



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE ORO
SOPORTADOS EN RUTILO DOPADO CON HIERRO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ALEJANDRO HERRERA GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO**

VOCAL: **Profesor: FRANCISCO LÓPEZ SERRANO RAMOS**

SECRETARIO: **Profesor: JOSÉ GUADALUPE PÉREZ RAMÍREZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: RAFAEL HERRERA NÁJERA**

2° SUPLENTE: **Profesor: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas, Instituto de Física (UNAM)

Asesor del tema: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

SUSTENTANTE: Alejandro Herrera González

ÍNDICE

| Capítulo | Página |
|--|-----------|
| 1. Introducción | |
| 1.1. Planteamiento del problema..... | 1 |
| 1.2. Objetivos..... | 3 |
| 1.3. Hipótesis de trabajo..... | 4 |
| 2. Marco teórico | |
| 2.1 Soporte del catalizador..... | 5 |
| 2.2 Preparación de oro soportado..... | 8 |
| 2.3 Métodos de caracterización del catalizador..... | 9 |
| 2.3.1 Difracción de rayos X por el método de polvos y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld..... | 10 |
| 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)..... | 12 |
| 2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)..... | 13 |
| 2.3.4 Determinación del área superficial mediante adsorción de gases..... | 13 |
| 2.3.5 Cromatografía de gases..... | 14 |
| 3. Parte experimental. | |
| 3.1. Síntesis del catalizador (Au / Ti _{1-x} Fe _x O ₂)..... | 17 |
| 3.1.1. Síntesis de soporte (Ti _{1-x} Fe _x O ₂)..... | 17 |
| 3.1.2. Depósito de oro sobre el soporte..... | 20 |
| 3.1.3. Activación de los catalizadores de oro..... | 23 |
| 3.2. Caracterización del catalizador..... | 23 |
| 3.2.1. Difracción de rayos X por el método de polvos y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld..... | 24 |
| 3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)..... | 25 |
| 3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)..... | 25 |
| 3.2.4. Determinación del área superficial mediante adsorción de gases..... | 25 |

| | | |
|--------|-----------------------------|-----------|
| 3.2.5. | Cromatografía de gases..... | 26 |
|--------|-----------------------------|-----------|

4. Resultados y discusión

| | | |
|--------|--|-----------|
| 4.1. | Análisis elemental del soporte rutilo dopado con hierro ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$)..... | 28 |
| 4.2. | Análisis de fases cristalinas en el soporte ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$)..... | 29 |
| 4.3. | Análisis cuantitativo de DRX para el soporte ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$)..... | 30 |
| 4.3.1. | Parámetros de red del soporte y ley de Vegard..... | 33 |
| 4.3.2. | Tamaños de cristal y área específica del soporte..... | 35 |
| 4.3.3. | Imágenes del cristal promedio y microdeformación obtenidas mediante el refinamiento..... | 39 |
| 4.4. | Análisis de soporte ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$) por microscopía electrónica de transmisión..... | 43 |
| 4.5. | Análisis elemental del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$)..... | 45 |
| 4.6. | Análisis por DRX y método de Rietveld del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$)..... | 46 |
| 4.6.1. | Análisis del soporte en los refinamientos del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$) por el método de Rietveld..... | 50 |
| 4.6.2. | Análisis de la fase de oro minoritaria en los refinamientos del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$) por el método de Rietveld..... | 52 |
| 4.6.3. | Análisis de fase de oro en los refinamientos del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$) por el método de Rietveld..... | 54 |
| 4.6.4. | Áreas específicas del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$)..... | 58 |
| 4.6.5. | Imágenes en espacio real de fase de oro e imágenes de MET..... | 61 |
| 4.6.6. | Comparación de refinamientos por Rietveld para catalizadores con y sin dopaje de Fe..... | 64 |
| 4.7. | Análisis de la actividad del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$)..... | 66 |
| 4.8. | Análisis del envejecimiento del catalizador ($Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O_2$)..... | 74 |

5. Conclusiones.....81

Bibliografía.....84

INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

El aumento en los niveles de contaminación a nivel global [1], provocado por la utilización de hidrocarburos, es un problema que los habitantes de la ciudad de México viven cotidianamente. Uno de los principales contaminantes generados por la combustión incompleta de los combustibles derivados del petróleo es el monóxido de carbono (CO) [1-4], con preocupantes efectos nocivos para el ser humano, ya que el CO se combina con la hemoglobina en la sangre más fácilmente que el oxígeno limitando la oxigenación del organismo [2, 3]. Esto aporta grandes argumentos para la intensa investigación que se ha realizado sobre catalizadores que permiten la oxidación de CO a temperatura ambiente [1, 5]. El producto de esta oxidación, el dióxido de carbono (CO₂) es mucho más amigable con el ser humano teniendo límites máximos permisibles de exposición (LMPE-PPT) 100 veces superiores en partes por millón (ppm) [6] a los de exposición a CO.

Trabajos previos de Haruta [1], Bokhimi [5, 7] y Zanella [7, 8] han identificado en los catalizadores de oro soportados una elevada eficiencia para la oxidación de monóxido de carbono, y Bokhimi [7] señala que la actividad de estos catalizadores depende: a) de las dimensiones de las partículas de oro [1, 5], b) del material usado como soporte [1, 7, 9], c) de los métodos de síntesis [1, 7, 8], y d) del procedimiento de activación del catalizador [7]. Además de estas variables, la actividad de los catalizadores también depende del envejecimiento del catalizador, ya que se ha identificado la adsorción de compuestos que captura el catalizador, y el crecimiento de los cristales de oro con el paso del tiempo en deterioro de la actividad del catalizador [1, 5]. La actividad inestable, de este tipo de catalizadores, ha impedido su aplicación en usos comerciales [1,

5]. Por ello se han realizado varias investigaciones que buscan catalizadores más estables mediante la combinación de oro con un segundo metal [5] y evaluando también diversos óxidos metálicos como soporte [1, 9, 10].

Uno de los soportes más estudiados es el óxido de titanio (TiO_2) porque exhibe una alta actividad a bajas temperaturas para la oxidación de CO [11,12]. Estudios en fotocatalisis muestran que la eficiencia catalítica depende de la forma cristalina del TiO_2 , que a presiones normales puede tener tres diferentes formas cristalinas (polimorfos) o fases que son: la bruquita, la anatasa y el rutilo. Estos estudios en fotocatalisis se han extendido, a la oxidación de CO, para evaluar los efectos de los distintos polimorfos sobre la actividad de los catalizadores soportados en TiO_2 , sin encontrarse aún resultados claros de la dependencia de la actividad con la fase del soporte [13].

Estudios de estos polimorfos en el soporte también han incorporado el uso de otro metal en el catalizador, encontrando que la generación de defectos en la estructura del soporte tiene efectos benéficos sobre el tamaño de las partículas de oro, de gran influencia en la actividad del catalizador [11]. La inclusión de otros metales permite la estabilización de las partículas de oro y por ende su estabilidad en la oxidación del CO, incluso potencializa la actividad del oro soportado en óxido de titanio [5]. A pesar de lo anterior, la persistencia de la desactivación en estos catalizadores continúa, debido a la adsorción de carbonatos, aunque el problema es parcialmente resuelto mediante procesos sencillos para restablecer la actividad del catalizador.

Considerando lo anterior, se utiliza para esta investigación un catalizador de oro soportado en óxido de titanio concretamente en su fase rutilo, debido a los excelentes resultados obtenidos en la oxidación de CO [1, 8], y también a que el rutilo se puede sintetizar a bajas temperaturas [14] con pequeños tamaños

de cristal que permiten la obtención de pequeños cristales de oro y aumentan los sitios activos. Este soporte es dopado con hierro para propiciar el incremento de defectos (centros de anclaje) en la estructura del soporte, lo que permite la estabilización de las partículas de oro y por ende su actividad. El uso de hierro para el dopaje obedece a la compatibilidad de éste con el rutilo, y al bajo costo que representa en comparación con otros metales utilizados en catalizadores bimetalicos, como el iridio [5].

1.2 Objetivos

En base a lo anterior se han establecido los siguientes objetivos:

Sintetizar y caracterizar catalizadores de oro soportados en rutilo dopado con hierro, con alta capacidad de conversión, a temperatura ambiente, en la reacción de oxidación del monóxido de carbono (CO), evitando o disminuyendo con el dopaje el deterioro en la capacidad de conversión del CO, causado por el crecimiento de los cristales de oro.

Para alcanzar el objetivo general se establecieron las siguientes metas:

- Sintetizar óxido de titanio en su fase rutilo y doparlo con hierro en concentraciones de 2, 4, 6, y 8% mol, y caracterizar estos soportes mediante: difracción de rayos X y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld, microscopía electrónica de barrido y transmisión, y análisis de BET, para seleccionar la concentración de dopaje que aporte mejores características para utilizarse como soporte de oro.

- Impregnar oro en nanocristales sobre el soporte dopado con hierro, seleccionado del objetivo anterior, que aporten una alta capacidad de conversión de CO.
- Caracterizar los catalizadores de $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ por medio de: difracción de rayos X y refinamiento de la estructura cristalina, microscopía electrónica de barrido y transmisión, análisis de BET y cromatografía de gases.
- Evaluar el aporte del dopaje en la capacidad de conversión y efectos de envejecimiento sobre el catalizador $\text{Au/Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, a partir de los resultados encontrados en el objetivo anterior.

1.3 Hipótesis de trabajo

La utilización del oro soportado en rutilo con las consideraciones apropiadas de síntesis y activación permitirá una alta capacidad de conversión de CO a temperatura ambiente, mientras que el dopaje de hierro en el soporte deberá disminuir considerablemente el deterioro de la capacidad de conversión causada por el crecimiento de los cristales de oro, debido a que el dopaje genera centros de anclaje para el oro.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

El oro era considerado como un metal con pobre actividad, hasta que se detectó su alta actividad, cuando se dispersó en forma de nanopartículas sobre óxidos metálicos [12, 13], exhibiendo en particular una alta actividad a bajas temperaturas para la oxidación de monóxido de carbono (CO) [14]. Lo cual motivó a realizar una intensa investigación de estos catalizadores, por motivos económicos, al tener el oro un costo menor que el paladio o el platino [15], utilizados estos últimos comercialmente en el control de emisiones de automotores [16].

2.1 Soporte del catalizador

La función del soporte en el catalizador está aún en discusión, aunque los estudios de los mecanismos de reacción proponen la participación del soporte en dos formas distintas [17]. El primer modelo propone que la oxidación del CO se presenta concretamente en el oro, funcionando el soporte como un medio para dispersar y estabilizar las partículas de oro con tamaños de unos pocos nanómetros. El segundo modelo considera además que el soporte es un medio de adsorción de oxígeno, y participa consecuentemente en la oxidación del CO, que puede llevarse a cabo en la interface Au-soporte [15, 17].

Cualquiera que sea la función del soporte, es sorprendente la sinergia que se presenta entre el oro y los óxidos metálicos [1]. Los principales soportes investigados desde entonces, que presentan esta sorprendente conjunción, son compuestos por óxidos o hidróxidos de la primera fila de los metales de transición y algunos elementos fuera de ésta como el aluminio, el silicio, el magnesio o el berilio [9, 18]. El soporte más intensamente estudiado hasta ahora parece ser el óxido de titanio (TiO_2), ya que el uso de oro sobre éste,

presenta una alta actividad en la oxidación del CO a bajas temperaturas [11], actividad que no tienen ni el TiO₂ ni el Au de manera individual, pero que sí presentan cuando se utilizan en conjunto [15].

El TiO₂ a presiones normales puede tener tres diferentes formas cristalinas (polimorfos) o fases que son la bruquita, la anatasa y el rutilo. Mientras los estudios de los sistemas Au-TiO₂ habían sido enfocados a soportes de óxido de titanio que poseían mezclas de polimorfos, empleando diversos métodos de síntesis [13, 19, 20] como la técnica sol-gel o utilizando TiO₂ comercial como Degussa P25. El estudio del TiO₂ en la fotocatalisis dio un giro importante en el estudio del soporte, ya que se determinó que la estructura cristalina del TiO₂ influye en la eficiencia fotocatalítica [21]. El estudio de fotocatalisis fue extendido en la oxidación del CO por Yan [13] quien explica que la estructura cristalina no parece tener una fuerte influencia en la actividad catalítica, sin embargo la estabilidad de las partículas de oro sí depende de la estructura del soporte [13].

Los catalizadores de oro soportados en óxido de titanio (Au/TiO₂) presentan deterioro en su actividad causado por dos problemas fundamentales: el primero resulta de la acumulación de productos e impurezas en su superficie, y el segundo de la estabilidad del oro, provocado por la aglomeración de las partículas de oro que incrementan su tamaño por difusión en la superficie del catalizador [11, 22], ambos fenómenos han limitado su uso comercial. Los estudios de Yan [13] crearon un gran interés en las investigaciones de óxido de titanio en fases puras, como los trabajos de Bokhimi y colaboradores [11, 14] mediante los cuales se puede discernir que la formación de defectos estructurales en el soporte, funciona como centros de anclaje para las partículas de oro, disminuyendo su difusión en el soporte (aumentando la estabilidad), y con ello evitando la pérdida de actividad.

Trabajos de Bokhimi [14], específicos sobre la fase rutilo, muestran que el aumento en el tamaño de cristal del soporte disminuye la cantidad de deformaciones en el cristal, aumenta el tamaño de cristal de oro, y disminuye el área específica, tres elementos importantes en la actividad del catalizador que demuestran la importancia de mantener tamaños de cristal pequeños en el soporte. Esto pone de manifiesto la importancia de la síntesis a bajas temperaturas de rutilo, realizada por Bokhimi y colaboradores [11, 14, 23-25], sintetizando pequeños cristales de rutilo, de hasta 10 nm, maximizando el área específica y las deformaciones en el cristal que proporcionan estabilidad en las partículas de oro. Vale la pena aclarar que el área específica es el área superficial por gramo de catalizador, por lo cual una mayor área específica del soporte tendrá una mayor superficie para sitios activos por unidad de masa.

El uso de un segundo metal en sistemas de Au/TiO₂ también ha resultado ser una buena alternativa para estabilizar el oro, utilizándose en analogía a la mejora en la actividad que tienen los catalizadores no basados en oro [5] cuando se les adiciona un segundo metal [26,27]. Por ejemplo el uso de iridio en los sistemas de oro soportado en rutilo (Au/rutilo), ha mejorado enormemente la estabilidad en los catalizadores de Ir-Au/TiO₂, para la oxidación del CO [5], principalmente porque la estructura del óxido de iridio es compatible en una buena proporción con el rutilo, permitiendo la generación de defectos en el soporte y en algunos casos produciendo partículas de Ir-Au. A pesar del avance que muestra en la estabilidad el uso de iridio, los resultados en el trabajo indican que el crecimiento de los cristales de oro aún se presenta en pequeña proporción y existe una fuerte desactivación debido al envejecimiento provocado por la absorción de compuestos en los sitios activos, la cual puede ser eliminada, por el calentamiento del catalizador en ambiente de hidrógeno [5].

En vista de lo señalado anteriormente el uso del óxido de titanio en su fase rutilo resulta ser una gran alternativa como soporte de los catalizadores de oro, si éste se sintetiza a bajas temperaturas para la obtención de pequeños cristales de soporte. El uso del rutilo permite la solubilidad de cationes con estructuras parecidas al rutilo [23], como el hierro que forma estructuras octaédricas con el oxígeno (magnetita) [28-31], y que resulta ser una mejor opción en lugar del iridio que tiene un costo mucho mayor. La solubilidad del hierro permite la generación y aumento de defectos en el soporte para el anclaje de las partículas de oro, minimizando su crecimiento y su consecuente pérdida de actividad.

2.2 Preparación de oro soportado

Como se señaló en la introducción, los métodos de síntesis tanto del soporte como la colocación del oro en el soporte, tienen un fuerte efecto en la actividad del catalizador [32]. Los métodos y parámetros de síntesis revisados en la sección anterior, para el soporte, ejemplifican esta influencia en la actividad por parte del óxido metálico. Para preparar catalizadores de oro soportados en estos óxidos metálicos [9] se puede encontrar gran cantidad de métodos en la literatura, aunque la utilidad del método, depende de su capacidad para generar pequeñas partículas de oro, con dimensión de algunos nanómetros y que éstas estén altamente dispersas en el soporte. Haruta [33] nos señala algunos de los principales métodos para depositar oro sobre una variedad de óxidos metálicos con tamaños de partícula inferiores a los 5 nm y altamente dispersos los cuales son: co-precipitación, depósito-precipitación, co-pulverización y deposición con vapor.

Un ejemplo de la influencia del método y sus parámetros de síntesis [8] para soportar oro puede encontrarse en los catalizadores de Au/TiO₂ preparados por coprecipitación, que son menos activos que los catalizadores preparados por depósito-precipitación. El método de depósito-precipitación desarrollado por Haruta, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante, permite la formación de partículas de oro con dimensiones cercanas a los 3 nm, pero con una eficiencia inferior al 100%, ya que debe de agregarse alrededor de 13% en peso de oro para alcanzar un depósito con una concentración de 3% en peso [8]. Mediante el uso de este método es posible alcanzar concentraciones de oro en el soporte cercanas al 8% en peso de oro, con el control del pH, sin embargo, las dimensiones de las partículas obtenidas son de alrededor de 10 nm [8].

Alternativas en la síntesis señaladas por Zanella [8] identifican que el uso de urea [CO(NH₂)₂], en vez de hidróxido de sodio, permiten alcanzar tamaños de partículas de oro tan pequeños como los alcanzados por Haruta utilizando NaOH, logrando casi un 100% de eficiencia al depositar prácticamente todo el oro nominal puesto en solución, además de alcanzar concentraciones de oro de 8% en peso con tamaños promedios de partícula de 3 nm, y obteniendo una distribución de partículas más estrecha que con el método de co-precipitación [9]. Por lo cual este método resulta ser muy conveniente para analizar un amplio intervalo de concentraciones de oro, manteniendo tamaños de partícula apropiados para la alta actividad en la oxidación del monóxido de carbono (CO).

2.3 Métodos de caracterización del catalizador

Después de la síntesis del soporte y el catalizador, la caracterización de los materiales se llevó a cabo utilizando las técnicas de Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y transmisión, cromatografía de gases y

determinación del área superficial mediante adsorción de gases. A continuación se describe brevemente los principios de las técnicas empleadas en la caracterización.

2.3.1 Difracción de rayos X por el método de polvos y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld

Los rayos X poseen una longitud de onda cercana a los espacios entre los átomos (alrededor de 0.1 nm) [38], y son difractados al incidir en el material, de acuerdo con las condiciones establecidas por la ley de Bragg [38, 39]. La información obtenida consiste en patrones de difracción, como los observados en la Figura 2.1 para el estudio de polvos, obteniéndose un patrón característico para cada fase cristalina y permitiendo utilizar la técnica con fines de identificación de los compuestos o sus fases cristalinas de forma cualitativa [38-42].

La técnica de rayos X puede ser utilizada tanto para monocristales como para muestras policristalinas como en el trabajo actual, cuyos polvos constan de un gran número de cristales pequeños colocados aleatoriamente, donde el haz incidente satisface la ya mencionada ley de Bragg en ciertos ángulos, provocando en tales casos la formación de picos de difracción (ver Figura 2.1.) que forman un patrón característico para cada fase cristalina presente en el material.

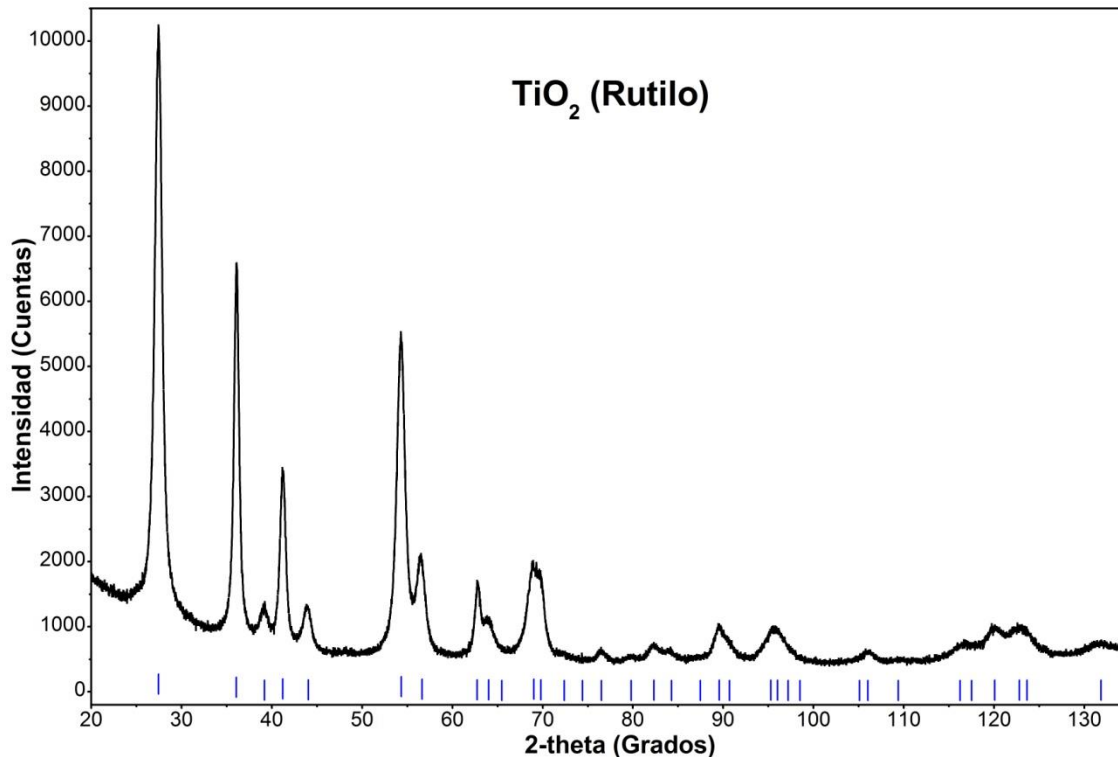


Figura 2.1. Difractograma de óxido de titanio. Las líneas azules colocadas en la parte inferior de la figura son la reflexiones de Bragg para la fase rutilo.

La difracción de rayos X también nos permite realizar un análisis cuantitativo, de las cantidades de fases presentes y detalles de la estructura cristalina, que son importantes para el estudio y aplicación de las propiedades de los materiales. Este análisis consiste en un refinamiento de la estructura cristalina, que en la investigación presente se realiza por medio del método de Rietveld. Para poder llevar a cabo el refinamiento se obtiene el difractograma de rayos X, se identifican las fases presentes en el material, y se recaba la información cristalográfica de estas fases. La información cristalográfica recabada contiene parámetros constantes y variables, además de un modelo del arreglo experimental, mediante los cuales se calcula un patrón de difracción y se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los

parámetros variables del modelo se modifican hasta que la diferencia entre los difractogramas teórico y experimental sea mínima [43-45].

2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido consiste básicamente en la incidencia de un haz de electrones acelerados sobre la muestra objetivo, produciéndose diversas interacciones entre los electrones acelerados y los átomos del objetivo. La interacción de estos electrones acelerados con el espécimen genera diversos tipos de señales (como los electrones secundarios y retrodispersados) que son colectadas por detectores específicos, y con un procesamiento electrónico permite la observación de imágenes del espécimen analizado, con resolución de alrededor de los 10 nm. La interacción del haz de electrones incidentes con el espécimen genera también la emisión de rayos X característicos de la muestra analizada, cuantificando la intensidad y energía con la que estos fotones llegan al detector, formando patrones que permiten identificar de manera cualitativa (Figura 2.2) y cuantitativa la composición química del espécimen mediante análisis espectroscópico por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en el idioma Inglés) [49].

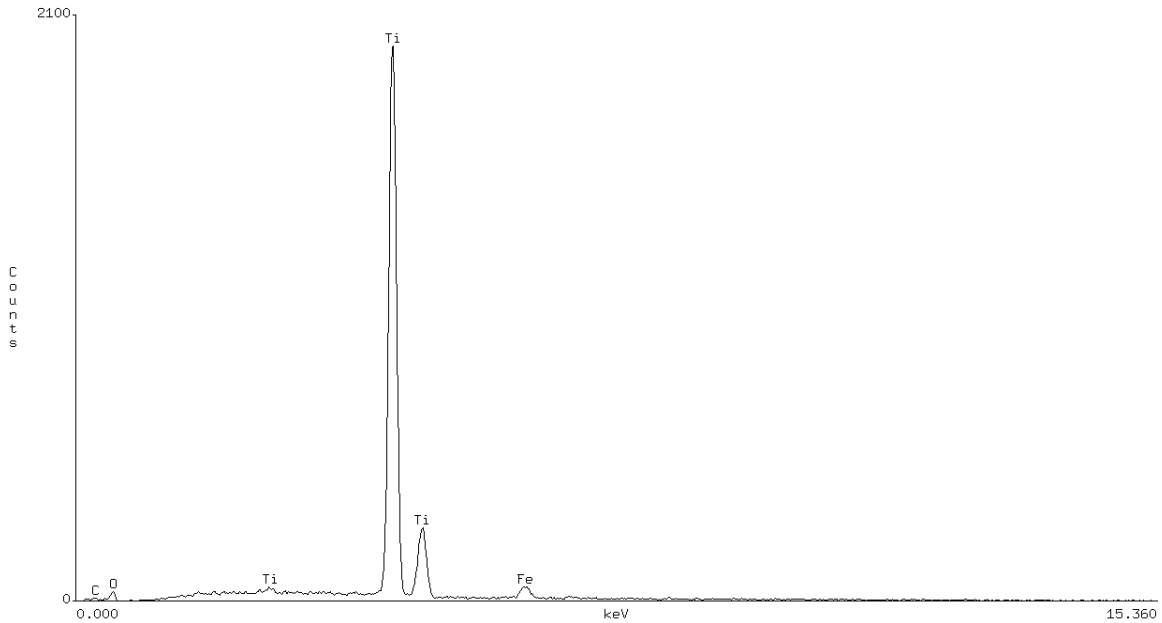


Figura 2.2. Ejemplo de análisis cualitativo por medio de microscopía electrónica de barrido, para una muestra de óxido de titanio con dopaje de hierro.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

El microscopio electrónico de transmisión es un instrumento basado en los mismos principios que el MEB, sólo que se utilizan los electrones transmitidos o dispersados elástica e inelásticamente al pasar por la muestra para la formación de las imágenes, presentando una resolución alrededor de los 5 Å, mayor a la resolución del MEB [49-51].

2.3.4 Determinación del área superficial mediante adsorción de gases.

En las superficies de un sólido las moléculas o iones no tienen completamente satisfechas las fuerzas de unión, por lo que pueden retener en su superficie partículas de gases que se ponen en contacto, tal fenómeno es nombrado como adsorción.

La relación entre la cantidad de sustancia adsorbida con la presión de equilibrio a una temperatura constante tiene el nombre de isoterma de adsorción, que son descritas mediante diversos modelos. Brunauer, Emmett y Teller (BET) mostraron que es posible utilizar la adsorción de estos gases para determinar la superficie específica de los materiales. En el método de BET se calcula el volumen de la monocapa adsorbida de un gas como el nitrógeno, mediante una regresión lineal para la isoterma obtenida. El área del sólido puede ser determinada ya que se conoce el área de una molécula de nitrógeno, que a temperaturas de -183°C es igual a 16.2\AA^2 , y junto con el volumen determinado de la monocapa formada sobre la superficie del material es posible calcular el área específica del sólido [39, 52-54].

2.3.5 Cromatografía de gases.

La cromatografía de gases consiste básicamente en la separación de los solutos de una mezcla, comúnmente mediante una columna, donde los solutos son arrastrados por una fase móvil a través de la fase estacionaria que se encarga separarlos [56]. En la cromatografía de gases el eluyente es un gas que arrastra la mezcla en la columna, ésta consta de una fase estacionaria que puede ser líquida o sólida, y que permite la separación de los componentes. Un gas portador como He, N_2 , H_2 arrastra los analitos después de separados para llegar al detector.

El material y la arquitectura (capilar o empacada) de la columna se eligen en función de lo que se desea separar y en la sensibilidad requerida para las separaciones. La fuerza de interacción de los analitos con la fase estacionaria, determina el tiempo en que las fases retenidas tardan en llegar al detector, y la

gráfica que muestra la señal del detector en función del tiempo de elución es nombrada cromatograma (Figura 2.3). Los detectores pueden ser de diversos tipos, el de uso más común es el detector de conductividad térmica, para el cual se suele utilizar gases portadores como el helio (He) que cuentan con gran conductividad térmica. Éste detector consiste de un filamento que detecta cuando un analito sale de la columna, al disminuir la conductividad térmica del gas eluyente por la presencia del componente separado, lo cual eleva la temperatura del filamento e influye en la resistencia eléctrica de éste, provocando variaciones de voltaje que generan un perfil gaussiano (Figura 2.3) para cada compuesto separado [56-61].

La cromatografía de gases nos permite realizar análisis cualitativo con patrones conocidos de los compuestos que se presume estén en la muestra problema, identificando el componente por su tiempo de retención [59], o bien utilizando detectores acoplados de infrarrojo (IR-TF) o espectrómetro de masas, y utilizar la información espectral disponible para identificar los solutos. Así como análisis cuantitativo de la muestra basado regularmente en el área del pico cromatográfico, para lo cual se suelen escoger condiciones en las que la respuesta es lineal, y el área del pico es proporcional a la cantidad del componente [56].

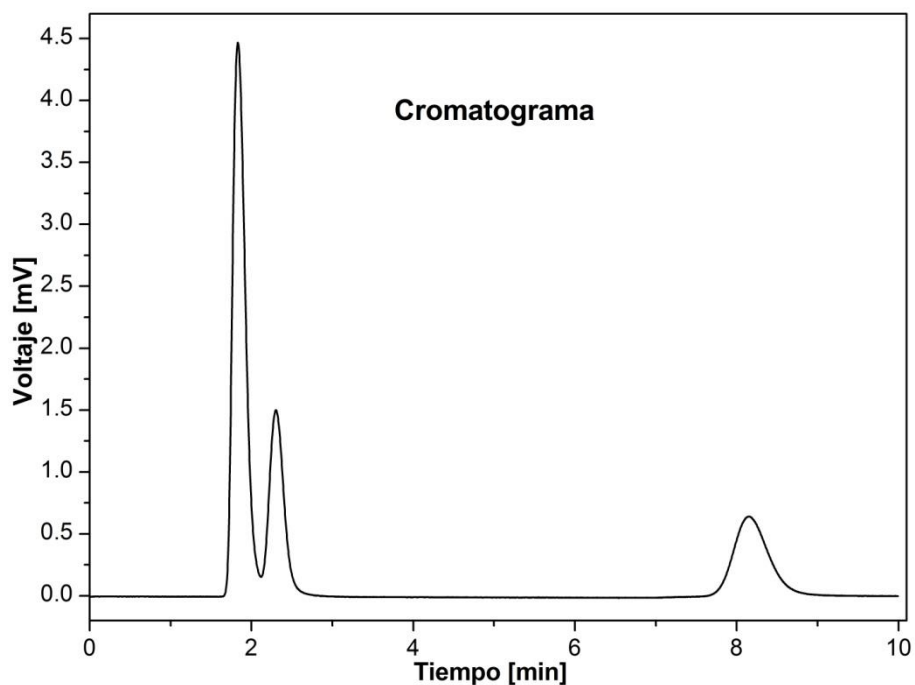


Figura 2.3. Ejemplo de los resultados obtenidos por cromatografía de gases. El cromatograma muestra la respuesta del detector en función del tiempo de retención del analito. El tiempo más corto de retención es del O_2 , seguido del CO , mientras que el tiempo de retención cercano a los 8 min corresponde al CO_2 convertido durante el proceso de oxidación de CO , catalizado por nanopartículas de oro soportadas en rutilo.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis del catalizador (Au/Ti_{1-x}Fe_xO₂).

3.1.1. Síntesis de soporte (Ti_{1-x}Fe_xO₂)

Como se expuso previamente en los objetivos, el interés de esta investigación se centra en catalizadores de oro soportados en rutilo dopado con hierro. Para lo cual el primer paso consiste en la síntesis del soporte de óxido de titanio en su fase rutilo dopado con hierro. El método de síntesis es basado en la metodología de obtención a baja temperatura del óxido de titanio (TiO₂) en su fase rutilo que llevaron a cabo Bokhimi y colaboradores [11, 23, 24], con ligeras variaciones para adicionar el dopaje de hierro en el rutilo como se mostrará adelante en esta sección.

Reactivos:

- A. Agua desionizada H₂O (HYCEL)
- B. Ácido clorhídrico HCl (37.1%, J.T. Baker)
- C. Butóxido de Titanio Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ (97%, Sigma-Aldrich)
- D. Cloruro de hierro hexahidratado FeCl₃*6H₂O (98%, Sigma-Aldrich)

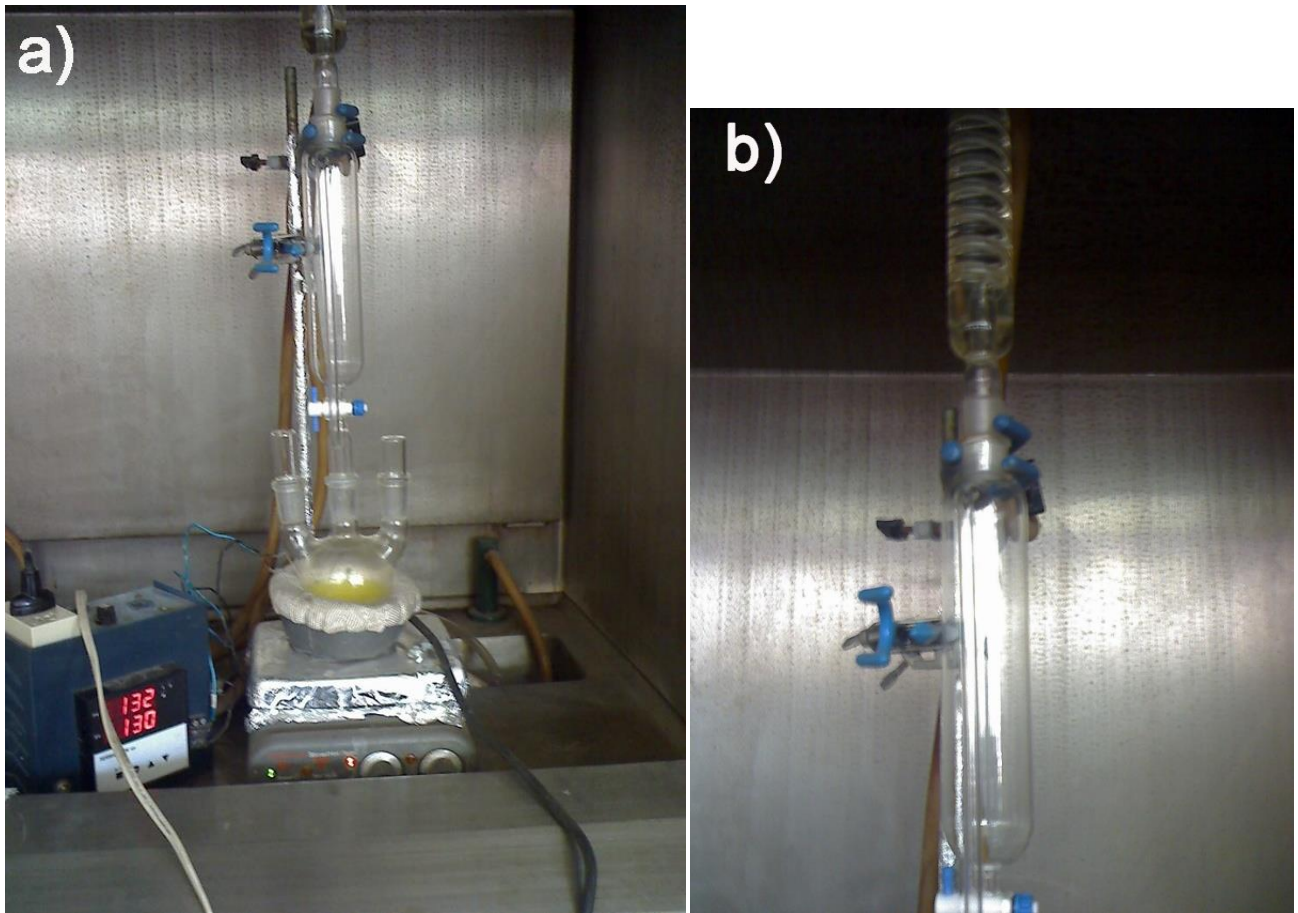
Material:

- a) Matraz de tres bocas
- b) 2 tapones esmerilados
- c) Canastilla de temperatura
- d) Sistema de calentamiento a 90°C
- e) Parrilla de agitación
- f) Mosca para agitación
- g) 2 Pipetas graduadas de 10 ml

- h) Probeta graduada de 50 ml
- i) Serpentín de enfriamiento
- j) Adicionador de vidrio
- k) Centrífuga

La reacción se lleva a cabo en un reactor que consiste en un matraz de tres bocas, con un sistema de calentamiento para elevar y mantener su temperatura a 90°C por alrededor de 14 h (Figura 3.1, a), en agitación constante mediante un sistema magnético de agitación. La reacción debe permanecer durante las 14 h con reflujo de los vapores generados, mediante un sistema de refrigeración por agua (Figura 3.1, b).

La síntesis del soporte considera como base la obtención de 2 gramos de óxido de titanio, para lo cual se agrega al reactor a temperatura ambiente, 40 mililitros de agua desionizada y 11.32 ml de ácido clorhídrico al 37.1%. Se permite la agitación completa de la disolución de ácido clorhídrico por algunos minutos, y se agregan en las cantidades indicadas en la Tabla 3.1, el butóxido de titanio y el cloruro de hierro, de acuerdo al dopaje de hierro que se desea alcanzar. El butóxido de titanio debe agregarse gota a gota permitiendo su completa incorporación a la solución, después de la adición completa del butóxido, se debe permitir nuevamente la homogenización de la solución por alrededor de unos minutos. Finalmente se agrega el cloruro de hierro hexahidratado y se permite la homogenización de la solución por alrededor de 30 minutos, para posteriormente iniciar el calentamiento de la solución hasta los 90°C durante 14h. Se debe entender entonces que se lleva a cabo una hidrólisis del butóxido de titanio que es catalizada por el HCl [24], detalles acerca del mecanismo de reacción pueden observarse en el libro "SOL-GEL SCIENCE" [34].



La **Figura 3.1 a)** muestra el diseño experimental de los sistemas de calentamiento del reactor y el sistema de agitación cubierto por papel aluminio. La **Figura 3.1 b)** señala los materiales del sistema de reflujo, que consiste en un enfriador con agua y un adicionador.

Tabla 3.1 Presenta los moles agregados de cada reactivo señalado dependiendo del porcentaje de dopaje de hierro que se necesita obtener ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$).

| Reactivo | Fracción (x) | | | |
|---------------------------------|--------------|--------|--------|--------|
| | 0.02 | 0.04 | 0.06 | 0.08 |
| Butóxido de titanio | 0.0240 | 0.0231 | 0.0222 | 0.0213 |
| Cloruro de hierro hexahidratado | 0.0005 | 0.0010 | 0.0014 | 0.0018 |

Después de las 14h de reacción el rutilo con dopaje de hierro se muestra como un precipitado en la solución de color amarillo, como se muestra en la Figura 3.1.a. Esta solución es calentada alrededor de 90°C para evaporar los compuestos disueltos en la solución y el precipitado color amarillo es lavado para eliminar los restos de los cationes que se encuentren sobre el precipitado, principalmente los iones de cloro que afectan la actividad del catalizador [7,11,35], este lavado se efectúa con agua desionizada eliminándose esta agua por centrifugación, el número de veces que sea necesario para alcanzar un pH alrededor de 6. Este precipitado resultante es rutilo con dopaje de hierro (precipitado color amarillo), y después de la eliminación de Cl⁻ es finalmente calentado a 200°C en un horno expuesto al ambiente para eliminar los hidroxilos restantes en el precipitado y obteniendo el óxido de titanio disolviendo al hierro [24].

Para los casos en los que se analizó la influencia de oro en el material, el soporte tuvo una concentración constante de 4% mol de Fe, fijando las concentraciones de butóxido de titanio y cloruro de hierro observadas en la Tabla 3.1 para la fracción de $x=0.04$, siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad e impregnando con oro mediante el protocolo de la siguiente sección.

3.1.2. Depósito de oro sobre el soporte

La deposición de oro en el soporte del catalizador fue realizada siguiendo los procedimientos descritos por Zanella [8,11,36] y Bokhimi [5,11] mediante el uso de depósito-precipitación con urea, para tener una alta eficiencia en la deposición de oro y permitir el análisis de concentraciones de oro en el soporte de hasta 5% en peso. Para este depósito de oro se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

Reactivos:

- A. Agua desionizada H₂O (HYCEL)
- B. Ácido tetracloroaurico H_{AuCl₄*3H₂O} (≥99.9%, Sigma-Aldrich)
- C. Urea CO(NH₂)₂ (99.1%, J.T. Baker)

Material:

- a) Reactor de doble pared (enchquetado) con sistema de calentamiento por agua hasta 80°C
- b) Agitador magnético y mosca de agitación
- c) Secador con vacío, con rango de hasta 80°C
- d) Estufa
- e) Centrífuga
- f) 2 espátulas
- g) 2 pipetas graduadas de 10 ml
- h) Probeta de 100 ml
- i) 2 vasos de precipitado de 50 ml

El depósito de oro se realizó para soportes de rutilo con un dopaje de hierro del 4% en mol, depositándose, en 1 gramo de soporte, porcentajes de: 1, 2, 3, 4 y 5 % en peso de oro, con las cantidades de reactivo que se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Cantidades agregadas de reactivo para cada porcentaje de oro depositado en el soporte.

| Reactivo | Porcentaje en peso de oro depositado | | | | |
|--|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1% Au | 2% Au | 3% Au | 4% Au | 5% Au |
| Soporte (Ti _{0.96} Fe _{0.04} O ₂) (gramos) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| HAuCl ₄ *3H ₂ O (gramos) | 0.0201 | 0.0408 | 0.0618 | 0.0832 | 0.1052 |
| Urea (CO(NH ₂) ₂) (gramos) | 0.3080 | 0.6222 | 0.9430 | 1.2703 | 1.6048 |
| Agua desionizada (H ₂ O) (mililitros) | 12.21 | 24.66 | 37.38 | 50.35 | 63.61 |

Las masas de H₂AuCl₄*3H₂O y CO(NH₂)₂ son diluidas en cantidades similares de agua desionizada, del total establecido [8] de agua en la Tabla 3.2. Estos reactivos son agregados al reactor enchaquetado en condiciones ambientales y agitación constante. El rutilo previamente precalentado a 80°C en la estufa es agregado al final de los precursores, evitando pérdida de cualquiera de los reactivos y cubriendo el reactor de la luz para evitar la descomposición de los precursores de oro [8,37]. La temperatura del reactor es llevada a los 80°C mediante el sistema de calentamiento con agua, una vez alcanzados los 80°C se inicia la contabilización del tiempo de depósito de 14 hrs.

Después de las 14 horas de depósito-precipitación, los sólidos son separados por centrifugación y lavados con agua desionizada, para eliminar los iones residuales y el oro que no reacciona con el soporte [8], finalizando el proceso de depósito con un secado en vacío por dos horas a 80°C. Los mecanismos del proceso de depósito-precipitación pueden ser revisados detalladamente en los trabajos de Zanella y colaboradores [8,36].

3.1.3. Activación de los catalizadores de oro

En los catalizadores que fueron sometidos al proceso de deposición de oro, mostrado en la sección 3.1.2, las especies de oro presentes tienen un estado de oxidación Au(III). Trabajos de Zanella [55] señalan que la capacidad de conversión del CO por el catalizador se incrementa con el porcentaje de oro metálico Au(0) presente, por lo cual el estado de oxidación de los catalizadores impregnados con oro por medio del método de depósito-precipitación son reducidos de Au(III) a Au(0) por medio de una calcinación a 200°C en presencia de aire [7, 55].

Por lo cual formalmente el final del proceso de síntesis para los catalizadores de oro se lleva a cabo mediante la calcinación de estos, señalados en la sección 3.1.2. La calcinación consistió para esta investigación en pasar un flujo de 200 ml/min de aire extra seco a través de 0.5 gramos de catalizador, colocados en un reactor en "U" sobre un plato poroso dentro de un horno. Con un sistema de control de temperatura para elevarla en 1.5°C/min desde temperatura ambiente hasta los 200°C, permaneciendo la muestra a esta temperatura por 120 minutos, para finalmente dejar que la temperatura disminuya sin otro mecanismo externo, mas que el flujo de aire establecido al inicio del proceso de calcinación. La muestra después de este proceso es altamente activa, por lo que es inmediatamente analizada con rayos X y cromatografía de gases, técnicas cruciales en la caracterización, para tratar de medir las propiedades lo menos alteradas posibles por el contacto con el ambiente.

3.2. Caracterización del catalizador

En esta sección se señalan las características experimentales consideradas durante el análisis de los catalizadores, con las técnicas de caracterización

señaladas en la sección 2.3, así como los datos generales de los equipos utilizados en cada técnica.

3.2.1. Difracción de rayos X por el método de polvos y refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

Todas las muestras que se presentaron en la sección 3.1 referente a la síntesis, fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX) por el método de polvos, sin tratamiento particular alguno, ya que los métodos de síntesis aportaban polvos con cristales muy pequeños ideales para el procedimiento. En algunos casos puede ser empleada una molienda simple con mortero para asegurar la formación de pequeños cristales. El análisis de Rayos X se realizó a temperatura ambiente con un difractómetro Bruker D8 Advance, con geometría Bragg-Brentano θ - θ , utilizando radiación $K\alpha$ de cobre, filtro de Ni para $K\beta$ en la óptica secundaria, y un detector con 192 tiras de silicio (Bruker, Lynxeye). La intensidad de difracción como función del ángulo 2θ fue medida de 20 a 135 grados, con un tamaño de paso en 2θ de 0.019450° , con 211 segundos por punto de medición.

Para llevar a cabo el análisis cuantitativo se utilizó el software TOPAS versión 3 de Bruker AXS [7,47], en una PC convencional actual. Las fases identificadas en las muestras fueron rutilo y oro, obteniéndose los datos cristalográficos de la literatura especializada. Para el caso del rutilo los datos cristalográficos fueron obtenidos del trabajo de Howard [47], colocando los mismos parámetros cristalográficos para hierro que los señalados para titanio, por la sustitución que se presenta de hierro por titanio. Los datos cristalográficos de oro fueron obtenidos de los trabajos de Lubarda [48].

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El uso de este instrumento en el trabajo actual consiste en el análisis cuantitativo por EDS de las muestras señaladas en la sección 3.1. El análisis de las muestras que consistían en polvos cristalinos se realizó mediante el uso de portamuestras de aluminio y el uso de película adherente de carbono. Las pruebas se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JSM-5600-LV, con un detector Oxford-ISIS para los análisis EDS.

3.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Las muestras señaladas en la sección 3.1 fueron analizadas con un microscopio de transmisión JEOL JEM-2010F FASTEM, por medio de contraste Z y alta resolución, para observar la morfología de los cristales nanométricos de oro sobre el soporte de óxido de titanio. Las imágenes electrónicas fueron procesadas con el software DigitalMicrograph versión 3.7.0 de Gatan Inc., para determinación de tamaños de cristal.

3.2.4. Determinación del área superficial mediante adsorción de gases.

Debido a que en el análisis por este medio se llevan a cabo fenómenos de adsorción y desorción la muestra debe estar libre de impurezas para su correcto análisis, por lo cual las muestras que se analizan son sometidas a un proceso de desgasificación, es decir, son calentadas y sometidas a vacío para la remoción de estas impurezas. Las muestras señaladas en la sección 3.1 fueron sometidas a un proceso de desgasificación a temperaturas de 150°C, esta temperatura es determinada según el tratamiento térmico permitido por la síntesis para evitar una descomposición del espécimen en estudio, ya que en la sección 3.1 vimos

que la síntesis llevaba a cabo tratamientos de 200°C al ambiente, esta temperatura era el límite máximo permitido para la desgasificación. Una vez limpias las muestras fueron sometidas al proceso de fisisorción con nitrógeno para determinar las isotermas de adsorción con un equipo Quantachrome Autosorb-1, a partir de las cuales se determinó el área específica de los catalizadores.

3.2.5. Cromatografía de gases

El análisis que se requiere para esta investigación mediante cromatografía de gases es semicuantitativo y puede ser practicado llevando a cabo una normalización de áreas [58], realizada por medio del software de control de datos del cromatógrafo. Ya que el área de pico es directamente proporcional a la cantidad de analito [57] en la muestra problema, es posible y suficiente con determinar la conversión de los catalizadores sintetizados en la sección 3.1.2, utilizando las áreas debajo de los picos cromatográficos del monóxido de carbono como parámetro de evaluación.

Así la conversión de monóxido de carbono (CO) es determinada como:

$$\% \text{ de conversión de CO} = \frac{A_{iCO} - A_x}{A_{iCO}} * 100$$

Donde:

A_{iCO} es el área inicial bajo la curva del pico determinado de CO antes de pasar por el catalizador.

A_x es el área bajo la curva del pico de CO a una temperatura X cuando el flujo es pasado a través del catalizador.

El primer paso en el uso de la técnica para este trabajo consistió en la identificación del pico correspondiente a cada componente en la mezcla utilizada. Fijando condiciones experimentales y utilizando gases previamente identificados, fue ubicado el tiempo de retención de cada analito (O_2 , CO , CO_2) con respecto de los demás. La mezcla de gases antes de pasar por el catalizador consistió de un flujo total de 100 ml/min, compuesta de 50 ml con 5% de oxígeno y 95% de helio, y los 50 ml restantes de monóxido de carbono también al 5% balanceado con helio. La mezcla de gases posterior al paso a través del catalizador implica la aparición de CO_2 y representa la muestra problema que se pretende determinar. Esta mezcla de gases es analizada antes de su paso por el catalizador para generar el punto de referencia Ai_{CO} , de la ecuación anterior, mientras que el paso de la mezcla de gases por el catalizador genera los puntos A_x para el análisis de conversión a distintas temperaturas en las que el catalizador se estudia.

Los experimentos de análisis de conversión fueron realizados con 0.1 gramos de catalizador activado, y el flujo de 100 ml/min con las composiciones establecidas en el párrafo anterior. Determinando la conversión del catalizador en función de la temperatura a la cual es expuesto éste, utilizando para ello un reactor en "U" con plato poroso y un horno tubular, evaluando puntos aleatorios espaciados de manera regular desde temperatura ambiente hasta $180^\circ C$. Las pruebas fueron realizadas en un cromatógrafo de gases de GOW-MAC Instrument, con detector de conductividad térmica de tungsteno recubierto con oro. Utilizando una columna Carbosphere 80/100 de Alltech, capaz de separar O_2 , CO y CO_2 , componentes a determinar en las muestras problema. El análisis final de los datos cromatográficos se realizó mediante el software Clarity versión 2.6.6.574 de DataApex Ltd.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados y el análisis de los mismos, para el soporte de rutilo dopado con hierro ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$) en porcentajes molares ($x=2, 4, 6, 8\%$ mol) desde las secciones 4.1 a la 4.4. Mientras que los resultados y análisis enfocados en el catalizador de oro soportado en rutilo con dopaje ($Au / Ti_{1-x}Fe_xO_2$) de 4% mol de hierro se presentan desde la sección 4.5 a la 4.8.

4.1 Análisis elemental del soporte rutilo dopado con hierro ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$).

Con el objetivo de determinar el efecto del Fe, en el soporte de los catalizadores de oro (rutilo dopado con Fe), se modificó el porcentaje de hierro contenido en el soporte. Para confirmar el contenido nominal de hierro calculado para la síntesis se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB), mediante un análisis elemental.

En la Tabla 4.1 se presentan los contenidos elementales tanto nominales como experimentales para soportes de rutilo con dopaje de hierro. Encontrándose que las bajas concentraciones de la solución de hierro en el óxido de titanio, generaron alta incertidumbre durante la síntesis, provocando concentraciones de hierro superiores a las nominales.

A pesar de todo, este análisis elemental muestra que el contenido de hierro está dentro de un rango cercano al nominal, lo que permite el estudio del fenómeno en cuestión.

Tabla 4.1. Porcentajes nominales y experimentales de hierro por (MEB).

| % mol nominal de Fe | % en peso nominal de Fe | % peso promedio experimental de Fe. |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 2 | 1.4 | 2.0(2) |
| 4 | 2.8 | 3.7(4) |
| 6 | 4.3 | 6.0(4) |
| 8 | 5.7 | 7.3(6) |

4.2 Análisis de fases cristalinas en el soporte ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$).

Mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos con un análisis cualitativo podemos confirmar la presencia de la fase rutilo para los soportes del catalizador. La Figura 4.1 muestra que la única fase cristalina presente tiene la estructura de rutilo. No se observa ninguna fase de hierro o de sus óxidos. Sin embargo, como los análisis confirman que la muestra contiene hierro, el resultado es que debe estar disuelto en la estructura de rutilo, es decir, se ha formado una solución sólida de hierro en rutilo.

Es posible observar en la Figura 4.1 claramente cómo existe sólo la fase rutilo en estos soportes, confirmando que la síntesis del soporte fue efectuada de manera correcta generando sólo la fase requerida, la solución sólida de hierro en rutilo. Como se revisó en la sección 2.1 y 3.1.1 la síntesis de baja temperatura del rutilo genera propiedades benéficas para el soporte que se visualizarán en secciones siguientes.

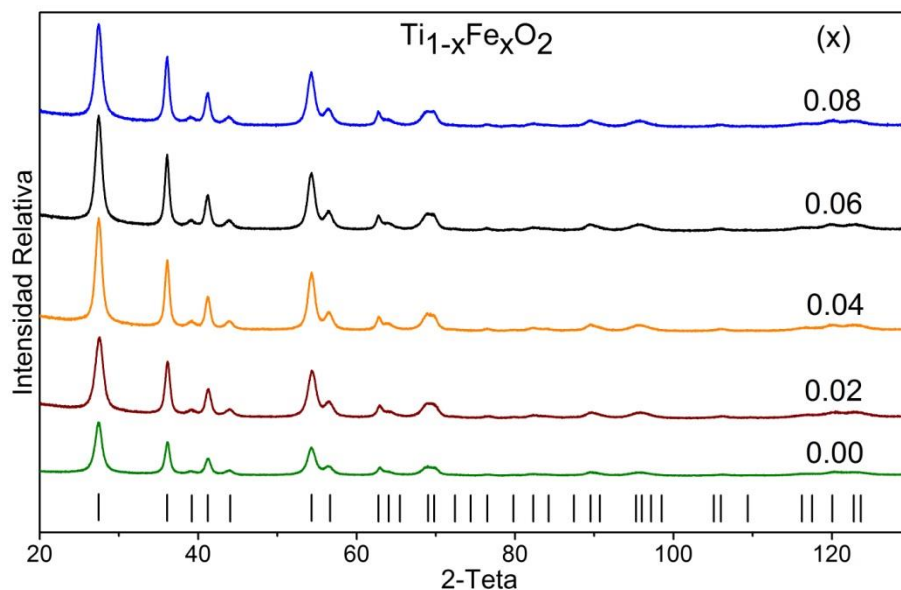


Figura 4.1. Comparación de difractogramas para las distintas concentraciones molares de hierro en rutilo. Las marcas en la parte inferior indican las reflexiones asociadas a rutilo.

4.3 Análisis cuantitativo de DRX para el soporte ($\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$).

El análisis cuantitativo de difracción de rayos X por el método de polvos se realizó como se señala en la sección 3.2.1 refinando las estructuras cristalinas mediante el método de Rietveld. Lo cual permite obtener información de la estructura cristalina, concentraciones de las fases y propiedades del cristal. Esta información ayuda a entender las propiedades del soporte y su efecto en el catalizador.

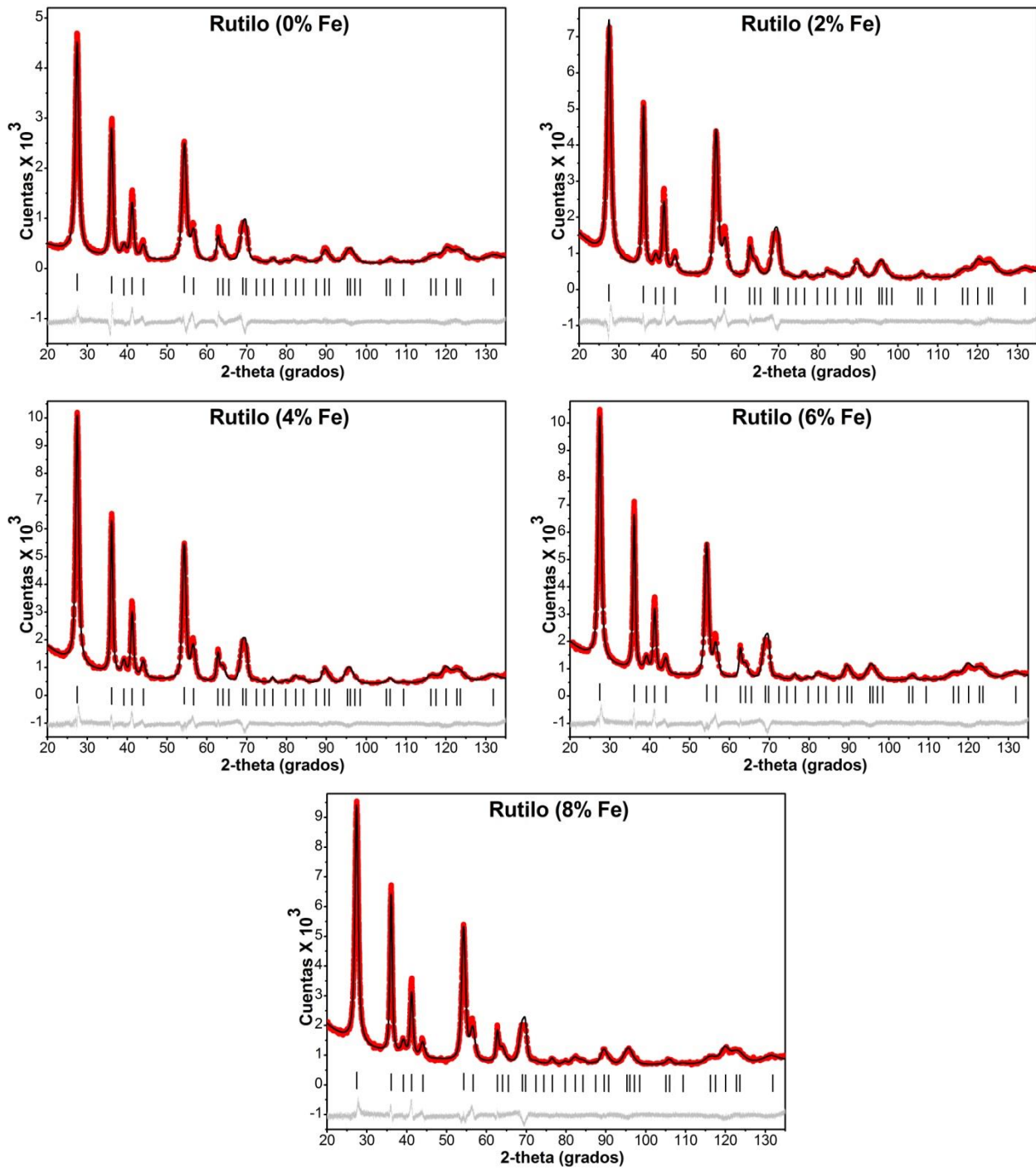


Figura 4.2. Refinamientos realizados para cada soporte analizado para los diferentes porcentajes de hierro.

En la Figura 4.2 se muestran los refinamientos de los soportes analizados para la evaluación del efecto de la concentración molar de hierro. El patrón de difracción que se encuentra en rojo corresponde al medido en el difractómetro. El patrón de difracción en negro que se encuentra sobre el patrón rojo, es el patrón calculado por medio del refinamiento realizado con el método de Rietveld. Las líneas negras verticales corresponden a las reflexiones de Bragg para el rutilo; la línea gris muestra la diferencia entre el patrón experimental y el calculado.

En los refinamientos (Figura 4.2) se observa el correcto ajuste entre el difractograma experimental y el calculado, apreciando la existencia única de la fase rutilo sin encontrar presencia de hierro o alguno de sus compuestos. Estos refinamientos arrojan características particulares del material en estudio y de su estructura cristalina, analizándose en este trabajo, los parámetros de red; los tamaños de cristal y área específica que están íntimamente relacionados; así como el porcentaje de microdeformación de los cristales.

Los datos obtenidos mediante el refinamiento permiten generar imágenes en espacio real del cristal promedio, y compararlas con imágenes obtenidas por medio de microscopía electrónica. También es posible generar una imagen en espacio recíproco de la distribución de las microdeformaciones. Todas estas propiedades son analizadas en los subcapítulos siguientes para el soporte del catalizador.

4.3.1. Parámetros de red del soporte y ley de Vegard.

Entre la información que es posible obtener del refinamiento de la estructura cristalina del material se encuentran los parámetros de red de la celda tetragonal del rutilo. Ya que los parámetros originales señalados en la sección 3.2.1 para el rutilo son alterados por el ingreso del hierro en la estructura cristalina del rutilo, donde se esperaría que el hierro sustituyera al titanio, generando alteraciones en los parámetros de red del soporte (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Comparación de los parámetros de red a y c en relación con el porcentaje de hierro en el soporte.

| % Fe | a (Å) | c (Å) |
|------|-----------|-----------|
| 0 | 4.5937 | 2.9587 |
| 2 | 4.6031(3) | 2.9604(2) |
| 4 | 4.6052(3) | 2.9621(2) |
| 6 | 4.6065(3) | 2.9641(2) |
| 8 | 4.6080(3) | 2.9640(2) |

Es posible apreciar mejor estas dependencias con las figuras 4.3 y 4.4 donde se observa gráficamente el parámetro de red (a) y (c) en función del porcentaje de hierro depositado sobre el soporte de rutilo.

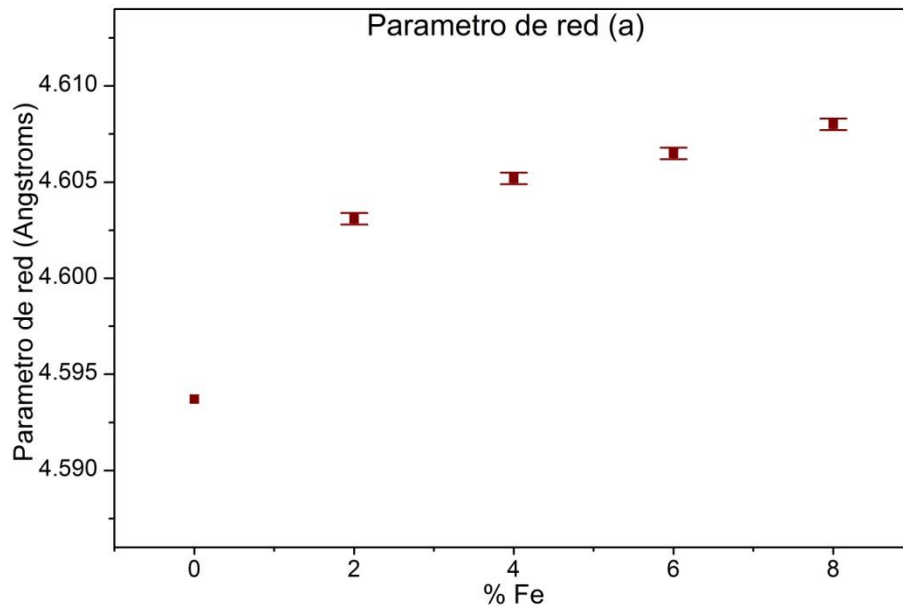


Figura 4.3. Tendencia de los parámetros de red (a) para el rutilo dopado con diferentes porcentajes de hierro.

Las figuras 4.3 y 4.4 confirman que existe una relación entre el porcentaje de hierro depositado y los parámetros de red de la celda unitaria del rutilo, a consecuencia de la solución sólida de hierro en el rutilo. Esta relación coincide con la ley de Vegard [62], que relaciona linealmente la concentración del elemento agregado en la solución sólida con los parámetros de red. Los puntos que se observan fuera de la linealidad en las figuras 4.3 y 4.4 pueden ser debidos a la falta de suficientes datos para generar una apropiada estadística, o se pueden considerar que son debidas a desviaciones positivas o negativas a las relaciones encontradas por Vegard [63], una determinación apropiada del efecto consistiría en la generación y análisis de un número mayor de muestras.

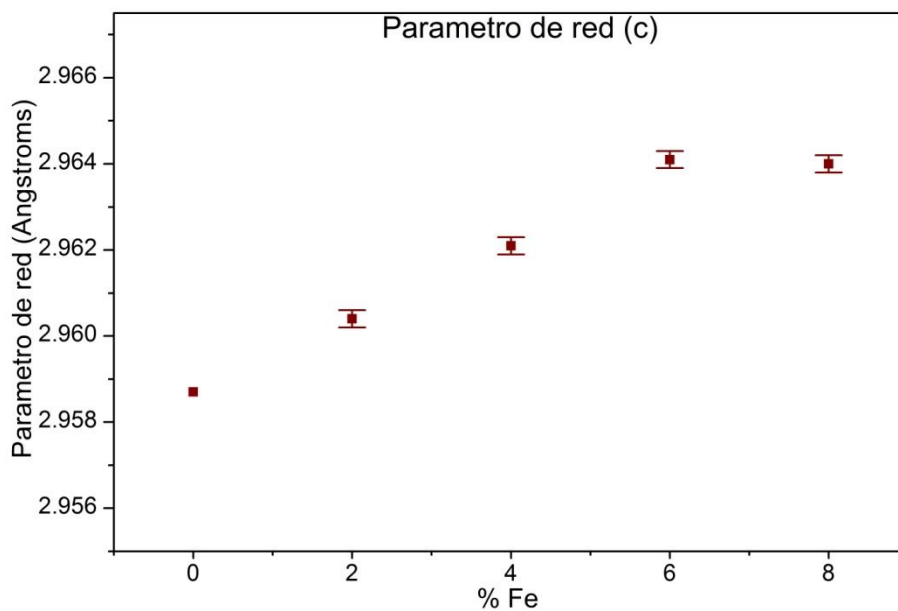


Figura 4.4. Tendencia de los parámetros de red c para el rutilo dopado con diferentes porcentajes de hierro.

4.3.2. Tamaños de cristal y área específica del soporte.

Como ya se señalaba en la sección 1.1 y el capítulo 2 del trabajo presente, el tamaño de cristal de oro tiene gran influencia en la actividad para reacciones como la oxidación de monóxido de carbono, el tamaño de cristal del soporte es importante mantenerlo reducido ya que tiene influencia en el tamaño de cristal del oro (ver sección 2.1). Además del tamaño de cristal, otro punto importante en el análisis del catalizador es el área superficial de éste, en particular para el soporte, ya que mayores áreas superficiales implican un mayor número de sitios de dispersión de oro, y si se considera la participación del soporte en la reacción, la mayor área superficial también implica un aumento en los sitios activos. Puede ser importante aclarar que el área superficial es considerada por unidad de masa y nombrada área específica, para evaluar el área superficial alcanzada por cada gramo de catalizador empleado.

En la Tabla 4.3 se observan la tendencia del tamaño de cristal y la tendencia del área específica, en función del porcentaje de hierro con el que fue dopado el soporte.

Tabla 4.3. Área específica y tamaño de cristal promedio obtenidos de los refinamientos.

| Concentración nominal de Fe (% mol) | Área Específica (m ² /g) | Tamaño promedio del cristal (nm) |
|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 113.9 | 12.3(1) |
| 2 | 115.2 | 11.96(8) |
| 4 | 94.1 | 14.9(1) |
| 6 | 93.2 | 15.0(1) |
| 8 | 97.6 | 14.2(1) |

De la Tabla 4.3 y las Figuras 4.5 y 4.6 se observa que el área específica está relacionada con el tamaño de cristal, y que será mayor cuando los cristales presenten un menor tamaño. Se muestra también que el tamaño y área no se ven afectados significativamente hasta concentraciones de 4% mol de hierro.

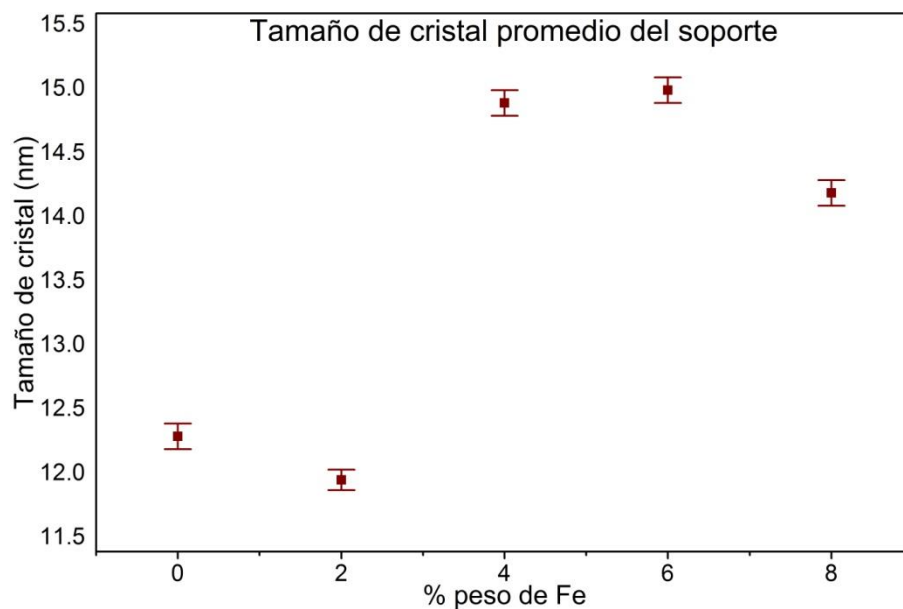


Figura 4.5. *Tamaño de cristal promedio del soporte en función del % mol nominal de Fe con el que se dopó, obtenidos mediante el refinamiento de la estructura cristalina del rutilo dopado.*

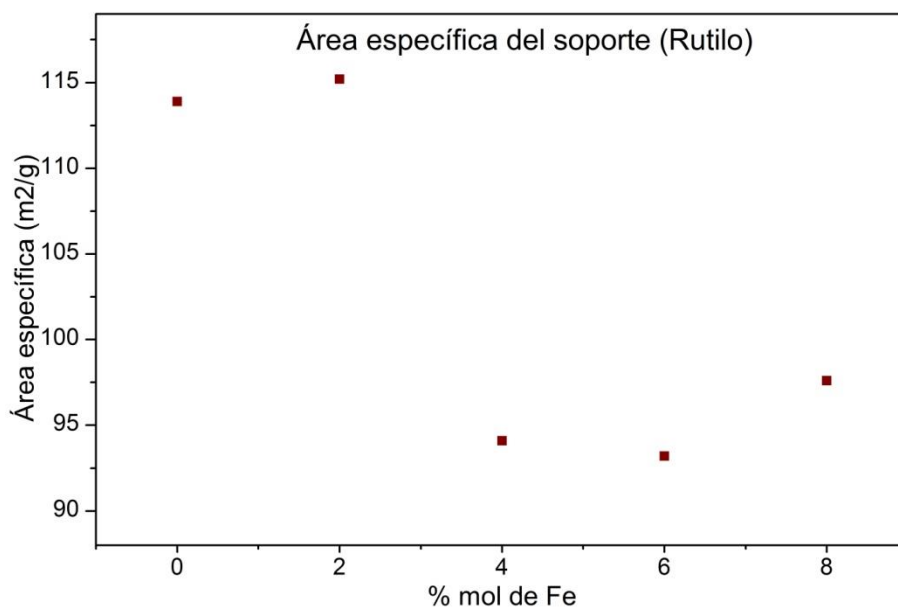


Figura 4.6. *Área específica de rutilo obtenida mediante el refinamiento de la estructura cristalina del rutilo dopado.*

Por su parte las áreas específicas obtenidas mediante el refinamiento pueden ser cotejadas con las encontradas experimentalmente empleando la adsorción de gases (Tabla 4.4). El análisis de isotermas muestra valores inferiores a los datos teóricos obtenidos por el método de Rietveld, diferencia que puede atribuirse a que la técnica de adsorción de gases, no toma en cuenta las caras del cristal no expuestas. Al igual que por Rietveld, el análisis de BET muestra que el área específica es inferior cuando el soporte es dopado, aunque el análisis por BET presenta que el porcentaje de dopaje que presenta mayor área específica es el soporte con 4% mol de hierro, lo que resulta interesante para su aplicación en la evaluación del contenido de oro a partir de las secciones 4.5.

Tabla 4.4. Comparación de áreas específicas experimentales, para las muestras con variación de Fe.

| % molar nominal de Fe | Área Específica m ² /g |
|-----------------------|-----------------------------------|
| 0 | 87.6 |
| 2 | 70.4 |
| 4 | 78.1 |
| 6 | 55.3 |
| 8 | 77.4 |

4.3.3. Imágenes del cristal promedio y microdeformación obtenidas mediante el refinamiento

Utilizando los resultados del análisis cuantitativo por DRX con el método de Rietveld podemos generar imágenes en espacio real de los cristales de Rutilo (Figura 4.7), una distribución del porcentaje de deformación (Figura 4.8), e imágenes en espacio recíproco de las deformaciones del cristal (Figura 4.9). Esto muestra una visión general de la morfología del soporte de nuestro catalizador.

En los modelos en espacio real de los cristales de soporte (Figura 4.7), obtenemos un cristal promedio de rutilo, donde se aprecia la morfología del soporte en función de la cantidad de dopaje de hierro. Son observables ligeros alargamientos a lo largo del eje c , sin observarse una tendencia con la concentración de hierro.

Para los refinamientos de la estructura cristalina mostrados al inicio del capítulo 4.3, se introdujo la microdeformación de la estructura cristalina para permitir un mejor ajuste de los patrones, y con ello una determinación más cercana de las características del material. Esto nos da una visión de lo que sucede en la microestructura del soporte del catalizador. Las microdeformaciones se presentan por tensiones en la microestructura que pueden ser causadas principalmente durante el proceso de síntesis del material, y por la introducción de hierro en la estructura cristalina. Estas microdeformaciones son generadores de centros de anclaje de oro, y las tendencias determinadas por Rietveld para el soporte las podemos observar en la Tabla 4.5 y la Figura 4.8.

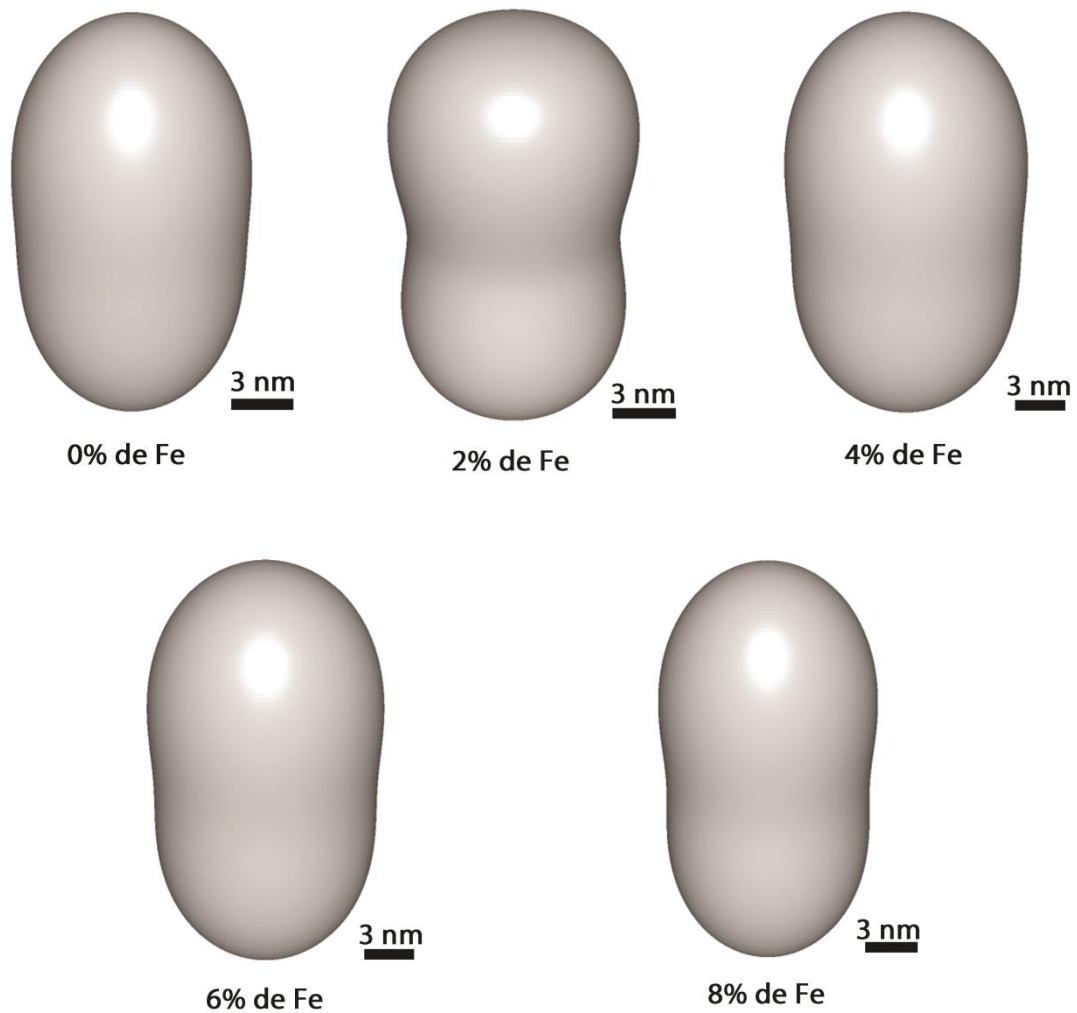


Figura 4.7. Imágenes en espacio real del cristal de Rutilo (soporte) para los diferentes porcentajes de dopado de Fe.

En la Figura 4.8 se aprecia más fácilmente como concentraciones altas de hierro en el soporte (6 y 8%) generan mayores porcentajes de microdeformación. En las muestras sin hierro o con bajo porcentaje como 2%, la microdeformación observada es debida al tamaño de cristal pequeño. En donde un gran número de las celdas unitarias quedan cerca de la superficie.

Tabla 4.5. Porcentajes de microdeformación obtenidos de los refinamientos en función del dopaje de hierro y comparando su tamaño de cristal.

| % molar nominal de Fe | Porcentaje de microdeformación | Tamaño promedio del cristal (nm) |
|-----------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 0 | 1.34(2) | 12.3(1) |
| 2 | 1.29(2) | 11.96(8) |
| 4 | 1.23(1) | 14.9(1) |
| 6 | 1.34(1) | 15.0(1) |
| 8 | 1.33(2) | 14.2(1) |

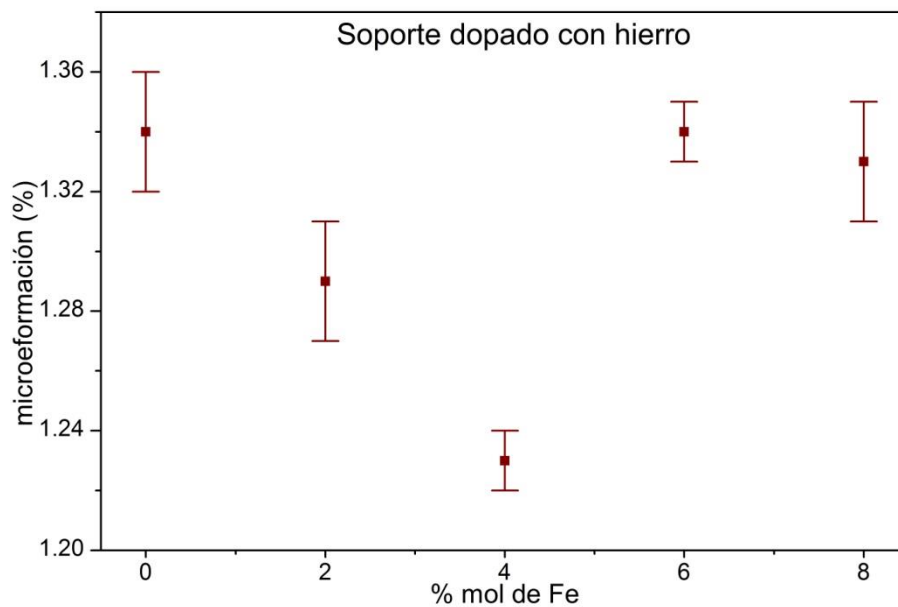


Figura 4.8. Tendencia del porcentaje de microdeformación de rutilo según la cantidad de hierro disuelto obtenido por el método de Rietveld.

La generación de imágenes en el espacio recíproco para los resultados arrojados por los refinamientos en cuanto a las microdeformaciones se refiere, los encontramos en la Figura 4.9, y muestran la dirección en la que se presenta la mayor proporción de microdeformaciones del cristal del soporte, que es congruente con la imágenes de espacio real de la Figura 4.7. Se debe aclarar que las imágenes de la Figura 4.9 se representan en el espacio recíproco, mostrando las mayores microdeformaciones en el sentido donde la imagen presente menor proporción de volumen.

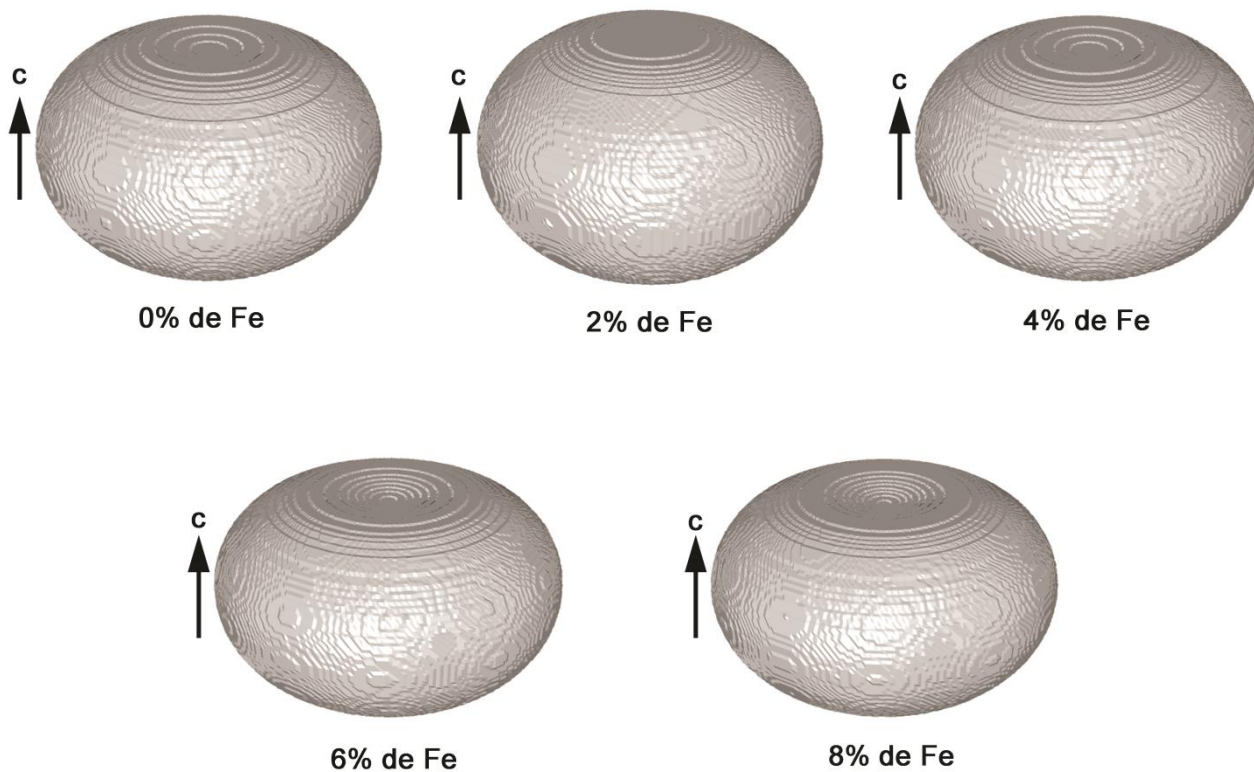


Figura 4.9. Imágenes en el espacio recíproco de la deformación de rutilo.

4.4 Análisis de soporte ($Ti_{1-x}Fe_xO_2$) por microscopía electrónica de transmisión.

Con el propósito de evaluar la morfología del soporte del catalizador se realizó análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET), obteniendo imágenes en alta resolución.

En la Figura 4.10 se observan las imágenes obtenidas por (MET) en alta resolución para diferentes cristales en el soporte (Rutilo) con dopaje de hierro de 4%. La morfología que se observa en las micrografías obtenidas por MET es comparable con las imágenes en espacio real obtenidas mediante los refinamientos en el apartado 4.3.3 (Figura 4.7).

Los tamaños de cristal que se pueden observar en las micrografías de la Figura 4.10 son desde los 23.3 hasta los 53 nm; estas dimensiones son obtenidas por medio del software (DigitalMicrograph(TM) 3.7.0). Debe apreciarse que los tamaños de cristal para el soporte determinados por MET, se encuentran muy cercanos a los tamaños de cristal promedio obtenido mediante el refinamiento con Rietveld y señalado en la sección 4.3.2. Recordemos que el método de Rietveld obtiene un promedio de los tamaños de cristal que pueden ser corroborados por medio de MET en una magnitud cercana. En la sección 4.6.5 se presenta un análisis de MET para el catalizador con dopaje de oro, donde se pueden encontrar cristales de soporte de 12 y 13 nm, que coinciden en magnitudes aún más cercanas con los tamaños de cristal determinados por Rietveld para el soporte.

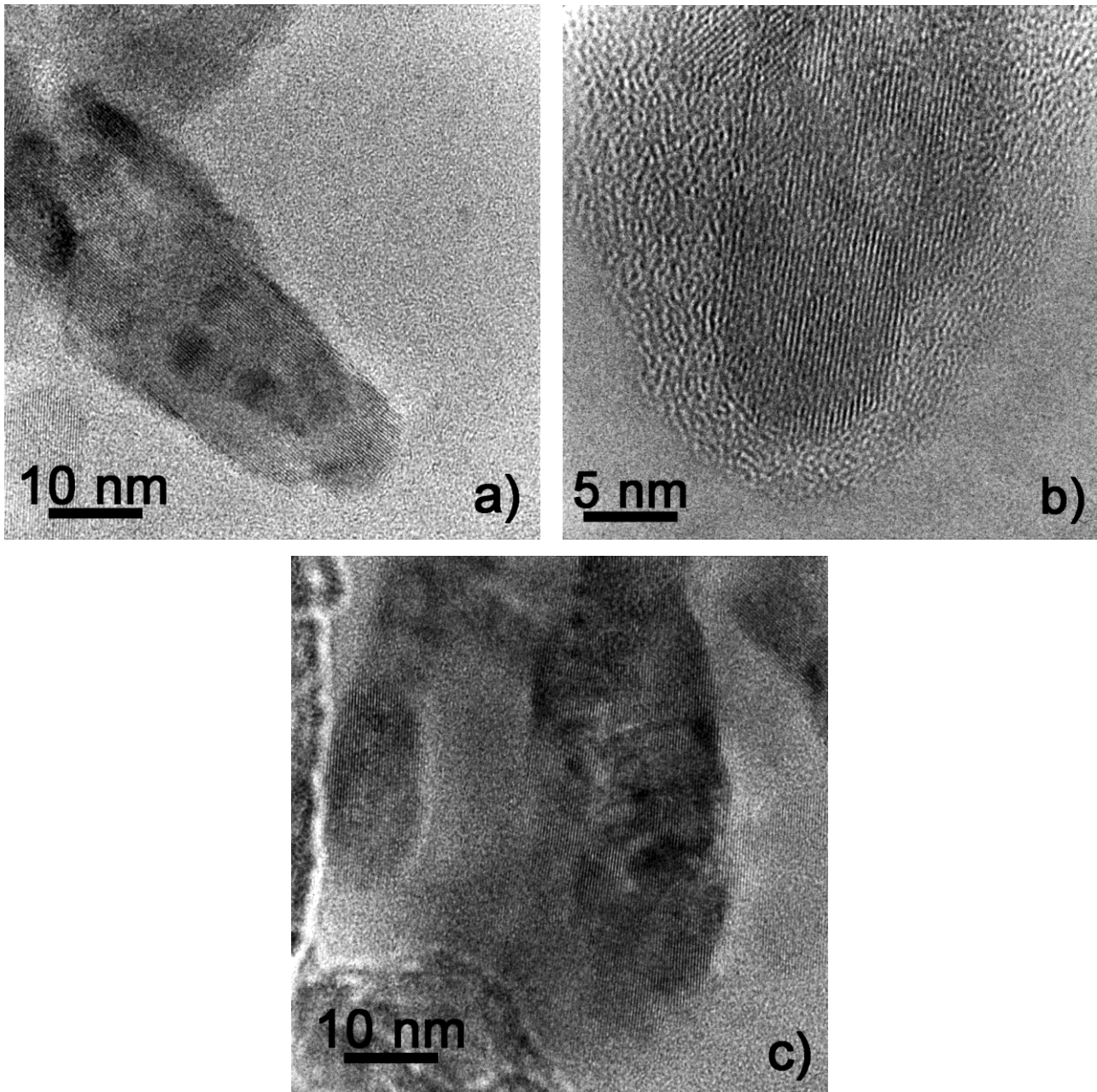


Figura 4.10. Imagen por alta resolución, para diferentes cristales en el soporte de rutilo. Encontrando tamaños de cristal de: a) 53 nm, b) 24.5 nm y c) de 23.3 nm.

4.5 Análisis elemental del catalizador (Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O₂).

La concentración de 4% mol de Fe fue seleccionada para analizar el efecto de la concentración de oro en la actividad del catalizador para la reacción de oxidación de monóxido de carbono. Esto es debido principalmente a que el análisis por medio de BET, muestra que esta concentración de hierro como dopaje, presenta la mayor área específica de los soportes dopados. También causa interés el análisis de esta concentración de hierro, ya que a partir de esta concentración se presentan cambios significativos en el tamaño de cristal y área específica cuando son analizadas por Rietveld (sección 4.3.2).

En la Tabla 4.6 se presenta el análisis elemental (EDS) realizado por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), para las muestras con contenido nominal de oro de: 1, 2, 3, 4 y 5 % en peso. Evaluando los porcentajes en peso de hierro y oro presentes en el material, después de sintetizar el soporte dopado con 4% en mol de hierro y efectuados los procedimientos para depositar oro (sección 3.1.2) y activar el catalizador (sección 3.1.3), obteniendo el análisis elemental sobre la fase activa.

En los resultados de este análisis elemental (Tabla 4.6), encontramos que los porcentajes experimentales de hierro y oro son coherentes a los porcentajes nominales. Las ligeras desviaciones entre los porcentajes experimentales y nominales son causadas por la incertidumbre durante la síntesis, ya que las bajas concentraciones de hierro y oro empleadas provocan un margen de error considerable durante la preparación. Al final de la Tabla 4.6 se introdujo el análisis elemental en su fase activa de un catalizador sin dopaje de hierro en el soporte, que se utilizará como referencia en análisis posteriores.

Tabla 4.6. Porcentajes en peso experimentales promedio obtenidos por medio de análisis elemental en MEB, para las muestras en fase activada

| Porcentaje en peso nominal de hierro (4%mol) | Porcentaje en peso nominal de oro | Porcentaje en peso experimental de hierro | Porcentaje en peso experimental de oro |
|--|-----------------------------------|---|--|
| 2.83 | 5 | 3.1(4) | 6.1(4) |
| 2.83 | 4 | 2.5(4) | 5.2(5) |
| 2.83 | 3 | 3.2(5) | 3.4(5) |
| 2.83 | 2 | 3.2(4) | 2.5(4) |
| 2.83 | 1 | 3.7(5) | 1.1(2) |
| 0 | 4 | 0 | 3.8(4) |

4.6 Análisis por DRX y método de Rietveld del catalizador (Au / $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$)

Esta sección presenta los resultados de los refinamientos con el método de Rietveld y el código TOPAS (análisis cuantitativo de difracción de rayos X de polvos), para las muestras señaladas en la sección anterior (Tabla 4.6). La ilustración de estos análisis es mostrado de la Figura 4.11 a 4.15 para las distintas concentraciones de oro analizadas sobre el soporte de rutilo dopado con hierro.

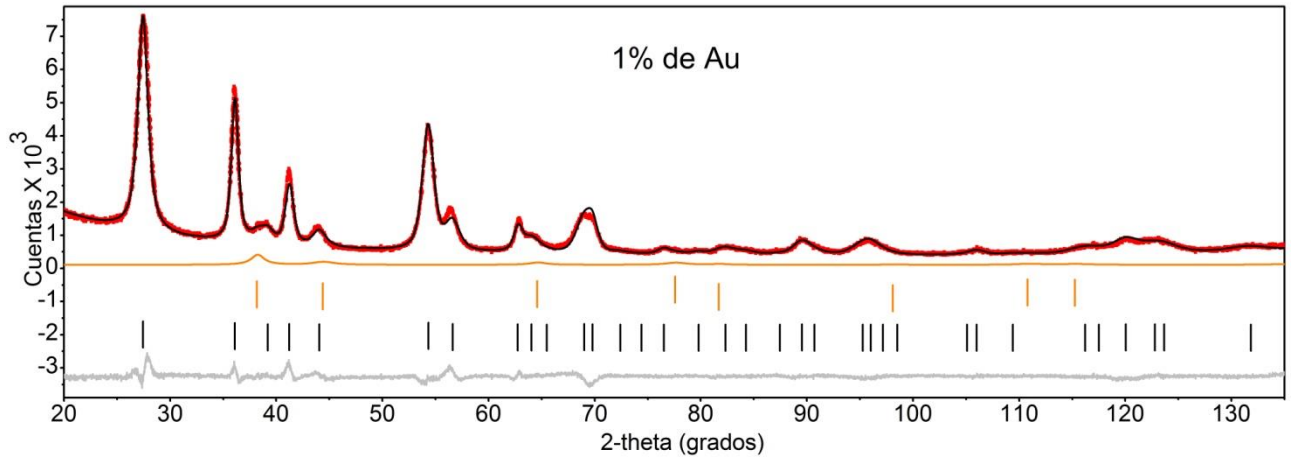


Figura 4.11. Refinamiento por Rietveld de soporte con 1% de Au. La curva naranja representa la contribución del oro al patrón de difracción.

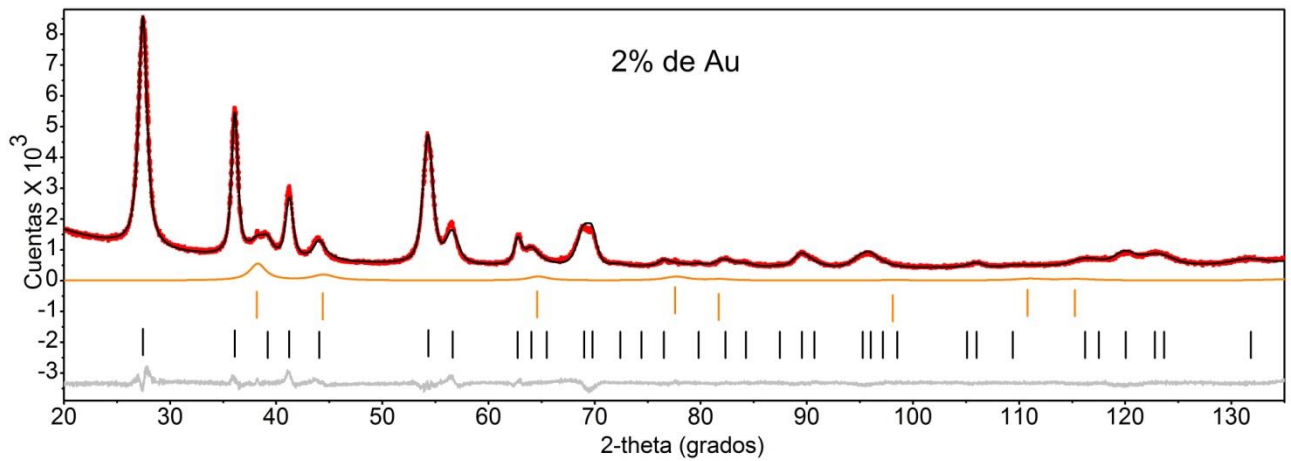


Figura 4.12. Refinamiento por Rietveld de soporte con 2% de Au. La curva naranja representa la contribución del oro al patrón de difracción.

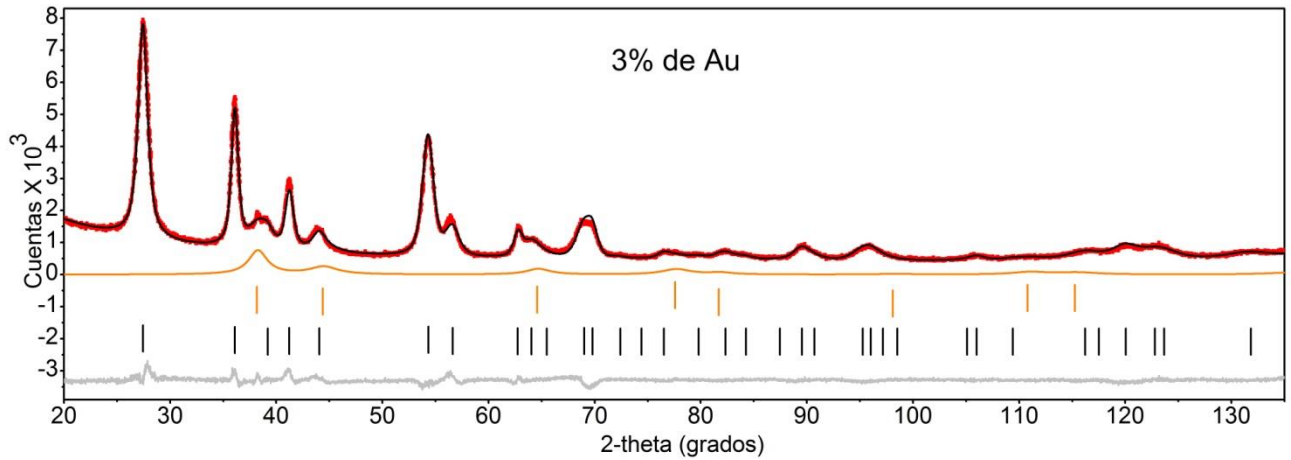


Figura 4.13. Refinamiento por Rietveld de soporte con 3% de Au. La curva naranja representa la contribución del oro al patrón de difracción.

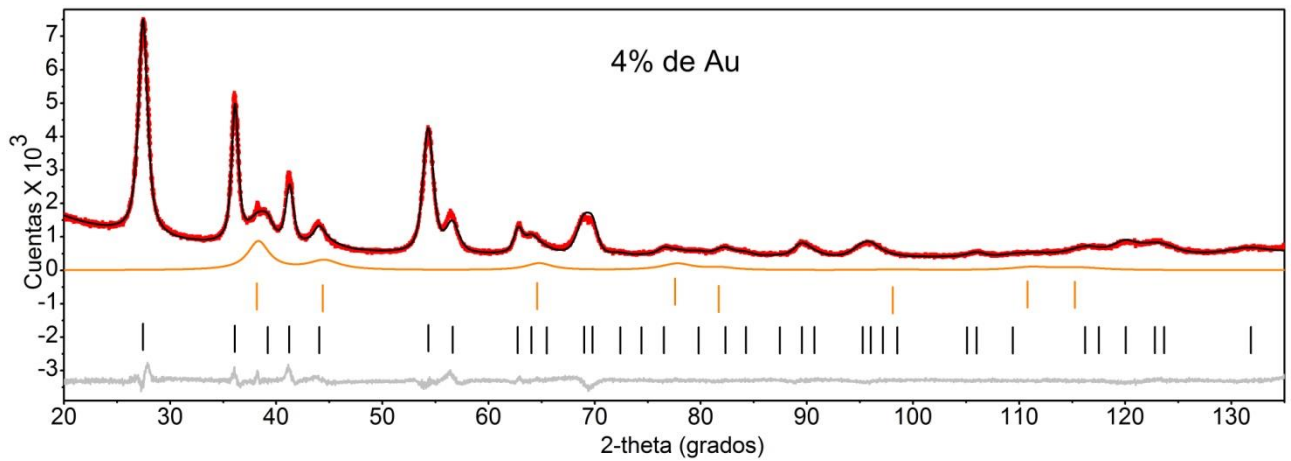


Figura 4.14. Refinamiento por Rietveld de soporte con 4% de Au. La curva naranja representa la contribución del oro al patrón de difracción.

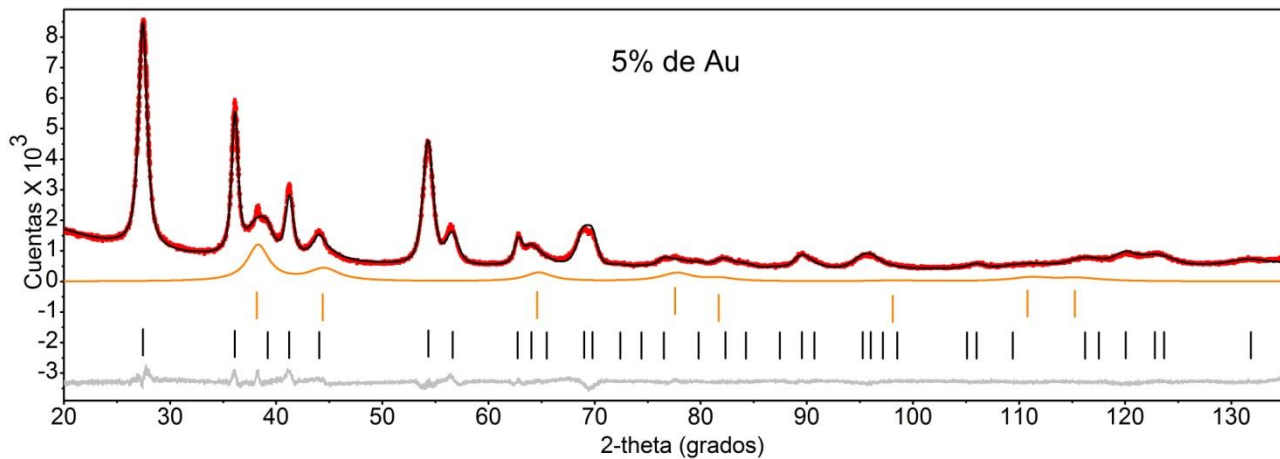


Figura 4.15. Refinamiento por Rietveld de soporte con 5% de Au. La curva naranja representa la contribución del oro al patrón de difracción.

La línea roja en las Figura 4.11 a 4.15 es el patrón de difracción experimental del catalizador y la línea negra que se encima sobre la roja es el patrón calculado por el método de Rietveld, debajo se encuentra en color naranja el patrón aportado por la fase de oro como señalización de la contribución de oro en el difractograma. Las barras muestran las reflexiones de Bragg para el rutilo en color negro y oro en color naranja, que muestran los ángulos donde se presentan los picos de difracción, particulares para cada fase presente en el material. Finalmente en la parte inferior se localiza una línea en color gris que representa la diferencia entre el patrón experimental y el calculado por Rietveld.

Es posible apreciar en los refinamientos anteriores (Figura 4.11 a 4.15) la identificación de las fases de soporte (rutilo) y oro. Para el oro se identificaron en la cuantificación la presencia de dos fases de oro en el catalizador, la fase mayoritaria con pequeños tamaños de cristal, es cuantificada en los refinamientos mostrados en las Figuras 4.11 a 4.15 y será analizada en la sección 4.6.3. La fase de bajo porcentaje se puede identificar visualmente por reflexiones de oro encontradas por debajo de los 40 grados (Figura 4.11 a 4.15), y representa una segunda fase de oro con tamaños mayores de cristal,

ésta segunda fase es despreciada para el análisis general del catalizador debido a que se presenta en muy bajos porcentajes, la comprobación de estos señalamientos será revisada en la sección 4.6.2. Cabe señalar que además, estas partículas de oro grandes no son catalíticamente activas.

4.6.1. Análisis del soporte en los refinamientos del catalizador (Au / $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$) por el método de Rietveld.

El análisis de los efectos de la variación del porcentaje de oro sobre el soporte ($\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$) se llevó a cabo fijando la concentración de dopaje de hierro (4% mol de Fe) en el soporte, como se señaló en la sección 4.5. Se realizaron modelajes similares para el soporte como los mostrados en la sección 4.3, considerando en el refinamiento la sustitución del titanio por el hierro en un 4% mol, constante para las muestras de la sección 4.5. Los resultados de tamaño de cristal y área específica, para el refinamiento de la estructura de los soportes utilizados en el análisis de concentración de oro, se encuentran las Figuras 4.16 y 4.17.

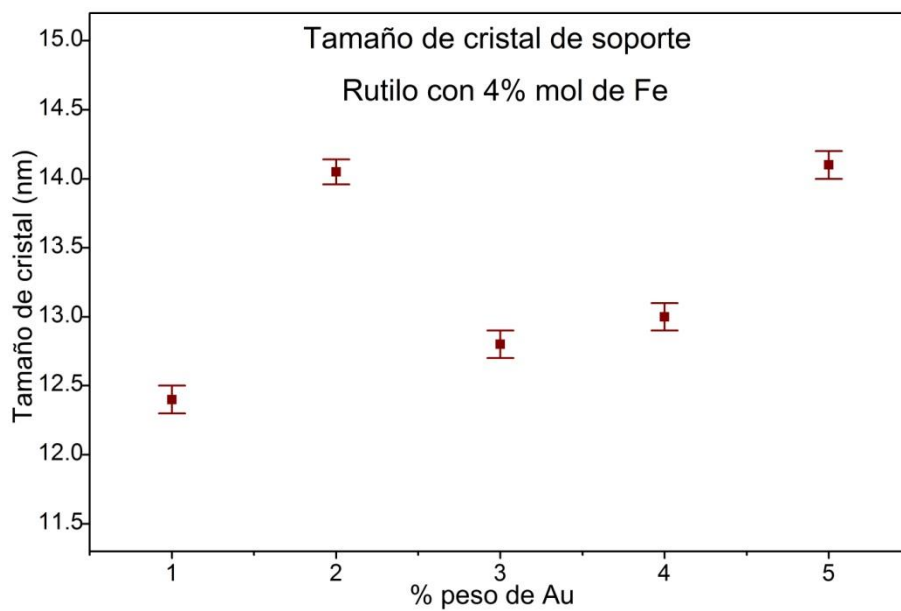


Figura 4.16. Tendencia del tamaño de cristal para el soporte, obtenido mediante refinamiento con el método Rietveld.

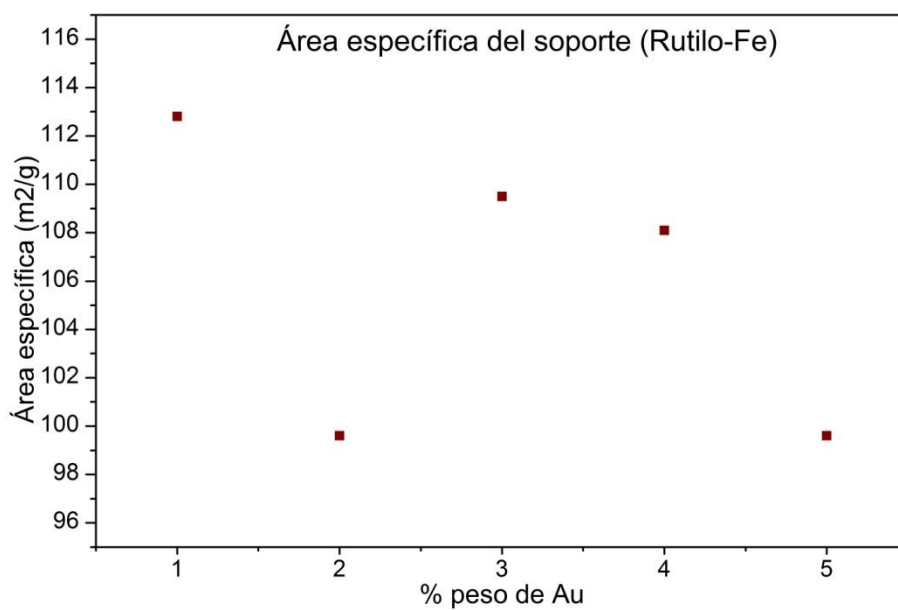


Figura 4.17. Tendencia del tamaño de cristal para el soporte, obtenido mediante refinamiento con el método Rietveld.

Por lógica era de esperarse que se presentaran sólo ligeras variaciones en las características de los soportes utilizados, ya que la síntesis del soporte para cada concentración de oro se realizó por separado, generándose muy pequeñas variaciones en el tamaño de cristal y área específica, durante el procedimiento de síntesis entre uno y otro soporte.

4.6.2. Análisis de la fase de oro minoritaria en los refinamientos del catalizador (Au / $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$) por el método de Rietveld.

Como señalamos al inicio de la sección 4.6 y en la sección 4.6.1 el catalizador consta de una fase de rutilo dopado con hierro como soporte de la fase de oro y señalada brevemente en la sección anterior. Además del rutilo, los refinamientos mostrados en la sección 4.6 Figuras 4.11 a 4.15 muestran la existencia de una segunda fase de oro minoritaria. Visible muy fácilmente para la muestra con concentraciones de oro del 5% (Figura 4.18), ya que es donde se presenta la mayor cantidad de esta segunda fase (Tabla 4.7), por lo cual la muestra de 5%, es tomada como referencia para el análisis en esta sección.

En la Figura 4.18 la línea en rojo representa el difractograma obtenido experimentalmente por DRX para el catalizador con 5% de dopaje en su fase activa, la línea negra que se encuentra sobre la línea roja representa el modelo calculado por medio del método de Rietveld empleando el código TOPAS. La línea de color naranja que describe un patrón de difracción representa las contribuciones de la primera fase de oro (la fase mayoritaria), mientras que la línea que también describe un patrón de difracción en color verde representa la contribución de la segunda fase de oro (fase minoritaria). Las barras en color naranja representan las reflexiones de Bragg para el oro, y las barras en color negro representan las reflexiones de Bragg para el rutilo. Finalmente en las

zonas inferiores se encuentran líneas en color gris que representan la diferencia entre los patrones calculados (línea negra) y determinados experimentalmente (línea roja).

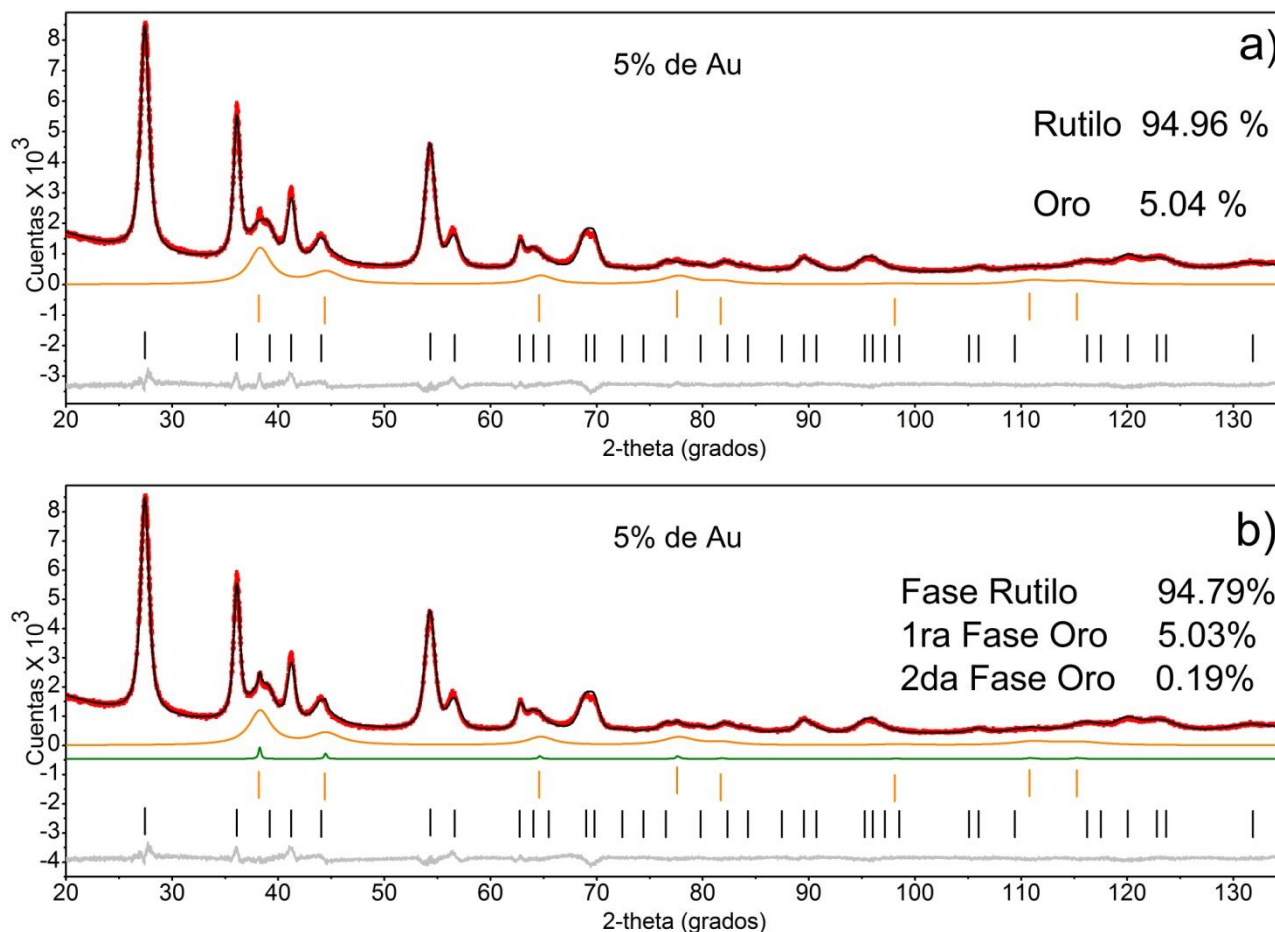


Figura 4.18. Refinamientos por el método de Rietveld para catalizador con soporte de Rutilo dopado con 4% mol de Fe y 5% peso de Au. a) Se cuantifica sólo la fase mayoritaria, b) Se cuantifica también la fase minoritaria de oro identificada como segunda fase de Au.

La intensidad del pico de difracción para la reflexión de Bragg de oro debajo de los 40 grados (Figura 4.18) es pequeña porque el porcentaje de la segunda fase

de oro existente es mínimo, el hecho de que la segunda fase sea visible se debe a un mayor tamaño de cristal en comparación con la fase mayoritaria (Tabla 4.7). En cualquier caso se encontró (Tabla 4.7) que la concentración de la segunda fase puede despreciarse dado su bajo porcentaje en comparación con la fase mayoritaria, aunque su presencia permite explicar algunos fenómenos encontrados en la sección 4.6.3 donde se analiza la fase de oro principal.

Tabla 4.7. Datos obtenidos por Rietveld para la segunda fase de oro.

| Porcentaje nominal de oro | Tamaño de cristal segunda fase de oro (nm) | Porcentaje de segunda fase de oro (%) | Porcentaje de primera fase de oro (%) |
|---------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 68 | 0.034 | 0.78(3) |
| 2 | 64 | 0.052 | 1.76(3) |
| 3 | 48 | 0.102 | 2.81(4) |
| 4 | 45 | 0.144 | 3.85(5) |
| 5 | 44 | 0.186 | 5.04(5) |

4.6.3. Análisis de fase de oro en los refinamientos del catalizador (Au / $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$) por el método de Rietveld.

Como revisamos en la sección 4.6 y 4.6.2 se registró en los catalizadores de oro la presencia de dos fases de oro, y por los motivos explicados en la sección anterior se considera para su cuantificación únicamente la fase de oro mayoritaria, analizada en esta sección. Un resumen de los datos obtenidos a partir de los refinamientos que se muestran al inicio de la sección 4.6, los encontramos en la Tabla 4.8, donde se considera ya únicamente la presencia de la fase mayoritaria de oro.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos mediante los refinamientos con el método de Rietveld para fase de oro.

| Porcentaje en peso nominal de oro | Porcentaje de Fase de oro calculada por Rietveld | Parámetro de red de Au (Å) | Tamaño de cristal de Au (nm) |
|-----------------------------------|--|----------------------------|------------------------------|
| 1 | 0.78(3) | 4.080(2) | 5.1(3) |
| 2 | 1.76(3) | 4.078(1) | 4.4(1) |
| 3 | 2.81(4) | 4.078(1) | 3.69(7) |
| 4 | 3.85(5) | 4.0748(9) | 3.30(5) |
| 5 | 5.04(5) | 4.0760(7) | 3.30(4) |

Es importante que se observe en la Tabla 4.8 que los porcentajes de fase obtenidos por medio del refinamiento con el método de Rietveld (inicio de sección 4.6) son estrechamente cercanos a los porcentajes nominales establecidos en la síntesis del catalizador. Esto es importante porque reafirma la coherencia y da certidumbre a los cálculos obtenidos por medio de los refinamientos con el método de Rietveld, además de comprobarse estos datos por microscopía electrónica de barrido por medio del análisis elemental mostrado en la sección 4.5.

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran las tendencias observadas para los resultados obtenidos de los parámetros de red, que se señalan en la Tabla 4.8. La tendencia que se presenta en los parámetros de red ante el porcentaje de oro (Figura 4.19), es explicada porque el tamaño de cristal es afectado por el porcentaje de oro depositado (Figura 4.21). La dependencia se presenta entonces realmente entre los parámetros de red y el tamaño de cristal de oro (Figura 4.20), como un ligero crecimiento en los parámetros de red en función

del crecimiento del tamaño de cristal (Figura 4.20), lo cual parece indicar que las celdas unitarias tienden a modificarse con el espacio disponible.

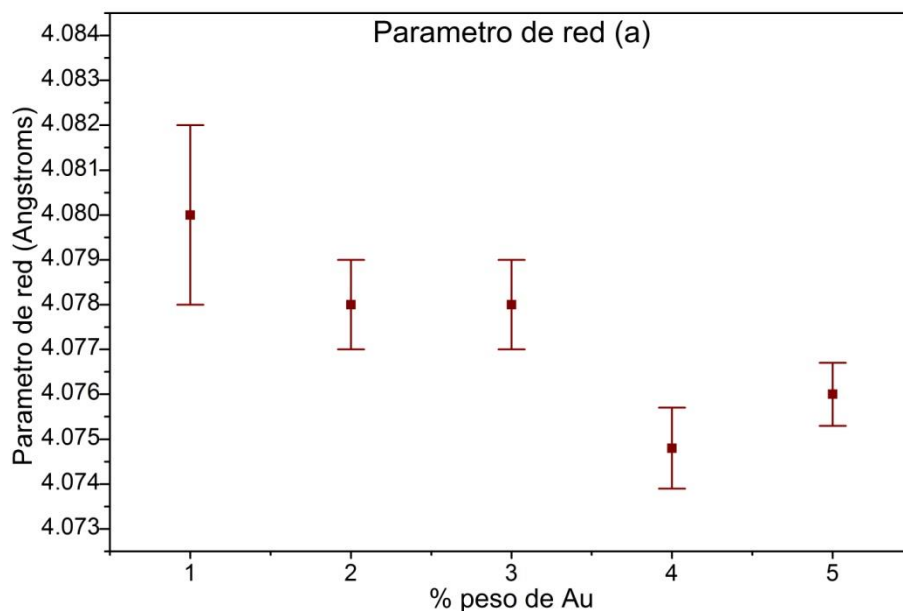


Figura 4.19. Tendencia del parámetro de red de Au obtenidos por medio de Refinamiento con el método de Rietveld.

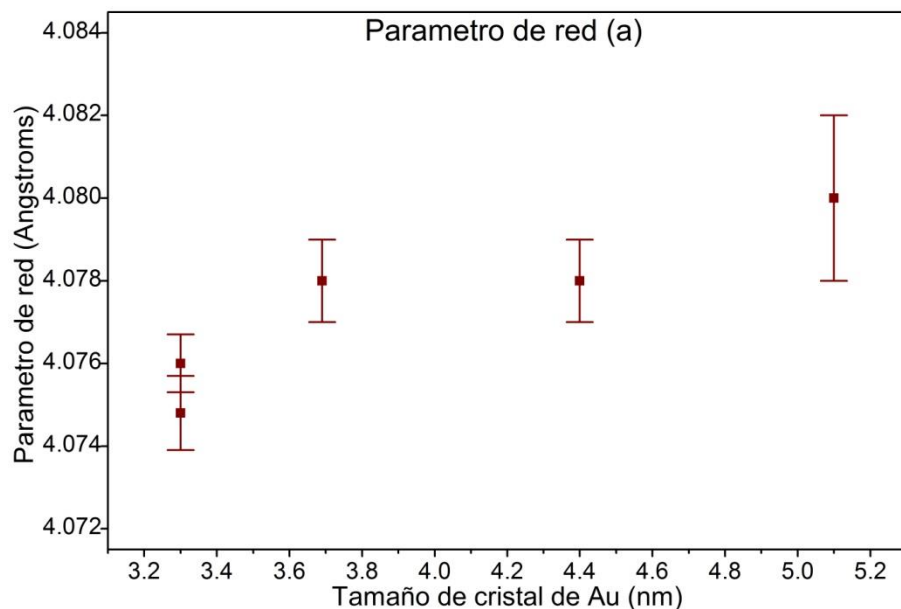


Figura 4.20. Tendencia del parámetro de red en función del tamaño de cristal de oro obtenido por medio de refinamientos con Rietveld.

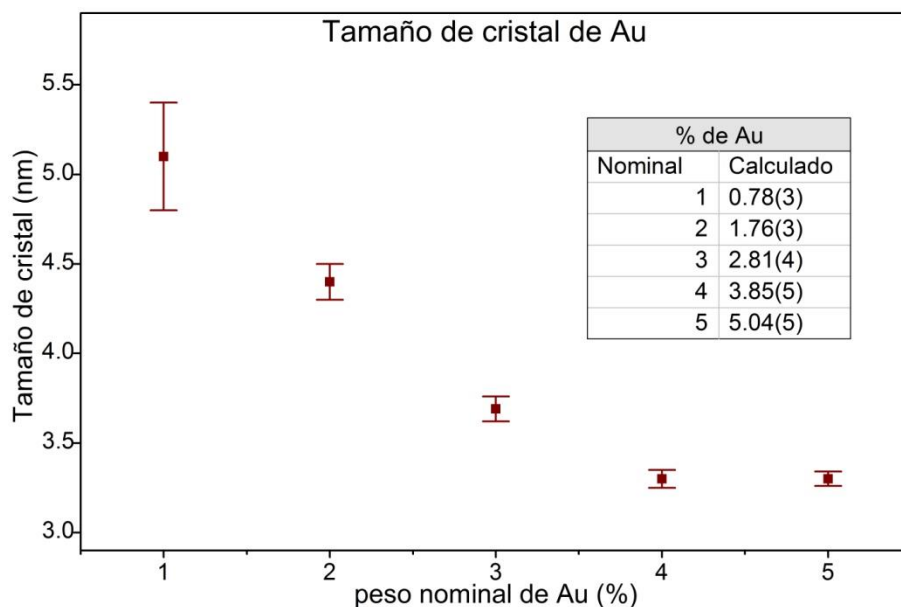


Figura 4.21. Tendencia del tamaño de cristal de oro obtenido por medio de refinamientos con Rietveld.

En cuanto a los tamaños promedios de cristal, los resultados muestran (Tabla 4.8 y Figura 4.21) que éstos son inferiores a los 5.5 nm, adecuados para ser capaces de alcanzar una alta capacidad de conversión de CO en CO₂ (ver sección 2.2). La disminución que presenta el tamaño de cristal ante el aumento en el porcentaje de oro puede explicarse si consideramos que el aumento de oro en el medio de síntesis, necesario para alcanzar mayores concentraciones de oro en el soporte, fomenta que las interacciones entre el oro se realicen más en el mismo medio que con las semillas de oro formadas en los centros de anclaje del soporte (ver capítulo 1).

Cuando la interacción en el medio de síntesis se intensifica por el aumento en la concentración de oro, las semillas formadas por los cristales de oro que se anclan inicialmente poseen tamaños más pequeños (Figura 4.21), mientras que se presenta la formación de una segunda fase con grandes cristales de oro (ver

sección 4.6.2). El aumento en la concentración de la segunda fase y el tamaño de cristal de oro también se ven incrementados con el aumento de la concentración en el medio de síntesis, lo que parece compensar o fomentar que la fase de oro mayoritaria posea menores tamaños de cristal que medios de síntesis de menor concentración. A pesar de esto la concentración de la fase con grandes tamaños de cristal siempre se mantiene minimizada en comparación con la fase de cristales pequeños (sección 4.6.2).

4.6.4. Áreas específicas del catalizador (Au/ Ti_{0.96}Fe_{0.04}O₂).

Para la fase de oro representativa analizada en la sección 4.6.3 los refinamientos por el método de Rietveld permiten determinar el área específica de los cristales de oro. Resultados que se muestran en la Tabla 4.9 y la Figura 4.22. Observamos que el área específica crece con el porcentaje de oro, porque el tamaño de cristal disminuye con el porcentaje de oro (Figura 4.21), generando mayor área por unidad de masa (metros cuadrados por gramo de catalizador).

Tabla 4.9. Área específica de cristales de oro calculada a partir de datos con refinamientos por el método de Rietveld.

| Porcentaje en peso nominal de oro | Área específica de cristales de oro (m ² /g) |
|-----------------------------------|---|
| 1 | 67.2 |
| 2 | 73.5 |
| 3 | 89.6 |
| 4 | 99.1 |
| 5 | 98.4 |

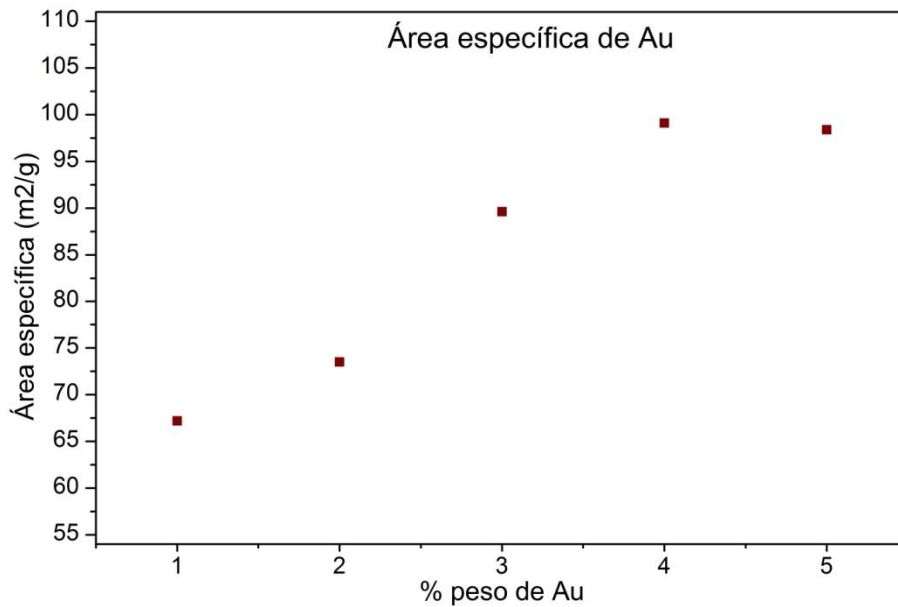


Figura 4.22. Distribución de área específica calculada por medio de datos obtenidos de refinamientos con Rietveld.

El análisis del área específica del catalizador, considerando tanto el soporte como los cristales de oro, se realizó mediante la teoría de BET, con los resultados mostrados en la Tabla 4.10 y Figura 4.23. Donde se presentan para los porcentajes extremos (1 y 5% de oro) valores iguales de área específica, mientras que el porcentaje central (3% de oro) tiene el valor más alto de área sólo 10 m²/g por encima del resto de los catalizadores. El hecho de que el análisis de BET presente áreas inferiores a las obtenidas por Rietveld puede explicarse debido a que por el análisis de las isotermas no se consideran las caras ocultas de los cristales (ver sección 4.3.2), aunque la distribución que se presenta (Figura 4.23) no es la esperada de acuerdo con el análisis por medio de Rietveld (Figura 4.22), esto probablemente es causado por la falta de un número mayor de muestras, para generar una estadística en el análisis experimental de BET.

La ligera diferencia en el área específica (70 y 85m²/g) entre los distintos porcentajes de oro analizados, muestra que el porcentaje de oro y su tamaño de cristal no tienen una influencia significativa en las dimensiones del área específica, para el rango y condiciones usadas en el análisis, que deberá ser corroborado con el efecto en la actividad del catalizador por medio del estudio con cromatografía de gases.

Tabla 4.10. Resultados de área específica por análisis de BET

| Porcentaje en peso de Au nominal | Área Específica (m ² /g) |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 76.7 |
| 3 | 82.7 |
| 4 | 71.3 |
| 5 | 76.7 |

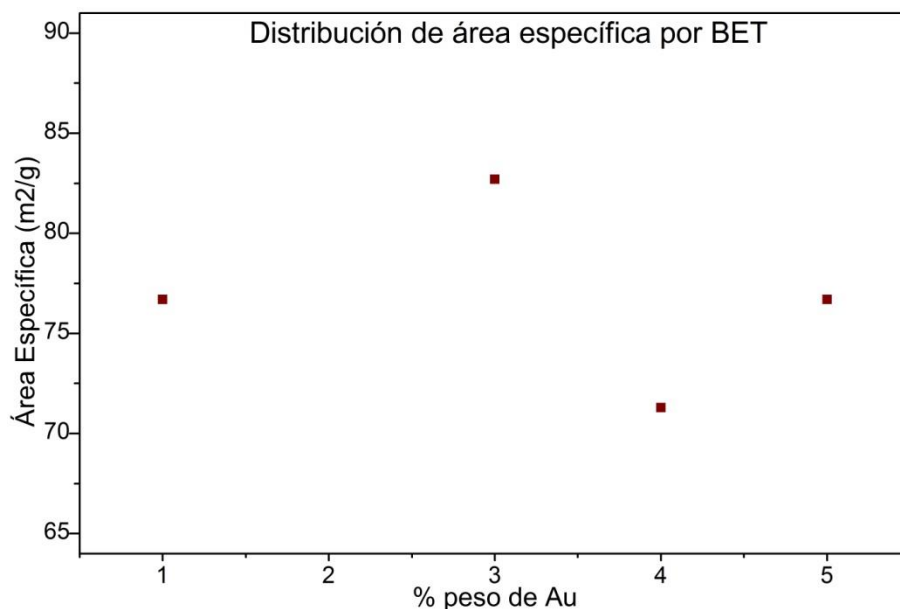


Figura 4.23. Distribución experimental del Área específica por medio de (BET), para la fase activada, de los catalizadores de Au soportados en Rutilo/Fe.

4.6.5. Imágenes en espacio real de fase de oro e imágenes de MET.

Mediante los refinamientos de Rietveld mostrados al inicio de la sección 4.6 se obtuvieron los datos para generar las imágenes en espacio real de los cristales de oro que se muestran en la Figura 4.24. En donde se pueden apreciar ligeros cambios en la morfología de los cristales modelados con el aumento de la concentración de oro.

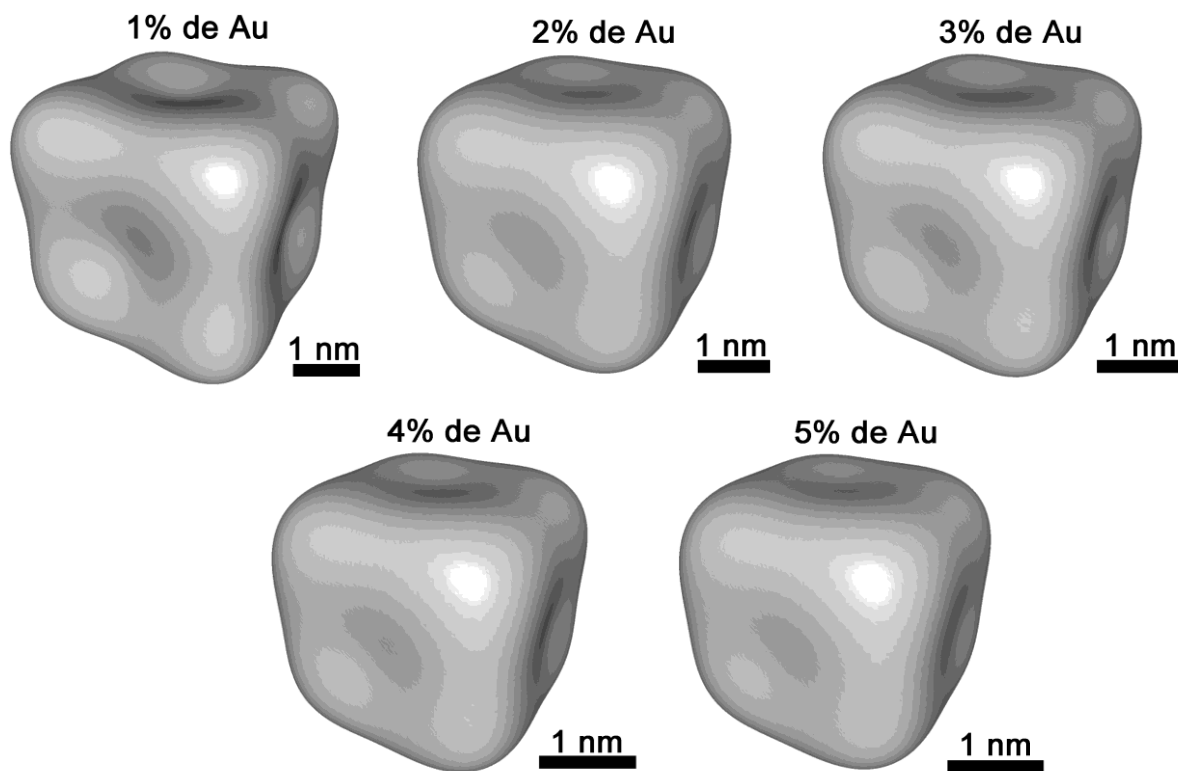


Figura 4.24. Imágenes en espacio real de los cristales de oro generados con datos obtenidos por medio de refinamientos con Rietveld.

Por otra parte la Figura 4.25 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (MET) para una muestra con 4% en peso de oro, observándose los cristales de oro sobre el soporte. El inciso a) de la Figura 4.25 nos permite observar por medio de la técnica de alta resolución los cristales de oro sobre el soporte ($\text{Au} / \text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$) para el que se logra resolver incluso la red atómica del cristal. Los incisos b), c) y d) de la Figura 4.25 muestran micrografías obtenidas por medio de "contraste Z" o "campo oscuro" en MET que nos permiten observar la distribución de los cristales de oro sobre el soporte en diferentes acercamientos del microscopio, estos cristales de oro se observan como puntos brillantes sobre una nube que se identifica como el soporte. Visualmente se percibe una alta dispersión de los cristales que indica que el oro no se ha aglomerado, manteniendo cristales de oro pequeños y el soporte fue cubierto en toda su superficie.

Se pueden encontrar en la Figura 4.25 tamaños de cristal de rutilo entre 12 y 13 nm, mientras que para oro se encuentran cristales entre los 3 y 5 nm. Estos tamaños son congruentes y comparables en su intervalo con los tamaños encontrados en los refinamientos de Rietveld que se muestran en las secciones 4.6.1 para oro y 4.6.3 para rutilo. La cercanía de los tamaños de cristal obtenidos por medio de MET y Rietveld proporciona certidumbre a los análisis realizados sobre los tamaños de cristal por esta última técnica.

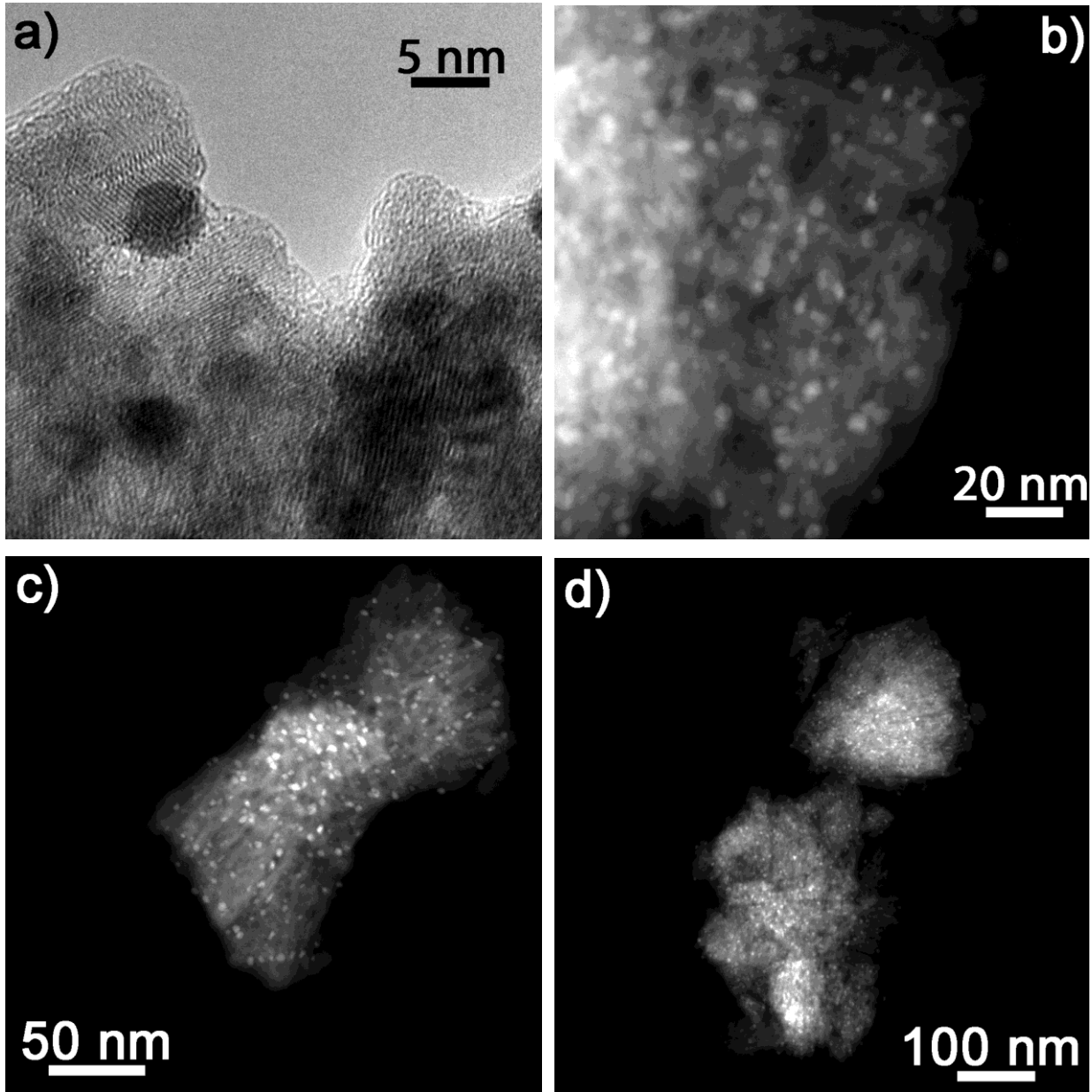


Figura 4.25. Imágenes de MET para catalizador de Au/Rutilo-Fe. a) Imagen por alta resolución donde se observan partículas de oro (círculos oscuros) sobre el soporte, b) imagen por contraste Z que muestra la distribución de los pequeños cristales de oro a corta escala. Las imágenes c) y d) muestran la distribución a escalas mayores de los cristales de oro sobre el soporte de rutilo dopado con hierro

4.6.6. Comparación de refinamientos por Rietveld para catalizadores con y sin dopaje de Fe.

El propósito de esta sección es realizar una breve comparación de los resultados obtenidos por refinamientos con el método de Rietveld para catalizadores de oro, específicamente conteniendo 4% en peso de oro, evaluando las diferencias existentes entre un soporte dopado con 4% mol de hierro y otro soporte sin dopaje de hierro. Esto será útil al analizar la actividad de los catalizadores de oro con dopajes de hierro analizados en la sección 4.7, tomando como referencia un catalizador sin hierro en el soporte para propósitos comparativos, e intentar identificar las posibles influencias del hierro en la actividad del material.

Tabla 4.11. Resultados importantes para catálisis obtenidos por Rietveld para los cristales de soporte en el catalizador.

| Hierro en soporte | Porcentaje nominal de oro | Tamaño de cristal (nm) | Área específica (m ² /g) |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Con Fe | 4 | 11.9(1) | 116.7 |
| Con Fe envejecida 15 meses | 4 | 11.9(1) | 116.7 |
| Sin Fe | 4 | 11.7(1) | 114.9 |
| Sin Fe envejecida 4meses | 4 | 12.0(1) | 110.6 |

La Tabla 4.11 muestra resultados de los refinamientos por el método de Rietveld de gran relevancia en la actividad del catalizador, para los cristales de soporte, en muestras con dopaje de hierro y otra sin este dopaje. La comparación se realiza para la muestra inicialmente activada y tras un tiempo de envejecimiento.

Los valores que se determinaron para el soporte en estos refinamientos indican que el soporte en la muestra con dopaje de hierro permanece inalterable tras un envejecimiento de 15 meses, mientras que la muestra sin dopaje de hierro presenta muy ligeros cambios con el envejecimiento de 4 meses. También hay que destacar que los tamaños de cristal y área específica, de los soportes con y sin dopaje, tienen valores muy estrechos entre sí tanto en la fase recién activada como en la envejecida.

Tabla 4.12. Resultados importantes para catálisis obtenidos por Rietveld para los cristales de oro en el catalizador.

| Hierro en soporte | Porcentaje nominal de oro | Tamaño de cristal (nm) | Área específica (m ² /g) |
|----------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Con Fe | 4 | 3.18(5) | 103.0 |
| Con Fe envejecida 15 meses | 4 | 3.79(6) | 84.8 |
| Sin Fe | 4 | 3.4(3) | 115.7 |
| Sin Fe envejecida 4meses | 4 | 5.3(2) | 65.4 |

En cuanto a los resultados de tamaños de cristal y área específica para los cristales de oro en las mismas condiciones descritas para los soportes mencionados en la Tabla 4.11, son mostrados en la Tabla 4.12, demostrando que los catalizadores sin envejecimiento tienen diferencias mínimas en los valores para catalizadores dopados y sin dopar, con tamaños de cristal apenas superiores para el catalizador sin dopaje de hierro.

Las grandes diferencias se presentan en las fases envejecidas de los catalizadores, donde los cristales de oro crecen con el envejecimiento, tengan o

no dopaje de hierro, aunque es notorio que el crecimiento es mayor para muestras sin dopaje de hierro. Finalmente y de gran importancia debe destacarse que para un catalizador sin dopaje de hierro el tamaño promedio de cristal de oro creció hasta los 5.3 nm en 4 meses, mientras que para un catalizador con dopaje de hierro en un lapso de 15 meses el tamaño promedio de los cristales de oro llegó a los 3.8 nm, lo cual comprueba que el dopaje de hierro genera centros de anclaje que evitan la movilidad y consecuente crecimiento de los cristales de oro.

Los efectos para el área específica que se observan en la Tabla 4.12 son consecuencia de los efectos que se producen en el tamaño de cristal, ya que un aumento en el tamaño de cristal de oro provoca una disminución en el área específica (m^2/g). Y estos efectos por envejecimiento se sabe son perjudiciales para la actividad catalizador en la oxidación de monóxido de carbono (capítulo 1 y 2).

4.7 Análisis de la actividad del catalizador (Au / $\text{Ti}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$).

El análisis de actividad catalítica para el catalizador de oro soportado en rutilo dopado con hierro se realizó por medio de cromatografía de gases y los procedimientos descritos en la sección 3.2.5, utilizando la reacción de oxidación del monóxido de carbono. Las muestras analizadas en esta sección corresponden a las analizadas en la sección 4.5 y 4.6, para las cuales se evalúa el efecto de concentración de oro en la actividad del catalizador, manteniendo un porcentaje de dopaje de hierro constante en el soporte del catalizador de 4% mol de Fe (ver sección 4.5 y 4.6). En las Figuras 4.26 a 4.30 se muestran las gráficas de conversión de los catalizadores para cada porcentaje de depósito de oro en el soporte, que va desde 1 a 5% en peso.

Podemos observar en la Figura 4.26 el comportamiento de conversión del catalizador dopado con 1% en peso de oro. Éste catalizador presenta una conversión de 87% a una temperatura ambiente de 23 °C y una conversión total (100%) a los 30°C, y es el único catalizador que presenta comportamiento de conversión inferior al 100% a temperatura ambiente de los analizados en la sección. La baja concentración de oro y las características de los cristales de oro deben ser causantes del efecto encontrado para la conversión en el catalizador con 1% de Au. Ya que los cristales de oro presentan para 1% en peso el mayor tamaño de cristal (sección 4.6.3), de los porcentajes de oro analizados en esta sección, con propiedades menos favorables (capítulo 1 y 2) que dan como resultado una menor conversión que el resto de los catalizadores analizados en esta sección.

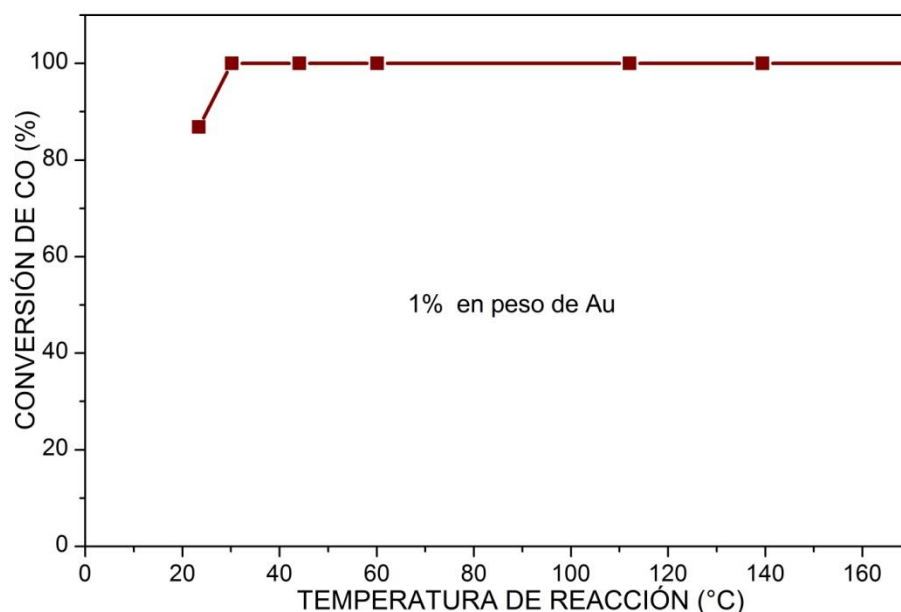


Figura 4.26. Conversión de catalizador con 1% en peso de Au, soportado en rutilo dopado con 4% mol de hierro.

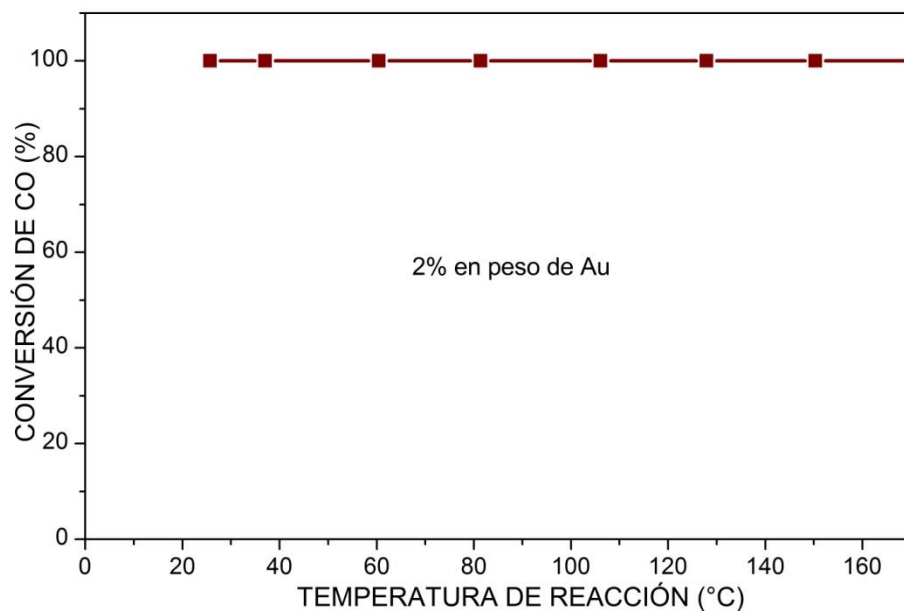


Figura 4.27. Conversión de catalizador con 2% en peso de Au, soportado en rutilo dopado con 4% mol de hierro.

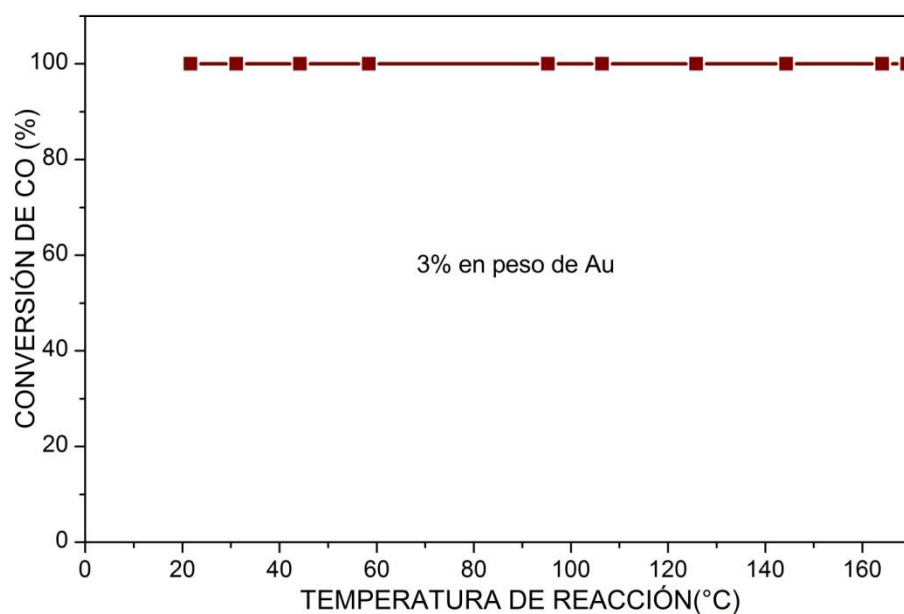


Figura 4.28. Conversión de catalizador con 3% en peso de Au, soportado en rutilo dopado con 4% mol de hierro.

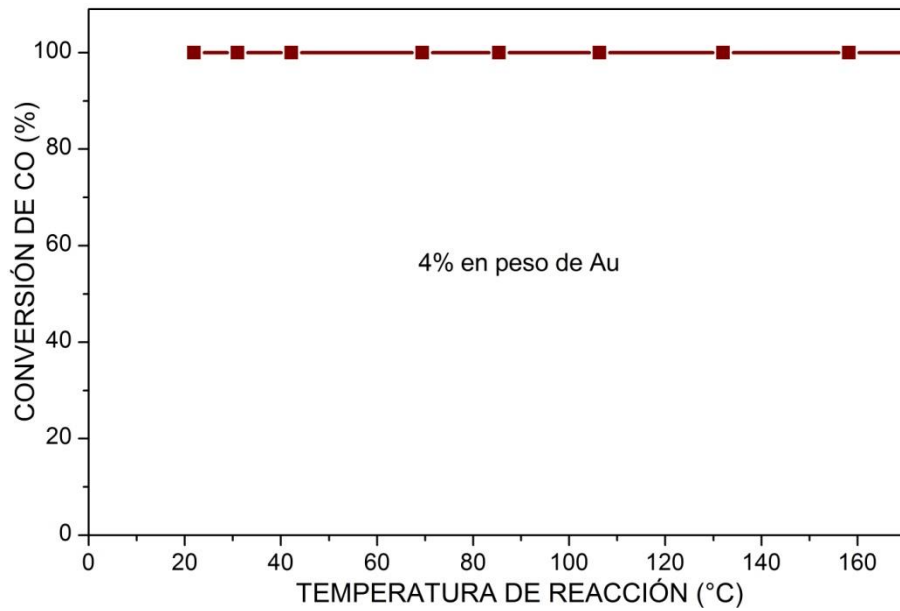


Figura 4.29. Conversión de catalizador con 4% en peso de Au, soportado en rutilo dopado con 4% mol de hierro.

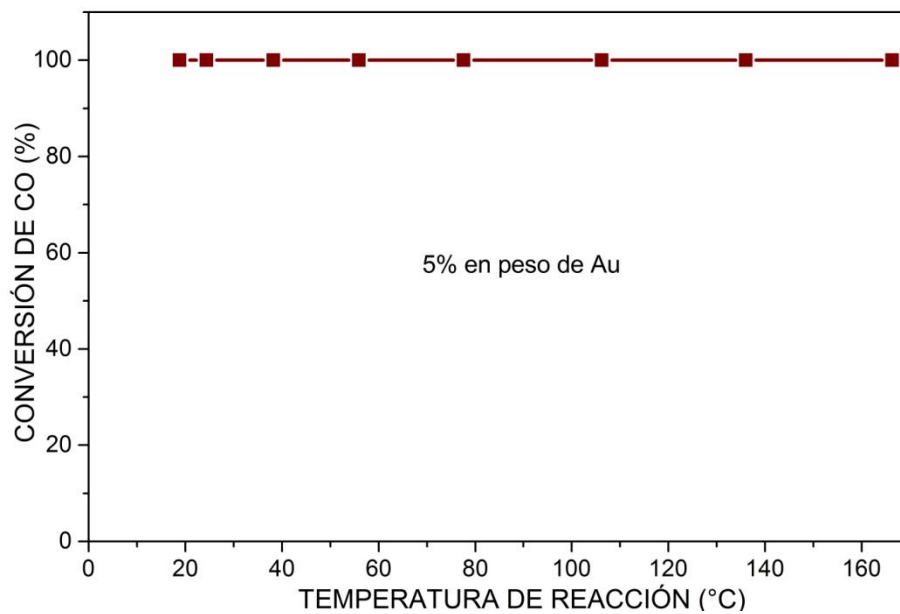


Figura 4.30. Conversión de catalizador con 5% en peso de Au, soportado en rutilo dopado con 4% mol de hierro.

En las Figuras 4.27 a 4.30 se muestran las conversiones resultantes para los catalizadores de 2, 3, 4 y 5 % en peso de oro depositados sobre el soporte. Donde podemos observar que se obtiene una conversión total a temperatura ambiente a partir del catalizador con 2% en peso de oro depositado, este 2% de Au representa el límite mínimo de oro que se necesita para obtener una conversión total a temperatura ambiente, ya que a partir de 2% de Au y hasta el 5% Au analizado en esta investigación, los catalizadores tienen conversión total a temperatura ambiente (entre los 20° a 25°C). Cabe mencionar que una vez que el catalizador alcanza el punto de conversión total, el nivel de conversión es total hasta el final de nuestro proceso de medición de 170°C.

En la Figura 4.31 se observa el comportamiento que se presenta para un catalizador con soporte de rutilo pero sin dopaje de hierro y depositado con 4% en peso de oro, las concentraciones de oro en el material para la fase activa fueron confirmadas por microscopía electrónica de barrido (sección 4.5). Este catalizador sin dopaje de hierro tiene conversión a temperatura ambiente del 65% y alcanza una conversión total de monóxido de carbono por arriba de los 60°C, lo cual representa conversiones inferiores a los catalizadores con dopaje de hierro, como se observa en la comparación de las curvas de conversión de CO para catalizadores con y sin dopaje de hierro (Figura 4.32).

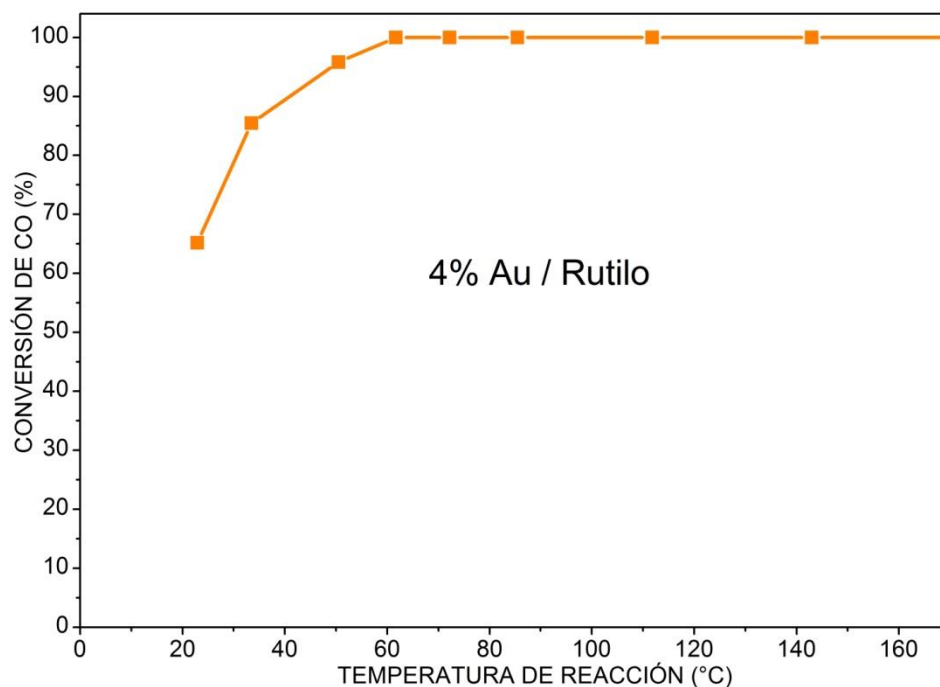


Figura 4.31. Conversión de catalizador con 4% en peso de Au. Soportado sobre rutilo únicamente (sin dopaje de hierro).

Debemos observar entonces en la Figura 4.32 la comparación del catalizador sin dopaje de hierro en el soporte (Figura 4.31) representado con la línea en color naranja, con los catalizadores de soportes dopados con 4% en mol de hierro y concentraciones de oro que se especifican en la figura. Se observa fácilmente que el catalizador sin dopaje de hierro tiene una menor conversión que uno con dopaje, antes de que el material alcance los 60°C. Mientras que **sin dopaje** a temperatura ambiente se tiene una conversión de 65% (línea naranja en Figura 4.32), con la misma cantidad de oro pero con un soporte **dopado**, a temperatura ambiente alcanza una conversión total del monóxido de carbono (línea azul en Figura 4.32). Debe notarse que incluso concentraciones de 1% Au (línea color vino en Figura 4.32) pero con dopaje, tienen conversiones superiores a temperatura ambiente, que concentraciones de 4% Au sin dopaje, y el dopaje permite que concentraciones de 1% Au realicen una conversión total

a 30°C, mientras que concentraciones de 4% Au sin dopaje alcanzan la conversión total hasta los 60°C.

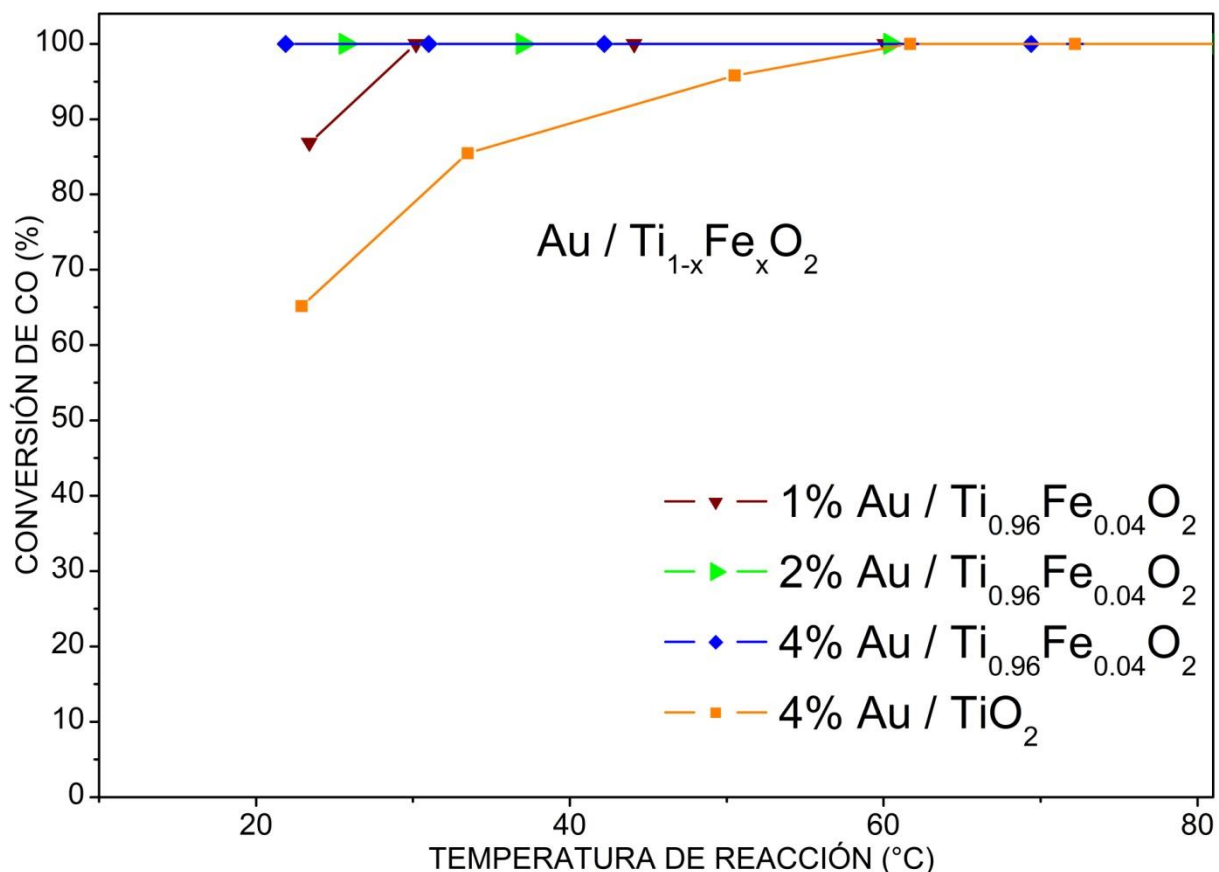


Figura 4.32. Comparación de las conversiones de catalizadores con soporte de rutilo dopado con hierro y sin dopaje de hierro.

Resulta entonces convincente que este dopaje de hierro potencializa la capacidad de conversión del catalizador, incluso a relativamente bajas concentraciones de oro en el material, superando notoriamente la capacidad de conversión del CO de un catalizador sin dopaje de hierro (Figura 4.32). Efectos que se pueden explicar por defectos que provoca el hierro sobre el rutilo, material del soporte.

Primero podemos considerar que el hierro es soluble en el rutilo de acuerdo con el análisis de DRX del soporte revisado en la sección 4.2 y 4.3, por lo que al disolver el hierro en el rutilo se producen defectos en el material provocados por las sustituciones del hierro por el titanio, estas imperfecciones en el material generan centros de anclaje para el oro, que favorece la deposición de pequeñas partículas altamente dispersas sobre el material (ver secciones 4.6.3 y 4.6.5), que favorecen la oxidación del monóxido de carbono.

El segundo efecto producido por el hierro que fue detectado durante la investigación, se puede observar en la Figura 4.33, donde encontramos que un soporte de rutilo dopado con 4% mol de hierro, que es sometido al proceso para determinar la conversión con los protocolos establecidos (sección 3.2.5), presenta una adsorción o descomposición de monóxido de carbono (CO) en productos desconocidos pero sin presentar la oxidación del CO.

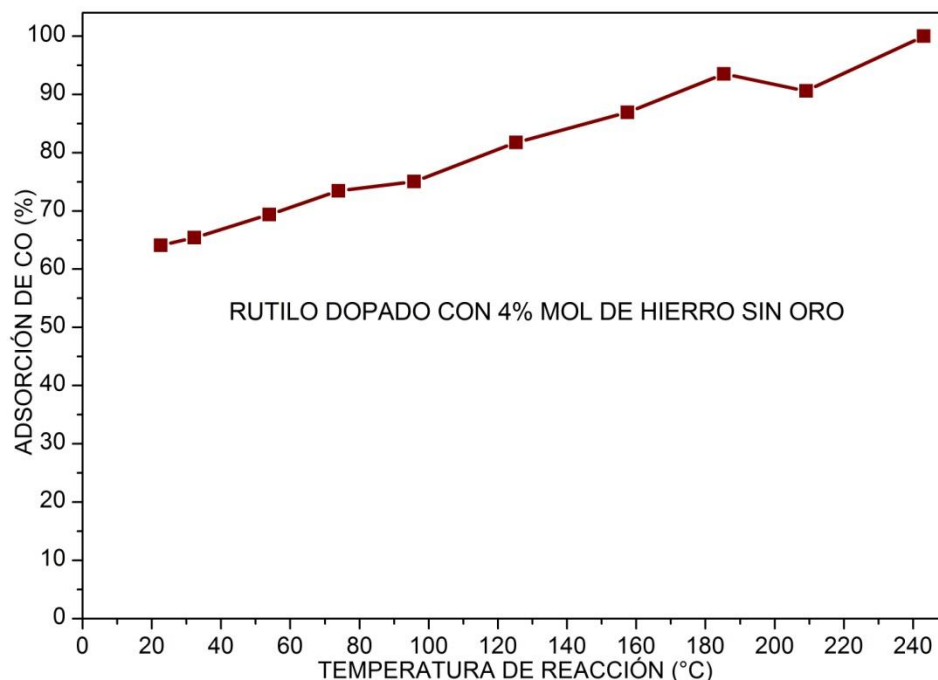


Figura 4.33. Adsorción del soporte dopado con hierro y sin oro.

Este porcentaje de adsorción o desaparición de CO es determinado de la misma forma como se determina la conversión de CO en los catalizadores (ver sección 3.2.5). Por lo cual es posible inferir que la conversión o desaparición de CO es debida en cierta proporción a la oxidación del CO por parte del oro, y también la debida a la adsorción o descomposición del CO por parte del soporte dopado con hierro. Una determinación cuantitativa del grado de participación del soporte dopado, en la conversión del CO de los catalizadores con oro quedó fuera del alcance de la investigación, sin embargo se puede observar por la Figura 4.33, que la adsorción de CO por el soporte puede estar por arriba del 60% a temperatura ambiente, particularmente por parte del soporte dopado con 4% mol de Fe. También podemos observar que el soporte incrementa el nivel de absorción de CO con la temperatura, adsorbiendo todo el CO a los 240°C, por lo que la contribución del soporte en la adsorción de CO es variable respecto a la temperatura de reacción, e incluso a la concentración de hierro pues el rutilo sin dopaje presenta una adsorción de sólo 13% a temperatura ambiente.

4.8 Análisis del envejecimiento del catalizador (Au / Ti_{0.96}Fe_{0.04}O₂).

El envejecimiento del catalizador se presenta cuando en el transcurso del tiempo se envenena en su superficie activa tras su utilización en un proceso de catálisis o simplemente por el contacto con el ambiente. En esta sección se analiza el efecto del envejecimiento de la muestra en la actividad catalítica del material, como se puede observar en la Figura 4.34.

La Figura 4.34 muestra el comportamiento de un catalizador con 4% en peso de oro, soportado sobre rutilo dopado con 4% mol de hierro. La línea y cuadros en color verde señalan el comportamiento de conversión que se tenía cuando el catalizador fue activado inicialmente (ver sección 3.1.3), encontrando conversiones de monóxido de carbono (CO) completas a temperatura ambiente,

como se mostró para este catalizador con 4% en peso de oro en la sección 4.7. La línea con triángulos en color vino muestra como la conversión del catalizador a temperatura ambiente disminuye por debajo del 70% tras dos meses de envejecimiento. Finalmente lo más interesante que se observa está en la línea y círculos en color azul de la Figura 4.34, en la cual se aprecia cómo la conversión del catalizador ha sido regenerada prácticamente en su totalidad una vez que el catalizador envejecido es sometido a un proceso de reactivación, que simplemente significa someter el catalizador nuevamente al proceso de activación.

Este efecto de regeneración del catalizador se explica por eliminación de los compuestos depositados en el catalizador que merman su actividad catalítica, mediante el proceso de reactivación. La determinación de los compuestos que envenenaban el material no pudo ser determinada por las técnicas disponibles, por lo que la identificación de los compuestos depositados por el envejecimiento quedó fuera del alcance de la investigación.

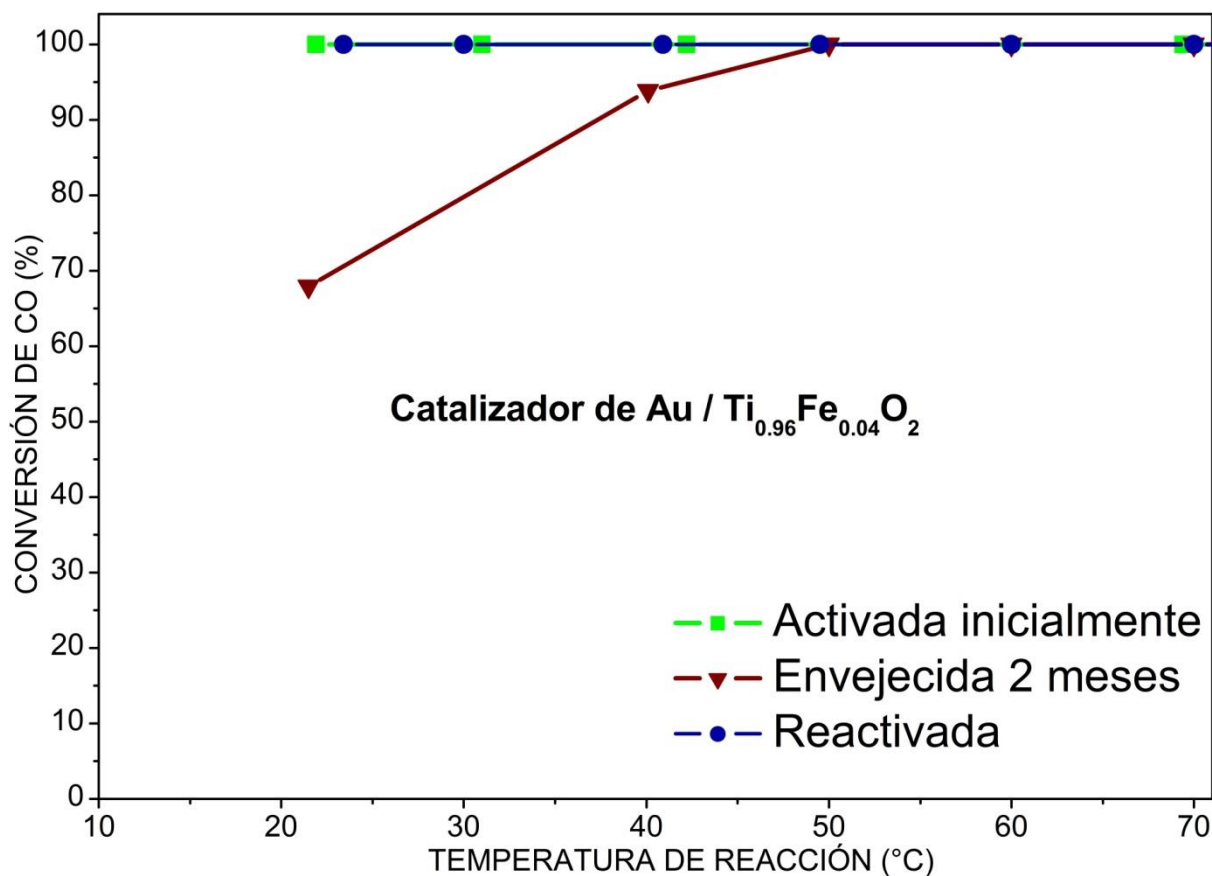


Figura 4.34. Efecto del envejecimiento de 2 meses sobre un catalizador de 4% en peso de oro, soportado sobre rutilo dopado con 4% mol de hierro.

Un tiempo más prolongado de envejecimiento se observa en la Figura 4.35, para un catalizador con concentraciones de 4% en peso de Au y soporte dopado con 4% mol de hierro, similar al analizado en la Figura 4.34, pero después de 15 meses de envejecimiento. La línea y cuadros en color verde representan el comportamiento de la conversión de CO que se tenía cuando el catalizador fue inicialmente activado, alcanzando conversiones completas a temperatura ambiente. La línea y cuadros en color vino representan el comportamiento que tiene la conversión de CO del catalizador envejecido por 15 meses, encontrando una caída de conversión a temperatura ambiente por debajo del 60%, ligeramente inferior a la encontrada para un envejecimiento de 2 meses (Figura 4.34). De nueva cuenta si se somete el catalizador envejecido a un proceso de

reactivación es posible recuperar en su mayor parte la conversión que se tuvo inicialmente en el catalizador, este comportamiento de recuperación se muestra en la línea y triángulos en azul, para el que se observa a temperatura ambiente una conversión de CO por arriba del 90%.

Para el catalizador de la Figura 4.35 se puede observar que el proceso de eliminación de compuestos depositados sobre el material (reactivación), no ha podido regenerar por completo la actividad del catalizador. Esto implica que a 15 meses de envejecimiento ya no afectan únicamente los compuestos depositados por el uso del catalizador o su contacto con el ambiente, sino que además la estructura cristalina del catalizador comienza a modificarse ligeramente de manera desfavorable para la actividad. En la sección 4.6.6 se analizan y comprueba cómo parámetros importantes en la actividad del material se modifican con el tiempo, y se señala claramente que los cristales de oro crecen con motivo del envejecimiento del catalizador, lo cual disminuye la capacidad de conversión. Por lo tanto la reactivación que observamos a los 15 meses sólo elimina los compuestos que envenenan el material pero el ligero deterioro en la estructura ya afecta la conversión, aunque aún y con el deterioro su fase reactivada después de 15 meses sigue teniendo niveles superiores al 90% de conversión, que superan los niveles de conversión mostrados por un catalizador sin dopaje de hierro inicialmente activado (Figura 4.31).

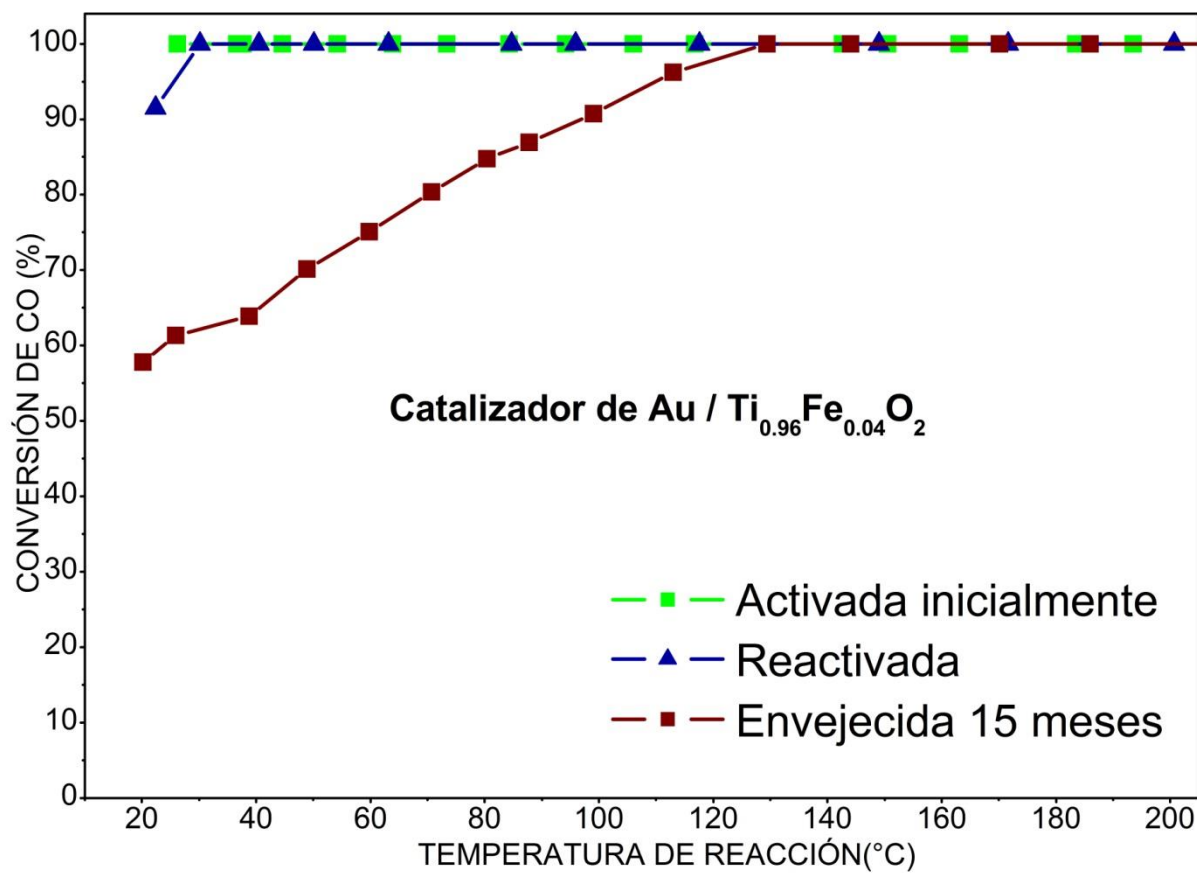


Figura 4.35. Efecto del envejecimiento de 15 mese sobre un catalizador de 4% en peso de oro, soportado sobre rutilo dopado con 4% mol de hierro.

Otra característica que presentan los catalizadores de oro con soportes dopados con hierro es que disminuye la caída en la actividad del catalizador. Esto lo podemos observar con la Figura 4.36, que muestra el comportamiento de conversión de CO para dos catalizadores envejecidos con 4% en peso de oro, comparando la actividad que presenta si el catalizador con soporte de rutilo tiene dopaje de hierro o no. Se observa en la Figura 4.36 que ambos catalizadores alcanzan la conversión total de CO arriba de los 100°C, y es notorio que el catalizador con soporte dopado con hierro tras 15 meses de envejecimiento tiene un mayor grado de conversión a temperaturas inferiores a 80°C, que el catalizador sin dopaje de hierro en su soporte. Se observa también que el catalizador con dopaje de hierro tiene pese a su deterioro durante 15

meses, una conversión cercana al 60%, que es superior a la conversión de 15% presentada por el catalizador sin dopaje de hierro, con un tiempo de envejecimiento de apenas 4 meses. La conversión inicial de estos catalizadores se puede observar en las Figuras 4.31 y 4.35.

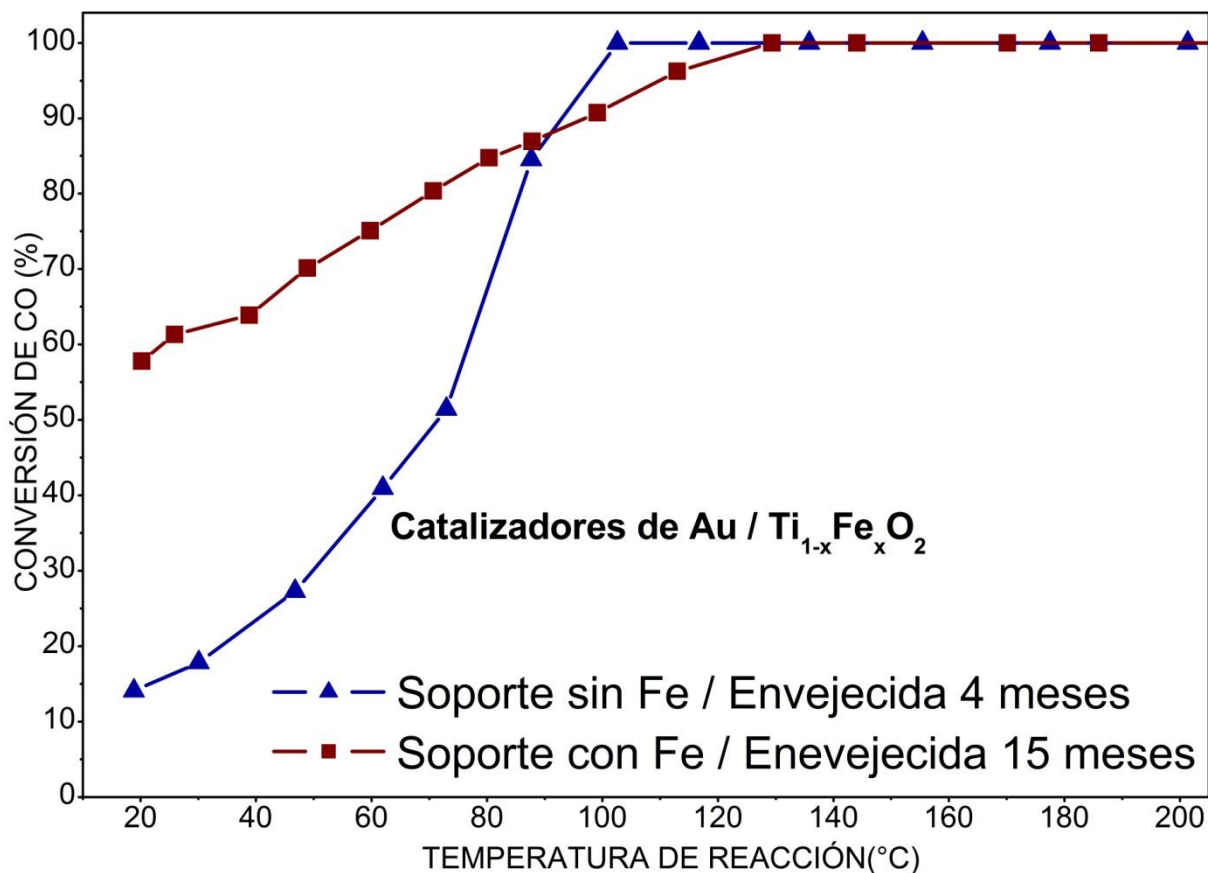


Figura 4.36. Se observan dos catalizadores envejecidos depositados con 4% en peso de oro, uno soportado en rutilo dopado con 4%mol de hierro y el segundo soportado en rutilo sin dopaje de hierro (TiO₂).

Los fenómenos que se presentan en la Figura 4.36 se pueden explicar con el análisis de la sección 4.6.6, donde los cristales de oro del catalizador con dopaje de hierro crecen menos y tienen un menor tamaño promedio con un envejecimiento de 15 meses, que el catalizador sin dopaje de hierro durante un envejecimiento de 4 meses. Comprobándose nuevamente que el dopaje de

hierro evita o al menos disminuye en gran medida la movilidad de las partículas de oro, manteniendo cristales pequeños y por ende una capacidad de conversión notablemente mayor, que la del catalizador sin dopaje. Este efecto es el que el dopaje mantiene prácticamente sin deterioro la estructura cristalina del catalizador, permite que sea posible la regeneración de conversión del catalizador, revirtiendo solamente los efectos negativos del envenenamiento.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se comprobó satisfactoriamente la solubilidad del hierro en el óxido de titanio en su fase rutilo, por DRX, MEB y Rietveld, con el fin de utilizarse como soporte en el catalizador. La síntesis de soporte de baja temperatura permite mantener los cristales de soporte con valores inferiores a los 15 nm, determinados, refinando la estructura cristalina mediante la técnica de Rietveld y corroborados por microscopía electrónica, que propician el depósito de pequeños cristales de oro. El soporte es alterado significativamente en su tamaño promedio de cristal y área específica, a partir de un dopaje de hierro de 4% mol y en concentraciones superiores, encontrándose además experimentalmente que el dopaje de 4% mol de hierro posee la mayor área en los soportes analizados con dopaje. Esto impulso a fijar el dopaje de hierro en 4% mol en el soporte, para poder analizar los efectos de la concentración de oro con soportes dopados en la conversión de CO.

Con el soporte fijo en 4% mol Fe, se analizaron catalizadores con concentraciones de oro de 1, 2, 3, 4 y 5% en peso, encontrándose por Rietveld y microscopía tamaños de cristal entre 3 y 5.5 nm altamente dispersos, apropiados para una alta conversión de CO a temperatura ambiente. Se determinó mediante el refinamiento de la estructura cristalina empleando la técnica de Rietveld, que el tamaño de cristal de oro desciende proporcionalmente con el incremento en el porcentaje depositado sobre el soporte. Entendiendo que un medio más rico en oro propicia que las mayores interacciones se presenten en el propio medio evitando el crecimiento de las semillas de oro ya ancladas sobre el soporte, por lo cual mayores concentraciones de oro depositadas, aportaban cristales de oro con menor tamaño en el catalizador.

El anterior fenómeno se ve reflejado en la conversión de CO, al ser el catalizador de 1% en peso de Au, el de mayor tamaño de cristal, el que presenta una conversión inferior al 100% a temperatura ambiente, mientras que a partir de 2% y hasta 5% de Au se alcanza el 100% de conversión, con tamaños inferiores a los 5 nm, descritos en la literatura como apropiados para alcanzar altas conversiones. Aunque parámetros de red y áreas específicas determinadas por la técnica de Rietveld fueron congruentes, con estos efectos de concentración de oro y tamaño de cristal presentando tendencias adecuadas al fenómeno, no es posible ver los efectos bajo las condiciones establecidas para determinar la conversión.

En general los catalizadores con dopaje de hierro en su soporte presentan mejor capacidad de conversión del monóxido de carbono (CO), que la que presentan catalizadores sin dopaje de hierro, incluso presentan mejor conversión con dopaje aún cuando contengan menores concentraciones de oro. Lo cual es resultado de dos factores principales, el primero es que el hierro evita el rápido crecimiento de los cristales de oro, al generar centros de anclaje en el soporte, donde el oro se deposita en pequeños cristales altamente dispersos; el segundo factor que potencializa la desaparición del CO es la importante adsorción de éste por el soporte dopado con hierro cercana al 60%, que es variable con la concentración de hierro y temperatura de reacción.

Los centros de anclaje de oro generados por el hierro de los que se habla en el párrafo anterior disminuyen considerablemente la movilidad de los cristales de oro, evitando en gran medida el crecimiento de estos cristales y con ello el deterioro de la actividad del catalizador. Por ello los catalizadores con dopaje de hierro mantienen una conversión de CO mucho más elevada en tiempos de envejecimiento prolongados, en comparación con la conversión de los

catalizadores sin hierro, que decae rápidamente en tiempos de envejecimiento muy cortos.

La conversión de los catalizadores con dopaje de hierro es entonces menos afectada por el crecimiento de los cristales de oro, y mayormente afectada por el envenenamiento del material con compuestos que se depositan o adsorben durante la oxidación del CO. Estos compuestos pueden ser eliminados realizando una reactivación del catalizador, restaurando su actividad incluso en su totalidad. La restauración total de la actividad del catalizador está limitada a que el tiempo de envejecimiento no sea lo suficientemente prolongado para que la estructura cristalina y la microestructura se vean deterioradas. Se evita particularmente que los tamaños de cristal, aumenten y limiten la conversión del catalizador de manera definitiva.

BIBLIOGRAFÍA

1. Haruta M, Kobayashi T, Sano H, Yamada N. Chemistry Letters **1987**, 2, 405
2. Hawley, G.G. (1993). Diccionario de Química y de Productos Químicos. Barcelona: Omega.
3. Secretaría de Salud, Norma Oficial Mexicana (NOM-021-SSA1-1993) en materia de salud ambiental, Publicada el 18 de agosto 1994.
4. Instituto Nacional de Ecología, contaminantes criterio, consultada el 21 de julio del 2012. <http://www.ine.gob.mx/calair-indicadores/523-calair-cont-criterio>
5. Bokhimi X, Zanella R, Angeles-Chavez C. J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 14101.
6. Secretaría del Trabajo y Previsión Social, Norma Oficial Mexicana (NOM-010-STPS-1999) en materia de seguridad e higiene en los centros de trabajo, Publicada el 13 de marzo del 2000
7. Bokhimi X, Zanella R, Morales A, Maturano V, Ángeles-Chávez C. J. Phys. Chem. C **2011**, 115, 5856.
8. Zanella R, Giorgio S, Henry C, Louis C. J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 7634.
9. Bond G y Thompson D. Catalysis Reviews: Science and Engineering **1999**, 41:3-4, 319.
10. Fan L, Ichikuni N, Shimazu S, Uematsu T. Applied Catalysis A **2003**, 246, 87.
11. Bokhimi X, Zanella R. J. Phys. Chem. C **2007**, 111, 2525.
12. Grundwaldt J, Baiker A. J. Phys. Chem. B **1999**, 103, 1002.
13. Yan W.; Chen B.; Mahurin S.M.; Schwartz V.; Mullins D.R.; Lupini A.R.; Pennycook S.J.; Dai S.; Overbury S.H. J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 10676.

14. Bokhimi X.; Zanella R.; Morales A. J. Phys. Chem. C **2007**, 111, 15210.
15. Haruta M.; Daté M. Applied Catalysis A **2001**, 222, 427.
16. Instituto Nacional de Ecología, Norma Oficial Mexicana (NOM-PA-CCAT-024/93 (NE)) en materia de regulación de la contaminación atmosférica, 7 de abril de 1993.
17. Schubert M.M.; Hackenberg S.; van Veen A. C.; Muhler M.; Plzak V.; Behm R.J. Journal of Catalysis **2001**, 197, 113.
18. Bond G.C.; Thompson D. T. Gold Bulletin **2000**, 33, 2.
19. Pietron J.J.; Stroud R.M.; Rolison D.R. Nano Letters **2002**, 2, 545.
20. Lopez T.; Gomez R.; Boldú J.L.; Muñoz E.; Bokhimi ; Novaro O. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **1995**, 380, 81.
21. Riegel G.; Bolton J.R. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 4215.
22. Daté M.; Ichihashi Y.; Yamashita T.; Chiorino A.; Boccuzzi F.; Haruta M. Catalysis Today **2002**, 72, 89.
23. Bokhimi X, Morales A, Aguilar M, Toledo-Antonio J, Pedraza F. International Journal of Hydrogen Energy **2001**, 26, 1279.
24. Bokhimi X, Morales A, Pedraza F. Journal of Solid State Chemistry **2002**, 169, 176.
25. Bokhimi X.; Zanella R.; Morales A. J. Phys. Chem. C **2008**, 112, 12463.
26. Jhung S.G.; Lee K.H.; Park Y.S. Applied Catalysis A **2002**, 230, 31.
27. Pawelec B.; Mariscal R.; Navarro R.M.; Bokhorst S.v.; Rojas S.; Fierro J.L.G. Applied Catalysis A **2002**, 225, 223.
28. Fleet M. Acta Cryst. **1981**, B37, 917
29. Wechsler B, Lindsley D, Prewitt C. American Mineralogist **1984**, 69, 754.
30. Hu C, Gao Z, Yang X. Chemical Physics Letters **2006**, 429, 513.
31. Zhao L, Zhang H, Tang J, Song S, Cao F. Materials Letters **2009**, 63, 307.
32. Haruta M. Catalysis surveys of Japan **1997**, 1, 61.
33. Haruta M. Catalysis Today **1997**, 36, 153.

34. Brinker C.J.; Scherer G.W. (1990). *SOL-GEL SCIENCE: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA: Academic Press, INC.
35. Kung H.H.; Kung M.C.; Costello C.K. J. Catal. **2003**, 216, 425.
36. Zanella R.; Delannoy L.; Louis C. Applied Catalysis A **2005**, 291, 62.
37. Vogler A.; Kunkely H. Coordination Chemistry Reviews **2001**, 219-221, 489.
38. Shackelford, J. F. (1995). *Ciencia de Materiales para Ingenieros*. (3^{ra} ed.). México: Prentice Hall Hispanoamericana S.A.
39. Atkins, P. W. (1986). *Fisicoquímica*. México: Fondo Educativo Interamericano.
40. Skoog, D. A.; West, D. M. (1975). *Análisis Instrumental*. Mexico: Interamericana.
41. Brown, F. C. (1970). *Física de los sólidos: cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones*. Barcelona: Reverte S.A.
42. Dinnebier, R. E.; Billinge, S. J. L. (2008). *Power Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
43. Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press.
44. Bokhimi; Morales A.; Lucatero M. A.; Ramírez R. NanoStructured Materials **1997**, 9, 315.
45. Hill R. J.; Howard C. J. J. Appl. Cryst. **1987**, 20, 467.
46. Página de Coelho A., sobre Topas Academic, consultada el 30 de junio del 2012. <http://www.topas-academic.net/>
47. Howard C. J.; Sabine T. M.; Dickson F. Acta Cryst. **1991**, B47, 462.
48. Lubarda V.A. Mechanics of Materials **2003**, 35, 53.
49. González, G.; Noguez, E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. México D.F.: UNAM Facultad de Química.

50. Spector, D.L.; Goldman, R.D. (2006). Basic Methods in Microscopy: Protocols and Concepts from Cells: a Laboratory Manual. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press.
51. Yacaman, M.J. (1995). Microscopía electrónica: una visión del microcosmos. México: Fondo de Cultura Económica.
52. Maron, S.H; Prutton, C.F. (1978). Fundamentos de Fisicoquímica. Mexico: Editorial Limusa, S.A.
53. Webb, P.A.; Orr, C. (1997). Analytical Methods in Fine Particle Technology. Norcross, Georgia USA: Micromeritics Instrument Corporation.
54. Smith, J.M. (1991). Ingeniería de la Cinética Química. México: Compañía Editorial Continental.
55. Zanella R.; Giorgio S.; Shin C.; Henry C. R.; Louis C. Journal of Catalysis **2004**, 222, 357.
56. Harris, D.C. (2001). Análisis Químico Cuantitativo. (2da ed). Barcelona-España: Editorial Reverté.
57. Harvey, D. (2002). Química Analítica Moderna. España: McGraw-Hill/Interamericana de España.
58. McNair, H.M.; Miller, J.M. (1998). Basic Gas Chromatography. New York: John Wiley.
59. Abbott, D.; Andrews, R.S. (1977). Introducción a la cromatografía. (3ra ed.). Madrid: Alhambra.
60. Rubinson, K.A.; Rubinson, J.F. (2001). Análisis Instrumental. España: Prentice Hall.
61. Willard, H.H.; Merrit, L.L.; Dean, J.A.; Settle, F. A. (1991). Métodos Instrumentales de Análisis. México: Grupo Editorial Iberoamérica.
62. Lambregts M. J.; Frank S. Talanta **2004**, 62, 627.
63. Castellanos M.; West A. R. J.C.S. Faraday I **1980**, 76, 2159.