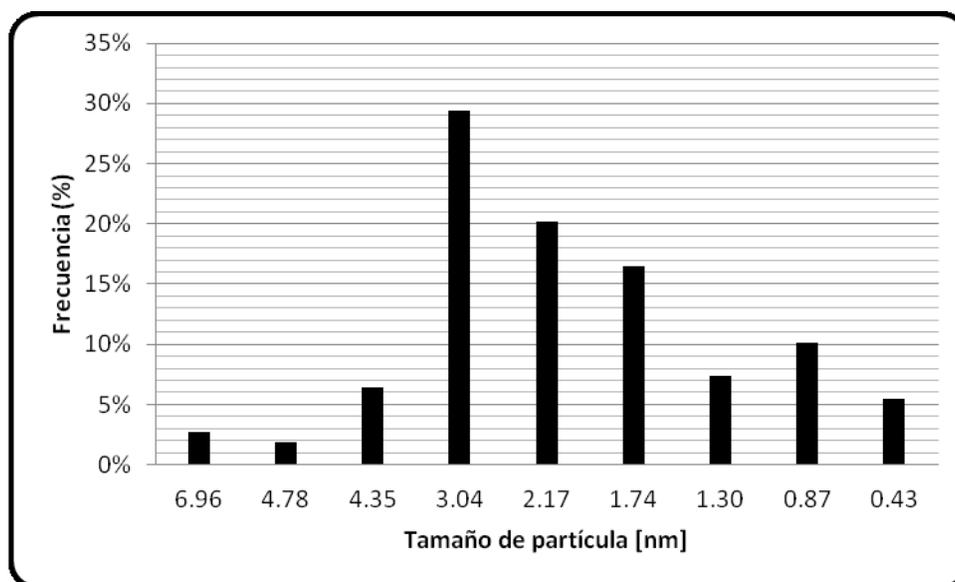


Figura 26. Histograma del tamaño de partícula del catalizador bimetalico oro-iridio.

Se aprecia en la Figura 26 la distribución del tamaño de partícula del catalizador Au(Ir/Rutilo). La mayor parte las partículas depositadas (89 %) tienen un diámetro menor a 3 nm y el 97 % de las partículas tienen un diámetro menor a 5 nm.

Una de las aportaciones más importantes de las imágenes TEM en combinación con el análisis elemental sobre puntos específicos del material soportado en el catalizador bimetalico, es que existen partículas en las que ambos metales coexisten, posiblemente formando estructuras tipo core-shell, que brindan estabilidad a los sitios activos evitando la pérdida de éstos por sinterizado y favoreciendo la actividad. El efecto sinérgico en el catalizador bimetalico se manifiesta en la estabilidad y en un aumento de la actividad.

4.6 Desactivaciones.

En las Figuras 27, 28 y 29 se presentan las gráficas de “conversión vs. tiempo” obtenidas para los diferentes catalizadores bimetalicos Au-Ir con tratamiento térmico a 300, 400 y 500 °C.

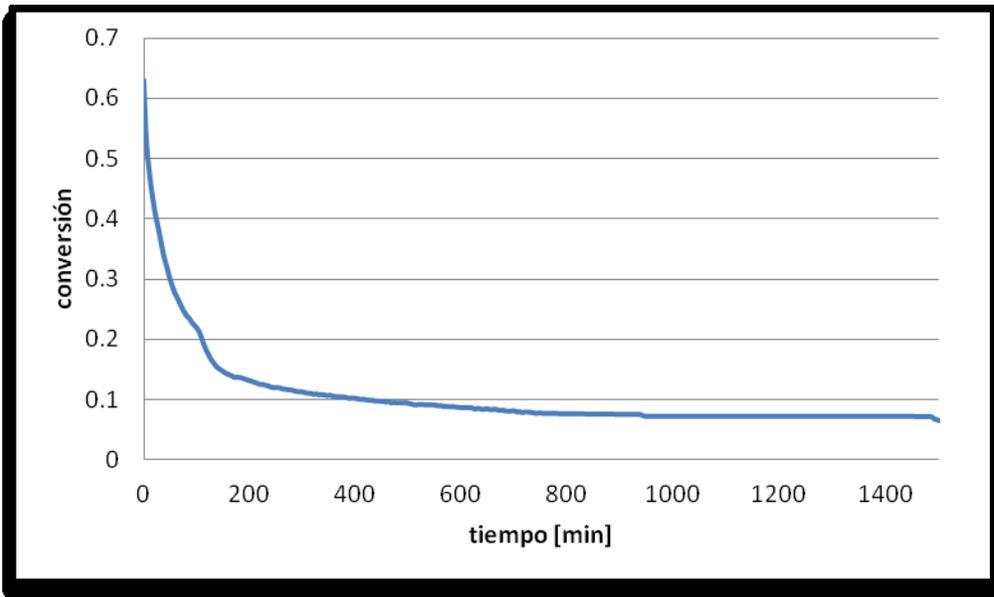


Figura 27. Gráfica de conversión vs. tiempo correspondiente al catalizador bimetalico reducido en hidrógeno mediante tratamiento térmico a 300 °C. Temperatura de desactivación: 15 °C.

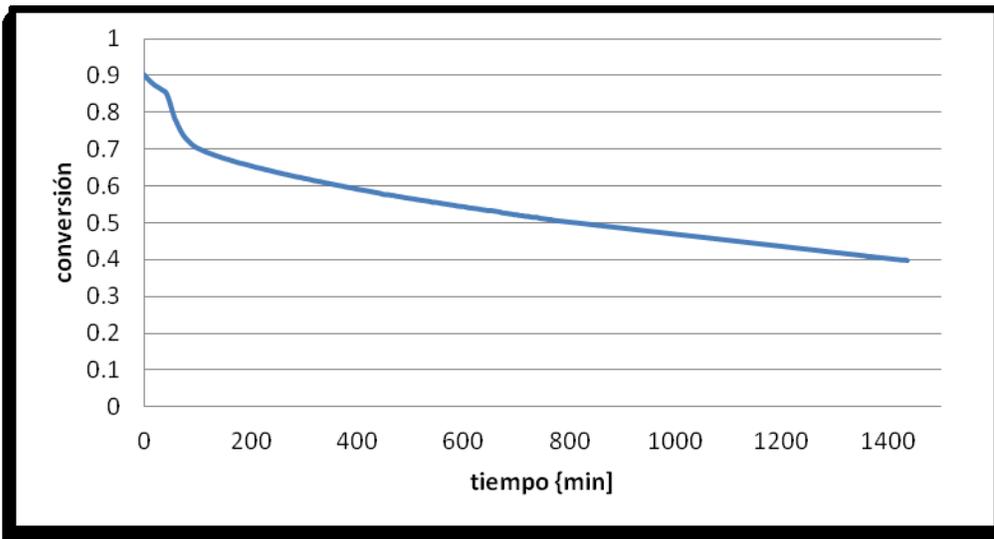


Figura 28. Gráfica de conversión vs. tiempo correspondiente al catalizador bimetalico reducido en hidrógeno mediante tratamiento térmico a 400 °C. Temperatura de desactivación: 15 °C.

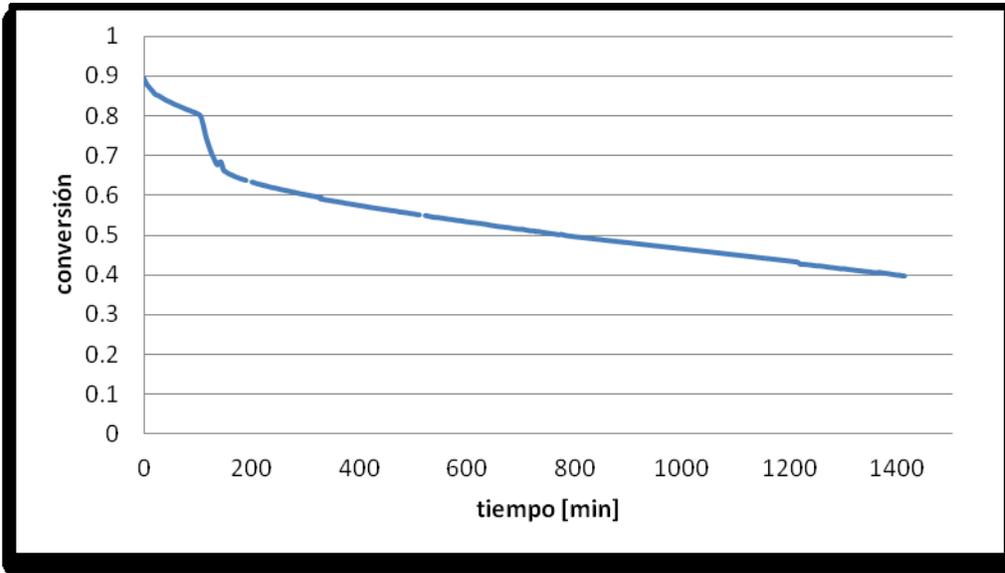


Figura 29. Gráfica de conversión vs. tiempo correspondiente al catalizador bimetalico reducido en hidrógeno mediante tratamiento térmico a 500 °C. Temperatura de desactivación: 15 °C.

La curva esperada en este tipo de experimento es muy semejante a la obtenida en la gráfica Au-Ir 300 °C, donde se muestra el grado de desactivación del catalizador bimetalico tratado en H₂ a 300 °C. Idealmente se esperaría un menor grado de desactivación, es decir que dure más tiempo funcionando en un rango alto de conversión. En este caso el rendimiento de la reacción cae muy rápido (decae a la mitad en menos de una hora) y encuentra una asíntota cercana a 7% de conversión pero con una tendencia aún descendiente. También se aprecia una conversión inicial baja, 63 %.

El catalizador reducido a 400 °C presenta una mayor estabilidad, a una conversión inicial de 90 % decae a la mitad en poco más de 17.5 horas y llega al 40 % en 24 horas.

El caso del catalizador tratado a 500 °C se observa un nivel de desactivación menos drástico que en el tratado a 300 °C y similar al de 400 °C, la conversión decae a la mitad en alrededor de 16 horas. Pese a que no se distingue una asíntota

en las 24 h de la prueba no decae la conversión a menos del 40 % y en rendimiento inicial es de 89 %.

Los catalizadores tratados a 400 y 500 °C presentan una conversión (a 15 °C) muy similar a los utilizados en la prueba de actividad catalítica. Para 400 °C 91 % vs 94 % y para 500 °C 89 % vs 85 % respectivamente, el catalizador tratado a 300 °C presenta un menor actividad inicial en esta prueba que en el experimento de actividad catalítica a 15 °C, a saber, 63 % vs 85 % respectivamente.

Al igual que en el resto de las pruebas realizadas el catalizador más prometedor es el que fue tratado térmicamente en H₂ a 400 °C para su reducción.

4.7 Panorama del catalizador en la industria y comparación con otros catalizadores similares.

Un problema que todavía puede estudiarse y debe ser resuelto consiste en mejorar aún más la resistencia, es decir, evitar la pérdida de actividad o desactivación por sinterizado y lograr que su vida útil se extienda por más tiempo, pues un catalizador de éstas características en el que la actividad decae a la mitad en tan solo diecisiete horas no es comercialmente explotable.

Para la explotación comercial es necesario presentarlo de forma tal, que el posible consumidor pueda utilizarlo con facilidad, es decir, trabajar en un método para colocar el catalizador, una vez sintetizado, en materiales cerámicos o en cordierita, la cual, como se mencionó anteriormente, es utilizada para aportar resistencia térmica y mecánica a la fase activa, permitiendo la interacción con los gases de escape en los automóviles o los gases de combustión en la industria.

Como se mencionó anteriormente, tras el descubrimiento de las capacidades catalíticas del oro, muchos estudios se han realizado mostrando, entre otras cosas, que los catalizadores bimetálicos de Au-Ir representan una de las mejores opciones por su alta actividad catalítica, lo que nos lleva a preguntarnos, si el soporte aquí

estudiado es la mejor opción. En varios de los trabajos recientes de Haruta [20, 26, 90, 91], se encontró que, en principio, la actividad de los catalizadores de oro en la reacción de oxidación de CO puede variar ampliamente dependiendo del soporte utilizado. Los catalizadores preparados con soportes reducibles, como el TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 son los que presentan mayor actividad catalítica en comparación con los sintetizados en óxidos no reducibles, por ejemplo Al_2O_3 , siendo el TiO_2 el soporte más prometedor. En el caso específico de la titania, comparando el catalizador soportado en rutilo con el soportado en anatasa, se observa una mejora utilizando ésta última fase cristalográfica del TiO_2 , debido posiblemente, a la mayor área específica disponible.

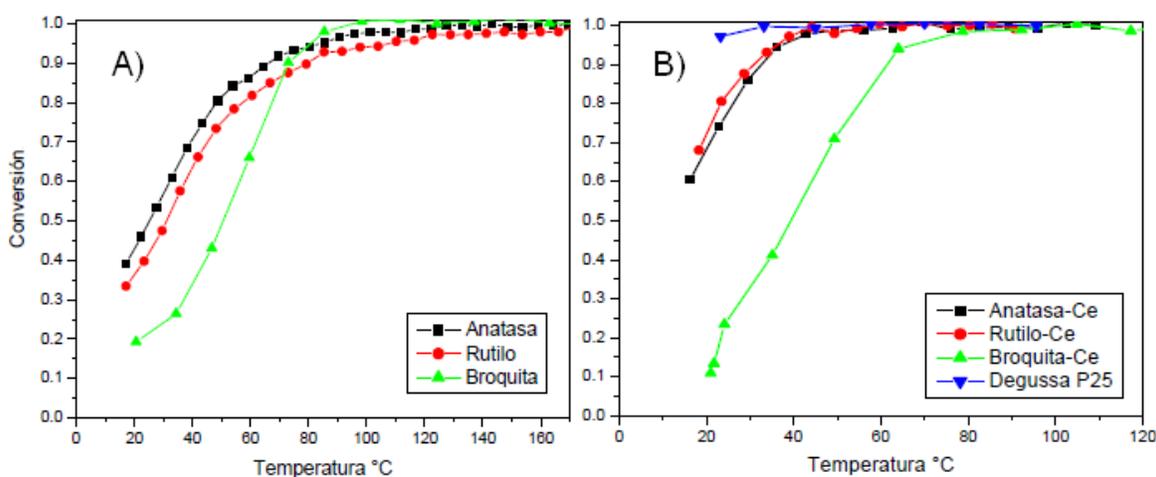


Figura 30. Gráfico de conversión vs. temperatura. Catalizadores sintetizados vía DPU, 4 % p.p. de oro y tratados térmicamente a 300 °C
Nota: los soportes de la figura B fueron dopados con Ce lo que incrementó su actividad. [92]

En la Figura 30 A podemos observar que el catalizador que presenta la mejor opción para una posible aplicación comercial es el soportado en anatasa, pese a que el comportamiento del catalizador soportado en broquita tiene un comportamiento similar por encima de los 100 °C [92]. A pesar de esto, del mismo estudio Figura 30 B, se desprende que el dióxido de titanio comercial Degussa P25 (70 % anatasa y 30 % rutilo) presenta una mejor actividad, en contraste con cualquiera las fases cristalográficas puras antes mencionadas, por lo que representa la mejor opción para una posible explotación industrial.

5. Conclusiones.

Podemos afirmar, por las pruebas realizadas, que el material sintetizado con mejor comportamiento catalítico es el Au/(Ir/Rutilo) reducido en H₂ a 400 °C. Apoyando la hipótesis que se planteó en este trabajo, los resultados experimentales demuestran que, tanto la estabilidad como la actividad del catalizador bimetálico oro-iridio se incrementan respecto a los catalizadores monometálicos, debido al efecto sinérgico entre el oro y el iridio que, se presume, formen nanopartículas bimetálicas tipo Core-shell. De ésta forma, el iridio aumenta la estabilidad al anclarse mejor que el oro al soporte y brinda sitios activos donde se adsorbe el oxígeno facilitando la reacción con el monóxido de carbono. Éste catalizador posee la mayor estabilidad y la mejor actividad catalítica de los estudiados en este trabajo, propiedades que debe poseer un buen catalizador y que son, entre otras, las que atañen a esta tesis.

Siguiendo la tendencia de estudios anteriores, particularmente los de Haruta, Zanella y Louis, citados en el marco teórico, el resultado del tratamiento térmico a 400° C es el que mejor dispersa las partículas y con el cual la pérdida de actividad catalítica disminuye. El tamaño promedio de las partículas depositadas y tratadas a ésta temperatura se encuentra por debajo de los 3 nm, lo cual provee al catalizador de una gran cantidad de sitios activos en los bordes, donde se cree más probable que se desarrolle la reacción superficial de oxidación de monóxido de carbono [31-34]. Lo anterior es respaldado con los resultados de la actividad catalítica y las desactivaciones, que, pese a que en el caso del catalizador de oro con el tratamiento a 400 y 500 °C, el comportamiento es semejante, la actividad decae a la mitad más rápidamente con el tratamiento a 500 °C (10 % aprox.).

6. Referencias.

1. T. Daniel. Teitelbaum, B. Susan Masters, Anthony J. Trevor Farmacología básica y clínica. : McGraw-Hill-Lange. (2009). México
2. Michael Bowker. The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis. Oxford University Press (1998) Great Britain Chippenham, Wiltshire.
3. Geoffrey, C. Bond, Catherine Louis, Daved T. Thompson. Catalysis by Gold. Imperial College press 2006. Great Britain.
4. G.C. Bond, P.A. Sermon. *Gold Bull.* (1973) 6: 102.
5. D.Y. Cha, G. J. Paravano. *Catal* (1970) 18: 200.
6. G.A. Ozin, D. McIntosh. *Inorg. Chem.* (1976); 15: 2869.
7. M. Haruta, Kobayashi T, H. Sano, N. Yamada. *Chem. Lett.* (1987); 2: 405-408.
8. G.C. Bond, *Catal. Today* 72 (2002) 5.
9. M. Haruta, *Cattech* 6 (2002) 102-115.
10. G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319-388.
11. R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 67-72.
12. R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis. *J. Phys. Chem. B*(2002) 106: 7634-7642
13. K. Ertl, N. Knözinger, J. Weitkamp. *Germany: Wiley-VCH*, (1999).
14. J.W. Geus. *Catalysts. Stud. Surf. Sci. Catal.* (1983) 16:1-33.
15. S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1991) 72:695-704.
16. S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1995) 91:227-235.
17. M. Haruta. *Gold Bull.* (2004) 37:27-36.
18. A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M.W.J. Crajé, A. Kraan, L. Jongh, M. Makkee, J. A. Moulijn and Mössbauer *J. Phys Chem. B* (2002) 106: 9853-9862.
19. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* (1918) 40:1361.
20. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon. *J. Catal.* (1993) 144 175-192.
21. M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Noskov. *Catal. Lett.* (2000) 64: 101-106.

22. M. M. Schubert, S. Hackenberg, Veen ACv, M. Muhler, V. Plzak, R. Behm. *J. Catal.* 197 (2001) 113.
23. R. Zanella, and C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768-777.
24. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. *Prog. Sol. Stat. Chem.* (2004) 32: 33-177.
25. G. Riegel, J.R. Bolton. *J. Phys. Chem.* (1995) 99: 6324.
26. M. Haruta, B. S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto. *Res. Chem. Intermed.* (1998) 24:329-336.
27. Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta. *J. Catal* (1999) 187: 50.
28. W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai, S. H. Overbury. *J. Phys. Chem. B* (2005) 109: 10676-10685.
29. V. A. Bondzie, S. C. Parker, C.T. Campbell. *Catal. Lett.* (1999) 63: 143-151.
30. M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman. *Catal. Lett.* (1998) 56: 7-10.
31. H. Liu, A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, T. Shido, K. Asakura, Y. Iwasawa. *J. Catal.* (1999) 185: 252-264.
32. M. A. Bollinger, M. A. Vannice. *Appl. Catal. B* (1996) 8: 417-443.
33. J-D Grunwaldt, *J. Phys. Chem.* 1999 144: 1002.
34. A. K. Tripathi, V. S. Kamble, N. M. Gupta. *J. Catal.* (1999) 187: 332-342.
35. T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Top. Catal.* 21 (2002) 25.
36. D. Andreeva, *Gold Bull.* 35 (2002) 82.
37. P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Mol. Catal. A* 213 (2004) 235.
38. S. Kielbassa, M. Kinne, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19184.
39. M.M. Schubert, A. Venugopal, M.J. Kahlich, V. Plzak, *J. Catal.* 222 (2004) 32.
40. G.Y. Wang, H.L. Lian, W.X. Zhang, D.Z. Jiang, T.H. Wu, *Kinet. Catal.* 43 (2002) 433.
41. M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, O. Kajikawa, O. Okada. *Appl. Cat. B* (2003) 41: 43-52.
42. M. Okumura. *J. Catal.* (2002) 208: 485-489.
43. R. Burch. *Catal. Today* (1997) 35: 27.
44. M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.

45. M. Haruta, *Chem. Record* 3 (2003) 75.
46. Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, Y. Liang, *Appl. Catal. B* 33 (2001) 217.
47. P.M. Konova, A.I. Naydenov, D.R. Mehandjiev, *Bulgarian Chem. Commun.* 34 (2002) 437.
48. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta, *J. Catal.* 202 (2001) 256.
49. C.K. Costello, M.C. Kung, H.-S. Oh, K.H. Kung, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 159.
50. M. Daté, M. Haruta, *J. Catal.* 201 (2001) 221.
51. W.E. Epling, G.B. Hoflund, J. Weaver, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 9929.
52. J.-D. Grunwaldt, A. Baiker, *J. Catal.* 181 (1999) 223.
53. J.D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, *J. Catal.* 186 (1999) 458.
54. N.A. Hodge, C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski, *Catal. Today* 72 (2002) 133.
55. Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Catal.* 187 (1999) 50.
56. H. Liu, A.I. Kozlov, A.P. Kozlova, T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.* 1 (1999) 2851.
57. S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* 47 (1997) 273.
58. E.D. Park, J.S. Lee, *J. Catal.* 186 (1999) 1.
59. M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C.v. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, *J. Catal.* 197 (2001) 113.
60. M.M. Schubert, V. Plzak, J. Garche, R.J. Behm, *Catal. Today* 76 (2001) 143.
61. B. Schumacher, V. Plzak, K. Kinne, R.J. Behm, *Catal. Lett.* 2003 (2003) 109.
62. G. Srinivas, J. Wright, C.S. Bai, R. Cook, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 427.
63. S. Tsubota, T. Nakamura, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett.* 56 (1998) 131
64. R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
65. K. Blick, T.D. Mitrelías, J.S.J. Hargreaves, G.J. Hutchings, R.W. Joyner, C.J. Kiely, F.E. Wagner, *Catal. Lett.* 75 (1998) 385.

66. A.G. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys, *Catal. Today* 90 (2004) 175.
67. D. Syomin, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 498 (2002) 61.
68. R.D. Waters, J.J. Weimer, J.E. Smith, *Catal. Lett.* 30 (1995) 181.
69. M.A. Debeila, N.J. Coville, M.S. Scurrill, G.R. Hearne, *Catal. Today* 72 (2002) 79.
70. J.Y. Lee, J. Schwank, *J. Catal.* 102 (1986) 207.
71. E. Seker, E. Gulari, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 203.
72. A. Ueda, M. Haruta, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 115.
73. A. Ueda, M. Haruta, *Gold Bull.* 32 (1999) 3.
74. T. Aida, R. Higuchi, H. Niiyama, *Chem. Lett.* (1990) 2247.
75. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, R. Giovanoli, *Appl. Catal. A* 164 (1996) 275.
76. D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos, A. Travlos, *Catal. Today* 72 (2002) 51.
77. D.H. Andreeva, in Prepr. 1st International Conference of the SE European Countries (Grece, Juin 1998) Paper OR08.
78. V. Idakiev, T. Tabakova, Z. Y. Yuan, B.L. Su, *Appl. Catal. A* 270 (2004) 135.
79. H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta, *Chem. Commun.* (1997) 271.
80. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, *Catal. Today* 75 (2002) 157.
81. T. Akita, M. Okumura, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta. *Analytical J. Electron Microscopy* (2003) 52 119-124.
82. Z. Liu, J. Jenkins, D.A. King. *Phys. Rev. Lett.* (2004) 93: 156102.
83. K. Nakagawa, N. Ikenaga, Y. Teng, T. Kobayashi, T. Suzuki. *Appl. Cat. A* (1999) 180: 183-193.
84. J. H. Sinfelt, G. H. Via. *J. Catal* (1979) 56: 1-11.
85. S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, A. Pal, T. Tsukuda, and T. Pal, *J. Phys Chem. C* 111 (2007).
86. W. Li, and H. Cheng, *J. Alls. Comp.* 448 (2008) 287-292.
87. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, (1938) 60, 309

- 88.** J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer. Third Edition. 1992
- 89.** Levenspiel, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. Tercera Edición. Ed. Limusa-Wiley (2006). México.
- 90.** M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *J.Catal.* 115 (1989) 301
- 91.** M. Haruta, S. Tsubota, A. Ueda, and H. Sakurai, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 77 (1993) 45
- 92.** Ramírez Ramírez, Humberto. "Preparación de nanopartículas de Ir y Au soportadas sobre TiO₂; caracterización y propiedades catalíticas en la oxidación de CO". Director: Rodolfo Zanella Specia. Tesis de Licenciatura. UNAM, México 2007.