

“ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO CON DIFERENTE
TAMAÑO ESTABILIZADAS SOBRE ALÚMINA NANOESTRUCTURADA”

T E S I S

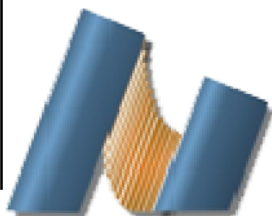
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES**

PRESENTA

ING. Q. MARTÍN LÓPEZ CISNEROS

Tutor: Dr. Andrey Simakov





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.

RESUMEN de la tesis de **Martín López Cisneros**, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en INGENIERIA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México, julio 2012

ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO CON DIFERENTE TAMAÑO ESTABILIZADAS SOBRE ALÚMINA NANOESTRUCTURADA

La biomasa que se encuentra en los desperdicios generados por la industria de la madera posee un alto contenido de lignanos, materia prima alternativa para la producción de productos de química fina. El hidroximatairesinol (HRM) es un lignano a partir del cual se obtiene el oxomatairesinol (oxoMAT), compuesto antioxidante que puede ser utilizado en cosméticos y como agentes protectores del color en la industria textil. Recientemente, se ha demostrado que los lignanos presentan actividad farmacológica para la promoción de la salud en los humanos.

En este trabajo se prepararon catalizadores de oro por diferentes métodos con la finalidad de obtener diferente tamaño de las nanopartículas (NPs) metálicas de oro. Principalmente, se estudió el efecto del tamaño de las NPs soportadas en alúmina nanoestructurada para la obtención de oxoMAT a partir de la oxidación selectiva del HRM.

Las técnicas a las que se recurrió para la formación de las NPs de oro consistieron en tratamientos térmicos en flujo de hidrógeno y por radiación UV. La formación de las NPs de oro se monitoreó por la técnica UV-Vis-*in situ*, que consistió en observar el fenómeno de formación en el momento en que este sucedió. La forma y el tamaño de

las NPs se caracterizaron con un microscopio electrónico de transmisión. La reacción de oxidación selectiva del HMR al oxoMAT se llevo a cabo en un reactor tipo batch.

Se encontró que la alta actividad y selectividad catalítica de NPs de oro soportadas en alúmina nanoestructurada en la reacción de oxidación selectiva del HRM a oxoMAT está fuertemente influenciada por el tamaño de las NPs metálicas de oro. Además, por el estudio detallado de UV-Vis *in situ* se establecieron las diferentes etapas de crecimiento de las NPs de oro soportadas en alúmina nanoestructurada.

STUDY OF METALLIC GOLD NANOPARTICLES WITH DIFFERENT SIZES STABILIZED ON NANOSTRUCTURED ALUMINA

The biomass which is found in the waste generated by the wood industry has a high content of lignans, alternative raw material for the production of fine chemicals. The hydroxymatairesinol is a lignan by oxidation of which is obtained the oxomatairesinol (oxoMAT), antioxidant compound that can be used in cosmetics and as color protective agents in the textile industry. Recently, it has been proved that lignans present pharmacological activity for the human health promotion.

In this work gold catalysts supported on nanostructured alumina were prepared by several methods in order to obtain metallic gold nanoparticles (NPs) with different size. Mainly, the effect of the gold NPs size for the formation of oxoMAT by selective oxidation of HMR was studied.

The techniques used for the NPs formation consist mainly in the thermal treatment at different temperatures under hydrogen flow and UV radiation at room temperature. The gold NPs formation was monitored by UV-Vis in situ technique. NPs shape and size were characterized with a transmission electronic microscope. The reaction of HMR selective oxidation into oxoMAT was carried out in a Batch reactor.

It were found the high activity and selectivity of gold metallic NPs in HRM oxidation into oxoMAT and the effect of gold NPs size on the catalytic activity. In addition, several steps of gold NPs formation on nanostructured alumina were established by means of the detailed analysis with UV-Vis in situ.

Dedicatoria

*A mis padres Gregorio López Aispuro y María de Jesús
Cisneros Sánchez por su apoyo y confianza
a mis hermanos Javier López Cisneros y
Nancy López Cisneros porque siempre
me han enseñado a ser perseverante a
Melisa por darme fuerzas para continuar.*

Agradecimientos:

A Brenda por su apoyo y comprensión que sin ella este trabajo no se hubiera realizado, por el cariño que me ha demostrado, por su amistad.

A los amigos que se quedaron en casa, a ellos agradezco por formar parte de mi vida, por enseñarme que su amistad me acompaña a donde voy.

Al grupo de trabajo que terminaron siendo como hermanos, Viridiana, Miguel, Eunice, Elena y Brenda, gracias.

Agradezco profundamente a mi asesor Andrey Simakov por su paciencia y apoyo en el transcurso de este trabajo.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT por su apoyo económico.

Contenido

Agradecimientos.....	v
Contenido.....	vi
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tablas	xiv
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Catálisis.....	4
2.2 Nanopartículas en catálisis.	6
2.3 Proceso Sol-Gel	17
2.4 Síntesis de nanopartículas metálicas de oro.....	20
2.4.1 Impregnación (IM).....	22
2.4.2 Intercambio Iónico (II).	23
2.4.3 Depósito precipitación con hidróxido de sodio.....	23
2.4.4 Depósito precipitación con urea (DP-Urea).	24
2.5 Comparación entre las técnicas de síntesis.	25
2.6 Formación de las NPs de oro por medio de radiación ultravioleta.	26
2.7 HIPÓTESIS	28
2.8 OBJETIVOS	28
2.8.1 General	28

2.8.2	Específicos.....	28
CAPITULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES		29
3.1	Materiales y reactivos.....	29
3.2	Síntesis	30
3.2.1	Síntesis del soporte Al ₂ O ₃ por el método Sol-gel.....	31
3.2.2	Síntesis de los catalizadores de oro soportados en alúmina-Sg por el método de depósito-precipitación con urea.	33
3.3	Tratamiento para la obtención de los catalizadores de oro.	35
3.3.1	Reducción a temperatura programada (TPR).....	35
3.3.2	Reducción por radiación ultravioleta.....	36
3.4	Caracterización Físico-Química	37
3.4.1	Adsorción de N ₂ (BET).....	37
3.4.2	Difracción de Rayos X (XRD)	38
3.4.3	Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)	39
3.4.4	Espectroscopía de UV-Vis <i>ex situ</i>	40
3.4.5	Espectroscopía de UV-Vis- <i>in-situ</i>	41
3.4.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	42
3.5	Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT.....	42
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		45
4.1	Estudio de la morfología de la alúmina	45

4.2	Análisis de las fases cristalinas de alúmina	46
4.3	Composición química del catalizador	47
4.4	Estudio de formación de partículas de oro	48
4.4.1	Por la técnica de Uv-Vis-in-situ.....	48
4.5	Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT.....	69
CAPITULO 5. CONCLUSIONES		75
CAPITULO 6. ANEXOS.....		76
6.1	Cálculos para llevar a cabo la síntesis de alúmina por el método Sol-gel.....	76
6.2	Cálculos para obtener 1% en peso de Au en 5gr de alúmina por el método depósito precipitación	78
6.3	Difracción de rayos X	79
6.4	Funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	81
6.5	UV-vis.....	82
6.6	Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	84
REFERENCIAS.....		88

Lista de Figuras

Figura 1. Fracción relativa de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula modelos con estructura cristalina fcc	7
Figura 2. Dependencia del tamaño de las NPs de oro respecto al pH de la solución precursora (izquierda). Dependencia de la actividad catalítica en la oxidación de CO respecto al tamaño de partículas de oro (derecha) [13].....	9
Figura 3. Actividad de las NPs de oro de diferentes tamaños soportadas en algunos óxidos en la oxidación de CO.....	10
Figura 4. Estimación teórica de la actividad catalítica para reacciones de dos pasos respecto al tamaño de las NPs metálicas. [17].....	11
Figura 5. Oxidación del CO sobre diferentes catalizadores de Au en función de la temperatura.....	12
Figura 6.- Mecanismo de reacción propuesto para la transformación de lignano HRM a oxoMAT con subproductos	15
Figura 7. Modelo de interacción del HRM con el catalizador de Au/Al ₂ O ₃ [8].....	16
Figura 8. Representación del proceso Sol-gel.....	17

Figura 9. Relación entre la hidrolisis y la condensación implicada en el proceso Sol-gel.....	18
Figura 10. Análisis de la distribución del tamaño de partícula y la eficiencia del método de síntesis en catalizadores Au/TiO ₂ . Donde IM: impregnación; II: intercambio iónico; DP-NaOH: depósito-precipitación con hidróxido de sodio; DP-Urea: depósito-precipitación con urea [22]. Las figuras sólidas corresponden a un depósito por 1 h y las figuras huecas a un depósito por 4 h, solo para el método DP.....	26
Figura 11. Diagrama general del proceso de síntesis de alúmina por el método Sol-gel.....	30
Figura 12. Configuración del equipo para la síntesis de alúmina por el método Sol-gel. (1) parrilla de calentamiento con agitador magnético, (2) regulador de corriente para la manta de calentamiento, (3) bomba de agua, (4) refrigerante de bolas, (5) controlador de temperatura, (6) matraz de tres bocas con manta de calentamiento.....	31
Figura 13. Proceso de síntesis de las NPs de oro soportadas en alúmina por el método DP-Urea.....	33

Figura 14. Esquema de montaje experimental para el tratamiento térmico en flujo de H ₂ (TPR).....	35
Figura 15. Cámara cromática UV link Crosslinker 508.....	36
Figura 16. Celda de medición de UV-Vis- <i>ex-situ</i> , conectada a fibra óptica.....	40
Figura 17. Esquema de equipo para mediciones de UV-Vis- <i>in-situ</i>	41
Figura 18. Diámetro de poros (eje x), v.s volumen de poros (eje y) de (Δ) γ -Al ₂ O ₃ -Sg, y (\bullet) γ -Al ₂ O ₃ –comercial	46
Figura 19. Difractograma de γ - Al ₂ O ₃ -Sg, (#) representan las posiciones de las señales encontradas en la base de datos PCPDFwin, (*) espectro de alúmina Sol-gel. Los números encerrados en [] son los índices de miller.....	47
Figura 20. Espectro de hidróxido de oro preparado por hidrólisis de la solución acuosa de HAuCl ₄ con NH ₄ OH (curva 1) y con NaHCO ₃ (curva 2) a temperatura ambiente [50] las líneas discontinuas muestran la posición de las señales.....	49
Figura 21. Espectro de UV-Vis de la muestra fresca.....	50
Figura 22. Espectros de UV-Vis- <i>in-situ</i> de la muestra de Au MgO durante TPR [55].....	53

Figura 23. Espectros de UV-Vis- <i>in-situ</i> durante el tratamiento térmico de la muestra fresca con temperatura programada en flujo de hidrogeno (TPR).....	54
Figura 24. Posición (derecha) e intensidad del plasmón de resonancia del Au (izquierda) v.s temperatura (°C), (A) muestra fresca, (B) Au/-Al ₂ O ₃ - 250°C, (C) Au/-Al ₂ O ₃ -350°C, (D) Au/-Al ₂ O ₃ - 600°C.....	56
Figura 25. Esquema de formación de las NPs metálicas de oro por TPR.....	58
Figura 26. Espectros de UV-Vis de Au/-Al ₂ O ₃ -TPR's.....	59
Figura 27. Micrografías de las muestra de oro sometido a tratamientos térmicos. Donde; (A) muestra fresca, (B) Au/Al ₂ O ₃ - 250, (C) Au/Al ₂ O ₃ - 350, (D) Au/Al ₂ O ₃ 600/16 h, (E) Au/ -Al ₂ O ₃ 600/ 1 s. Las imágenes cuentan con el histograma de tamaños de las NPs de oro respectivo	61
Figura 28. Micrografía de las NPs de oro reducidas con NaBH ₄ , histograma de distribución de tamaños de las NPs de oro en	64
Figura 29. Esquema de la formación de las NPs en solución acuosa por medio de irradiación UV [60].....	65

Figura 30. Formación de las NPs de oro por irradiación UV de la solución de HAuCl_4 respecto al tiempo de exposición, (1) con acetona, (2) sin acetona [59].....	66
Figura 31. Esquema de la formación de las NPs de oro en solución por irradiación UV.....	67
Figura 32. Esquema de la formación de NPs de oro por irradiación UV a la muestra fresca.....	67
Figura 33. Estudio del crecimiento de las NPs metálicas de oro en $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UV después a la exposición de irradiación UV (254 nm) durante: 12 h (1), Intensidad (izquierda) y posición de plasmon de las NPs de oro (derecha) contra tiempo de exposición a irradiación UV (2). Cada uno de los espectros fue restado con el espectro de la muestra fresca.....	68
Figura 34. Micrografía de TEM de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -UV. Histograma de distribución de tamaño de NPs de oro.....	69
Figura 35. Productividad en la formación de oxoMAT respecto al tiempo de reacción a 70°C en flujo de aire sintético, (\bullet) $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - comercial, (Δ) = $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Sol-gel.....	71

Figura 36. Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT sobre los catalizadores de Au/Al₂O₃ con diferente tamaño de partícula soportados en alúmina.....72

Lista de Tablas

Tabla 1. Compuestos implicados en las síntesis.....29

Tabla 2. Resultados de análisis BET de la muestra de alúmina–Sg y alúmina comercial.....45

Tabla 3. Cantidad de oro depositado en alúmina-sol-gel determinada por ICP.....48

Tabla 4. Posición del plasmón de Au y distribución de tamaños de NPs de Au/Al₂O₃-Sg de muestra fresca y después de los tratamientos térmicos (TPR).....63

Tabla 5. Actividad del catalizador Au/AL₂O₃-sol-gel y Au/AL₂O₃-Comercial.....74

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La industria dependiente de la madera como materia prima es una de las más importantes. Durante los procesos de producción, independientemente del objetivo final, se procede inicialmente a la selección de las astillas de madera con la finalidad de separarlas de los nudos y la corteza, que son indeseables para la producción del papel y cartón. Estas partes del árbol consideradas como residuos, contienen principalmente resinas, ácidos resínicos, terpenos, esteroides, sustancias fenólicas (en particular, lignanos), entre otros. Todos estos materiales han sido utilizados para la síntesis de químicos finos, lo que los convierte en extractos valiosos.

Los lignanos son metabolitos secundarios de varios tipos de plantas que constituyen un grupo de productos naturales ampliamente distribuidos en el reino vegetal, como por ejemplo en las semillas de lino, calabaza, ajonjolí, centeno, soya, brócoli, frijoles y en algunas bayas. Las cantidades de lignanos que se encuentran dentro de estas semillas son muy pequeñas, en el orden de miligramos, por cada gramo de producto seco, sin embargo, en algunos casos se encuentra en forma masiva como en las semillas de lino [1], en el cedro rojo occidental (*thujaplicata*) donde puede constituir el 20% de la materia de este [2] y en los abeto de Noruega (*Picea abies*), donde constituyen el 65-85% en peso. La biomasa, que contiene a los lignanos, se considera como materia prima alternativa para la producción de combustibles y productos de química fina. En el abeto de Noruega se pueden extraer en gran cantidad a los lignanos de tipo hidroximatairesinol (HMR) en forma libre no conjugada y otros en una mínima cantidad como el oxomatairesinol (oxoMAT); éste último es mayormente utilizado en la síntesis de químicos finos.

Estudios recientes han demostrado que los lignanos presentan actividad farmacológica en los humanos para la promoción de la salud. Por ejemplo, una dieta rica en lignanos disminuye el riesgo de varios tipos de cáncer y enfermedades cardiovasculares [3]. Los efectos antioxidantes de los lignanos también fueron investigados [4]. Los estudios con lignanos de matairesinol (MAT) han presentado actividad en la captación de radicales libres resaltando el oxoMAT que exhibe alta actividad en la captación de radicales superóxidos. Los lignanos o los derivados de lignanos, que tiene actividad antioxidante [5] y protección UV [6], se pueden aplicar para usos cosméticos y farmacéuticos (cuidado de la piel y del cabello), así como agentes de mantenimiento de color para la industria textil, en donde uno de los agentes activos es el oxomatairesinol (oxoMAT).

La síntesis de oxoMat a partir del HMR se ha realizado con catalizadores de Pd/C siendo el método comercialmente más atractivo. Sin embargo, este catalizador genera productos secundarios, es decir, su selectividad es baja. En el 2011, Simakova et al. [7], por primera vez reportaron el uso de catalizadores de Au para la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT, donde se determinaron la influencia del soporte, del estado de oxidación del oro, del solvente y de la atmósfera de tratamiento. Se concluyó que el Au presenta una selectividad del 100% hacia la obtención del oxoMAT.

Recientemente en la reacción de en la oxidación selectiva de los lignanos de HRM a oxoMAT diferentes catalizadores de Au y Au-Pd sobre múltiples soportes, como óxidos comerciales y zeolitas. Se demostró que el Au soportado en zeolitas con diferente estructura y acidez no tiene actividad en la síntesis del oxoMAT, debido a las

restricciones estéricas o el tamaño relativamente grande de las partículas de oro. En el caso de los catalizadores soportados en óxidos metálicos comerciales se encontró una fuerte dependencia a la naturaleza del soporte, específicamente a la acidez y basicidad, impactando en la actividad catalítica y la selectividad. La actividad más alta entre los catalizadores probados fue alcanzada por los que utilizaban alúmina en fase gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) como soporte con un 3% en peso de Au [8].

En este trabajo de tesis se pretende estudiar específicamente el efecto del tamaño de la partícula de oro soportado en alúmina gama para la síntesis de oxoMAT a partir de la oxidación selectiva del HMR.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Catálisis

El concepto de catálisis fue propuesto por primera vez por Berzelius en 1836 el cual lo definió de la forma siguiente:

“Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas. Tales recombinaciones son provocadas por una fuerza catalítica dando como resultado la catálisis. [9].

A partir de entonces se da lugar a la catálisis que conocemos hoy en día, la cual actualmente se define como: proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción por presencia de un catalizador que disminuye la energía de activación y crea nuevas rutas de reacción, sin alterar la cantidad de producto obtenido. El catalizador debe mezclarse físicamente con los reactivos en una reacción química coadyuvando a ésta, pero sin actuar en la misma, para pasar de los reactivos a los productos [10].

La catálisis puede desempeñar dos papeles fundamentales en la nanociencia: 1) catalizadores que se utilizan en algunos métodos de preparación de nanotubos y una variedad de otras nanoestructuras; 2) algunas nanoestructuras por sí mismas pueden servir de catalizadores en otras reacciones químicas [11].

A continuación, se presenta una clasificación de catálisis propuesta por Missen, considerando la naturaleza de las especies involucradas en la actividad catalítica:

2.1 Catálisis molecular. El término es usado para sistemas catalíticos donde las especies de moléculas son idénticas y constituyen la entidad catalítica. Muchos catalizadores moleculares son usados como catalizadores homogéneos, pero también pueden ser usados en sistemas multifase (catalizadores heterogéneos), tales como los que involucran la formación de polímeros.

2.2 Catálisis de superficie. Esta toma lugar en la superficie de un sólido poroso. Esto frecuentemente involucra propiedades de la superficie atómica y, por lo tanto, diferentes tipos de sitios (a diferencia de la catálisis molecular donde todos los sitios son equivalentes). Debido a que el catalizador es un sólido, la catálisis en la superficie por naturaleza es heterogénea. La naturaleza extendida de la superficie permite mecanismos de reacción diferentes a los de la catálisis molecular.

2.3 Catálisis enzimática. Las enzimas son proteínas, polímeros de aminoácidos, las cuales catalizan reacciones biológicas y bioquímicas en los organismos vivientes. Los sistemas involucrados deben ser coloidales, esto es, entre homogéneos y heterogéneos. Algunas enzimas son muy específicas y catalizan una sola reacción en particular. Este tipo de catálisis es usualmente molecular.

2.4 Auto-catálisis. En algunas reacciones, uno de los productos actúa como catalizador, la velocidad de reacción se incrementa y la conversión completa

de los reactivos se da usualmente, esto es auto catálisis. Algunas reacciones bioquímicas son auto catalíticas. Es importante mencionar que la actividad catalítica de los productos es causada por su formación.

La próxima clasificación se basa en el número de fases involucradas en el sistema:

2.5 Catálisis homogénea. Los reactivos y el catalizador están en la misma fase. La catálisis homogénea es molecular, pero lo inverso no necesariamente es verdad. Esta es responsable de cerca de la producción del 20% de reacciones catalíticas comerciales en la industria química.

2.6 Catálisis heterogénea. El catalizador y los reactivos están en diferente fase. Una implicación importante de este tipo es que la velocidad de reacción observada puede incluir efectos de las velocidades de los procesos de transporte además de velocidades de reacción intrínsecas. Aproximadamente el 80% de las reacciones catalíticas comerciales involucran catálisis heterogénea.

2.2 Nanopartículas en catálisis.

Las nanopartículas (NPs) tienen el tamaño de algunos nanómetros (1-50 nm) y sus propiedades tanto físicas como químicas son diferentes a las que presentan cuando se encuentran en tamaños macroscópicos, como en bulto. Existen diferentes tipos de NPs, cuya clasificación puede estar ligada a su carácter organizacional como: semiconductores, metálicos y otros [12].

Cuando se tiene una partícula del orden de nanómetros, se disminuye el número de coordinación (número de átomos vecinos) en el cristal, aumentando la facilidad para quimisorber moléculas, debido a que se presenta un exceso de energía superficial disponible para efectuar este proceso, sin olvidar que el comportamiento físico y químico cambia. La forma es importante, debido a que es posible aumentar los defectos superficiales como escalones y esquinas, y con ello incrementar la posibilidad de tener sitios activos. En la figura (1), se ilustra una partícula metálica modelo donde se muestra la influencia del tamaño en la aparición de ciertos sitios.

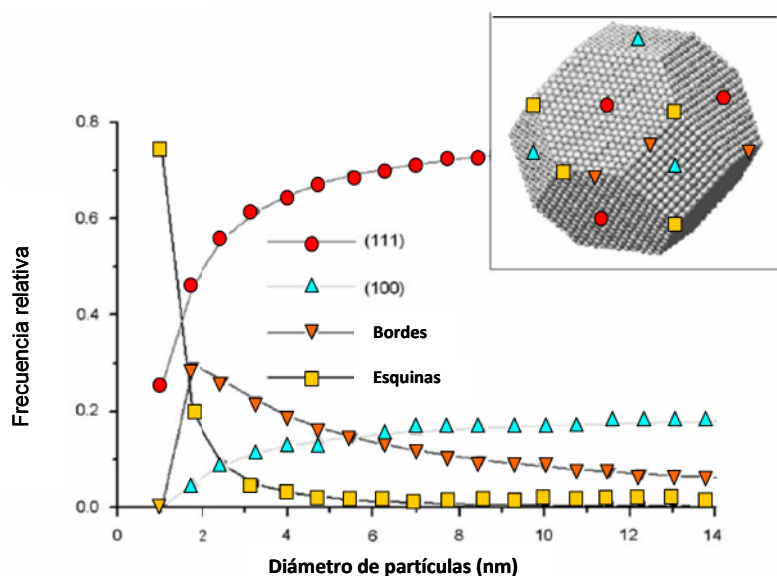


Figura 1. Fracción relativa de diferentes sitios sobre la superficie de una partícula modelo con estructura cristalina fcc [13].

La actividad catalítica de NPs de metales nobles como el paladio, la plata y el oro, representan algunos de los ejemplos más ampliamente estudiados en la literatura científica sobre reacciones homogéneas y heterogéneas, como en la oxidación selectiva de glicerol y la resistencia bacteriana, por citar algunos ejemplos [27,14]. El tamaño de las NPs de los metales citados no influencia en gran medida en la actividad

catalítica, sin embargo las NPs de Au son un caso ejemplar en la nanociencia, cambian drásticamente sus propiedades catalíticas en función de su tamaño.

En la década de los 70's Bond y Sermon encontraron que las partículas de oro muy finas soportadas en SiO_2 y Al_2O_3 catalizaban la reacción de hidrogenación de alquenos [15], sin embargo a partir de 1987 el grupo de Haruta descubre la inesperada actividad catalítica del oro a temperaturas entre 25°C y -70°C en la reacción de oxidación de CO, las cuales fueron excepcionalmente bajas. La clave del descubrimiento, es la preparación de partículas de oro con tamaños del orden de nanómetros soportadas en óxidos con propiedades de óxido-reducción (redox), empleando coprecipitación y depósito-precipitación como métodos de síntesis. El tamaño de partícula de oro se controló variando la acidez de la solución que contiene las sales precursoras. De esta forma se encontró que el tamaño de las partículas de oro con diámetros menores a 5 nm presenta mayor actividad en la reacción de oxidación de CO como se muestra en la figura (2) [16]. Otros factores que impactan en el desempeño catalítico de los catalizadores de oro involucran el efecto de la interacción entre el soporte utilizado y la nanopartículas (ver figura 2 derecha), además de un método de preparación que logre el tamaño de partícula deseado [16].

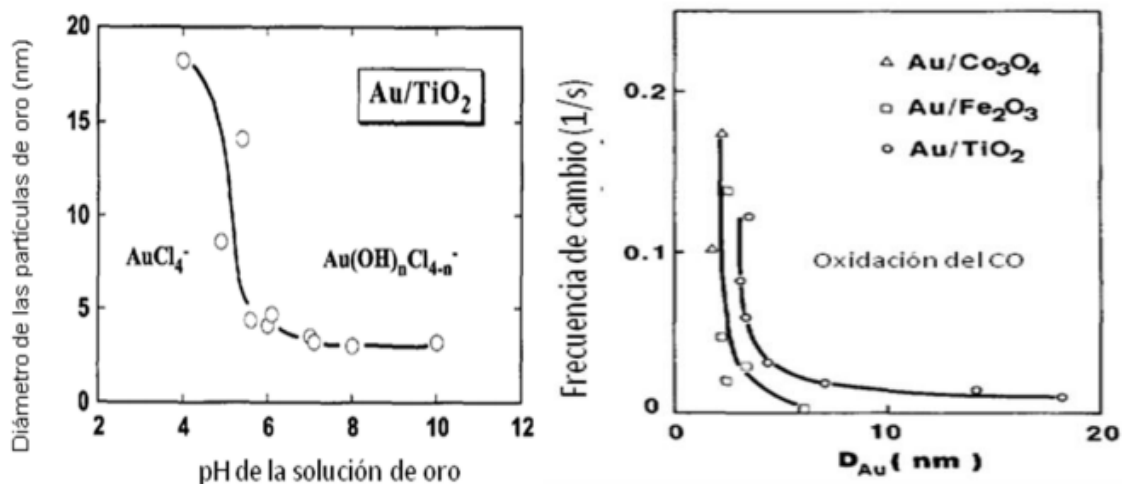


Figura 2. Dependencia del tamaño de las NPs de oro respecto al pH de la solución precursora (Izquierda) [16]. Dependencia de la actividad catalítica en la oxidación de CO respecto al tamaño de partículas de oro (Derecha) [16].

La tendencia en la actividad catalítica de las NPs de oro se relaciona directamente con su tamaño. Se ha reportado una tendencia en la actividad catalítica para diferentes soportes en la oxidación de CO como se muestra en la figura (3), en este caso, existe un valor máximo y un valor mínimo de actividad, observando aumento cuando las NPs miden aproximadamente 3 nanómetros, para el catalizador soportado en titania, fuera de este valor la actividad disminuye. Para los diferentes soportes representados en esta figura (3), la actividad se comporta de manera similar para diferentes tamaños de NPs.

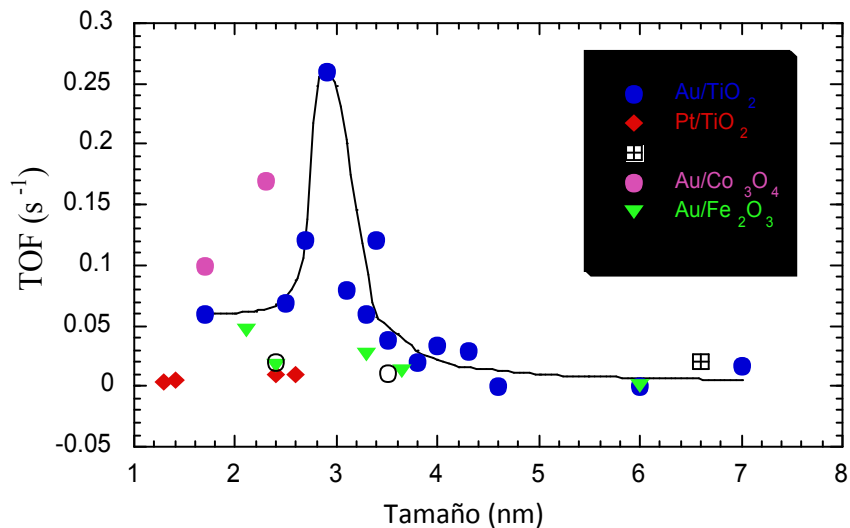


Figura 3. Actividad de las NPs de oro de diferentes tamaños soportadas en algunos óxidos en la oxidación de CO.

La tendencia en la actividad catalítica mostrada en la figura (3) se puede explicar con la modelación teórica de las NPs de paladio, propuesta por [17], en donde la tendencia se atribuye a la dispersión de los átomos expuestos en la superficie que solo se presenta en un reacciones de dos etapas, es decir, adsorción- desorción. En la figura (4) se muestra la tendencia teórica de la actividad catalítica respecto al diámetro de NPs de paladio, en este mismo grafico se resalta el comportamiento de la actividad con respecto a la distribución en los tamaños de las NPs metálicas, cuando hay uniformidad en el tamaño la actividad es mayor, pero cuando la distribución de NPs metálicas no es uniforme la actividad disminuye, esto se puede atribuir, a los sitios activos que conforman las NPs de oro, como se menciona anteriormente, el número de sitios activos cambia al aumentar o disminuir el tamaño de las NPs, en el caso del oro se ha demostrado que las esquinas que aparecen en las NPs son más

activas para las reacciones de oxidación de CO por citar un ejemplo. En conclusión, la actividad depende del tamaño de las NPs así como de la naturaleza del soporte.

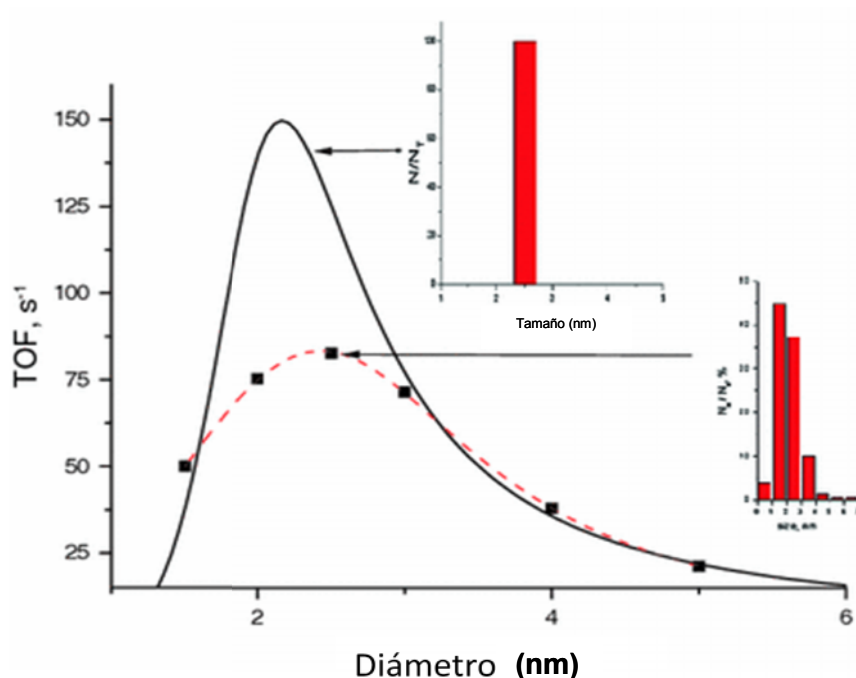


Figura 4. Estimación teórica de la actividad catalítica para reacciones de dos pasos respecto al tamaño de NPs metálicas de paladio. [17].

Se han realizado múltiples investigaciones con la finalidad de determinar la influencia que tiene el soporte sobre la actividad de los catalizadores basados en oro, en diferentes reacciones, Haruta y col. en el 2005, sintetizaron catalizadores de oro soportados en Fe_2O_3 por el método de impregnación; y Fe_2O_3 y Al_2O_3 por depósito-precipitación (DP) [18]. Realizaron análisis de actividad catalítica para comparar la eficiencia de diferentes sistemas, encontrando que el más activo es el catalizador de oro sobre el soporte de Fe_2O_3 obtenido por el método de impregnación. En la figura (5) se resumen los resultados de Haruta, destacando los cambios en la temperatura de

activación, al utilizar un soporte que dispersa la fase activa, se disminuye notablemente esta temperatura, si se utiliza la misma cantidad de fase activa pero sobre un óxido reducible se disminuye la temperatura de activación, pero si se modifica el método de depósito de oro se pueden obtener catalizadores de oro con una temperatura de activación mucho menor.

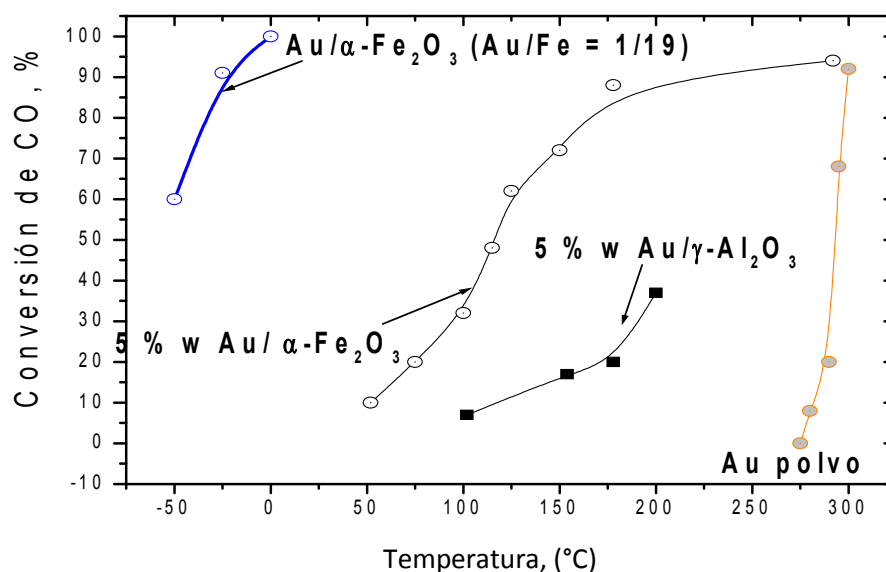


Figura 5. Oxidación del CO sobre diferentes catalizadores de Au en función de la temperatura.

Otros resultados muestran que catalizadores de Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ y Au/SiO₂ preparados por CVD tienen la misma actividad en la oxidación de CO [19].

Los resultados contradictorios sugieren que no es únicamente el soporte el que impacta en la actividad, si no la interfase del soporte y el oro, la cual es determinada por el método de preparación.

Los soportes, en los catalizadores de Au pueden participar de dos maneras: 1) proporcionando las especies de oxígeno activado para las reacciones de oxidación, y

2) proporcionando una superficie donde las NPs pueden nuclear, crecer y difundirse [20], por la contaminación con hidroxilos y carbonatos [21] que favorecen el crecimiento de la NPs de oro.

Las NPs de oro soportadas en óxidos metálicos tienen un papel importante en las reacciones de hidrogenación y de oxidación ya que provocan una alta selectividad.

La hidrogenación de alquenos [28,22] y de aldehídos insaturados [28] fueron algunas de las primeras reacciones catalizadas por nanopartículas de oro. En algunos casos el oro se combinó con paladio para aumentar la selectividad de la reacción [22]. En las reacciones de oxidación, se ha probado que las nanopartículas de oro también juegan un papel importante, sin embargo, se requiere de un agente activador. El iniciador o activador es seleccionado en función de la deficiencia del sistema. Por ejemplo, para la oxidación de alcanos se requiere un iniciador que permita la oxigenación controlada ya que las NPs de oro presentan deficiencias en la coordinación de los sitios activos de Lewis [28]; para la epoxidación de eteno y propeno a sus correspondientes oxiranos, donde las NPs de oro presentan una alta selectividad, se requiere la presencia de hidrógeno [23]. La oxidación de otros alquenos como el ciclohexeno, cicloocteno, estireno y estilbeno, se ha probado en fase gaseosa y líquida, utilizando catalizadores basados en NPs de oro soportadas en diferentes materiales como carbón activado, óxido de cerio y óxido de titanio concluyéndose la inactividad del sistema sin la presencia de un activador [24].

El oro como catalizador promueve efectivamente la oxidación selectiva del grupo OH [25,26 27], lo que se ha aprovechado para la oxidación aeróbica de alcoholes [28]. Esta reacción resulta atractiva para la investigación ya que se puede realizar a presión

atmosférica y en condiciones sin disolventes, en agua o disolventes orgánicos. Las reacciones estudiadas abarcan a los alcoholes primarios, secundarios bencílicos y alifáticos [28].

La oxidación selectiva de alcoholes en la formación de oxoMAT a partir de HRM por medio de una reacción de catálisis heterogénea, se reportó por primera vez utilizando un catalizador de paladio soportado en carbono (Pd/C) en condiciones anaeróbicas y mediante el uso de disolventes orgánicos. Sin embargo, el oxoMAT no fue el único producto de la reacción [29]. Se comparó el rendimiento de catalizadores de oro con los de paladio y se demostró que los de oro eran superiores en la selectividad hacia oxoMAT con un 100%, esto se realizó en condiciones aeróbicas, en diferentes disolventes orgánicos y con diferentes mezclas una de las cuales fue agua/propan-2-ol presentando una mayor actividad cuando se encontraba en cantidades mayoritarias de agua [7]. En este estudio se utilizaron catalizadores de oro soportado sobre Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , C, MgO, concluyendo que el oro sobre alúmina ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) era el catalizador más activo y selectivo en la síntesis de lignano oxoMAT. El mecanismo de reacción para obtener el oxoMAT (ver figura 6) involucra la presencia de dos diastereoisómeros de HMR: (7R,8R,8'R)-(-)-7-allo-hidroximatairesinol (HMR 1) y (7S,8R,8'R)-(-)-7-allo-hidroximatairesinol (HMR 2), los cuales pueden ser transformados por la deshidrogenación oxidativa a oxoMAT y otro isómero el cual se denomina lignanos conidendrina (Coni) y ácido conidendrico (Conia) que conforman los subproductos principales de la reacción obtenidos por los catalizadores de Pd, a pesar de la estructura complicada del sustrato, la reacción es una transformación del

alcohol secundario del HRM 1 y HRM 2 en una cetona, en presencia del catalizadores de Au.

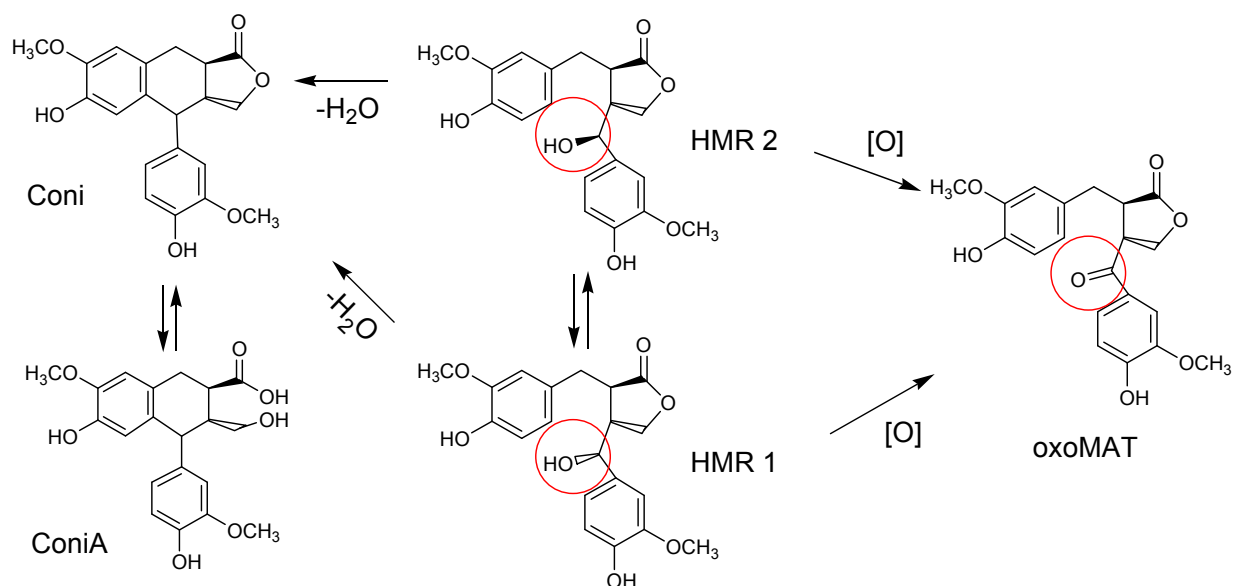


Figura 6.- Mecanismo de reacción propuesto para la transformación de lignano HMR a oxoMAT con subproductos [8].

En la figura (7) se ilustra un modelo propuesto sobre la interacción entre la molécula del HMR y las NPs de oro soportadas en alúmina. El grupo funcional OH de la molécula del HMR interacciona con el soporte a través de los átomos de oxígeno (alfa) y de alúmina; y directamente con la NPs de oro. Otra interacción que se presenta entre la nanopartícula de oro y el grupo OH del HMR es a través del átomo de hidrogeno.

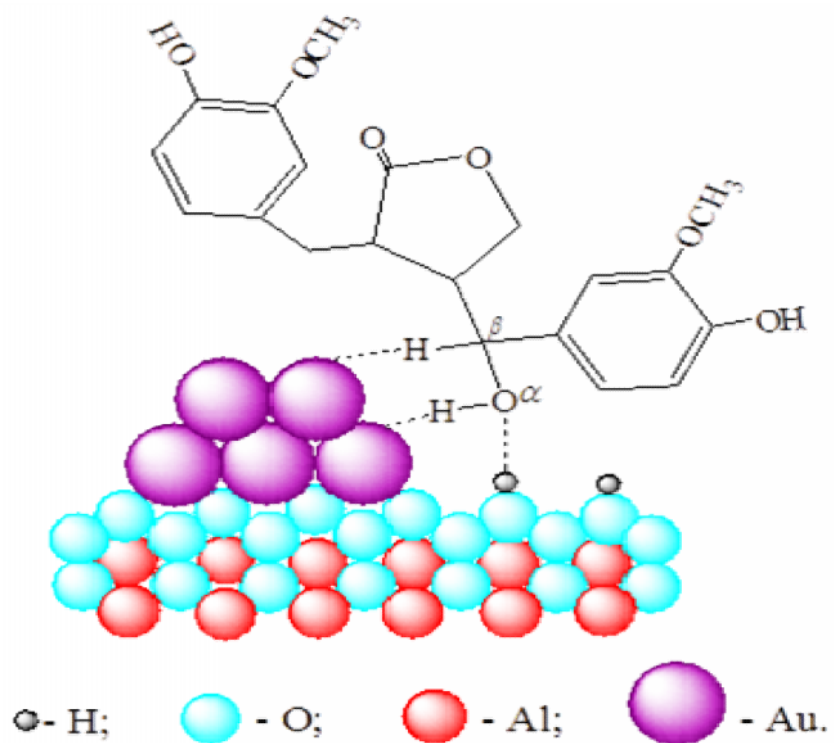


Figura 7. Modelo de interacción del HRM con el catalizador de Au/ Al₂O₃ [8].

2.3 Proceso Sol-Gel

Es una ruta química para obtener dispersiones coloidales de materiales inorgánicos o híbridos orgánicos-inorgánicos, particularmente óxidos e híbridos basados en óxidos. Dispersiones coloidales, polvos, fibras, películas delgadas y monolitos, pueden ser rápidamente preparados; En la figura (8) se presenta un esquema típico del proceso. Para la fabricación de las diferentes formas del producto final se requiere hacer consideraciones específicas. El proceso sol-gel ofrece muchas ventajas, incluyendo el manejo de bajas temperaturas en la síntesis y homogeneidad en los procesos moleculares. El proceso típico consiste en la hidrólisis y condensación de los precursores, los cuales pueden ser alcóxidos metálicos o sales inorgánicas y orgánicas. Para disolver los precursores son usados solventes orgánicos o acuosos; frecuentemente son adicionados catalizadores para promover las reacciones de hidrólisis y condensación [12].

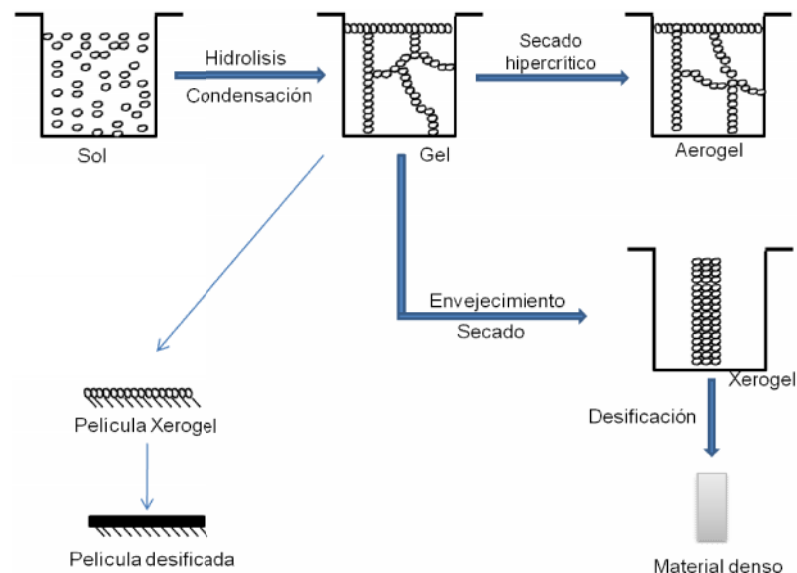


Figura 8. Representación del proceso Sol-gel.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son ambos procesos multietapa, ocurren secuencialmente y en paralelo como se muestra en la figura (9), cada secuencia de reacciones puede ser reversible. El resultado de la condensación es la formación de clústers en nano escala de los óxidos metálicos o hidróxidos, frecuentemente con grupos orgánicos anclados o unidos a ellos. Estos grupos orgánicos pueden ser debidos a una hidrólisis incompleta o introducidos como ligaduras orgánicas no hidrolizables. El tamaño de los clúster a nano escala, junto con la morfología del producto final, puede ser controlado por las reacciones de hidrólisis y condensación.

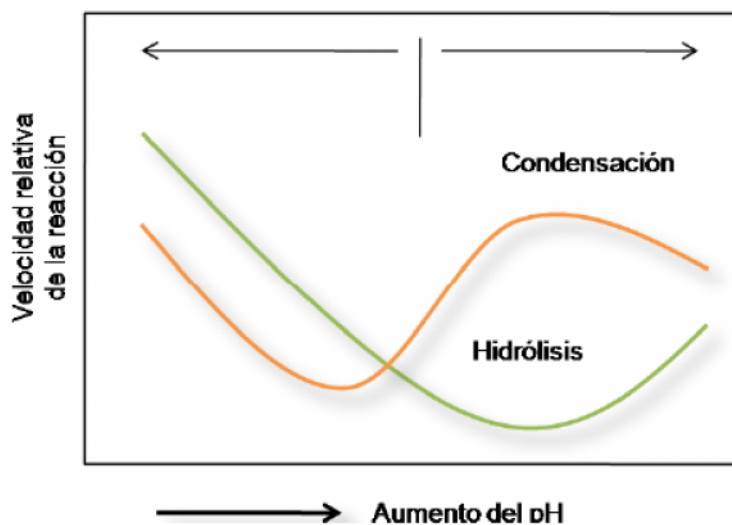


Figura 9 . Relación entre la hidrólisis y la condensación implicada en el proceso sol-gel

Para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales multicomponente, el desafío es asegurar reacciones de hetero-condensación entre los diferentes constituyentes del precursor, los cuales típicamente presentan diferentes reactividades químicas. La reactividad de un átomo metálico depende de la transferencia de carga y de la habilidad de incrementar su número de coordinación. Como regla, conforme la electronegatividad de un átomo metálico decrece, crece la habilidad de incrementar su

número de coordinación y su radio iónico. De acuerdo a la reactividad química del alcóxido correspondiente, se incrementa su radio iónico. Existen varias formas de lograr la hetero-condensación y lograr una mezcla homogénea de los múltiples componentes a niveles atómicos/moleculares [30]:

Primero, los precursores pueden ser modificados por unión de diferentes ligaduras orgánicas. Por donación de un átomo o ión metálico, ligaduras orgánicas grandes o más complejas pueden resultar en un precursor menos reactivo. Otra forma de controlar la reactividad de los alcóxidos es por la modificación química del estado de coordinación con un agente gelificante. Un proceso sol-gel multietapa es otro camino de solucionar este problema. El precursor menos reactivo es primero parcialmente hidrolizado y los precursores más reactivos se hidrolizan después. En casos más extremos, uno de los precursores puede ser completamente hidrolizado primero y toda el agua es reducida, si el precursor hidrolizado tiene una baja velocidad de condensación, entonces el segundo precursor es introducido y forzado a condensar con el precursor hidrolizado. Las reacciones de condensación sólo son limitadas entre los precursores menos reactivos hidrolizados con precursores más reactivos.

Un cuidadoso control sobre el proceso sol-gel implica la mono-dispersión de NPs de varios óxidos, incluyendo complejos óxidos, híbridos orgánicos-inorgánicos, y biomateriales, pueden ser sintetizados. La clave es promover la nucleación temporal seguida por la difusión controlada con el crecimiento subsecuente. El tamaño de partícula puede variarse por cambios en el pH y tiempo de envejecimiento. En un sol típico, los nanoclústers formados por la hidrólisis y condensación comúnmente tienen

tamaño entre 1 y 100 nm. El pH presenta influencia en el tamaño de las estructuras [30].

2.4 Síntesis de nanopartículas metálicas de oro

Se han desarrollado varios métodos para la preparación de NPs con el fin de controlar sus características morfológicas; estos métodos pueden ser físicos y químicos. En el caso de las NPs metálicas hay cuatro categorías principales: 1) reducción química de una sal metálica, 2) síntesis electroquímica, 3) reducción de ligandos orgánicos con precursores organometálicos y 4) depósito del metal en fase de vapor [31].

El método más común, por su reproducibilidad, para la preparación de las NPs esféricas (10 -20 nm de diámetro) es la reducción química de una sal metálica en presencia de agentes estabilizadores, este fue iniciado por Turkevich y colaboradores en 1951 [32]. En los siguientes párrafos se hará especial énfasis en la explicación detallada de este método, tras las múltiples ventajas que ofrece.

El mecanismo para la formación de las NPs por la reducción química de una sal metálica incluye la nucleación, el crecimiento y la aglomeración [10]. La formación de NPs inicia con la reducción de la sal metálica al correspondiente átomo cerovalente, posteriormente, este átomo actúa como centro de nucleación dando lugar a la formación de agregados cuyo crecimiento continuara, así, partículas de mayor tamaño y con formas poliédricas más complejas se formaran. La aglomeración se detiene por la envoltura con moléculas o “agentes” estabilizadores (polímeros generalmente) que se adsorben en la superficie de las NPs. [33,34].

La síntesis por el método de reducción química requiere de un precursor, un reductor y un agente estabilizador. El precursor cumple la función de ser fuente de la especie metálica (PdCl_2 , H_2PtCl_6 , AgNO_3 , HAuCl_4 , RhCl_3). El agente reductor lleva al metal a su estado de oxidación cero (H_2 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, CH_3OH , CO , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, NaBH_4). Si este agente es un reductor fuerte, favorecerá una rápida reacción y por lo tanto, la formación de NPs pequeñas. El agente estabilizador es el material que previene la coalescencia de partículas, además, limita el tamaño de las NPs al generar una capa protectora sobre ellas. La naturaleza del estabilizador es generalmente polimérica (Polivinilpirrolidona PVP, polivinilalcohol PVA, polietilenimina PEI, polifosfato sódico, poliacrilato sódico, halogenuros tetralquilamonio) y se busca también que sea químicamente inerte y ópticamente transparente [35].

Una variante de este método, permite la obtención de NPs en fase coloidal. Dependiendo de las condiciones de preparación, las partículas tienen una tendencia a aglomerarse lentamente; con el tiempo pierden su carácter disperso y de floculación. La eliminación del disolvente conduce, generalmente, a la pérdida completa de la capacidad de regeneración de una solución coloidal. Debido a esto se desarrollaron otros métodos de preparación de partículas en otros medios que no sean acuosos, como el propuesto por Brust [36]. Él utilizó dos fases (agua-tolueno) e hizo la reducción del HAuCl_4 con borohidruro de sodio en presencia de un alcanotiol, obteniendo soluciones de partículas coloidales de oro de 3.1 nm que llevan una capa en la superficie del tiol que da mayor estabilidad a las partículas formadas.

Existen muchos métodos para llevar a cabo la síntesis de NPs de oro. Dentro de los métodos de depósito de las NPs sobre un soporte con alta área superficial, los más

importantes son el de impregnación, Intercambio iónico, depósito precipitación (usando hidróxido de sodio y urea como agente de precipitación). Otro método alternativo, es la reducción de las NPs metálicas por medio de radiación ultravioleta.

En los siguientes párrafos se describirá a cada uno de los métodos mencionados en el párrafo anterior.

2.4.1 Impregnación (IM).

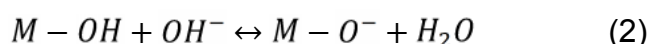
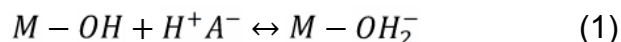
El método de impregnación se puede realizarse por dos vías: seca o húmeda.

En la impregnación seca los poros del soporte son llenados exactamente con la cantidad de solución de los precursores metálicos deseados, en este caso la solución precursora del metal penetra en el soporte debido principalmente a las fuerzas capilares, Este tipo de impregnación también se denomina de volumen de poros. Después de haber realizado la impregnación se realiza el secado del material, el cual consiste de tres etapas, un periodo de precalentamiento, un periodo de velocidad constante y un periodo de caída de temperatura. Durante estos pasos el líquido se transporta hacia la superficie externa del soporte debido a flujo capilar y los componentes metálicos disueltos son transportados por difusión y convección. Por último se calcina la muestra impregnada provocando la reducción de los precursores.

En el caso de la IM húmeda, el soporte es sumergido en la solución precursora que contiene el metal de interés saturando completamente los poros. La distribución del metal en el soporte se debe a los procesos de difusión y adsorción [37]

2.4.2 Intercambio iónico (II).

El método de II, consiste en utilizar materiales óxidos que tienden a polarizarse, para así poder generar una superficie con carga cuando son suspendidos en medios acuosos, esta carga se puede controlar con el pH de la solución de acuerdo con las ecuaciones que se presentan a continuación.



En la reacción (1) se representa el medio ácido, en este los sitios de adsorción superficial ($M\pm OH$) están cargados positivamente y solo adsorberían aniones, mientras que en el medio básico de la reacción (2) los sitios de adsorción básicos ($M\pm OH$) son cargados negativamente lo cual provocaría la adsorción de cationes. Si la superficie del óxido no es polarizada el intercambio no se efectúa [38].

2.4.3 Depósito precipitación con hidróxido de sodio.

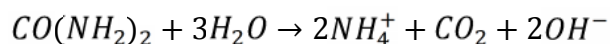
Esta técnica es una alternativa a la adsorción de aniones en el que idealmente la sal precursora de oro ($HAuCl_4$) es hidrolizada, posteriormente se agrega NaOH provocando una elevación del pH el cual se mantiene constante entre 7 y 11 al agregar NaOH en la solución para formar $Au(OH)_3$ que es adsorbido sobre el soporte sólido al momento que este precipita [39,40]. En un enfoque simplista, la carga de metal en cuestión es superior a la del soporte, esto debido al método de síntesis. Este procedimiento fue utilizado por primera vez por el grupo de Haruta y desde entonces se ha convertido en uno de los métodos más utilizados. Haruta ha propuesto

que la precipitación de $\text{Au}(\text{OH})_3$ se lleva a cabo exclusivamente en los defectos que actúan como sitios de nucleación.

Esta técnica es adecuada para los soportes de magnesia, titania, alúmina, óxido de circonio y óxido de cerio, pero no funciona bien para la sílice (SPZ - 2) sílice-alúmina (SPZ-1) o óxido de tungsteno (SPZ-1).

2.4.4 Depósito precipitación con urea (DP-Urea).

Este método consiste en tres pasos esenciales: 1) Preparar una solución precursora y una de retardo , 2) poner en contacto las soluciones precursora y el soporte en el cual se llevará a cabo el depósito del metal en cuestión, y 3) separar y secar. En el caso del oro la solución precursora es una solución acuosa de HAuCl_4 , la urea sirve como solución de retardo ya que la urea se descompone a una temperatura superior a los 60°C como lo indica la reacción siguiente.



Dicha descomposición genera gradualmente OH^- lo que permite que se dé una basificación homogénea en la solución, la temperatura de contacto entre la solución precursora con urea y el soporte en el cual se deposita el metal es de 80°C por un tiempo de contacto variable entre 1 y 16 hrs, el tiempo depende del tamaño de partícula a obtener. Posteriormente se separa el sólido de la solución, se lava en agitación constante y por último se seca [41].

2.5 Comparación entre las técnicas de síntesis.

Zanella y colaboradores [41], realizaron un estudio con diferentes técnicas de preparación de catalizadores de oro soportadas en titanio (TiO_2). Por los métodos de depósito fue posible obtener diferentes tamaños de partículas de oro en el cual los resultados obtenidos se resumen en la figura (10), donde la eficiencia de los métodos hace referencia a la cantidad del metal que se logró depositar (señalizado por estrellas, eje “y” derecho)); la línea para el tamaño de partícula muestra la distribución de los sistemas catalizadores sintetizados por cada método marcándose los tamaños mínimo, promedio y máximo (por cuadros, eje “y” izquierdo). El método DP-Urea es el más prometedor y eficiente de los aquí estudiados, debido a que la distribución de los tamaños de partícula se encuentra en el intervalo de actividad del oro, y la pérdida del metal es mínima en comparación con los otros métodos.

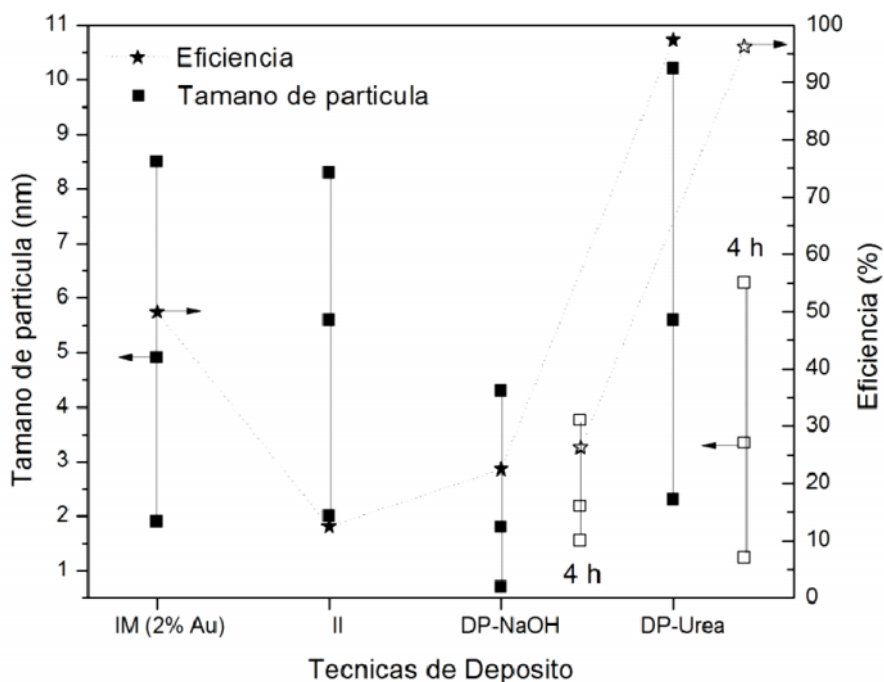


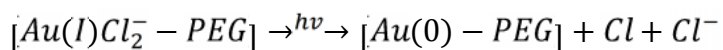
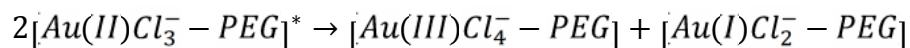
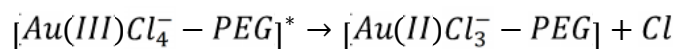
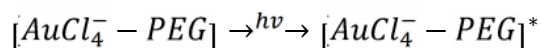
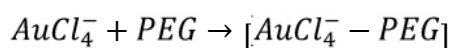
Figura 10. Análisis de distribución en el tamaño de partícula y la eficiencia del método de síntesis en catalizadores Au/TiO₂. Donde IM: impregnación; II: intercambio iónico; DP-NaOH: depósito-precipitación con hidróxido de sodio; DP-Urea: depósito-precipitación con urea [41]. Las figuras sólidas corresponden a un depósito por 1 h y las figuras huecas a un depósito por 4 h, solo para el método DP.

Si bien es posible realizar un análisis similar y/o extender el anteriormente citado, las condiciones de la experimentación difieren entre ellos; por lo que no es posible hacer una estandarización y la preferencia de los resultados se podría influenciar por una variación en las condiciones de síntesis.

2.6 Formación de las NPs de oro por medio de radiación ultravioleta.

La síntesis y formación de NPs metálicas de oro por medio de radiación UV no se ha reportado con gran énfasis en la literatura, esta técnica se considera una alternativa viable para obtener NPs con morfología determinada, tanto coloidales como en matrices sólidas [42,43], debido a su alta reproducibilidad.

Se ha reportado que si se irradia UV a una solución acuosa de la sal precursora de oro se logran sintetizar rápidamente NPs metálicas de oro y dependiendo del nivel de irradiación y el tiempo al cual se someta la solución, se controlan el tamaño y la morfología de las NPs [44], lo cual también se puede controlar utilizando un agente estabilizador como el PEG que puede recubrir las NPs de oro. La formación de las NPs en presencia del agente estabilizador se puede expresar por la ecuación siguiente.



En comparación con las diferentes técnicas de síntesis, con la radiación UV se obtienen tamaños de partículas grandes (5-20 nm), esto se puede controlar variando la concentración de Au y el tiempo de exposición a la radiación UV [45].

2.7 HIPÓTESIS

La actividad catalítica de los sistemas basados en oro y soportados en alúmina, pueden ser influenciadas por el tamaño de partículas de oro en la oxidación selectiva de hydroxymatairesinol a oxomatairesinol.

2.8 OBJETIVOS

2.8.1 General

Sintetizar y caracterizar catalizadores de oro soportados en alúmina con diferente tamaño de NPs de oro para ser utilizados en la reacción de oxidación selectiva de hydroxymatairesinol a oxomatairesinol.

2.8.2 Específicos

- Preparar alúmina nanoestructurada por la técnica sol-gel partiendo de precursores órgano-metálicos.
- Preparar catalizadores de oro/alúmina con diferente tamaño de NPs de oro por las técnicas adecuadas.
- Caracterizar los catalizadores por métodos físico-químicos.
- Estudiar el desempeño catalítico de los materiales en la oxidación selectiva de hydroxymatairesinol a oxomatairesinol.

CAPITULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el siguiente capítulo se describen los pasos que se llevaron a cabo para lograr la síntesis de los catalizadores. También se enlistan los materiales y reactivos utilizados.

3.1 Materiales y reactivos

Para lograr un manejo adecuado y elaborar con precisión cualquier experimento fue necesario seleccionar los reactivos adecuados. En la tabla (1) se enlistan los reactivos involucrados en las síntesis que se llevaron a cabo en este trabajo.

Tabla 1. Compuestos implicados en la síntesis

COMPUESTO PRECURSOR	FORMULA QUÍMICA	COMPUESTO FINAL
Tetraclorourato Ácido	$\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	$\text{Au}(\text{OH})_3$
2 methyl,2,4-Pentanodiol	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{CHOH}-\text{CH}_3$	---
Alumina- secbutóxido	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	Al_2O_3
Hidróxido de amonio	NH_4OH	NH_4OH (25 M)
Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (0.42M)

3.2 Síntesis

La síntesis del catalizador de oro implicó varios pasos; en el diagrama que se ilustra a continuación se esquematizan los pasos para la realización de la síntesis de alúmina por el método Sol-gel.

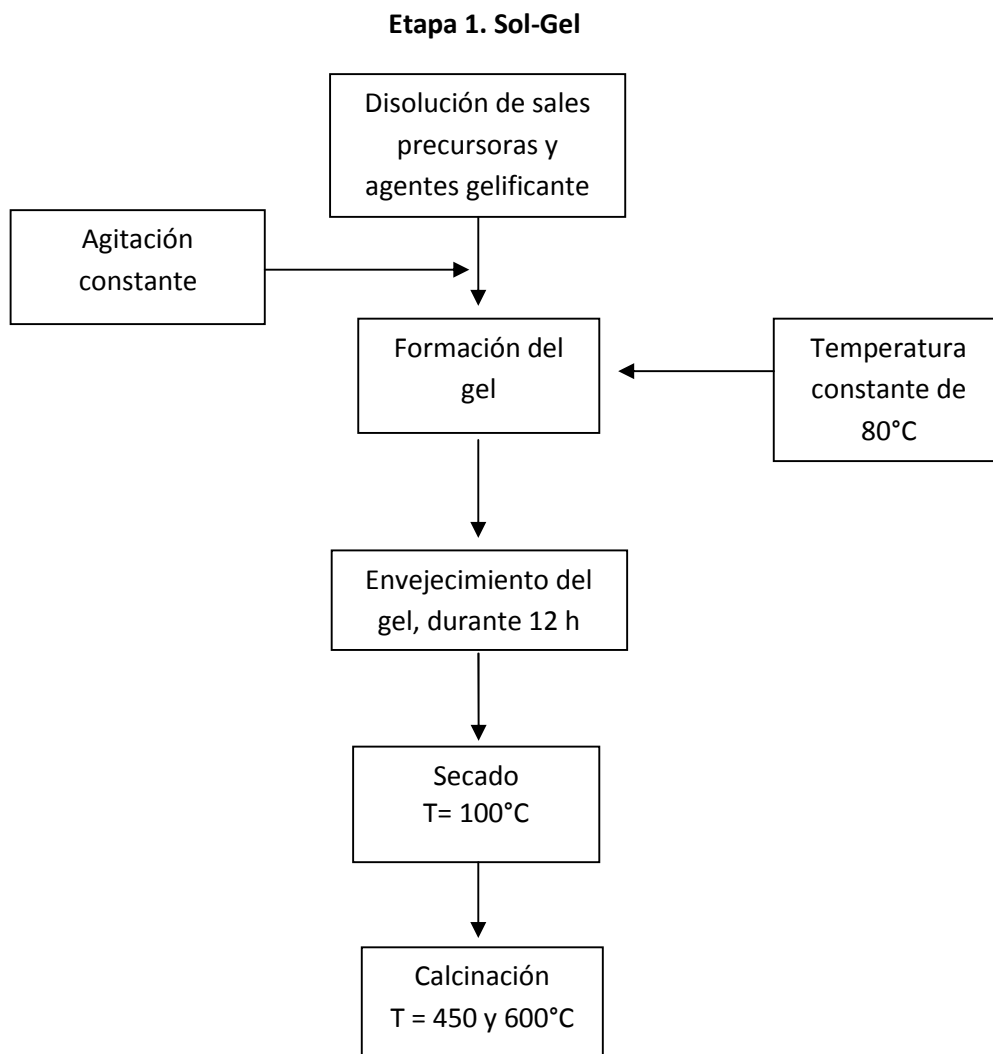


Figura 11. Diagrama general de proceso de síntesis de alúmina por método sol-gel

3.2.1 Síntesis del soporte Al_2O_3 por el método Sol-gel

La síntesis por el método sol-gel [46], antes descrita en la figura (11), se puede simplificar en tres pasos: la preparación del sol y el gel, el secado y la calcinación. A continuación se describen los detalles experimentales de cada paso, respectivamente.

Primer paso:

Para la formación del sol, se mezclaron 50 ml de metil-2,4-pentanodiol como agente gelificante con 75 ml de sec-butóxido de aluminio como precursor de Al_2O_3 (alúmina). Una vez realizada la mezcla, se mantuvo en agitación continua por 3 h a temperatura constante de 80°C . La configuración del sistema de preparación se presenta en la figura (12).



Figura 12. Configuración del equipo para la síntesis de alúmina por el método Sol-gel. (1) Parrilla de calentamiento con agitador magnético, (2) Regulador de corriente para la manta de calentamiento, (3) Bomba de agua, (4) Refrigerante de bolas, (5) Controlador de temperatura, (6) Matraz de tres bocas con manta de calentamiento.

Una vez transcurrido el tiempo, se agregaron gota a gota 50 ml de agua desionizada, con la finalidad de iniciar la hidrólisis y obtener el gel. Al finalizar, se dejó en reposo durante 10 h, para madurar el gel y garantizar su estabilidad.

Segundo paso:

Una vez formado el gel se removieron los solventes orgánicos que aun se encontraban en la solución, con evaporación a temperatura de 100°C en vacío, durante 12 h obteniéndose un sólido seco.

Tercer Paso:

El tratamiento térmico se realizó en flujo de un gas inerte como N₂ y en O₂. Primeramente, la muestra es calcinada a 450°C por 12 h con una rampa de 5°C/min. En flujo de N₂ como gas de arrastre para residuos orgánicos que aun se encuentran presentes en el sólido. Posteriormente, se inicia un segundo tratamiento térmico en flujo de O₂ a una temperatura de 650°C por 6 h y con una rampa de 5°C/min.

El producto final de esta síntesis fue alúmina nanoestructurada (Al₂O₃-Sg) en un polvo muy fino.

3.2.2 Síntesis de los catalizadores de oro soportados en alúmina-Sg por el método de depósito-precipitación con urea.

En la figura (13) se ilustran los pasos fundamentales del método DP con urea.

Etapa 2. Deposito-precipitación con urea

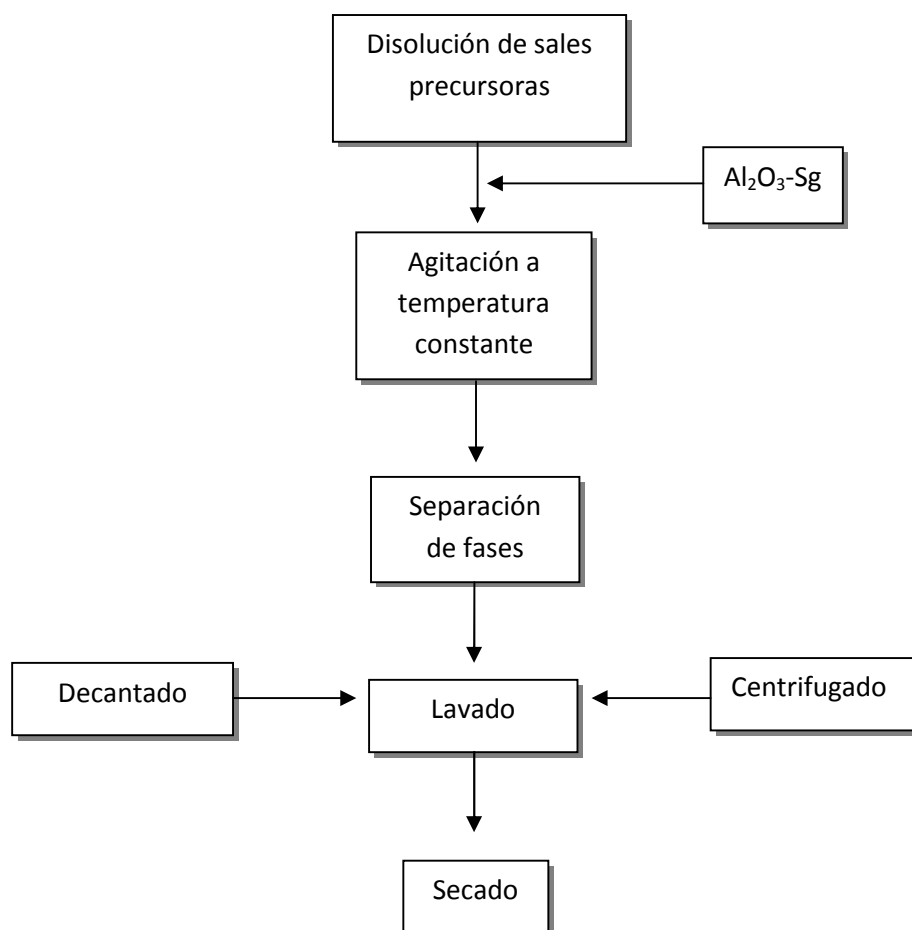
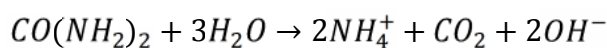
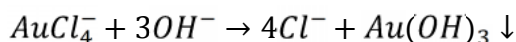


Figura 13. Proceso de síntesis de las NPs de oro soportado en alúmina por el método DP-Urea.

Para la obtención del hidróxido de oro soportado en alúmina por depósito-precipitación ($\text{Au}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) [46], fue necesaria la preparación de una solución que contenía al precursor de oro en una concentración de 4.2×10^{-3} M y urea 0.42M. En condiciones estándar, por cada gramo de soporte son necesarios 100 ml de la solución. Se mezcló el soporte con la solución precursora la cual presentó un pH inicial ácido aproximado en un valor de 2. Se mantuvo en agitación vigorosa por 4 h a 80°C , observándose un aumento gradual del pH, lo cual se atribuye a la descomposición de la urea como se muestra en la reacción siguiente.



La generación de radicales OH permite que la sal de oro se descomponga pasando de un medio ácido, a un medio básico obteniendo así hidróxidos de oro.



Las dos reacciones anteriores se llevan a cabo simultáneamente, provocando que el pH incremente, debido a la neutralización del ácido presente en la solución. La formación del $\text{Au}(\text{OH})_3$ genera otros dos complejos, los cuales son $\text{Au}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Au}(\text{OH})_2^+$.

Al terminar el depósito, el sólido obtenido se lavó con NH_4OH 25 M durante 20 min, para eliminar el cloro remanente [47]. Posteriormente, se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El secado se realizó a temperatura ambiente por un periodo de 24 Hrs.

La muestra $\text{Au}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenida por este método de síntesis se denomina "muestra fresca".

3.3 Tratamiento para la obtención de los catalizadores de oro.

3.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Con esta técnica se controló el tamaño de las NPs metálicas de oro ante los cambios de temperatura graduales a los cuales fueron sometidos, apreciándose la influencia de ambos. El equipo utilizado está integrado por varios instrumentos agrupados en 3 conjuntos como se muestra en la figura (14); en el primer conjunto se encontraban el micro-reactor en el que se llevaron a cabo las pruebas, el horno con el cual se mantuvo el control de la temperatura, y un termopar que midió la temperatura dentro del micro-reactor. El segundo grupo estuvo integrado por los tanques de H₂ y He, incluyéndose las válvulas reguladoras de los flujos correspondientes, así como una pantalla de monitoreo de flujos. Un tercer conjunto constó de un programa computacional para el registro de la temperatura.

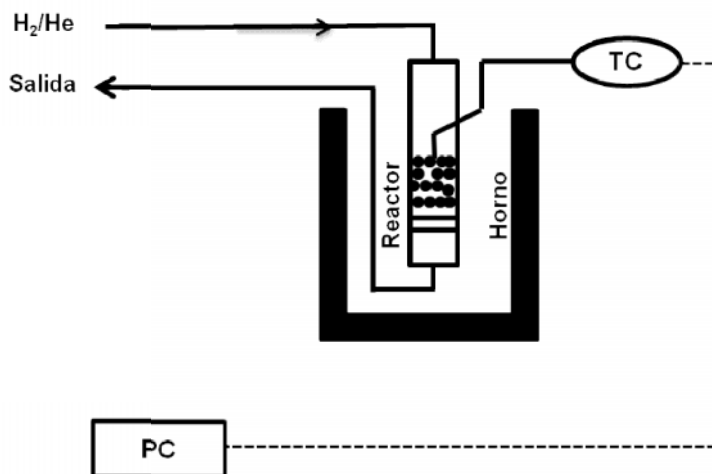


Figura 14. Esquema del arreglo para el tratamiento térmico en flujo de H₂ (TPR).

El procedimiento general consistió en exponer porciones de la muestra fresca, en un flujo de una mezcla de gases. La mezcla de gases (50 ml/min). La mezcla de gases contenía un 10% en volumen de H₂ en He, con incrementos de temperatura

programados de (20°C/min). La temperatura final fue diferente para cada porción de la muestra fresca; el objetivo fue llevarlas hasta la temperatura final y después enfriar inmediatamente para las temperaturas de 250, 350°C. Las muestras tratadas hasta 600°C fueron expuestas por 16 h y 1 semana.

Los catalizadores obtenidos por los diferentes tratamientos se denominaron como se describe a continuación., Para los catalizadores con tratamientos térmicos a 250°C (Au/Al₂O₃- 250), 350°C (Au/Al₂O₃- 350), 600°C durante 16 h (Au/Al₂O₃- 600 /16), 600°C durante una semana (Au/Al₂O₃- 600 / S)

3.3.2 Reducción por radiación ultravioleta

La formación de las NPs metálicas de oro soportados en alúmina nano estructurada por irradiación UV se realizó en una cámara cromática UVlink crosslinker 508 de la marca UVITEC CAMBRIDGE (ver figura 15), la cual está equipada con espejos estratégicamente colocados en las paredes y en la base, operando a las longitudes de onda de 254, 312 y 365 nm.



Figura 15. Cámara cromática UVI link crosslinker 508.

Otra porción de la muestra fresca se expuso a irradiación UV a una longitud de onda de 254 nm. El estudio de la formación de las NPs metálicas de oro se realizó observando el efecto de la radiación con respecto al tiempo (7h en total) de exposición. La muestra se colocó dentro de la cámara en un espejo alineado con la fuente de la radiación UV. Se aplicó una irradiación UV a 254nm a temperatura ambiente, una porción de la muestra fresca expuesta a la irradiación se retiró las 7 hrs de exposición. El resto de la muestra fresca se mantuvo hasta el tiempo en que la señal del plasmón de oro se mantuvo sin cambios.

La muestra expuesta a irradiación UV se etiquetó como (Au/Al₂O₃- UV).

3.4 Caracterización Físico-Química

La posibilidad de potencializar la aplicación de los catalizadores va a depender en gran medida del conocimiento que se disponga de ellos: La composición química y las características físicas de los catalizadores son estudiados por diferentes técnicas descritas a continuación.

3.4.1 Adsorción de N₂ (BET)

Con las isothermas BET, obtenidas por la adsorción de nitrógeno, se determinó el área superficial de la alúmina preparada en el laboratorio por el método sol-gel y, para efectos de comparación, de la alúmina comercial. Esta técnica de caracterización se realizó en un analizador Tristar® II 3020 del cual se obtuvieron las mediciones del área superficial y porosidad del material. Se pesaron 0.1 g de muestra que se colocaron en los tubos dentro de los cuales se llevó a cabo el experimento.

Previamente, la muestra fue tratada con un flujo de argón a 300°C por 1 h. Con la finalidad de remover gases adsorbidos sobre la superficie. Las muestras fueron introducidas en un baño de nitrógeno a su temperatura de ebullición normal (-195.8°C (77 K)), en un intervalo de presiones inferior a 1 atm, obteniendo los resultados de las isotermas de Brunauer-Emmet-Teller (BET), así como el volumen y diámetro de los poros.

3.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Con XRD se estudió la estructura cristalina del soporte por la identificación de sus fases y se realizaron estimaciones de tamaño de cristal mediante el uso de la ecuación de Scherrer. Esta caracterización se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, en el cual el tubo de Rayos X está fijo, el porta muestras y el detector están en movimiento. Como condiciones de operación se establecieron la radiación Cu- α con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, con un tamaño de paso de 0.02 en un intervalo de análisis de 20-80°.

Para la realización de este análisis se tomaron porciones de 0.5 g de la muestra. Los sólidos fueron colocados en el portamuestras del equipo, para la identificación de las fases cristalinas presentes se utilizaron, los patrones de difracción de las fichas cristalográficas de la base de datos PDFWIN. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller, así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción. El tamaño de los cristales se puede estimar por la ecuación de Scherrer (ver ecuación 1).

$$dp = \frac{k\lambda}{(B \cos\theta)} \quad (1)$$

Donde dp es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo al que se presenta la difracción, k es la constante de Scherrer que toma un valor medio de 0,9 y B es la anchura del pico a altura media expresada en radianes. Para conocer el principio de funcionamiento de la técnica consulte el capítulo 6 en la sección 6.3 de anexos.

3.4.3 Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP)

El análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes en las muestras, es más preciso, cuando se analiza todo el material (superficie y bulto). La técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP por sus siglas en ingles) permite analizar la composición química del material. El análisis se realizó en un ICP Emission Spectrometer Varian Liberty 110 bajo las siguientes condiciones: presión de Ar de 150 KPa, temperatura del plasma 1500° C, velocidad de inyección de 25 rpm con un diámetro interno del tubo de 2 mm, tiempo de estabilización del equipo de 15 s, tiempo de análisis de 10 s, y tiempo entre análisis para limpiar las líneas de inyección de la muestra de 30 s.

50 mg de las muestras se colocaron en un tubo de vidrio para someterlas a un tratamiento térmico y eliminar así el agua sobre la superficie. Para posteriormente, ser completamente diluidas en ácidos. Para conocer el principio de funcionamiento de la técnica vaya a al capítulo 6 en la sección 6.6.

3.4.4 Espectroscopía de UV-Vis *ex situ*

Con UV-Vis es posible obtener espectros de absorbancia de las diferentes muestras. En los análisis de UV-Vis de las muestras se distinguieron transiciones electrónicas en el régimen de las longitudes de onda en estudio: ultravioleta (UV 190-370 nm), visible (Vis 370-700 nm) y cercana al infrarrojo (NIR 700- nm). La reflectancia difusa se presenta cuando los materiales son regularmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

El equipo utilizado para este análisis fue un espectrofotómetro de UV-Visible AVANTES, el cual se conforma de dos partes; 1) lámparas Avalight-DH-S-BAL y 2) un lector Avasapac-2048, que registra y envía los datos obtenidos a una computadora. Para el análisis de las muestras de forma *ex-situ* es decir, después del tratamiento, estas se colocaron en la celda de medición, ver figura (16). La celda de medición se encuentra conectada a una sonda de cuarzo. Que facilita la irradiación de la muestra con las longitudes de onda en el intervalo Ultravioleta y visible y al mismo tiempo tomar lecturas de las mediciones efectuadas. Dicha sonda se describe con mayor profundidad en el tema siguiente.

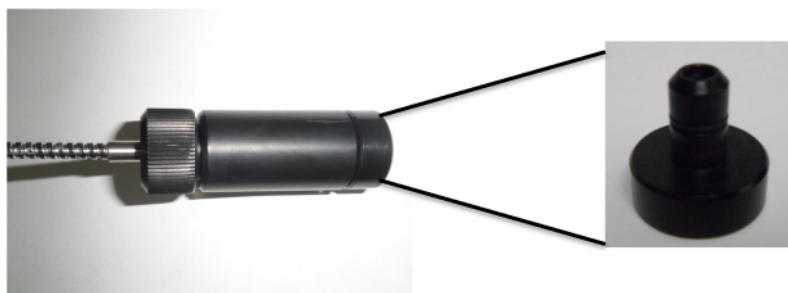


Figura 16. Celda de medición de Uv-Vis- *ex-situ*, conectada a una fibra óptica.

3.4.5 Espectroscopía de UV-Vis-*in-situ*

El análisis de los pasos por los cuales pasa cualquier reacción o fenómeno justo al momento de efectuarse, se pueden monitorear y registrar por medio de técnicas *in-situ*. El comportamiento *in-situ* de la formación de las NPs metálicas de oro fueron monitoreados por una sonda de fibra óptica térmicamente estable. La sonda consiste de seis fibras ópticas para emitir la radiación Uv y una fibra óptica para colectar la lectura y registrar los datos en el espectrómetro de Uv- Vis, el cual tiene una interfase con un software para recolectar los datos obtenidos y graficarlos. En la figura (17) se muestra el esquema completo del equipo. El principio de funcionamiento de la técnica se describe en el capítulo 6 en la sección 6.5.

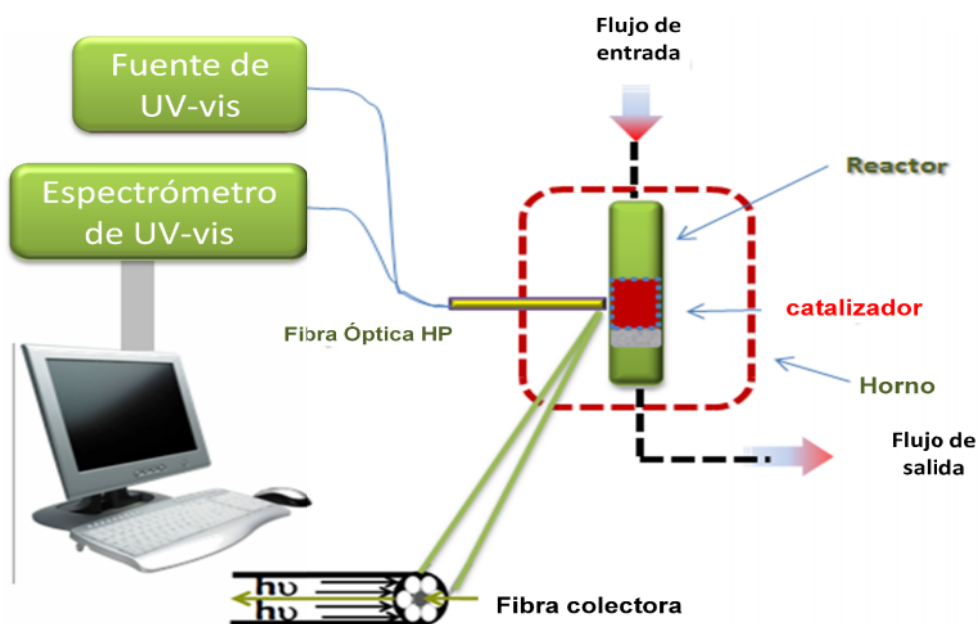


Figura 17. Esquema del equipo para las mediciones de UV-Vis- *in-situ*.

3.4.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

TEM es una técnica que proporcionó información sobre los tamaños de las NPs de oro. El equipo utilizado para este análisis fue un microscopio electrónico de transmisión de la marca JEOL modelo 2010. El equipo cuenta con un sistema de análisis EELS integrado. Se utilizó un voltaje de aceleración de 200 kV; el haz de electrones se generó desde un filamento de hexaboruro de lantano. El cañón de electrones trabajó a un vacío de 10^{-9} Pa.

La preparación de las muestras fue estricta. Se tomó una porción aproximada de las muestras en polvo de 100 mg, la cual fue diluida en agua. Una gota de la dilución se colocó en rejillas de cobre recubiertas de carbón. Al finalizar la preparación, las muestras fueron introducidas en la parte media de la torre del microscopio, donde se esperó unos minutos hasta que se alcanzó de nuevo el ultra alto vacío de operación; posteriormente se inició con el bombardeo de electrones a la muestra. Para un mayor entendimiento de la técnica y los principios de funcionamiento de la misma, consulte el capítulo 6 en la sección 6.4.

3.5 Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT.

El HRM fue obtenido en forma de lignano, obteniéndose a partir de los nudos de abeto de Noruega, utilizando para esto una mezcla de acetona-agua [48]. El extracto se concentró en un evaporador rotatorio y después fue purificado por cromatografía.

El material de interés para la reacción de oxidación de HMR se obtuvo como una mezcla de dos diastómeros HMR 1 y HMR 2, con una relación molar de HMR 2: HMR

1 = 2:1 mol/mol, una vez obtenida la mezcla, la pureza del HMR se determinó por cromatografía de líquidos (GC) presentando un 95%.

La reacción se realizó en agitación constante en un reactor de vidrio de 200ml a presión atmosférica, dicho reactor se encuentra equipado con una camisa de calentamiento, utilizando aceite de silicona para tener una mayor transferencia de calor, un condensador de reflujo conectado al reactor con un medio de enfriamiento fijado a -20°C, para mejorar la agitación se utilizó un agitador con hélice tipo turbina y deflectores. Para iniciar se colocó en el reactor una cantidad de 6 mg del catalizador. Con un tamaño de grano del catalizador de 45-63 μ m, con el objetivo de suprimir las limitaciones de transferencia de masa. El catalizador se pre-activó por calentamiento bajo hidrógeno con una pureza de AGA, 99,999% a un flujo de 100 ml/min, hasta una temperatura de 150°C, bajo monitoreo *in situ*, el reactor se enfrió hasta la temperatura de reacción 70°C bajo nitrógeno (AGA, 99,999%) en un flujo 100 ml/min. el catalizador fue estudiados con 2 % vol de Propan-2-ol con una pureza de 99,8% (Sigma-Aldrich) utilizando agua como disolvente que ha demostrado ser el más eficaz [7Error! Bookmark not defined.]. Se utilizó una solución inicial de 100 ml con una concentración HMR 1 de 1 mg/ml, la cual se vertió dentro del reactor, el flujo de gas se cambió por aire sintético, la mezcla se agitó a una velocidad de 1000 rpm a un tiempo de reacción cero y se tomó una primera muestra.

Con el fin de obtener la concentración en las muestras a diferentes tiempos se retiraron del reactor diferentes muestras a intervalos de tiempo periódicos y se analizó por GC utilizando una columna HP-1 (25 m de longitud, y un diámetro interno 0,20 mm, con un espesor de película 0,11 micras) y un detector de ionización de llama

(FID) que opera a 300°C. Antes del análisis GC se añadió betulinol, el disolvente se evaporó presentándose el proceso de sililación. Más detalles del procedimiento de análisis se dan en [13]. La muestra de sililación fue inyectada con un muestreador automático. La temperatura inicial de la columna era de 120°C (durante 1 min), la rampa de calentamiento fue de 6°C/min hasta alcanzar los 300°C. Los datos obtenidos se monitorearon y verificaron por medio de cromatografía de líquidos y un espectrómetro de masas (GC-MS, Hewlett-Packard) bajo las mismas condiciones de GC.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estudio de la morfología de la alúmina

Es necesario conocer las propiedades de los soportes, como la dispersión de metal activo sobre la superficie de los óxidos mixtos la cual favorece al tener mayor área superficial. En la tabla (2) se concentran los resultados estimados por el equipo Micromeritics para la muestra preparada por la técnica Sol-gel, así como los datos de alúmina comercial. En la figura (18) se muestra una comparación entre la alúmina comercial y la sintetizada por el método Sol-gel, en el eje "y" se encuentra situado el volumen de poros y en el eje "x" el diámetro de poros, se puede señalar que la muestra comercial exhibe un menor diámetro de poros con respecto a la muestra preparada en el laboratorio por el método Sol-gel, teniendo esta última mejores propiedades ya que el tamaño en sus poros es adecuado para el reacomodo de moléculas de gran tamaño.

Tabla 2.- Resultado de análisis BET de la muestra de alúmina- Sg y alúmina comercial.

Datos	γ -Al ₂ O ₃ -Sg	Al ₂ O ₃ -Comercial
Área superficial (m ² /g)	212	211
Volumen de poro (cc/g)	0.9	0.7
Diámetro de poro (nm)	12	7

Es decir, permite evitar obstrucciones del camino de los isómeros HRM1 y HRM2. Se conoce que después de un tiempo de la reacción de oxidación selectiva para la

obtención de oxoMAT estas empieza a desactivarse posiblemente por la obstrucción provocada por las moléculas debido a su tamaño.

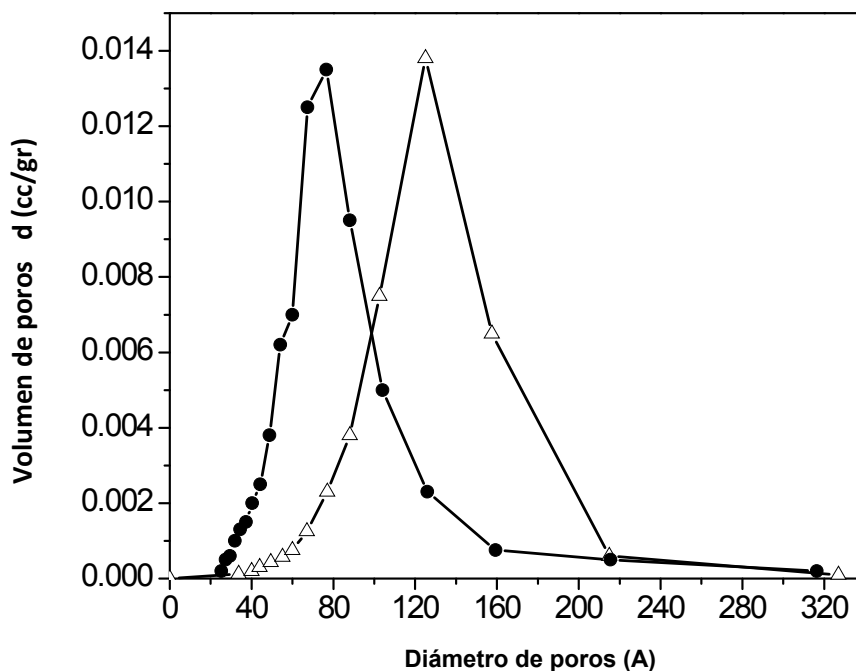


Figura 18. Diámetro de poros (eje x), v.s volumen de poros (eje y) de (Δ) γ - Al_2O_3 -Sg, y (•) Al_2O_3 -comercial.

4.2 Análisis de las fases cristalinas de alúmina

Con la ayuda de la técnica XRD se obtuvo el difractograma que se muestra en la figura (19), el cual corresponde a la alúmina preparada por el método sol-gel (Al_2O_3 -Sg). La caracterización por XRD nos ayuda a conocer las propiedades estructurales. Después de su comparación con la ficha numero 290063 de las tablas internacionales PCPDFWin, se encontró que el material presenta una fase γ . Con la ayuda de la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de cristales de alúmina en el plano cristalino con mayor intensidad [440] resultando de 4.6 nm esta se corroboró con

micrografías de TEM en las cuales los cristales de alúmina tienen un diámetro mayor al calculado con la ecuación.

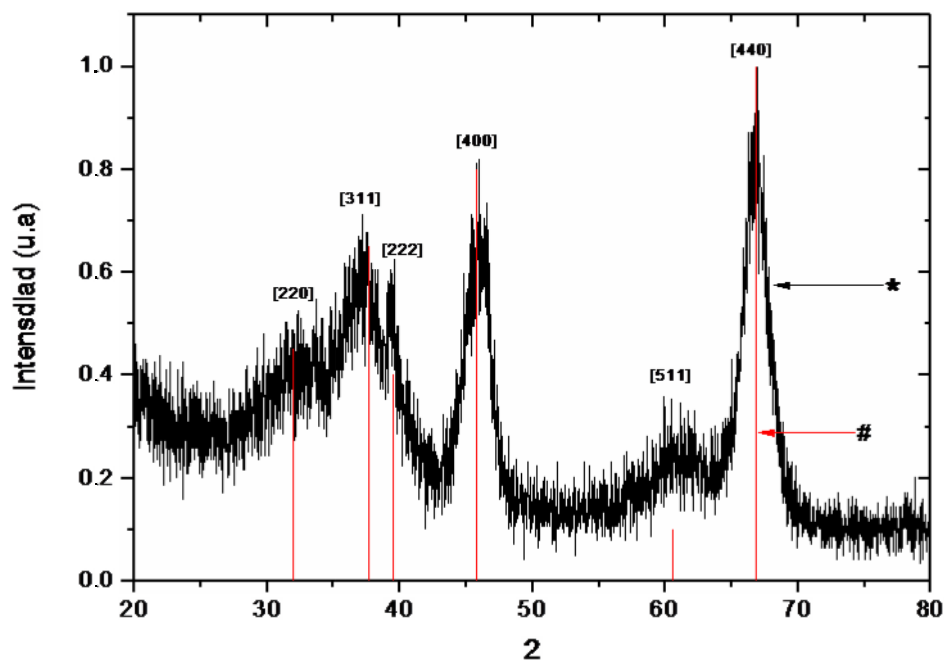


Figura 19 Difractograma de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sg}$, (#) representan las posiciones de las señales encontradas en la base de datos PCPDFWin, (*) espectro de alúmina Sol-gel, los números encerrados en [] son los índices de Miller.

4.3 Composición química del catalizador

Por medio de la técnica ICP se puede determinar la concentración del metal depositado. En este caso, sobre alúmina preparada por el método Sol-gel. En la tabla (3) se muestra la cantidad de oro detectada por el equipo de ICP en la muestra, logrando concluir que el método es muy efectivo ya que la cantidad calculada a depositar coincide con la que se encuentra en el catalizador final.

Tabla 3. Cantidad de oro depositada en γ -alúmina sol-gel determinada por ICP

Muestra	Contenido de oro, % peso
Muestra fresca (Au(OH) ₃ /Al ₂ O ₃)	1

4.4 Estudio de formación de partículas de oro

A través de conocer el comportamiento en la formación de las NPs de oro es posible manipular la formación de las NPs con los parámetros de las diferentes técnicas aplicadas.

4.4.1 Por la técnica de Uv-Vis-in-situ.

Estudios recientes han demostrado que la síntesis de NPs de oro no soportadas preparadas a través de la hidrólisis de H₂AuCl₄ con NH₄OH muestran espectros con una banda característica en 360 nm, que es asignada a la banda de transferencia de carga (BCT) entre el oro y el oxígeno, y preparadas con NH₄CO₃ presenta además otra señal de BCT alrededor de los 600 nm, esta última banda puede ser asignada al plasmón superficial de NPs de oro [49]. En la figura (20) se muestra los espectros de UV-Vis de hidróxido de oro preparado con hidróxido de sodio y carbonato de amonio [50,51,52]. Se demostró que la sal de oro fue reducida a oro metálico por la presencia del carbonato de amonio.

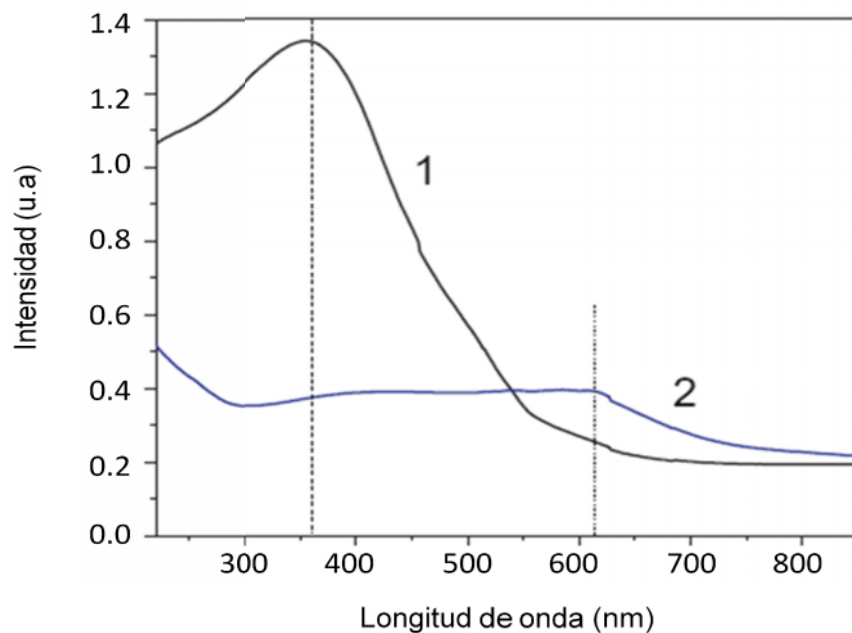


Figura 20.- Espectro de hidróxido de oro preparado por hidrólisis de la solución acuosa de HAuCl_4 con NH_4OH (curva 1) y con NaHCO_3 (curva 2) a temperatura ambiente [50]. Las líneas discontinúas presentan la posición de las señales de hidróxido de oro a 360 nm y oro metálico a 615 nm.

El espectro de UV-Vis de la muestra fresca prepara por la técnica DP con urea se ilustra en la figura (21), donde se representa la absorbancia en el eje “y” y en el eje “x” se encuentra la longitud de onda.

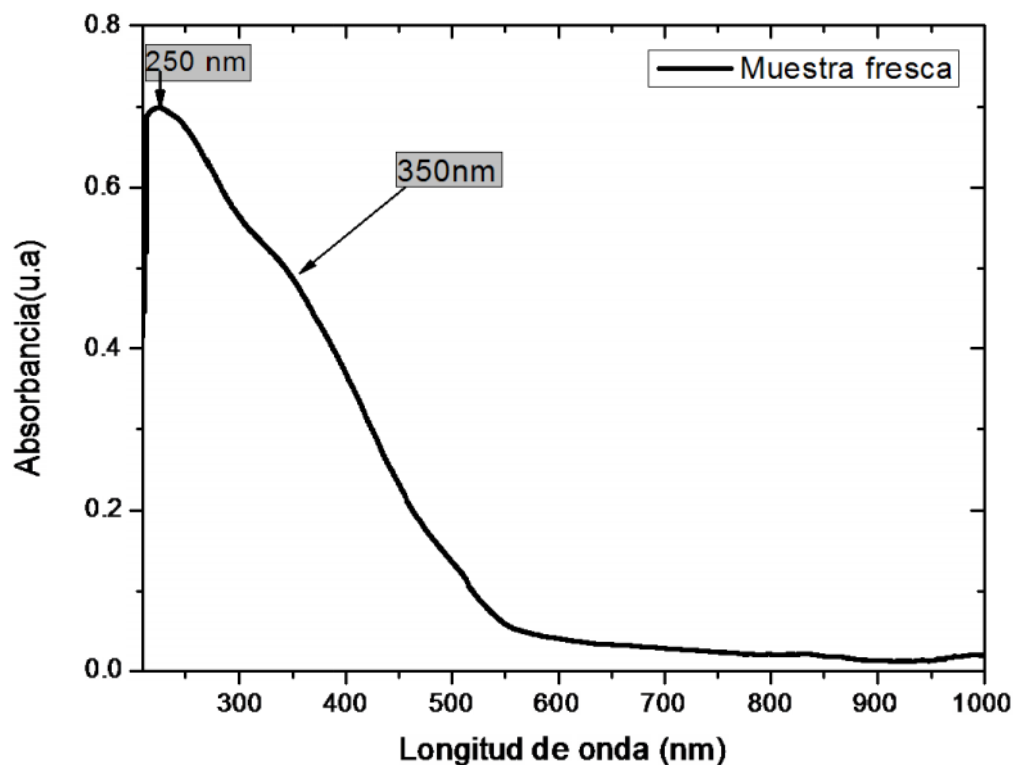


Figura 21. Espectro de UV-Vis de la muestra fresca.

El espectro de la muestra fresca utilizado como muestra de referencia para los estudios *in-situ*, nos presenta dos señales en longitudes de onda de 250 y 350 nm las que se atribuyen a la señal de hidróxido de oro, el desplazamiento hacia el azul con respecto a la referencia (ver figura (20)), que presenta la muestra fresca es atribuido a la humedad presente y a la interacción con el soporte [53].

La dinámica de la formación de las NPs de oro se ha reportado por medio del estudio de los espectros de UV-Vis durante TPR estos se analizaron de manera *in-situ* con un espectrómetro de UV-Vis acoplado a un espectrómetro de masas para la muestra fresca de Au/MgO, se presenta en la figura (22). Los estudios mencionados se

realizaron dentro de un intervalo de temperaturas (26 °C hasta 350°C), mostrando una pequeña absorción de hidrógeno, así como desorción de H₂O, CO₂ y NH₃, ver figura (22). En los espectros UV-Vis de la muestra, la posición del plasmón de las NPs de oro metálicas se mantuvo en el intervalo de 500-560 nm este apareció debido a las condiciones de TPR, la intensidad y la posición del plasmón es fuertemente dependiente de la temperatura. La intensidad del plasmón se incrementó significativamente con el aumento de la temperatura, esto indica el aumento en la cantidad de NPs de oro formadas, ver figura (22). El perfil de los cambios de intensidad de los plasmones sugiere que existen tres pasos distinguibles en el proceso de formación de las NPs de oro: el primer paso lento de 50-180°C, un segundo pasó rápido entre 180-225°C y un tercer pasó lento de 225-350 °C.

El primer paso se desarrolló con una intensa desorción de agua, aunque sin ningún tipo de consumo de hidrógeno. Por lo tanto, la formación de NPs de oro, solo es determinada por la descomposición térmica del precursor de oro. En este paso, la formación de NPs de oro está acompañada con un cambio significativo en la intensidad del plasmón, ver figura (22). La posición del plasmón se desplaza hacia la región roja del espectro debido a que las NPs de oro se recubren con una capa de compuestos que tienen la propiedad de tener un alto valor en la función dieléctrica. Esta explicación se basa en los cálculos teóricos presentados en [54]. Por lo tanto, se puede sugerir que las NPs de oro se forman en este intervalo de temperaturas principalmente dentro de las partículas primarias de hidróxido de oro, que han sido soportadas en la superficie de MgO durante la preparación de la muestra [55].

El segundo paso del proceso, es decir, la formación rápida de NPs de oro dentro de un intervalo estrecho de temperaturas de 180-225°C, presentó un consumo de hidrógeno. Sin embargo, la absorción de hidrógeno corresponde a sólo 0,05% del valor requerido para la reducción completa del precursor de oro. Por lo tanto, la formación de NPs de oro en este paso se produce principalmente al tratamiento térmico el cual descompone térmicamente el hidróxido de oro deshidratado. De manera similar a la etapa anterior, se observaron cambios significativos en la posición de plasmón, lo que sugiere que el crecimiento de las NPs partículas del oro se produjo por aglomeración. El desplazamiento de la posición del plasmón hacia el rojo indica que las NPs de oro formadas en esta etapa todavía están cubiertas por capas de hidróxido de oro ($\text{Au}(\text{OH})_3$) [55].

En la tercera etapa, la formación de las NPs de oro termina. El bajo incremento en la intensidad del plasmón de este paso está determinado por la descomposición de la parte residual del precursor de oro. La reducción con hidrógeno de la superficie externa de las partículas de oro depositadas a 225 °C provoca la desorción de amoníaco. Este último indica que en este punto la película de $\text{Au}(\text{OH})_3$ que cubre las nanopartículas de oro, está completamente reducida a Au^0 causando la desorción de amoníaco debido a que este último presenta menor afinidad hacia el oro metálico en comparación con hidróxido de oro. Al aumentar la temperatura hasta 350°C no afectó la posición del plasmón que indica la estabilidad de las NPs de oro previniendo la sinterización bajo estas condiciones [55].

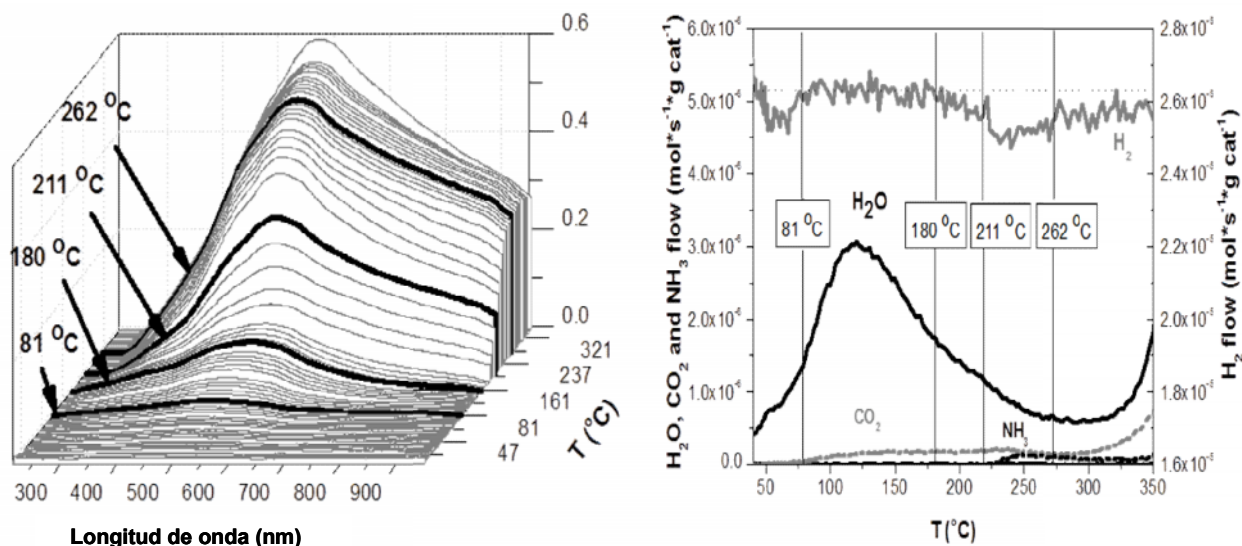


Figura 22. Espectros de UV-Vis- *in-situ*-masa de la muestra de Au/MgO durante TPR [55].

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de la formación de las NPs de oro soportadas en alúmina y correlacionar las condiciones de tratamiento con el tamaño de las NPs de oro. La muestra fresca se sometió a condiciones de reducción a temperatura programada (TPR) de manera *in-situ* entre intervalos de temperatura, a partir de temperatura ambiente hasta 600°C. Los resultados de este análisis se muestran en la figura (23), mostrando en el eje “y” la absorbancia en unidades arbitrarias (u.a), en el eje “x” la longitud de onda en nanómetros (nm) y en el eje “z” la temperatura del tratamiento, la línea (--) representa la posición del plasmón de oro, las flechas numeradas del 1 al 3 indican cada uno de los puntos importantes de la formación de las NPs.

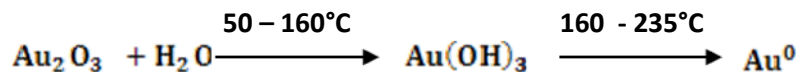
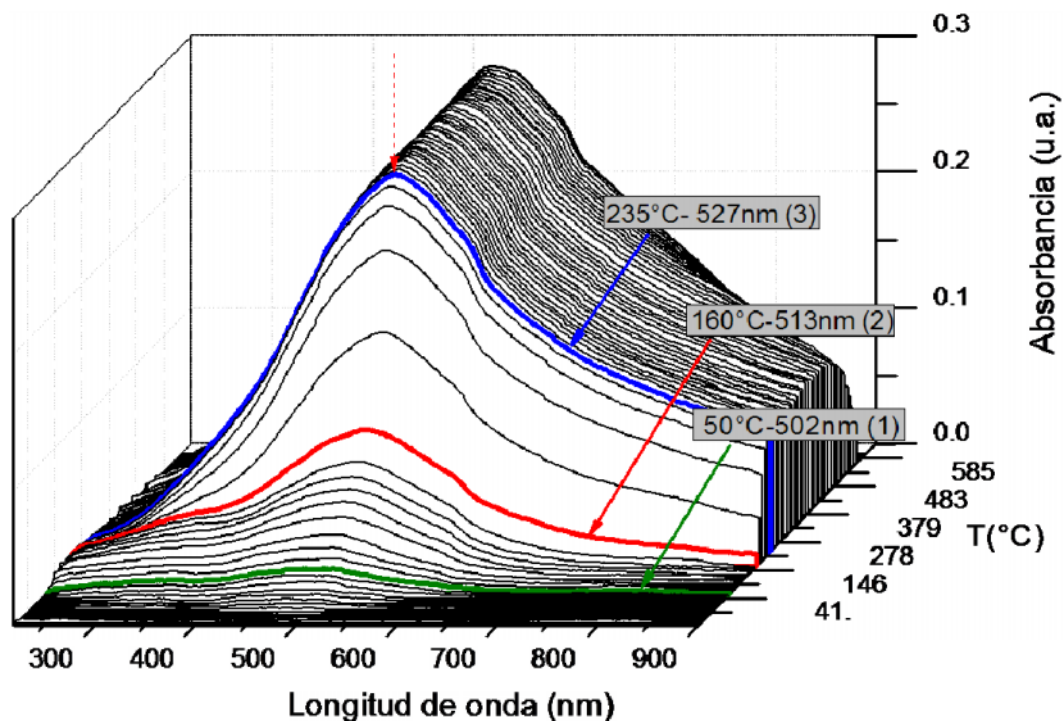


Figura 23. Espectros de Uv-Vis-*in-situ* durante el tratamiento térmico de la muestra fresca con temperatura programada (TPR) en flujo de hidrógeno.

Al efectuar el análisis podemos observar que la reducción de oro se efectúa en tres etapas de crecimiento con un comportamiento similar a la tendencia de reducción de las NPs soportadas en MgO descrita en los párrafos anteriores. Presentando de igual manera una etapa lenta que se da en el intervalo de 50 y 160°C (1), una rápida entre 160- 235°C (2) y por último una lenta de 235-600°C (3).

Para un mayor entendimiento del comportamiento de la formación de las NPs se realizó un estudio más detallado utilizando los datos obtenidos de los espectros de UV-Vis, esto se comparó con la temperatura del tratamiento TPR, dicho análisis se muestra en la figura (24), en esta se encuentra graficada la intensidad del plasmón de oro en u.a. la cual corresponde al eje “y” izquierdo y la posición del plasmón de oro en el eje “y derecho” en nm, en el eje “x” se representa la temperatura en (°C) del tratamiento térmico, cada uno de los puntos importantes en el estudio de la formación de las NPs, se encuentra marcadas con letras, estas se relacionan con las micrografías que se encuentran en la figura (27); (A) corresponde a la muestra fresca, (B) a 250°C (Au/Al₂O₃- 250), (C) 350°C, (Au/-Al₂O₃-350), (D) 600°C (Au/-Al₂O₃-600).

Haciendo énfasis en el comportamiento de la reducción del hidróxido de oro a partículas metálicas y observando el comportamiento de la posición de plasmón de oro en la figura (24), podemos distinguir que la posición del plasmón respecto a la temperatura se comporta de tres etapas, en la cual dos de ellas son muy remarcadas y una última poco visible, la primera de las dichas etapas es cuando una señal empieza a cambiar su posición de 501 a 528 nm, entre 100 y 250°C, entre estos intervalos, podemos suponer que la reducción de partículas de oro se efectúa de una manera casi espontánea, ya que las NPs de oro reportan una señal aproximadamente a una longitud de onda de 550 nm [49].

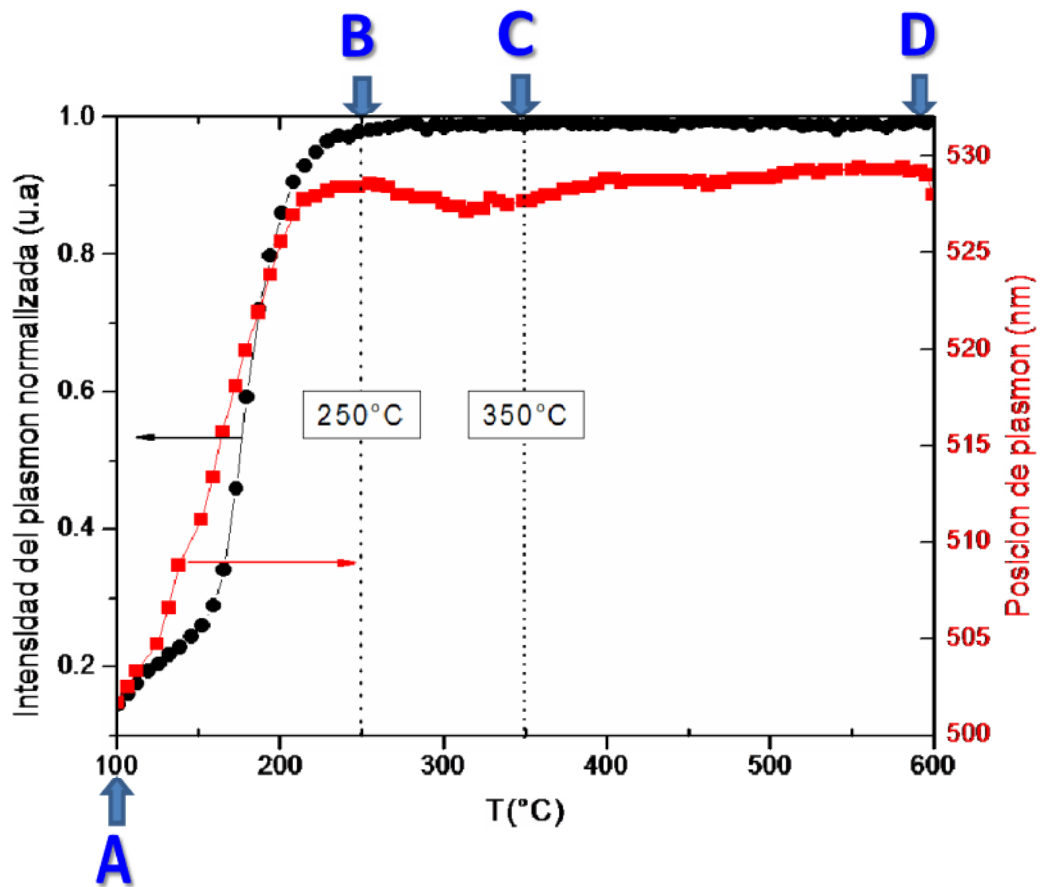


Figura 24. Posición de plasmón (derecha) e Intensidad del plasmón (izquierda) v.s. temperatura (°C)-, (A) Muestra fresca, (B) Au/-Al₂O₃- 250°C, (C) Au/-Al₂O₃-350°C, (D) Au/-Al₂O₃- 600°C.

Otro de los comportamientos denominado etapa lenta es a partir de 250°C. En este punto se observa un desplazamiento de la posición del plasmón de las NPs de oro hacia la zona de menor valor en la longitud de onda (azul), las NPs de oro empiezan a aglomerarse, esto provoca un aumento en la distancia entre las partículas afectando la posición del plasmón de oro [56], concluyendo a una temperatura de 350°C, después de este punto la posición del plasmón se mantiene estable, lo cual indica que no hay más crecimiento de partículas de oro, no es hasta alcanzar la temperatura de 500°C donde se presenta otro incremento moderado, este conforma la tercera etapa

de comportamiento del plasmón, haciéndose afín a una nueva aglomeración de partículas de oro.

Tras el análisis de los espectros, se observa que la posición del plasmón puede afectarse directamente por la naturaleza de los tratamientos térmicos, para temperaturas menores de tratamiento se observa un desplazamiento hacia la izquierda que puede atribuirse a la presencia de partículas de menor tamaño, sucede lo contrario al aumentar la temperatura final del tratamiento [56], debido a que esto promueve aglomeraciones de las NPs de oro.

En base a [55] podemos concluir que la primera etapa de crecimiento se conforma por la formación de las NPs de oro recubiertas por capas de hidróxido de oro, mostrando un plasmón a 513 nm, en esta etapa se descompone parte del hidróxido de oro así como la urea restante en el catalizador, la descomposición que se genera en esta etapa es por efecto térmico, el hidróxido de oro pasa a ser óxido de oro, este a su vez empieza a disociarse liberando oxígeno entre los 160 y 235°C [57], dando así el inicio y final de la segunda etapa de reducción del óxido de oro a NPs metálicas, al finalizar el segundo paso denominado como etapa rápida, se puede concluir que el hidróxido de oro se redujo en su totalidad [54], esta afirmación se puede corroborar observando el aumento de intensidad del plasmón de oro en la figura (24), ya que el aumento de NPs viene acompañado con un aumento en la intensidad del plasmón de oro. Después de esta reducción, por efecto térmico, inicia la tercera etapa nombrada de nuevo lenta, en esta se puede concluir que solo se dio aglomeración de las NPs metálicas de oro aumentando el tamaño de las mismas. En la figura (25) se presenta el esquema propuesto de la formación de las NPs de oro.

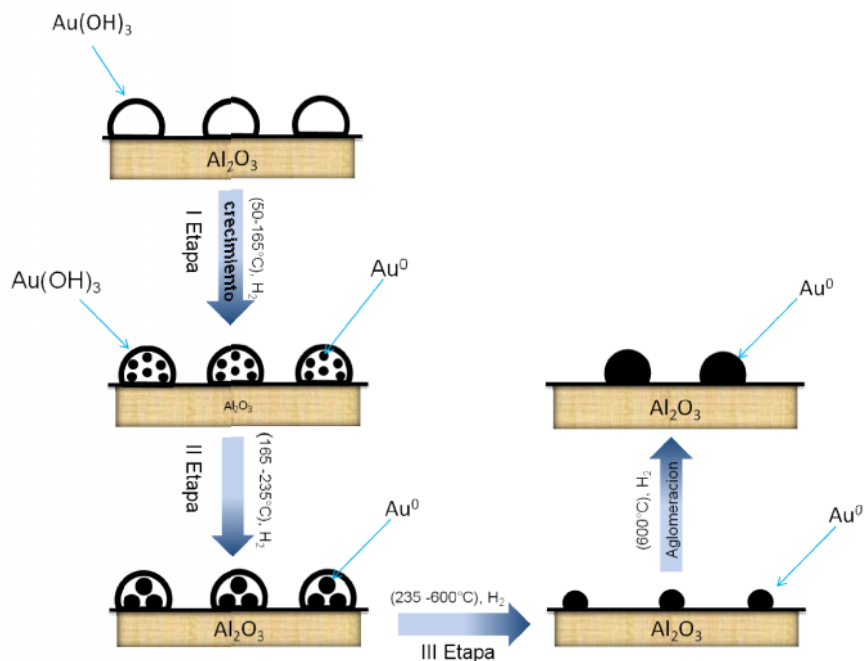


Figura 25. Esquema de la formación de las NPs metálicas de oro por TPR.

4.4.1.1 Por la técnica de UV-Vis *ex situ* y TEM

El tamaño de las NPs de oro es un parámetro muy importante para obtener catalizadores activos, solo algunos métodos son capaces de producir tamaños de NPs efectivos (menores a 5 nm). Además del método de preparación, el tamaño de las NPs depende de otros parámetros, por ejemplo las condiciones de tratamiento posteriores. En la figura (25) se observan los espectros de las diferentes muestras obtenidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, los cuales están comparados y restados con la señal de hidróxido de oro que se representa con (A), para el tratamiento térmico a una temperatura de 250°C (B), tratamiento de 350°C (C), tratamiento de 600°C durante 16 h (D).

Comparando las señales, se puede concluir que el plasmón de oro sufre cambios significativos entre los dos primeros tratamientos, para (B), la posición del plasmón se

presenta a 545 nm, presentando un alargamiento, esta forma puede ser atribuida a la presencia de diferentes tamaños de partículas, como se observa en la distribución de las NPs correspondiente. Para (C), se observan cambios considerables en la señal del plasmón. Al compararlo con el espectro del tratamiento de 250°C la posición cambia de 545 a 548 nm, es decir una variación de 3 nm y además sufrió cambios en la intensidad, dado que en esta señal se refleja en el aumento de la cantidad en las NPs.

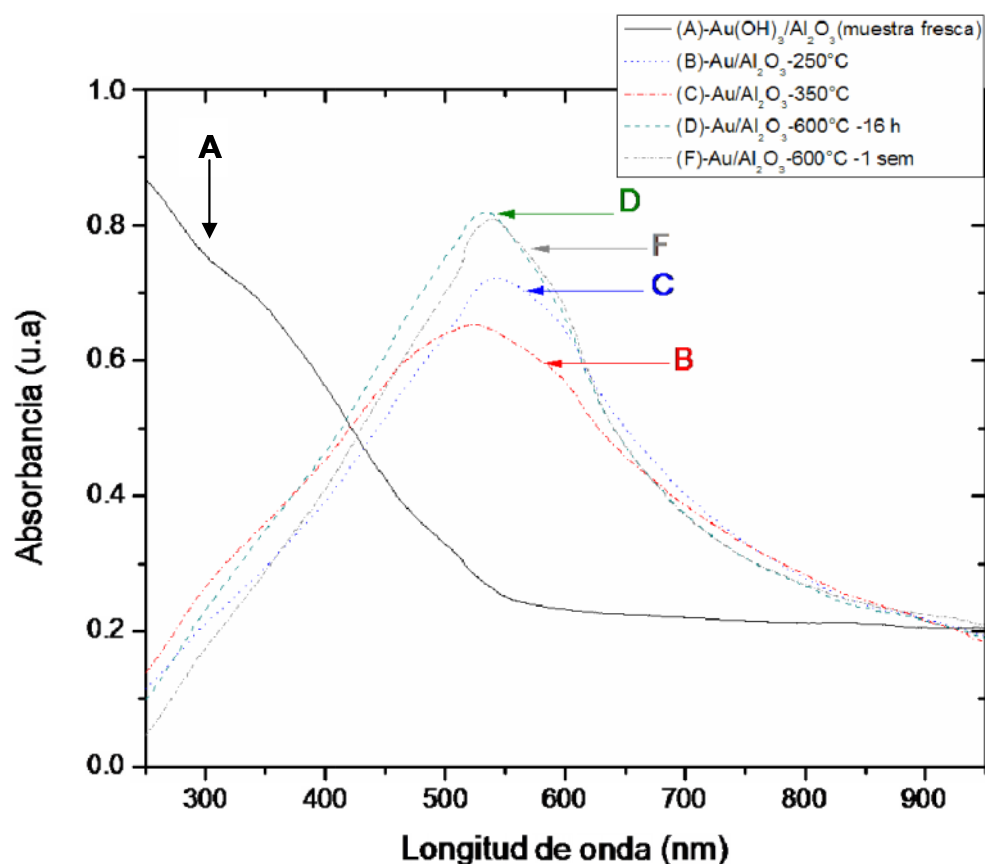


Figura 26. Espectros de Uv-Vis-Ex situ de las muestras Au/-Al₂O₃ después de diferentes tratamientos.

En el espectro que corresponde al tratamiento de 600° C durante 16 h, nombrado (D), presenta cambios de posición, de 558 a 531nm teniendo un desplazamiento de 27 nm hacia el azul, esto se debe a que partículas de tamaños superiores se encuentran en la muestra.

Las partículas de oro observadas en las micrografías obtenidas con ayuda del microscopio de electrones de transmisión (por sus siglas en ingles TEM) permiten conocer el tamaño medio de las partículas de oro. En la figura (27), se ilustran micrografías representativas de las muestras obtenidas para cada tratamiento térmico. En las micrografías se encuentra en inserción el histograma de la distribución de las NPs de oro para cada muestra; donde (A) representa la muestra fresca, (B) Au/Al₂O₃-250, (C) Au/ -350°C, (D) Au/Al₂O₃ 600/16 h, (E) Au/Al₂O₃ 600/1 S.

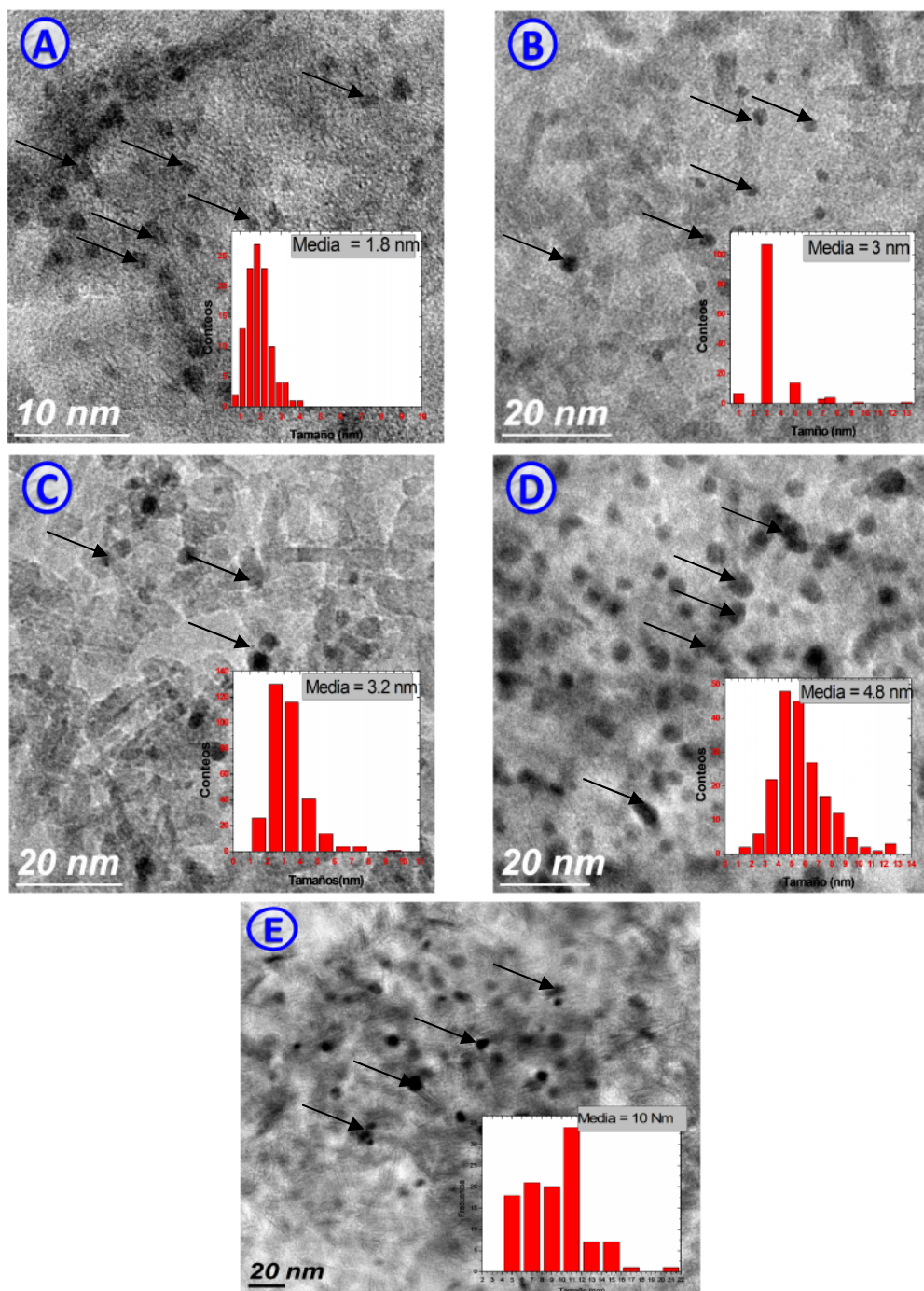


Figura 27. Micrografías de las muestras de oro sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Donde: (A) muestra fresca, (B) Au/Al₂O₃- 250, (C) Au/Al₂O₃- 350, (D) Au/Al₂O₃ 600/16 h, (E) Au/Al₂O₃ 600/1 S. Las imágenes cuentan con el histograma de diámetros de las NPs de oro, respectivo en inserción.

En la figura (27-A) se puede observar el hidróxido de oro con un contraste oscuro, se observa que el tamaño predominante en la distribución se encuentra entre los valores de 1.8 y 2 nm teniendo un tamaño medio de 1.8 nm sin embargo existe una distribución más amplia. Las NPs metálicas de oro primarias se pueden observar por esta técnica, sin embargo, en el espectro de UV-Vis no presenta una señal del plasmón de oro, ver (figura 26). Esto se debe a que el haz de electrones logra descomponer el hidróxido de oro debido a la interacción débil entre la interfaz oro-soporte. Como se discute en [47,58]. Después del primer tratamiento térmico que se efectúa a una temperatura de 250°C, ver figura (27-B), comparando con las NPs primarias formadas por la descomposición del hidróxido de oro por medio del haz de electrones del microscopio, se presenta un cambio notable en la distribución de las NPs, entre valores de 1 a 4 nm, con un tamaño medio de NPs metálicas de oro de 3 nm, observándose también NPs de oro con tamaños superiores aproximadamente a los 10nm esto es causa de la aglomeración de las NPs, debido a que la distancia entre las NPs es mayor comparada con las NPs iniciales. En la figura (27-C) las NPs de oro presentan un tamaño medio de 3.2 nm, esta muestra no sufrió grandes cambios comparada con la muestra con tratamiento térmico a 250°C, el cambio se refleja en la distribución de tamaños. En la figura (27-D) se presenta una muestra con un tamaño medio de las NPs de oro de 4.8 nm y una distribución mucho mayor que las anteriores, con valores que van de 1 a 13 nm, teniendo una preferencia de tamaños entre 4 y 5 nm. La figura (27-E) muestra una distribución de las NPs entre 4 y 18 nm y un tamaño medio de 10 nm. La morfología de las NPs es similar en todas las micrografías obtenidas. Las NPs de oro presentan una morfología semiesféricas.

En la tabla (4) se muestra la posición del plasmón y el tamaño de partículas de oro encontradas después de los tratamientos.

Tabla 4. Posición del plasmón de Au y tamaño medio de las NPs de Au, para la muestra fresca y después de los tratamientos térmicos (TPR).

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Tamaño (nm)
Au(OH) ₃ /Al ₂ O ₃	250	1.8
Au/Al ₂ O ₃ - 250°C	527	3
Au/Al ₂ O ₃ -350°C	520	3.2
Au/Al ₂ O ₃ - 600°C (16 h)	531	4.8
Au-Al ₂ O ₃ - TPR-600°C (1 semana)	540	10

4.4.1.1.1 Catalizador preparado por la exposición de la muestra fresca a irradiación de UV

En la búsqueda de un método eficiente para la formación de NPs de oro con tamaños menores de 3 nm, se probó la reducción química a temperatura ambiente, utilizando un agente reductor fuerte, como el borohidruro de sodio (NaBH₄). La reducción del compuesto de oro (Au(NH₃)₄(NO₃)₃) soportado en alúmina, se realizó en medio

acuoso, observando que una parte de las NPs de oro se incorporó a la solución esto debido a la baja afinidad de las NPs con el soporte. Este efecto se confirmó visualmente, es decir el color de la solución madre al final del procedimiento presentó un color vino tinto. Además el estudio del contenido de oro por la técnica ICP demostró la pérdida de oro en la muestra final. De acuerdo a las imágenes de TEM se estimó la distribución y el tamaño promedio de las NPs de oro, una de las micrografías se muestra en la figura (28). Con base en los resultados se concluyó que durante el tratamiento con NaBH_4 en solución acuosa las NPs de oro migraron provocando su aglomeración. Lo cual ocasionó la búsqueda de otra técnica para la formación de NPs de oro con tamaño menor de 3 nm sin efecto de aglomeración.

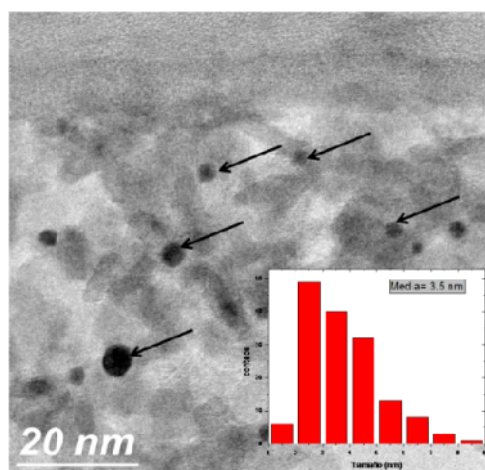


Figura 28. Micrografía de las NPs de oro formadas por la reducción de $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ con NaBH_4 soportado en alúmina. Histograma de distribución de tamaños de las NPs de oro en inserción.

Otro método, reportado en la literatura, efectivo para la formación de NPs de oro es la reducción de una sal de oro por irradiación UV a temperatura ambiente [59]. Se ha reportado que a partir de una solución acuosa de la sal de oro (HAuCl_4) en acetona,

se forman NPs de oro en los primeros momentos (1.5 min) de irradiación con la luz del sol, presentando un plasmón superficial en 520 nm mostrado en la figura (30-1). Belloni [60] propuso que la reducción de las sales de oro se lleva a cabo por las especies que surgen de la radiolisis del agua, electrones solvatados y átomos de hidrógeno, éstos fácilmente reducen a los iones metálicos, ver figura (29). La acetona favoreció el crecimiento de NPs primarias de oro. La formación de NPs concluyó en 15 min (ver figura 30-1).

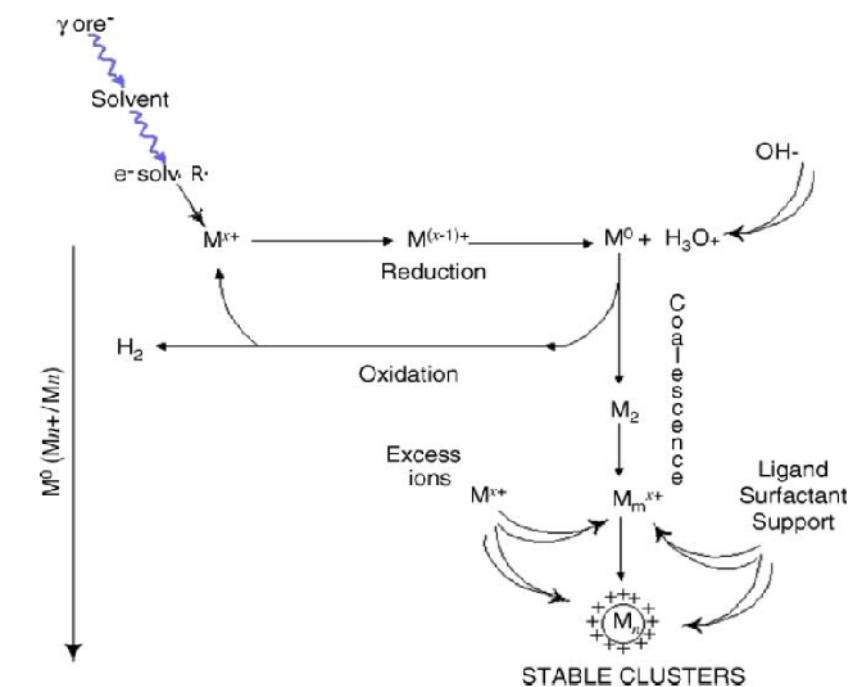


Figura 29. Esquema de formación de las NPs en solución acuosa por medio de irradiación UV [60].

En ausencia de acetona (en agua solamente) la formación de las NPs primarias inicio después de 12 min de irradiación UV (ver figura 30-2) y se completó hasta un tiempo de 35 min. Algunos autores atribuyen este periodo más largo a la presencia de radicales hermanos de los electrones solvatados e hidrógeno que se forman por la

radiolisis del agua, como los radicales libres OH, que son capaces de oxidar los iones o átomos a un estado de oxidación más alto, lo cual es posible prevenir con la presencia de alcoholes secundarios. Los estudios reportados mostraron tamaños de NPs mayores a los 5 nm. Lo cual se puede explicar por la migración y aglomeración de las NPs de oro durante su preparación en solución acuosa. En la figura (31) se representa la formación de NPs de oro en solución por irradiación UV.

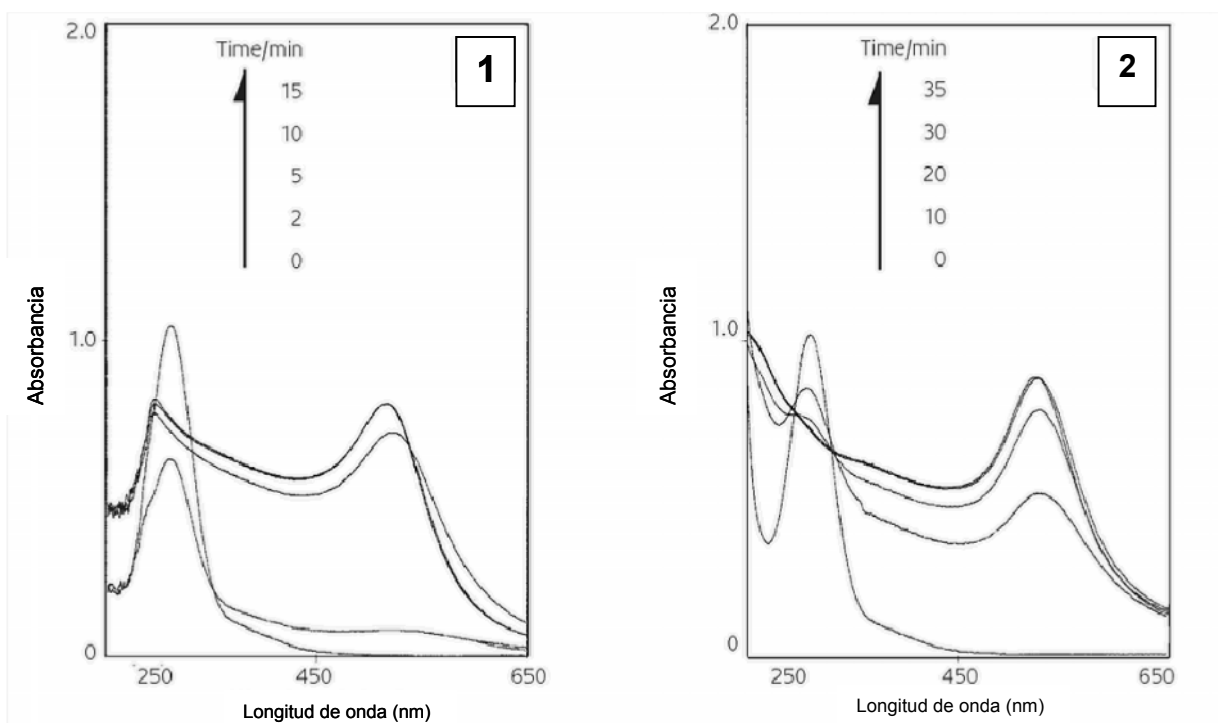


Figura 30. Formación de las NPs de oro por irradiación UV a partir de la solución de HAuCl_4 respecto al tiempo de exposición, (1) con acetona, (2) sin acetona [59].

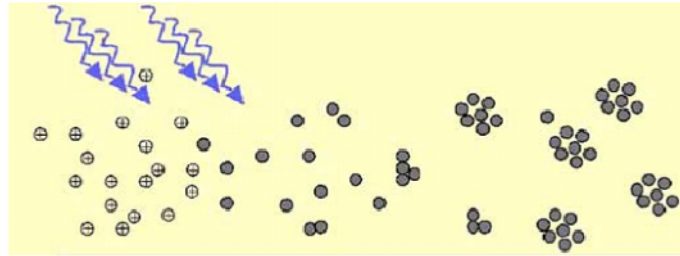


Figura 31. Esquema de formación de las NPs de oro en solución por irradiación UV

La migración de NPs se puede restringir por la disminución de especies de precursor de oro las cuales estarían más separadas por su depósito en la superficie de un soporte. Electrones solvatados pueden ser formados por hidrolisis del agua adsorbida en la muestra fresca, esto porque las muestra fresca contienen una cantidad de humedad bastante grande.

En base a lo escrito anteriormente se propuso formar NPs de oro por la irradiación UV de la muestra fresca a temperatura ambiente, como se muestra en la figura (32).

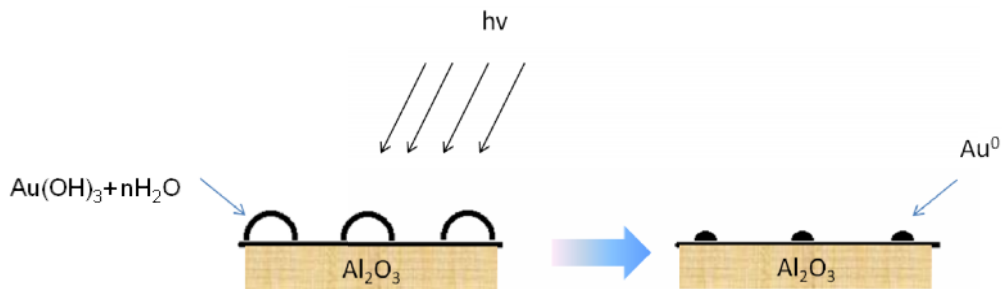


Figura 32. Esquema de la formación de NPs metálicas de oro por irradiación UV a la muestra fresca.

El análisis de la muestra fresca durante el proceso con irradiación UV a 254 nm, se realizó con un espectrofotómetro de UV-Vis en periodos de tiempo diferentes hasta

completar 12 h (ver la figura (33)). Se tomo una porción de la muestra irradiada a un tiempo de 7 h.

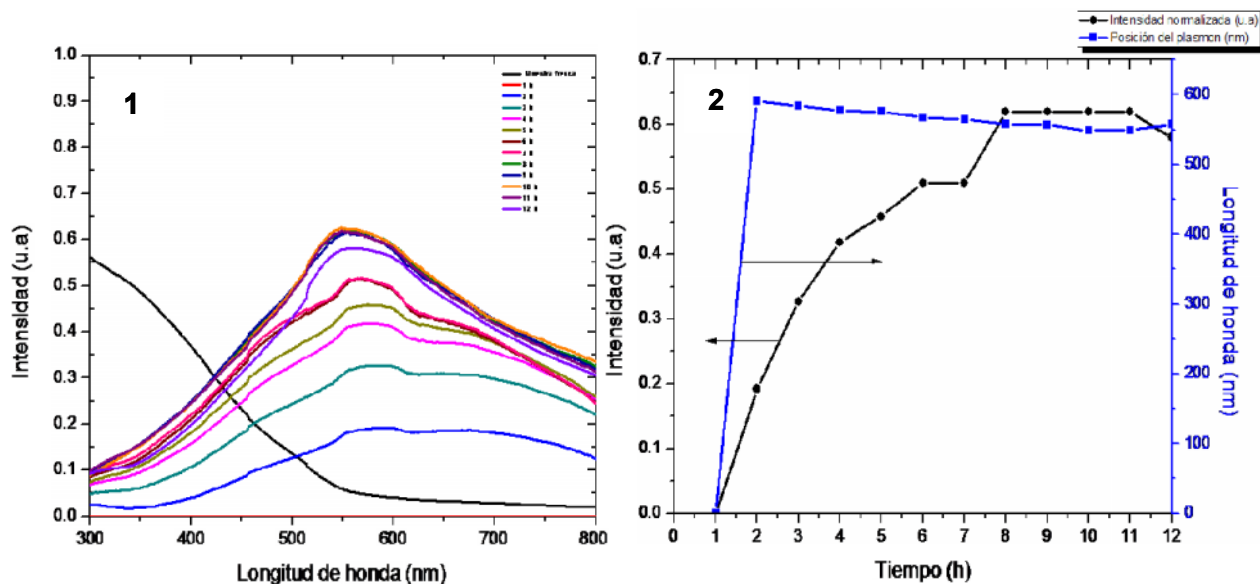


Figura 33. (1) Estudio del crecimiento de NPs metálicas de oro en Au/Al₂O₃ –UV después de su exposición a la irradiación UV a 254 nm durante 12 h. (2) Intensidad (izquierda) y posición de plasmón de las NPs de oro (derecha) contra tiempo de exposición a la irradiación UV
Cada uno de los espectros fue restado con el espectro de la muestra fresca.

Durante la primera hora de irradiación con UV la muestra fresca tomó un color morado tenue. Después de 12 h de exposición la muestra finalizó con un color morado. La aparición del plasmón de oro (ver figura 33-1) confirmó que las NPs de oro aparecieron a partir del primer periodo de exposición.

Los cambios en la intensidad del plasmón y la posición se presentan en la figura (33-2). Concluyendo que después de 12 h de exposición a la irradiación UV la formación de NPs metálicas de oro terminó.

La muestra Au/Al₂O₃ –UV substráida después de 7 h de tratamiento en irradiación a UV, se analizó mediante TEM. La micrografía se muestra en la figura (34). Los puntos oscuros corresponden a las NPs metálicas de oro las cuales se señalan con flechas. También se estimó la distribución y el tamaño promedio de las NPs de oro, el histograma resultante está incorporado en la figura 34. Se logró formar NPs metálicas de oro con un tamaño promedio de 1.9 nm.

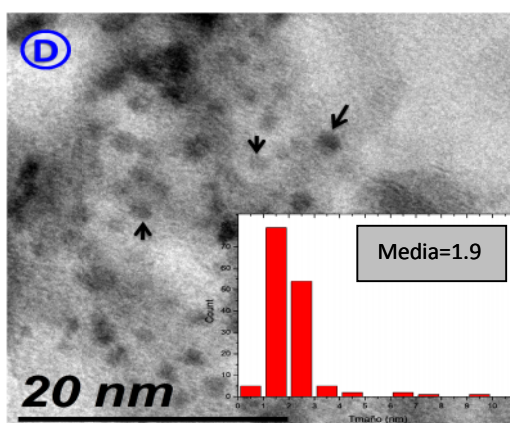


Figura 34. Micrografía de TEM de Au/ Al₂O₃-UV. Histograma de distribución de tamaño de NPs de oro.

Es posible concluir que la técnica de irradiación UV a temperatura ambiente es adecuada para la formación de NPs metálicas de oro soportadas en alúmina con tamaños menores a 3 nm.

4.5 Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT.

El oro soportado en alúmina (comercial) y en ceria (CeO₂) ha sido utilizado como catalizador y han demostrado tener una alta actividad catalítica en la oxidación de HMR para la formación a oxoMAT. Estos soportes son activos por sí mismos en la isomerización de HMR 2 para HMR 1 y Coni. Sin embargo, el depósito de metales

nobles como el Au, Pd cambia su selectividad. La utilización de Au y catalizadores de Au-Pd soportados sobre ceria, resultó en la formación de oxoMAT y Coni con los mismos rendimientos. Los catalizadores de Au y Au-Pd soportados en alúmina han demostrado selectividad a la formación de oxoMAT solamente.

Estudios recientes investigaron la influencia de las interacciones del metal soportado y las propiedades del soporte utilizando oro soportado sobre alúmina (γ -Al₂O₃-comercial), presentando una alta actividad en la reacción de oxidación selectiva del HMR, donde ambos diastereómeros, HMR 1 y HMR 2 se oxidaron a oxoMAT [29]. En presencia de catalizadores de oro la actividad y el rendimiento obtenido a base de los productos se compararon con el soporte de interés γ -alúmina, demostrando que el soporte de alúmina era inactivo en la reacción de oxidación selectiva de HRM para la producción de oxoMAT. Sin embargo, la diferencia más importante es el comportamiento catalítico de las NPs de oro, las cuales presentan selectividad hacia oxoMAT, al compararse con otros metales nobles, soportados en diferentes óxidos metálicos así como en alúmina, este resulta ser muy selectivo [29].

En base a la referencia se propuso estudiar el comportamiento la influencia de de NPs metálicas de oro con diferentes tamaños.

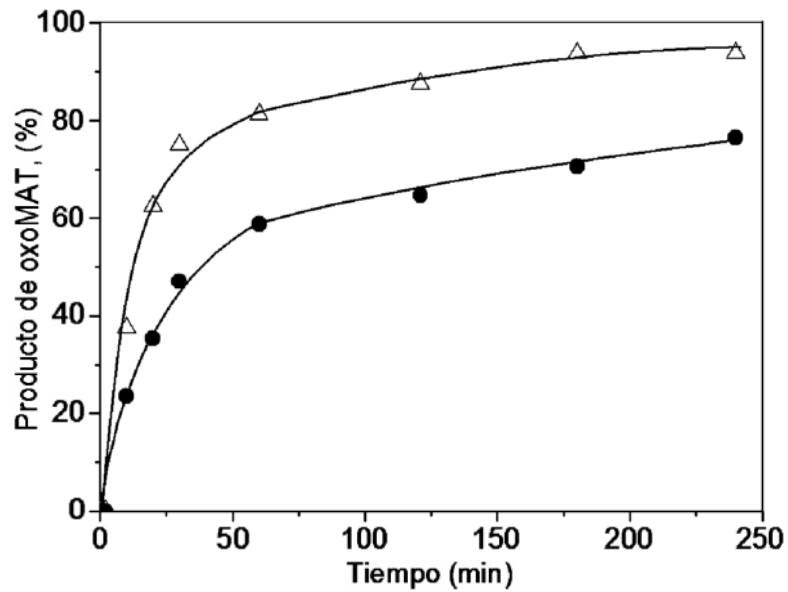


Figura 35. Productividad en la formación de oxoMAT a partir de HRM respecto al tiempo de reacción a $T=70^{\circ}\text{C}$ en flujo de aire sintético, (●) Au/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ - comercial, (△) = Au/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ - sol-gel.

La actividad catalítica se calculó de acuerdo con la ecuación (3) a 20 minutos del tiempo de reacción correspondiente a la parte lineal de las curvas cinéticas que se muestran en la figura (35).

$$TOF = \frac{n_{OxoMAT}(mol)}{n_{Au}(mol) * D_{Au} * 1200(seg)} \quad (3)$$

En la figura (36) se presenta la actividad catalítica de los sistemas en la formación de oxoMAT en presencia de Au/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$. La actividad catalítica está influenciada directamente por el tamaño de las NPs. En la figura (36) se observa un máximo de actividad a los 3.2 nm de diámetro de partícula, fuera de este valor, la actividad decrece la cual podría ser atribuida a los sitios superficiales responsables de la adecuada adsorción del HMR [61].

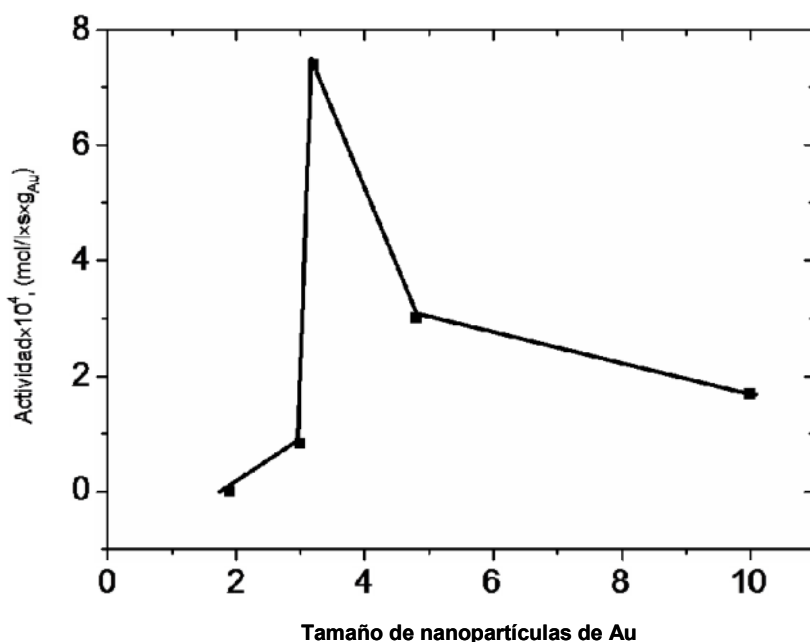


Figura 36. Actividad catalítica en la oxidación selectiva de HRM a oxoMAT sobre los catalizadores de Au/ Al_2O_3 con diferente tamaño de partículas soportados en alúmina.

El comportamiento en la actividad catalítica se puede explicar al compararse con la tendencia teórica propuesta en [17] (ver figura (4)) en la modelación de una partícula de paladio, ellos discuten que la forma de la curva de la actividad se debe a la dispersión de los átomos expuestos en la superficie, esto solo sucede en procesos de

dos etapas. En el caso de la oxidación de HRM el isómero se adsorbe en la superficie del catalizador y luego se desorve conformando las dos etapas de la reacción requeridas. La distribución de las NPs de oro posiblemente controla la forma de la curva de actividad.

Para fines de comparación se han aplicado dos tipos de alúmina como soporte para los catalizadores de oro, Al_2O_3 preparada por sol-gel y Al_2O_3 -comercial. Estos catalizadores demostraron una alta actividad en la oxidación selectiva HMR a oxoMAT. Los resultados obtenidos en la oxidación HMR respecto al tamaño de partículas de oro soportadas en alúmina- Sg se describen en la figura (36). Los resultados de la actividad de alúmina-comercial se describen en la tabla (5). TOF se calculó según la ecuación (3).

Tabla 5. Actividad de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -sol-gel y $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Comercial

Catalizador	TOF ^α , s ⁻¹	Rendimiento de productos ^β , %				
		OxoMAT	HMR 1	Coni	ConiA	otros
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - Sol- gel	0.113	92	0	0	0	0
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - comercial	0.138	74	0	0	0	0

^β Rendimiento de producto después de 4 h;

^α TOF a los primeros 20 min de reacción.

Estas muestras de alúmina se caracterizan con diferente distribución de tamaño de poro (véase la figura 18). La alúmina preparada por el método sol-gel presenta poros con diámetro de 12 nm los cuales son superiores a los de alúmina comercial que presenta diámetro de poros de 7 nm. Teniendo en cuenta el tamaño de partículas de

oro situadas en los poros de alúmina y el tamaño de los isómeros que se utilizan en la reacción, es posible esperar algunas dificultades estéricas en grados diferentes para las muestras de alúmina preparadas por el método sol-gel y alúmina comercial. Dado que las mediciones de área de superficie dan resultados similares, asumimos que para ambos soportes hay acidez de Lewis, favoreciéndose la formación de oxoMAT. El papel del soporte sobre la actividad de los catalizadores de oro en la formación oxoMAT no está claro todavía [14]. Pero el HMR 2 se isomeriza a HMR 1 en ausencia de partículas de Au [11,30]. La actividad de los catalizadores de oro se ve influida por la interacción metal-soporte [28] debido a la transferencia de electrones y, como resultado, la carga parcial de partículas de oro ($\text{Au}^{\delta+}$). El oro admite una ligera aportación de las especies de oro con carga positiva (Au^+) como se muestra en [36]. Al mismo tiempo, las interacciones con la alúmina y las NPs de oro no afectan al estado metálico oxidante. Por lo tanto la actividad más alta y la selectividad de Au/ γ - Al_2O_3 -Sg podrían ser también relacionadas con la presencia de partículas de Au en el estado metálico (Au^0).

Durante los experimentos catalíticos de los catalizadores aquí estudiados ninguna isomerización de HMR 2 a HMR 1 se detectó y el consumo de ambos diastereoisómeros estaba relacionado con la formación de oxoMAT con un 100% de selectividad.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

- La actividad catalítica del catalizador Au/Al₂O₃-Sg, en la reacción de oxidación selectiva de Hidroximatairesinol a oxomataresinol es controlada por el tamaño de las NPs de oro, la actividad catalítica más alta fue observada para las NPs de 3.2 nm.
- El estudio de la formación de las NPs metálicas de oro durante el tratamiento térmico de muestra fresca, mediante UV-Vis *in situ* mostró que hay tres etapas en el crecimiento: una lenta en el intervalo de temperaturas 50-160°C, una rápida en el intervalo 160-240°C y otra lenta en el intervalo 240-600°C. La mayoría de las NPs metálicas de oro fueron formadas por descomposición térmica: Au(OH)₃→ Au₂O₃→Au.
- Se logró obtener los catalizadores de oro con NPs metálicas de oro con tamaños de 3, 3.2, 4.8 y 9.8 nm soportados en alúmina nano estructurada variando la temperatura y tiempo de tratamiento térmico en flujo de hidrógeno.
- La exposición del precursor de las NPs de oro a la radiación ultravioleta (UV) a temperatura ambiente dió como resultado la descomposición sin aglomeración de las NPs de oro, logrando obtener NPs soportadas en alúmina con un tamaño promedio de 1.9 nm.
- A través del método sol-gel se obtuvo una muestra de alúmina con alta área superficial, morfología uniforme, así como, cristales de óxido con un tamaño aproximado de 5 nm.

CAPITULO 6. ANEXOS

6.1 Cálculos para llevar a cabo la síntesis de alúmina por el método Sol-gel

Datos de precursor de alúmina:

$Al(OH_3CHC_2H_5)_3 \rightarrow$ Precursor de alumina

$$\delta = 0.9671 \text{ g/cm}^3$$

$$PM = 246 \text{ g/mol}$$

Por ciento en peso de (Al):

$$\frac{\text{Contenido de Al}}{(\text{wt } \%)} = \frac{PM_{Al} * 2}{(PM_{Al} * 2) + (PM_O * 3)} * 1$$

$$Wt_{Al} = \frac{27 * 2}{(27 * 2) + (16 * 3)} * 100 = 52.94$$

Masa requerida de sec-butoxide de aluminio para preparar 15 gr de alúmina:

$$Al_{gr} = \frac{15g(52.94\%/100)}{27 \text{ g/mol}} * 246 \text{ g/mol} = 72.3513g$$

$$Al_{ml} = \frac{72.3513g}{0.9671 \frac{g}{cm^3}} = 74.812ml$$

Contenido metálica de Al (% atómico):

$$\frac{wt\%_{Al}}{PM_{Al}} = \frac{52.94\%}{27 \frac{gr}{mol}} = 1.9607 \%$$

Carga metálico de Al, en gr:

$$\frac{wt \% Al * Masa req.}{100} = \frac{(52.94)(15g)}{100} = 7.941g$$

Contenido de óxido en gramos: (Comprobación)

$$\frac{Carga\ metalica\ de\ Al,\ g}{\left(\frac{PM_{Al} * 2}{PM_{Al} * 2 + PM_{O} * 3}\right)} = \frac{7.941}{\frac{27 * 2}{(27 * 2) + (16 * 3)}} = 15g$$

6.2 Cálculos para obtener 1% en peso de Au en 5 g de alúmina por el método depósito precipitación

Cantidad de urea en gramos:

Se utiliza 1 g de soporte para cada 100 ml de agua.

Para 5 g de soporte, 500 ml de agua desionizada, entonces.

$$24.024 \text{ g de urea} \rightarrow 1000 \text{ ml} \rightarrow 0.4M$$

$$X \text{ g de urea} \rightarrow 500 \text{ ml} \rightarrow 0.4M$$

$$X = 12.612 \text{ g de urea}$$

Para obtener 1% en peso de oro en 5 g de soporte (alúmina), es necesario utilizar la cantidad de precursor de:

$$\frac{\%Au}{100} * PM_{Precursor \text{ de Au}} * g \text{ soporte}$$

$$\frac{\frac{1\% \text{ de Au}}{100}}{196.999 \text{ g de Au/mol}} * 339.779 \text{ g de HAuCl}_4/\text{mol} * 5 \text{ g de Al}_2\text{O}_3$$

$$= 0.862529 \text{ g de HAuCl}_4$$

6.3 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite la caracterización de la estructura interna de los materiales cristalinos, es decir materiales cuyo arreglo atómico presenta una periodicidad en tres dimensiones. El material puede presentarse en forma de polvos, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno o varios cristales.

Los rayos X se obtienen haciendo incidir electrones de alta energía sobre un “blanco” de un material metálico. Para la obtención de los rayos X es necesaria una fuente de electrones, una fuente de alto voltaje y un blanco metálico. Concretamente estas fuentes llamadas también tubos de rayos X poseen dos electrodos uno que funciona como ánodo (el blanco metálico) y otro como cátodo (la fuente de electrones). El ánodo se mantiene a potencial de tierra, mientras que el cátodo se encuentra a un potencial negativo del orden de 10-50 kV. El cátodo está formado esencialmente por un filamento que se calienta mediante una corriente eléctrica.

Cada elemento químico produce un conjunto particular de radiaciones características (también llamadas “líneas características”) las cuales son consecuencia de las diferencias en la configuración electrónica de cada uno de ellos.

Si tenemos un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción.

Como se puede ver de la figura 4, la diferencia del camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, se debe

cumplir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así se tiene la condición para la difracción de Bragg.

$$2d_{hkl} = n\lambda$$

Relaciona el ángulo θ que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar d y la longitud de onda λ asociada con los rayos x.

Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de los planos (h,k,l) para dar lugar a un pico de difracción es decir cuando hay interferencia constructiva entre los haces dispersados lo cual sucede si la diferencia entre el camino de ellos es n veces la longitud de onda empleada en donde n es un número entero.

Para un polvo aparecen varios picos de diferente intensidad, estos se etiquetan de acuerdo a la familia de los planos de la generación.

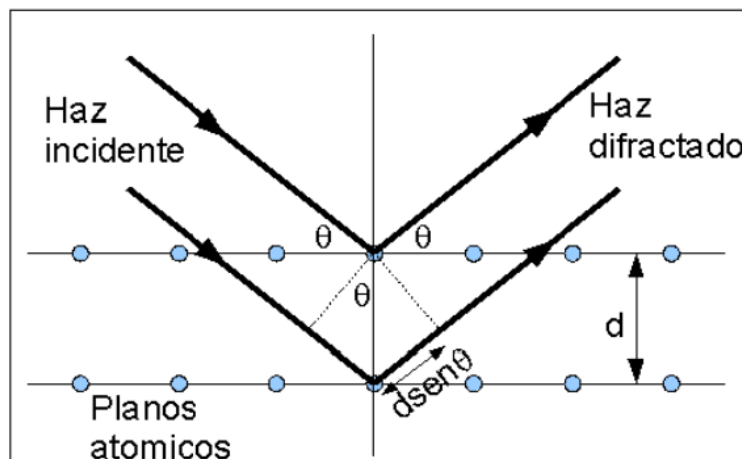


Figura 14.- Esquema de difracción de rayos X

6.4 Funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (sin fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. La cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en una pantalla o una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales las cuales pueden hacer una caracterización estructural y química. Los electrones que interaccionan con la muestra se pueden clasificar en dos tipos : los transmitidos son aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y los difractados que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son aquellos que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y el haz transmitido. Si la imagen es producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo

claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados produce una imagen de campo oscuro. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde se obtiene el patrón de difracción.

6.5 UV-vis

La espectroscopía ultravioleta-visible es una espectroscopía de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones del visible y ultravioleta cercana (UV). La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopía UV-Vis se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la espectroscopía ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula o sólido, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 850 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de

una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). La relación I/I_0 se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia (A) depende de la transmisión:

$$A = -\log (\%T)$$

Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absortividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente).

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una lámpara incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD (siglas en inglés de charge-coupled device: dispositivo de cargas [eléctricas] interconectadas). Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

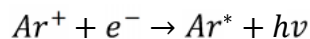
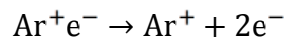
6.6 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico, se puede analizar la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en pocos minutos. Además, desde los últimos años la utilización del LASER acoplado al ICP-MS, permite el análisis de elementos trazas y tierras raras en minerales, fósiles, metales, semiconductores, entre otros. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones metálicos. El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer).

El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, por efecto Venturi, del flujo del líquido que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica.

Se puede definir un plasma como cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura (8000° C) en una mezcla de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados. La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (Ar usualmente), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente generado por un generador de radiofrecuencia.

Por efecto Joule, en este caso de fricción iónica y electrónica, se consiguen energías altísimas, llegando a obtener temperaturas de hasta 8000° C en las zonas de máxima intensidad de campo. Coexistiendo con el plasma se encuentran al menos las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones de argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+), neutras (Ar_2^0) y excitadas (Ar_2^*). Con esta variedad de especies, es de esperar que se produzcan procesos de recombinación radiante del tipo:



Este tipo de procesos explica el hecho de que el plasma aparente ser una llama, cuando en realidad no lo es, no existe ningún proceso de combustión química convencional en el proceso de generación.

La antorcha donde se genera el plasma consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo. A los dos tubos más externos les llega Ar en forma tangencialmente, mientras que al más interno le llega un flujo laminar.

El flujo de gas en estos tres tubos es variable. El interno proviene del nebulizador (gas de arrastre) y es el que arrastra la muestra con el flujo. El tubo intermedio o gas plasmógeno posee un flujo de 0.5 l/min, mientras que en el externo el flujo es alto (15 l/min) y tiene el objetivo de estabilizar el plasma. La antorcha está rodeada por una espiral de 2 a 4 vueltas (Load Coils) que transmite una radiofrecuencia al gas del interior de la antorcha. El material con el que está construida la espiral es cobre y en su interior circula agua con objeto de refrigerarla. La radiofrecuencia transmitida es de 27 a 40 MHz. La espiral induce un campo electromagnético oscilante al final de la antorcha y en el interior de la espiral. Una chispa de alto voltaje provoca la formación de iones de Ar^+ y electrones en las paredes del tubo externo de la antorcha creando el plasma, el cual llega a la zona de inducción y favorece el acoplado al campo oscilante. La radiofrecuencia origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y los electrones, de modo que por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10000 K, dando lugar a más iones de Ar^+ y excitando los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 15.76 eV.

En el núcleo del plasma se alcanzan temperaturas de hasta 10 000K. El nebulizador perfora el plasma y las moléculas de muestra son calentadas por conducción y radiación cuando atraviesan el plasma anular. En el centro del canal se alcanzan temperaturas de 5 000 a 7 000 K. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado M^+ . Conociendo la temperatura en el canal central y los valores

de las primeras energías de ionización, se sabe que la mayoría de los elementos se ionizarán.

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el espectrómetro de masas. Esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones (ion extraction interface). La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al MS a través de un nivel de vacío creciente. A la primera sección se le denomina sampler y a través de él se accede a una cámara con un vacío a presión generada por la bomba Turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo a través de las lentes iónicas. Las lentes iónicas tienen como objetivo enfocar el haz de iones que entrará en el cuadrupolo.

REFERENCIAS

- [1] Wang LQ. Mammalian “phytoestrogens: enterodiol and enterolactone” journal of chromatography B 2002; 77:289-309.
- [2] Lewis NG, David LB, Borton DHR et al, “Lignans: Biosynthesis and fuction, Comprehensive Natural products Chemistry London: pergamon, 1999, vol 1”, pp 639-712.
- [3] Carlos J. Boluda, Beatriz Duque, Gergly Gulyas, et al., “Lignanós (2) actividad farmacológica” revista de fitoterapia 2005; 5(2):135’147.
- [4] S. M. Willför, M. O. Ahotupa, J. E. Hemming, M. H. T. Reunanen, P. C. Eklund, R. E. Sjöholm, C. S. E. Eckerman, S. P. Pohjamo, B. R. Holmbom, J. Agr. Food, “Antioxidant Activity of Knotwood Extractives and Phenolic Compounds of Selected Tree Species”, Chemistry. 51 (2003) 7600-7606.
- [5] H. Korte, M. Unkila, M. Hiilovaara-Teijo, V.-M. Lehtola, M. Ahotupa, Patent WO, 2004, 000304 A1 (2003).
- [6] T. Ahlnäs, Patent WO 2008, 020112 A1 (2008).
- [7] O. A. Simakova, E. V. Murzina, P. Mäki-Arvela, A.-R. Leino, B. C. Campo, K. Kordás, S. Willför, T. Salmi, D. Yu. Murzin, ”Oxidative dehydrogenation of a biomass derived lignan – Hydroxymatairesinol over heterogeneous gold catalysts” Journal of Catalytist, 282 (2011) 54-64.
- [8] Olga A. Simakova, Elena Smolentseva, Miguel Estrada, Elena V. Murzina, Stefan Willför, Sergey Beloshapkin, Andrey V. Simakov and Dmitry Yu. Murzin. “From woody biomass extractives to health promoting substances: Lignan

-
- hydroxymatairesinol selective oxidation to oxomatairesinol over Au, Pd and Au-Pd heterogeneous catalysts". *Journal of Catalysis*, 291, July 2012, 95–103.
- [9] Fuentes, S., Díaz, G., "Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?".
- [10] Thomas J.M., Thomas W.J., "Heterogeneous catalysis, VCH Publishers" Edition third, Weinheim 1997, pp. 1-60.
- [11] G. Cao "*Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications*" Ed. Imperial College Press, 2004, 391 – 412.
- [12] Quintana Ruiz, Mildred et. al. "Nanopartículas: principios y aplicaciones". *Revista Ciencia y Desarrollo*, 2008, 34, 221, p. 62-67.
- [13] Schimpf, Lucas, Mohr, Rodemerck, Brückner, Radnik, Hofmeister, Claus, "Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions", *Catalysis Today* 2002, 72: 63–78.
- [14] Simon Silver, "Bacterial silver resistance: molecular biology and uses and misuses of silver compounds" *FEMS Microbiology Reviews* 2003, 27, 341-353.
- [15] Bond G.C., P.A. Sermon, G. Webb, D.A. Buchanan, and P.B. Wells. "Hydrogenation over supported gold catalysts" *Journal of Chemical Society, Chemical Communications* 1973, 13:444–445.
- [16] M. Haruta, "Size and support-dependency in catalysis of gold", *Catalysis Today* 1997, 36: 153-166.
- [17] D. Murzin, Yu. and Simakova, I.L., "Influence of Cluster Size Distribution on Cluster Size Dependent Catalytic Kinetics" *Catalysis Letters* 2011, 141, 982-986.
- [18] M. Haruta, G. Hutchings, "A golden age of catalysis: A perspective", *Applied Catalysis A: General* 2005, 291, 2–5.

-
- [19] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, and M. Haruta. "Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂" *Catalysis Letters*, 1998, 51:53–58.
- [20] Moorhead, R.D, and H. Poppa, "In situ oxygen conditioning of (001) MgO thin film substrates for film growth studies by electron microscopy". *Thin Solid Films* 1979, 58: 169–173.
- [21] Coluccia, S., A.J. Tench, and R.L. Segall. "Surface-structure and surface-states in magnesium-oxide powders. *Journal of Chemical Society. Faraday Trans*, 1979, 1: 1769.
- [22] G. C. Bond and A. F. Rawle, *J. Mol. Catalytic hydrogenation in the liquid phase. Part 1. Hydrogenation of isoprene catalysed by palladium, palladium-gold and palladium-silver catalysts*" *Catalysis A: Chemical*, 1996, 109, 261–271.
- [23] T. Hayashi, K. Tanaka and M. Haruta "Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO₂ Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen" *Journal of Catalysis*, 1998, 178, 566–575.
- [24] Avelino Corma and Hermenegildo Garcia "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions" *Chemical Society Reviews*, 2008, 37, 2096–2126.
- [25] A. Abad, C. Almela, A. Corma and H. Garcia "Efficient chemoselective alcohol oxidation using oxygen as oxidant. Superior performance of gold over palladium catalysts" *Tetrahedron*, 2006, 62, 6666–6672.

-
- [26] Francesca Porta, Laura Prati, "Selective oxidation of glycerol to sodium glycerate with gold-on-carbon catalyst: an insight into reaction selectivity" *Journal of Catalysis* 2004, 224, 397–403.
- [27] Claudia L. Bianchi, Patrizia Canton, Nikolaos Dimitratos, Francesca Porta, Laura Prati, "Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals" *Catalysis Today* 2005, 102–103, 203–212.
- [28] A. Corma, M. E. Domine, "Gold supported on a mesoporous CeO₂ matrix as an efficient catalyst in the selective aerobic oxidation of aldehydes in the liquid phase" *Chemical Communications* 2005, 31, 4042-4044.
- [29] H. Markus, A. J. Plomp, T. Sandberg, V. Nieminen, J. H. Bitter, D. Yu. Murzin, J. "Dehydrogenation of hydroxymatairesinol to oxomatairesinol over carbon nanofibre-supported palladium catalysts" *Molecular Catalysis A. Chemical* 2007, 274, 42.
- [30] J. Brinker y G. Scherer, "Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Ed. Academic Press Limited, Londres 1990
- [31] Duran L. y Rothenberg G., 2008; Sinfuentes A. et al 2010.
- [32] Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J., "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Discussions of the Faraday Society*. 1951, 11, 55–75.
- [33] Sinfuentes A.B., Melo L., Maza C., Mendes J.J. y Mediavilla M., "Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes", *Química Nova*, 2010, 33, 6, 1266-1269.

-
- [34] Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J., "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Discussions of the Faraday Society.*, 1951, 11, 55–75.
- [35] Jiang L., Sun G., Wang S., Xin Q., Zhou Z. y Zhou B., "Carbon-Supported Core-Shell PtSn Nanoparticles: Synthesis, characterization and performance as anode catalysts for direct ethanol fuel cell in: *Nanotechnology in catalysis*" Eds. Zhou B., Hermans S., Somorjai G. A., American Chemical Society, Springer, 309-315.
- [36] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J. y Whyman R., "Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System" *Journal Chemical Society, Chemical Communications.* 1994, 181-182.
- [37] Xue Liu, Johannes, G. Khinast, Benjamin J, et al., "A parametric investigation of impregnation and drying of supported catalyst" *chemical engineering Science*, Volumen 63, issue 18.
- [38] Francesco Pinna "Supported metal catalysts preparation" *Catalysis Today* 41 (1998) 129-137
- [39] J. W. Geus and J. A. R. van Veen, "Catalysis: An Integrated Approach II, *Stud. Surf*" *Science and Catalysist*, 1999, 123, 459–485.
- [40] M. Haruta "Gold as a Novel Catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and Applications" *Gold Bull.* , 2004, 37, 27–36.
- [41] Rodolfo Zanella, Suzanne Giorgio, Claude R. Henry, and Catherine Louis, "Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂" *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 7634-7642.

-
- [42] B. I. Zapadinskiia, A. V. Kotovaa, I. A. Matveevaa, L. A. Pevtsovaa, A. O. Stankevicha, V. T. Shashkovaa, V. A. Barachevskii, A. A. Dunaevb, P. S. Timashevc, and V. N. Bagratashvili, "UV Radiation-Induced Formation of Gold Nanoparticles in a Three-Dimensional Polymer Matrix" ISSN 19907931, Russian Journal of Physical Chemistry B, 2010, Vol. 4, No. 5, pp. 864–873. © Pleiades Publishing, Ltd., 2010.
- [43] N. Sapogova, N. Bityurin, "Model for UV induced formation of gold nanoparticles in solid polymeric matrices" Applied Surface Science (2009)255: 9613-9616.
- [44] Wei-Chieh Huang, Yu-Chie Chen "Photochemical synthesis of polygonal gold nanoparticles" J Nanopart Res (2008) 10: 697–702.
- [45] Tapan K. Sau, Anjali Pal, N.R. Jana, Z.L. Wang and Tarasankar Pal "Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles" Journal of Nanoparticle Research 3: 257-261, 2001.
- [46] E. Smolentseva, A. Simakov, S. Beloshapkin, M. Estrada, E. Vargas, V. Sobolev, R. Kenzhin, S. Fuentes, "Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel" Appl. Catal. B: Environ 115-116 (2012), 117-128.
- [47] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit "Preparation of alumina supported gold catalysts: Influence of washing procedures, mechanism of particles size growth" Appl. Catal. A: Gen. 298 (2006) 57.
- [48] H. Markus, P. Mäki-Arvela, N. Kumar, N. V. Kul'kova, P. Eklund, R. Sjöholm, B. Holmbom, T. Salmi and D. Yu. Murzin, "Hydrogenolysis of hydroxymatairesinol over carbon-supported palladium catalysts" Catal. Lett. (2005) 103-125.

-
- [49] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. Farias, "Structure and electronic states of gold species in mordenites" *Chem. Phys.* 338 (2007) 23–32.
- [50] Elena Smolentseva, Andrey Simakova, Sergey Beloshapki, Miguel Estrada, Eunice Vargas, Vladimir Sobolev, Roman Kenzhin, Sergio Fuentes "Gold catalysts supported on nanostructured Ce–Al–O mixed oxides prepared by organic sol–gel", *Applied Catalysis B: Environmental* 115– 116 (2012) 117– 128.
- [51] T. Salama, T. Shido, R. Ohnishi, M. J. Ichikawa, "EXAFS/XANES, XRD, and UV–Vis Characterization of Intrazeolitic Gold(I) Prepared by Monolayer Dispersion of Au^+ inside Na–Y Zeolite" *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3688–3694.
- [52] V.W. W. Yam, C. L. Chan, C. K. Li, K. M. C. Wong, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 173–194.
- [53] Elena Smolentseva, Bright T. Kusema, Sergey Beloshapkin, Miguel Estrada, Eunice Vargas, Dmitry Yu. Murzin, Felipe Castillon , Sergio Fuentes, Andrey Simakov, "Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria" *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 69–79.
- [54] N. Binsted, J.V. Campbell, S.J. Gurman, P.C. Stephenson, (1991) EXCURV92 program code, SERC Daresbury Laboratory, UK.
- [55] Vinícius V. Costa, Miguel Estrada, Yulia Demidova, Igor Prosvirin, Vladimir Kriventsov, Rafaela F. Cotta, Sergio Fuentes, Andrey Simakov, Elena V. Gusevskay, "Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali free conditions", aceptado el 9 de Mayo del 2012 en *Journal of Catalysis*.
-

-
- [56] Woo Sung Hwang, Phuoc Long Truong, Sang Jun Sim “Size-dependent plasmonic responses of single gold nanoparticles for analysis of biorecognition” *Analytical Biochemistry* 421 (2012) 213–218.
- [57] Jorge M.C. Soares, Michael Bowker, “Low temperature CO oxidation on supported and unsupported gold compounds” *Applied Catalysis A: General* 291 (2005) 136–144.
- [58] Masanori Kohyama, Shingo Tanaka, Kazuyuki Okazaki-Maeda and Tomoki Akita, “Theoretical Studies of the Atomic and Electronic Structure of Nano Hetero Metal/Inorganic Material Interfaces in Collaboration with Electron Microscopy Observations” *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 4 (2007) pp. 675 to 683.
- [59] Shouan Dong, Chun Tang, Hua Zhou and Huaizhi Zhao, “Photochemical Synthesis of Gold Nanoparticles by the Sunlight Radiation using a Seeding Approach”, *Gold Bulletin* 2004 • 37/3–4. 187.
- [60] J.Belloni “Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry Application to catalysis” *Catalysis Today* 113 (2006) 141–156.