



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES DE DIOXIDO DE
TITANIO CONTAMINADOS CON NANOPARTICULAS DE ORO”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

ANDRES GONZALEZ MILLAN



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Alberto Tecante Coronel**

VOCAL: **Profesor: Carlos Federico Bunge Molina**

SECRETARIO: **Profesor: Jorge Alfonso García Macedo**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Ana Laura Maldonado Hermenegildo**

2° SUPLENTE: **Profesor: Marco Antonio Almaraz Girón**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE FOTONICA DE GELES, DEPARTAMENTO DE ESTADO
SOLIDO, INSTITUTO DE FISICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA:

DR. JORGE ALFONSO GARCIA MACEDO

SUSTENTANTE (S):

ANDRES GONZALEZ MILLAN

INDICE GENERAL

	Página
Lista de figuras	iv
Lista de Tablas	vi
Lista de ecuaciones	vii
Abreviaturas	ix
Resumen	xi
Introducción	1
Capitulo 1. Antecedentes	3
1.1 Antecedentes	4
Capitulo 2. Marco teórico	7
2.1 Marco teórico	8
2.1.1 Catalisis	8
2.1.2 Catalizadores sólidos	9
2.1.3 Catálisis homogénea	11
2.1.4 Catálisis heterogénea	12
2.1.5 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea	12
2.1.6 Adsorción	13
2.1.7 Desactivación de un catalizador	14
2.1.8 Catalizadores de dióxido de titanio	15
2.1.9 Catalizadores de oro soportados sobre dióxido de titanio	17
2.1.10 Tamaño de las partículas de oro	18
2.2.1 Adsorción del oxígeno	21
2.3.1 Método sol-gel usando precursores orgánicos	22
2.3.2 Pasos del proceso sol gel	23
2.4.1 Deposito-precipitación por el método de NaOH y el método de Urea	25

	Página
Capítulo 3. Objetivos, justificación e hipótesis	27
3.1 Objetivos	28
3.1.1 Objetivo general	28
3.1.2 Objetivos particulares	28
3.2.1 Justificación	28
3.3.1 Hipótesis	29
Capítulo 4. Preparación de las muestras y técnicas experimentales	30
4.1 Diagrama de bloques	31
4.2 Materiales y métodos	32
4.3 Síntesis de materiales de Ti (IV) depositados sobre Hombikat (TiO ₂)	32
4.4 Depósito de partículas de oro sobre el polvo de (Ti IV/TiO ₂)	33
4.5 Funcionamiento del reactor	35
4.6 Funcionamiento del cromatógrafo de gases para la oxidación de CO	35
4.7 Activación de los catalizadores sintetizados	36
4.8 Calibración del equipo	37
4.9 Medición de la conversión de CO	38
4.10 Efecto del soporte y la fase activa sobre la actividad catalítica	39
4.11 Seguimiento de la actividad catalítica	39
4.12 Validación estadística	40
4.12.1 Análisis de varianza (ANOVA)	40
4.12.2 Prueba de comparaciones múltiples	42
Capítulo 5. Resultados	44
5.1 Efecto del soporte en la actividad	45
5.2 Efecto de la concentración de TiO ₂	48

	Página
5.3 Efecto de la concentración de Au	50
5.4 Efecto de la temperatura de activación	54
5.5 Actividad catalítica	57
5.6 Análisis de varianza	68
5.7 Prueba de comparación múltiple	72
5.8 Propiedades estructurales	75
5.8.1 Difracción de Rayos X	75
5.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido	77
5.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	78
5.8.4 Propiedades Superficiales	80
Capítulo 6. Conclusiones y proyección a futuro	81
6.1 Conclusiones	82
6.2 Proyección a futuro	83
Bibliografía	84
Apéndices	89
Apéndice A	90
Apéndice B	95

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Matriz de un catalizador	10
2.2 Pasos elementales en una reacción catalítica	13
2.3.a y 2.3.b Estructuras de la anatasa y del rutilo	15
2.4 Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo en función de la temperatura.	16
2.5.a y 2.5.b. Dependencia del pH con la actividad catalítica	19
2.6 Defectos superficiales	19
2.7.a y 2.7.b. Átomos vecinos de un átomo en la superficie y en el bulto	20
4.1 Ruta sol-gel	33
4.2 Reactor de cuarzo	35
4.3 Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500	36
5.1 Efecto del tipo de soporte sobre la actividad catalítica	47
5.2 Efecto de la concentración de TiO ₂ , (85 y 80 %) sobre la actividad catalítica	50
5.3 Efecto de la carga de Au (0.5, 1.5 y 2.5 %) sobre la actividad catalítica	53
5.4 Efecto de la temperatura de activación de la muestra (300 y 600 ° C) sobre la actividad catalítica	56
5.5 Curva patrón del día 1	58
5.6 Actividad catalítica en el día 1	59
5.7 Curva patrón del día 2	59
5.8 Actividad catalítica en el día 2	60
5.9 Curva patrón del día 9	61

	Página
5.10 Actividad catalítica en el día 9	62
5.11 Curva patrón del día 41	62
5.12 Actividad catalítica en el día 41	63
5.13 Curva patrón del día 101	64
5.14 Actividad catalítica a los 101 días	65
5.15 Curva patrón del día 164	65
5.16 Actividad catalítica a los 164 días	66
5.17 Resumen de la actividad catalítica	68
5.18 Patrón de difracción del catalizador Au-Ti-TiO ₂	75
5.19 Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO	78
5.20 Identificación de las partículas de Au en el catalizador Au/Ti/TiO ₂ utilizando <i>TEM</i>	79
5.21 Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para el catalizador Au/Ti/TiO ₂	79
5.22 Forma y tamaño de las nanopartículas de oro en el catalizador Au/Ti/TiO ₂	80
5.23 Superficie del catalizador Au/Ti/TiO ₂	80
A.1 Producción de Rayos X	90
A.2 Ilustración de la Ley de Bragg	91
A.3. Señales producidas al barrer con una radiación de alta energía la superficie de un sólido	93

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1.1 Límites máximos de concentración permitidos para los principales gases contaminantes en el Valle de México	4
1.2 Índice Metropolitano de la Calidad del Aire	5
2.1 Promedio de tamaño de partícula obtenido con respecto al tiempo de DPU	25
4.1 Contraste de hipótesis	40
4.2 Grupos de la ANOVA	41
5.1. Efecto del soporte de sílice pirogénica y TiO ₂ sobre la actividad	45
5.2. Efecto del soporte de TiO ₂ y SiO ₂ sobre la actividad	46
5.3. Efecto del soporte de TiO ₂ sobre la actividad	46
5.4. Efecto del 80% de TiO ₂ en el soporte, sobre la actividad catalítica	48
5.5. Efecto del 85% de de TiO ₂ en el soporte, sobre la actividad catalítica	49
5.6. Efecto del 0.5% de Au sobre la actividad catalítica	51
5.7. Efecto del 1.5% de Au sobre la actividad catalítica	51
5.8. Efecto del 2.5% de Au sobre la actividad catalítica	52
5.9 Actividad catalítica cuando se utilizó una temperatura de activación de 300 °C	54
5.10. Actividad catalítica cuando se utilizó una temperatura de activación de 600 °C	55
5.11 Datos de la curva patrón del día 1	58
5.12 Actividad catalítica en el día 1	58
5.13 Datos de la curva patrón del día 2	59

	Página
5.14 Actividad catalítica en el día 2	60
5.15. Datos de la curva patrón del día 9	61
5.16 .Actividad catalítica en día 9	61
5.17. Datos de la curva patrón del día 9	62
5.18. Actividad catalítica en el día 41	63
5.19. Datos de la curva Patrón del día 101	64
5.20. Actividad catalítica a los 101 días	64
5.21. Datos de la curva patrón del día 164	65
5.22. Actividad catalítica a los 164 días	66
5.23. Resumen de la actividad catalítica	67
5.24. Datos del análisis de varianza (ANOVA)	69
5.25. Resultados del análisis de varianza (ANOVA)	71
5.26. Resultados de las pruebas de comparación múltiple	73
5.27. Tamaño de cristal del catalizador Au/Ti/TiO ₂	77

Lista de ecuaciones

Ecuación	Página
4-1 Ecuación de los gases ideales	37
4-2 Reacción de oxidación del monóxido de carbono a Dióxido de carbono	37
4-3 Fórmula para obtener la masa de CO a partir del área Cromatográfica y la pendiente de la curva patrón	38
4-4 Fórmula para obtener el porcentaje en peso del CO ₂	38
4-5 Desviación estándar de los promedios de CO ₂	42
4-6 Amplitudes mínimas significativas	42
5-1 Estadístico F	70
5-2 Ecuación de Scherrer	76
A-1 Ecuación de la Ley de Bragg	91

Abreviaturas

Au	Oro
AuCl ⁴⁻	Ión tetracloroaurico
A _o	Área cromatográfica del CO en ausencia de catalizador
A _T	Área cromatográfica del CO a la temperatura T en presencia de catalizador
B	Ancho del pico a la altura media, radianes
%C	Porcentaje de conversión de CO a CO ₂
CO	Monóxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
d	Diámetro de poro [=] nm
d _c	Diámetro del cristal
DI	Diámetro interno
DP	Depósito-precipitación
DPU	Depósito-precipitación con urea
DRX	Difracción de rayos X
E	Energía del fotón
eV	Unidad de medida de energía (electronvoltio)
h	Constante de Planck
H ₂	Hidrógeno
HAuCl ₄	Ácido tetracloroaurico
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada por sus siglas en inglés
K	K = constante de Scherrer, radianes
nm	Nanómetros

μm	Micrómetros
pH	Potencial de hidrógeno
SEM	Scanning Electron Microscopy
T	Temperatura absoluta
TEM	Transmission electron microscopy
TiO_2	Dióxido de titanio
u.a.	Unidades arbitrarias
V	Volumen
v:v	Relación de gases volumen:volumen
u	Frecuencia de radiación
XRD	X-ray diffracttion

Letras griegas

λ	Longitud de onda del haz de rayos X [=] nm
θ	Ángulo de difracción

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES DE DIOXIDO DE TITANIO
CONTAMINADOS CON NANOPARTICULAS DE ORO”**

Con el propósito de contribuir a mejorar la calidad del aire en el Valle de México, en el presente trabajo se sintetizaron catalizadores capaces de oxidar significativamente el monóxido de carbono a dióxido de carbono a temperaturas relativamente bajas. Por medio del método sol-gel se obtuvo un soporte hecho a base de titanio /dióxido de titanio. Usando la técnica de depósito-precipitación, sobre el soporte se depositaron partículas de oro de tamaño nanométrico. En el catalizador obtenido se redujo el oro presente a oro metálico para obtener mejor actividad catalítica. La medición de la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono se hizo en función de la temperatura. Durante cuarentaiún días se evaluó el efecto en la actividad de un soporte hecho con sílice pirogénica y dióxido de titanio, de otro soporte hecho con dióxido de silicio y dióxido de titanio, y de un tercer soporte elaborado únicamente con dióxido de titanio. En este último soporte se comparó durante cuarentaiún días el desempeño de una proporción de 80% de dióxido de titanio contra otra de 85%. Para estudiar el efecto de la cantidad de oro en la fase activa sobre la actividad catalítica, se dio seguimiento durante cuarentaiún días a el desempeño de catalizadores con 0.5%, 1.5% y 2.5% de oro. Se eligieron los catalizadores con un contenido de 1.5% de Au, 80% de TiO_2 y 18.5% de Ti (IV) para darle seguimiento a su estabilidad durante ciento sesenta y cuatro días. Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) de un factor para determinar si existía diferencia significativa entre los porcentajes de dióxido de carbono obtenidos en los diferentes días ensayados. Cuando existió diferencia significativa se realizó la Prueba de Duncan para determinar cuáles de las medias de la producción de dióxido de carbono eran diferentes entre sí. Para el estudio de las propiedades estructurales, se hizo un estudio de Difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas del dióxido de titanio presentes en mayor proporción. La Microscopía electrónica de barrido permitió conocer el tamaño y la forma de las partículas del catalizador. Con la Microscopia Electrónica de Transmisión se observó la forma y el tamaño de las partículas de oro. Los catalizadores obtenidos no presentaron un decaimiento significativo en el tiempo observado.

Palabras clave: catalizadores de oro/titanio/dióxido de titanio, sol-gel, depósito- precipitación, conversión de monóxido a dióxido de carbono, estabilidad, propiedades estructurales.

INTRODUCCIÓN

Introducción

Los gases tóxicos provenientes de fuentes móviles, como los automotores y de fuentes fijas como calentadores y hornos, tienen un efecto nocivo en los seres vivos y en el medio ambiente. En la actualidad se está realizando una importante labor de investigación para oxidar a bajas temperaturas ($T < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) compuestos tóxicos como el monóxido de carbono (CO) empleando catalizadores basados en óxidos, pretendiéndose así, contribuir a mejorar la calidad del aire. Los resultados reportados en la literatura especializada sobre la gran actividad catalítica de nanopartículas de oro (Au) depositadas sobre óxidos reducibles como el óxido de titanio (TiO_2) en la oxidación de monóxido de carbono, hacen suponer la posibilidad de poder ser empleados en el abatimiento de la contaminación proveniente de los vehículos automotores (Bond y col., 1979). Los automóviles cuentan con un convertidor catalítico eficiente a temperaturas superiores a los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es necesario tener en cuenta que durante el arranque frío de los coches se emiten a la atmósfera CO e hidrocarburos, que constituyen alrededor del 80-90% del total de las emisiones de los automóviles. A pesar de que las emisiones más nocivas del período de arranque en frío se pueden reducir mediante el calentamiento de los catalizadores, el uso de catalizadores activos en la oxidación a baja temperatura puede reducir mucho la cantidad de dichas emisiones. Las investigaciones demostraron que el platino depositado sobre óxido de estaño era muy efectivo para oxidar CO a baja temperatura (Stark y col., 1983). A partir de entonces se han preparado distintos tipos de catalizadores para esta reacción. La mayor parte de los que exhiben elevadas actividades están constituidos por un metal noble disperso en un óxido reducible que actúa como soporte (Haruta y col., 1989). Sin embargo, las partículas de oro de escala nanométrica depositadas sobre TiO_2 pierden rápidamente su actividad catalítica debido a su inestabilidad y al crecimiento de su diámetro como consecuencia de factores como la temperatura (Zanella y col., 2004). Por esta razón, en el presente trabajo se utilizó el método sol-gel para sintetizar catalizadores heterogéneos impregnados con oro bajo condiciones controladas; empleando como soporte Ti/TiO_2 . Se pretende que los catalizadores sintetizados tengan alta estabilidad a temperaturas bajas.

CAPÍTULO 1
ANTECEDENTES

1.1. Antecedentes

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), en el año 2007 la Ciudad de México se encontraba dentro de las cinco ciudades más contaminadas del mundo ya que registraba en el aire altos niveles de dióxido de azufre, partículas en suspensión, monóxido de carbono y ozono troposférico, así como altos niveles de plomo y óxido de nitrógeno. En México, los límites máximos de concentración permitidos de los principales gases contaminantes son los siguientes (tabla 1.1):

Compuesto	Concentración
Ozono (O ₃)	0.110 ppm promedio en una hora
Monóxido de carbono (CO)	11 ppm promedio de ocho horas
Dióxido de azufre (SO ₂)	0.13 ppm en promedio de 24 horas
Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.21 ppm

Tabla 1.1. Límites máximos de concentración permitidos para los principales gases contaminantes en el Valle de México (NOM-023-SSA1-1993).

En 1989 dieron inicio una serie de acciones con el objetivo de reducir las emisiones vehiculares, consiguiéndose una mejoría en la calidad del aire. De esta forma hubo una reducción gradual en la emisión de monóxido de carbono (CO) hasta alcanzar un mínimo en el año 2007, año en que se registró una concentración de 1.21 ppm en el aire. Sin embargo, en los años posteriores se ha registrado un incremento paulatino en la concentración de CO, de esta forma, en el año 2013 la concentración de CO fue de 1.47 ppm, esperándose que la concentración de gases tóxicos en el Valle de México continúe elevándose ante el aumento desmesurado y el envejecimiento del parque vehicular.

Según los registros de la Dirección de Monitoreo Atmosférico del D.F., las concentraciones de los principales gases contaminantes del aire en el Valle de México a partir de 1992 fueron las que se exponen en la tabla 1.2.

De acuerdo con datos de la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el crecimiento del parque vehicular en la Ciudad de México, desde 2006, es de 10 por ciento anual. A la fecha el parque vehicular en el Valle de México asciende a cinco millones 25 mil autos.

MARCO TEÓRICO

Año		Ozono	Dióxido de azufre	Dióxido de nitrógeno	Monóxido de carbono
1992	IMECA	64	33	23	34
	Concentración ppm	0.0704	0.429	0.0483	3.74
1995	IMECA	55	25	26	36
	Concentración ppm	0.0605	0.0325	0.0546	3.96
1998	IMECA	43	17	13	32
	Concentración ppm	0.0473	0.0221	0.0273	3.52
2001	IMECA	35	21	16	27
	Concentración ppm	0.0385	0.0273	0.0336	2.97
2004	IMECA	32	15	16	15
	Concentración ppm	0.0352	0.0195	0.0336	1.65
2007	IMECA	31	8	16	11
	Concentración ppm	0.0341	0.0104	0.0336	1.21
2010	IMECA	31	6	16	11
	Concentración ppm	0.0341	0.0078	0.0336	1.21
2011	IMECA	36	7	17	11
	Concentración ppm	0.0396	0.0091	0.0357	1.21
2012	IMECA	33	7	18	13
	Concentración ppm	0.0363	0.0091	0.0378	1.43
2013	IMECA	36	7	17	13
	Concentración ppm	0.0396	0.0091	0.0378	1.47

Tabla 1.2. Índice Metropolitano de la Calidad del Aire. (Sistema Nacional de Monitoreo Atmosférico, Instituto Nacional de Ecología, Sedesol, 1994. Dirección de Monitoreo Atmosférico del D.F., 2014).

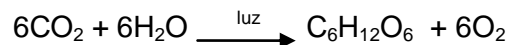
El vencimiento de la vida útil de los convertidores catalíticos con que están equipados los automotores es uno de los factores que tienen más peso en el aumento de la emisión de gases tóxicos en el Valle de México. El 46% de los más de 22 millones de automóviles que circulan en México tienen 18 años o más en servicio, mientras que sólo el 30 por ciento corresponde a modelos de 2000 a la fecha, de esta forma, el 77 por ciento de las emisiones de monóxido de carbono de los vehículos y el 71 por ciento de las emisiones de hidrocarburos totales, provienen de los automóviles anteriores a 1989. Es así que los automóviles con más de 20 años de uso, emiten en promedio 20 veces más contaminantes que los nuevos, por su propio deterioro y porque antes de 1989 no fueron equipados con dispositivos para reducir sus emisiones.

Según la Secretaria del Medio Ambiente del D. F. (SEDEMA), la vida útil del catalizador está considerada entre los 100,000 y los 120,000 kilómetros, y si un vehículo recorre 20,000 kilómetros por año, entonces los años de vida serán de 5 a 6 años. En conclusión, el aumento del parque vehicular y su envejecimiento son

los principales factores que determinan el aumento de la contaminación por monóxido de carbono y otros gases tóxicos en el aire del Valle de México. Por eso es sumamente importante contar con convertidores catalíticos que tengan una mayor vida útil y que sean eficientes a temperaturas relativamente bajas.

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro e insípido, que se forma durante la combustión incompleta de materia orgánica. La importancia en el control de la emisión de CO radica en el daño que ocasiona al organismo de seres humanos y animales al permanecer expuestos por periodos prolongados a concentraciones elevadas de este contaminante. De acuerdo con la OMS, la exposición máxima permitida corresponde a una concentración de 86 ppm en un período que no exceda los 15 minutos o 50 ppm en 30 minutos, debido a que una concentración de 0.3% en volumen de CO resulta mortal para una persona.

Dentro de los malestares menores que el CO puede ocasionar se encuentran: vértigo, dolor de cabeza, náuseas y pérdida de la coordinación. El monóxido de carbono tiene la capacidad de unirse a la hemoglobina, que es una proteína presente en los glóbulos rojos que contienen hierro y la cual se encarga de transportar el oxígeno a las células y tejidos a través de la sangre, siendo alrededor de doscientas veces más afín al CO que al O₂ (Spedding, 1981). El dióxido de carbono (CO₂), es un gas menos tóxico que el CO. A pesar de que el dióxido de carbono (CO₂) es uno de los gases causantes del efecto invernadero, su concentración en la atmósfera disminuye debido a que es empleado por las plantas en la fotosíntesis, la cual tiene la siguiente reacción general:



Los productos principales de la fotosíntesis son hidratos de carbono y oxígeno. Por otra parte, los catalizadores ambientales para el control de emisiones contaminantes representan un mercado de millones de dólares a nivel mundial, existiendo un crecimiento sostenido en los últimos años, como resultado de legislaciones más rígidas para el control de contaminantes atmosféricos en la mayoría de los países, al tiempo que también se ha incrementado la producción de automóviles (Yoneyama y col., 2007).

CAPÍTULO 2
MARCO TEÓRICO

2.1 Marco teórico

2.1.1 Catálisis

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción, pero que sale del proceso sin sufrir cambios; altera la velocidad, sin afectar el equilibrio promoviendo así un diferente mecanismo para la reacción (Fogler, 2001).

Para que una reacción química pueda llevarse a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas reactantes, estas moléculas son activadas de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto estado de transición, el cual al descomponerse, pueda dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se llama energía de activación.

Las reacciones pueden llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales. En general existirá una etapa más lenta que las otras y será esta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción significa abrirle un nuevo camino, el cual tendrá reacciones elementales con energía de activación menor (Fuentes y Díaz, 1997). Un proceso catalítico está constituido por un conjunto de reacciones que consumen a los reactivos, forman productos y regeneran las especies catalíticamente activas. Este conjunto de reacciones se denomina ciclo catalítico.

Un catalizador cumple con lo siguiente:

- a) No puede actuar en reacciones termodinámicamente no espontáneas ($\Delta G > 0$).
- b) El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.
- c) Para una reacción en equilibrio el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio.
- d) El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador (selectividad).
- e) El catalizador tiene una vida limitada.

2.1.2 Catalizadores sólidos

La mayoría de los procesos de catálisis con fines industriales utilizan catalizadores sólidos. Estos pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: el soporte, la fase activa y el promotor.

El soporte es la matriz donde se deposita la fase activa, puede ser poroso, proporcionando así una gran área específica con una pequeña cantidad de material activo. Para obtener una buena dispersión se requiere de una gran área del soporte, a mayor área, mayor dispersión y mayor actividad; por lo tanto se utilizan soportes con grandes áreas.

La fase activa es la parte directamente responsable de la actividad catalítica, suele ser un metal puro o una aleación, no obstante puede tener un costo muy elevado (platino, paladio, rodio, etc.) y puede ser muy sensible a la temperatura, por lo cual se requiere un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas (Fuentes y Díaz, 1997). Una reacción catalítica no se presenta en toda la superficie de la fase activa, sino que únicamente en ciertos sitios o centros activos. El sitio activo del catalizador es el lugar donde ocurre la reacción catalítica. Se consideran como sitios activos del catalizador a los sitios con defectos electrónicos o capas de valencia no ocupadas, pueden visualizarse como átomos no saturados existentes en las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en los cristales de los que está hecha la fase activa.

El promotor es una sustancia que se añade durante la preparación del catalizador, con el objeto de mejorar la actividad o selectividad o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida. Está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad (Smith, 1986).

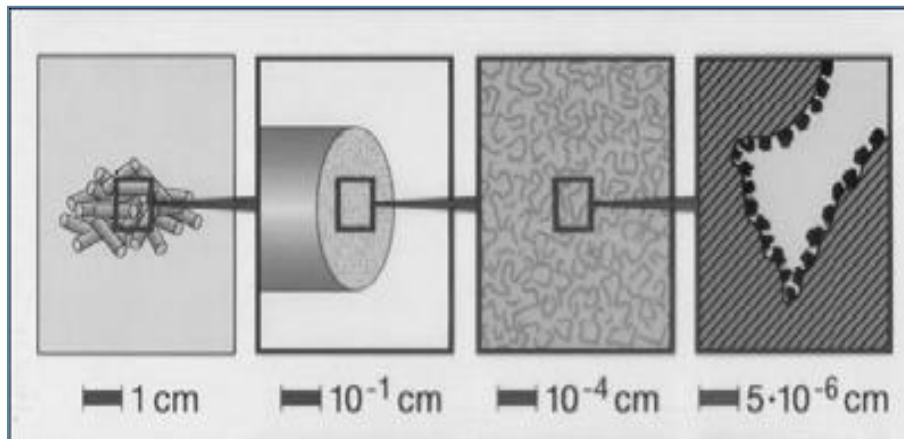


Figura 2.1. Matriz de un catalizador.

En la figura 2.1 se representa la matriz sobre la que se deposita un catalizador. La matriz presenta gran cantidad de canales en su interior, en la superficie de estos canales existen múltiples irregularidades que ofrecen una gran área superficial para albergar al soporte del catalizador. De manera similar, mientras más irregularidades haya en el soporte, habrá más sitios en los que se aloje la fase activa.

La mayoría de los catalizadores heterogéneos (el catalizador está en fase diferente a la de los reactivos) son sólidos porosos. Entre las propiedades texturales de dichos catalizadores se encuentra el área específica, la cual es la superficie útil para efectuar la reacción. El volumen del poro es el espacio vacío por unidad de masa del catalizador; la distancia que existe entre las paredes del poro se conoce como diámetro. El tamaño y volumen de los poros dependen del método de preparación.

El arreglo de los átomos en una estructura cristalina o amorfa influye en el comportamiento de un material, las imperfecciones de la organización atómica son importantes en la comprensión de la deformación, fallas y propiedades mecánicas.

Las propiedades estructurales se refieren a la descripción de la geometría y estructura interna que conforman los sólidos, como son la fase cristalina y la distribución de los átomos. El empleo de celdas unitarias facilita en gran medida la descripción de la estructura de los cristales, sin embargo no todos los materiales

llegan a tener estructura cristalina. En los materiales amorfos el arreglo ordenado de los átomos se extiende sólo a los vecinos más cercanos de dicho átomo.

2.1.3 Catálisis homogénea

Termodinámicamente, fase es una región uniforme en un sistema. Esto significa propiedades físicas y químicas uniformes. En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

Si se realiza una reacción en fase homogénea se tiene que la temperatura y la composición son uniformes a lo largo de dicha fase. Por lo tanto, la velocidad de reacción es la misma en la totalidad de la fase.

En catálisis homogénea, la selectividad, la alta actividad y las suaves condiciones de reacción son las ventajas más destacadas. El hecho de trabajar en medio homogéneo permite una fácil dispersión del calor en reacciones altamente exotérmicas.

El mayor problema de la catálisis homogénea, en su aplicación industrial, es la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase. A pesar del crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea en la industria, la cantidad de productos así obtenidos es muy inferior a la obtenida mediante procesos heterogéneos.

2.1.4 Catálisis Heterogénea

La catálisis heterogénea es una forma de catálisis en la que el catalizador y reactivo se encuentran en diferentes fases. En la mayoría de los casos, un catalizador heterogéneo es un sólido, mientras que los reactivos son gases o líquidos. La reacción llevada a cabo en el presente trabajo es de este tipo, encontrándose el catalizador en fase sólida, mientras que los reactivos se encuentran en fase gaseosa. En este tipo de catálisis, el soporte a menudo interactúa con la fase activa. Hay muchos tipos de soportes especiales, como el dióxido de silicio, dióxido de titanio, carbonato de calcio, y sulfato de bario, por nombrar algunos. La superficie total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción, al aumentar el tamaño de partícula se disminuye el área superficial disponible para dispersar la fase activa. En la catálisis heterogénea, los productos son fácilmente separados del catalizador heterogéneo, que es mucho más estable y se degrada mucho más lento que un catalizador homogéneo. La catálisis heterogénea es más significativa en la industria energética y química que la catálisis homogénea.

2.1.5 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 7 pasos consecutivos (Figura 2.2):

1. Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
2. Difusión de los reactivos dentro del poro.
3. Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
4. Reacción química en el sitio activo.
5. Desorción del producto del sitio activo.
6. Difusión de los productos fuera del poro.
7. Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.

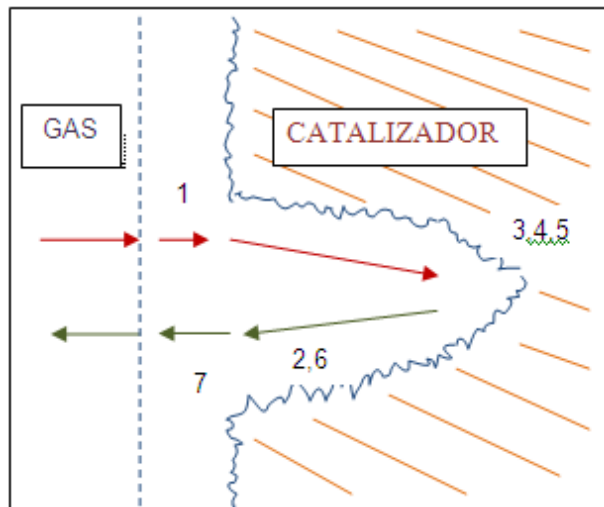


Figura 2.2. Pasos elementales en una reacción catalítica.

2.1.6 Adsorción

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor. La adsorción es un proceso necesario pero no suficiente para que se produzca la reacción catalítica. Existen dos clases principales de adsorción: adsorción química (quimisorción) y adsorción física (fisisorción), entre sus características más importantes se tienen las siguientes:

a) Quimisorción

- Hay especificidad, solo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico (interacción fuerte) (Gold Book, 2012).
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rotura y formación de enlace) se desprende calor.
- La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

b) Fisisorción

-La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión, inducción), entre un átomo o una molécula y la superficie (Gold Book, 2012).

-No existe reajuste electrónico en el sistema y solo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones bipolares son puestas en juego.

-Este tipo de interacción ocurre sin modificación alguna de la molécula.

2.1.7 Desactivación de un catalizador

La mayoría de los catalizadores no logran mantener su actividad en los mismos niveles durante periodos indefinidos. Los catalizadores están sujetos a desactivación o disminución de su actividad catalítica con el paso del tiempo. La desactivación podría ser causada por los siguientes factores (Fuentes y Díaz, 1997; Fogler, 2001):

1. Cambio gradual en la estructura superficial de los catalizadores (envejecimiento).
2. Por el depósito de un material ajeno sobre porciones activas de la superficie de catalizador. Este último proceso se llama envenenamiento del catalizador.
3. Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa, conocida como sinterización por el efecto del aumento de la temperatura.
4. Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador (Jobson y col., 2004; Martínez, 2001).

Las representaciones de los ciclos catalíticos consisten generalmente en una serie de reacciones fundamentales entre algunos compuestos intermedios clave. La posibilidad de obtener información experimental acerca del mecanismo y propiedades del catalizador, requiere habitualmente una combinación de estudios cinéticos, espectroscópicos y de reactividad. Estos estudios pueden conducir en ocasiones a la determinación del ciclo catalítico, aunque es complicado pues es

habitual en muchos ciclos catalíticos la presencia de especies no caracterizadas y la caracterización de los compuestos de dichos compuestos intermedios es difícil.

2.1.8 Catalizadores de dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) u óxido de titanio (IV), es un material inorgánico, no metálico, buen aislante y además tiene la propiedad de tener una temperatura de fusión y resistencia muy elevada. El dióxido de titanio es un importante material cerámico que se encuentra en al menos siete fases polimórficas, cuatro de las cuales se encuentran en la naturaleza; las más comunes son rutilo, anatasa y broquita. El rutilo es un producto de cristalización de rocas ígneas, es estable a temperaturas por arriba del punto de fusión; la anatasa es comúnmente el producto mayoritario de síntesis inorgánicas y el principal constituyente de materiales nanocristalinos desarrollados como soportes catalíticos (Penn y Banfield, 1999). La broquita se encuentra en menor proporción, y además no presenta actividad catalítica significativa. Los tipos rutilo y anatasa tienen más aplicaciones industriales.

La estructura cristalina del TiO_2 que es más estable termodinámicamente es la estructura de Rutilo, sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad catalítica es la Anatasa, por lo que es utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental.

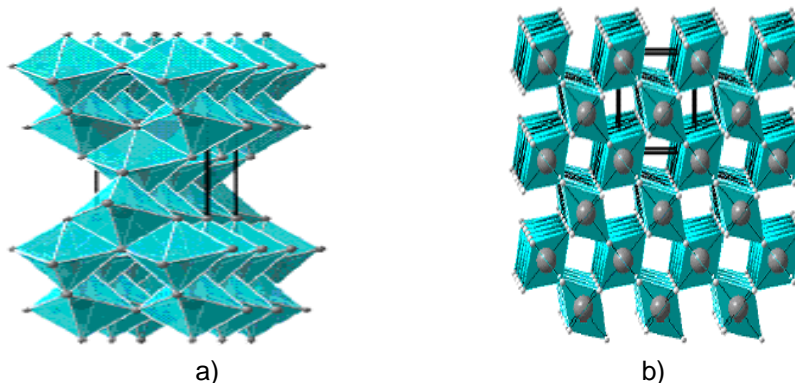


Figura 2.3. Estructura de la anatasa (a) y estructura del rutilo (b).

En las tres formas de estructura cristalina del TiO_2 se presentan unidades de estructura octaédrica $[\text{TiO}_6]$. La anatasa presenta un sistema cristalino tetragonal con la formación de octaedros que se unen por los bordes (figura 2.3), compartiendo cada octaedro cuatro bordes. La anatasa ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos de adsorción.

La estructura cristalina del rutilo es compacta, presenta menores áreas específicas BET y menores volúmenes de poro en comparación con la anatasa, por lo que comúnmente se descarta su aplicación como soporte catalítico y como catalizador. La formación de la anatasa es cinéticamente favorecida a temperaturas menores de 600°C . La transformación de anatasa a rutilo de forma irreversible y exotérmica se presenta gradualmente a diferentes temperaturas mayores a 500°C , por arriba de 915°C la transformación de anatasa a rutilo es total.

La transformación de fase anatasa-rutilo es espontánea, lo que significa que la energía libre del rutilo es menor que la de la fase anatasa (figura 2.4) para todas las temperaturas de transformación, pero es desfavorable cinéticamente a bajas temperaturas. Debido a lo anterior, la entalpía de transformación anatasa-rutilo es negativa, lo que hace a la fase rutilo más estable termodinámicamente en todas las temperaturas de transformación.

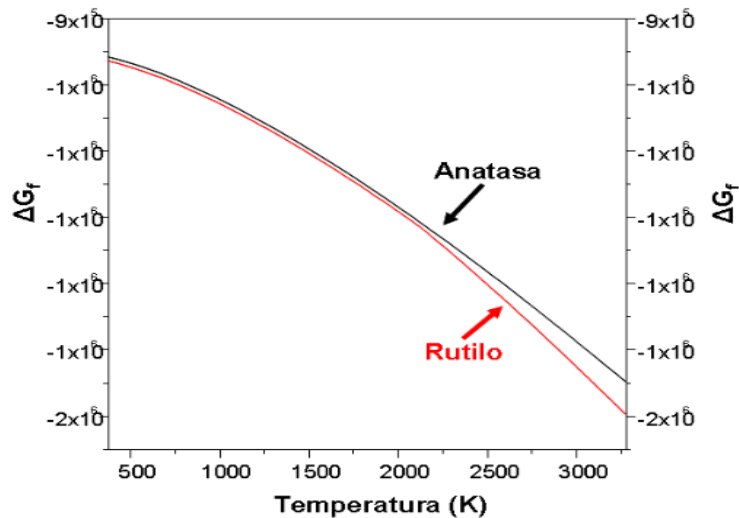


Figura 2.4. Energía libre de formación para las fases de anatasa y rutilo, en función de la temperatura.

La anatasa es metaestable con respecto al rutilo bajo todas las condiciones de temperatura y presión. La metaestabilidad es la propiedad que un sistema con varios estados de equilibrio, tiene de exhibir durante un considerable espacio de tiempo, un estado de equilibrio débilmente estable. Sin embargo, bajo la acción de perturbaciones externas (a veces no fácilmente detectables) dichos sistemas exhiben una evolución temporal hacia un estado de equilibrio fuertemente estable. Normalmente la metaestabilidad es debida a transformaciones de estado lentas. Debido a que la fase anatasa es metaestable, la temperatura de transformación depende de las restricciones cinéticas. La transformación anatasa- rutilo fue reportada entre 500-1000 °C. Dependiendo tanto de la microestructura de los polvos de anatasa, como el contenido de impurezas, desviación de la estequiometría, área superficial y el tamaño de partícula.

2.1.9 Catalizadores de oro soportados sobre dióxido de titanio

La reacción de oxidación de CO a CO₂ con nanopartículas de oro soportadas, se lleva a cabo generalmente a presión atmosférica y a temperaturas entre -20 °C y 473 °C, en fase gaseosa e incluso en fase acuosa. Los catalizadores que mejor comportamiento han presentado hasta el momento en dicha reacción, son Au/TiO₂, Au/Fe₂O₃ y Au/CeO₂ (Haruta, 1997; Bond y col., 2006; Daniells y col., 2005; Soares y col., 2003). La cantidad de variantes para el estudio de los catalizadores de oro es muy amplia; sin embargo, entre los factores que afectan a la actividad catalítica se encuentran: el tipo de soporte, la forma y tamaño de la partícula depositada, y la actividad catalítica de las diferentes especies de oro (cúmulos, cationes y nanopartículas).

Hasta ahora, los catalizadores más estudiados para la oxidación de CO son metales preciosos soportados, como platino, rutenio, plata y oro. Aunque el oro es el metal con más alta electronegatividad y elevado potencial de oxidación, se consideraba que no tenía actividad catalítica, porque sus electrones no se transfieren fácilmente. A pesar de que desde los años 70's se encuentran en la literatura estudios de catalizadores de oro soportados sobre óxidos (Cocco y col.,

1979), sólo hasta que fue reportado que pequeñas partículas de oro (< 5 nm) altamente dispersas sobre óxidos metálicos son muy activas en la oxidación de monóxido de carbono (CO) e H_2 a bajas temperaturas se despertó un gran interés en el desarrollo de catalizadores de oro (Haruta y col., 1989). Actualmente, el oro soportado sobre dióxido de titanio es considerado uno de los catalizadores más activos para la oxidación de CO. No obstante, el oro y el óxido de titanio por sí solos no son activos, la combinación de ambos es necesaria para catalizar la reacción. Estos catalizadores demostraron ser mucho más activos que el platino u otros metales nobles soportados (Bamwenda y col., 1997).

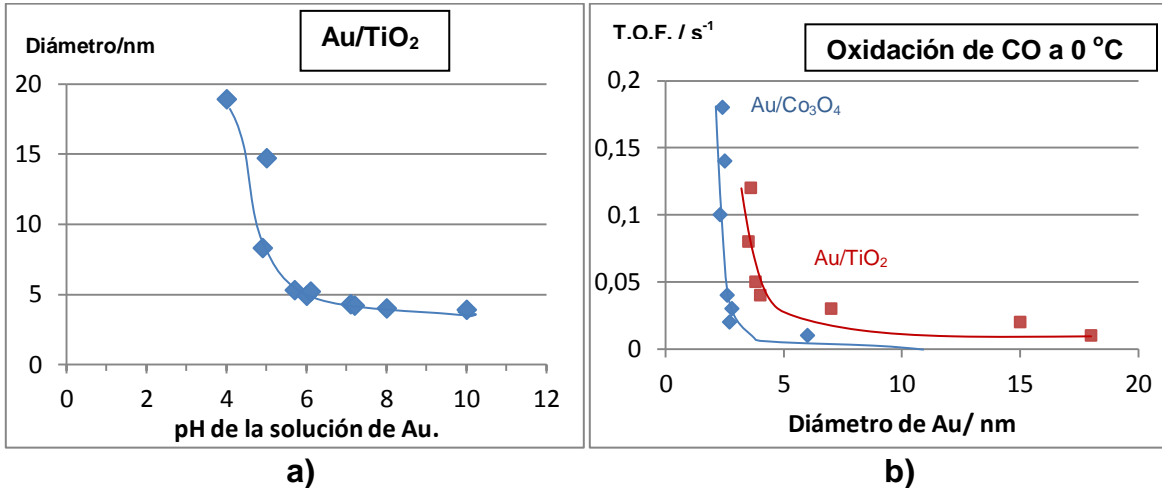
El mejor desempeño catalítico del oro sobre óxidos reducibles, como el TiO_2 se atribuye a la estabilización de las nanopartículas por las interacciones más fuertes metal-soporte (Venezia y col., 2006). En general, los estudios hechos actualmente se realizan con altas cargas de oro, alrededor del 1% al 3 %. Investigaciones a cargas menores son muy escasas.

La implementación de este tipo de catalizadores en aplicaciones prácticas ha sido lenta hasta ahora, esto debido en parte a la gran dependencia del desempeño de los catalizadores de las rutas y condiciones de síntesis durante la preparación de ellos (Moreau y col., 2005). Este sistema ha mostrado ser poco estable, después de un periodo corto de tiempo, entre horas y días, pierden gran parte de su actividad catalítica. Las nanopartículas de oro tienden a aglomerarse, disminuyendo su actividad catalítica al crecer su diámetro (Zanella y col., 2004).

2.1.10 Tamaño de las partículas de oro

Se ha encontrado que la velocidad de reacción se incrementa rápidamente a partir de tamaños de la fase activa menores a 5 nm y que a partir de tamaños mayores a 10 nm cae casi a cero independientemente de la naturaleza del soporte. Al parecer a menores tamaños de partícula la interacción con el soporte se hace más fuerte y la dispersión de la fase activa aumenta, incrementando la actividad (Haruta, 1997; Casaletto y col., 2006). Las partículas de oro disminuyen de tamaño si la difusión sobre la superficie del TiO_2 es controlada con diferentes

condiciones que incluyen la acidez, la temperatura y el tiempo de tratamiento, entre otras condiciones, influyendo así mismo el tipo de precursor de TiO_2 en la estabilidad del sistema.



Después de manipular la acidez de los precursores para controlar el tamaño de las partículas de oro (Figura 2.5.a) (Moreau y Bond, 2007), se encontró que un tamaño de partícula de oro menor a 5 nm presenta mayor actividad (frecuencia de conversiones o *turn over frequency*, expresada en s^{-1}) en la reacción de oxidación de CO (Figura 2.5.b). Así mismo, se determinó que el tamaño óptimo de partícula de oro en estos catalizadores es de 2.3 nm (Zanella y col, 2002; Bamwenda y col, 1997). La importancia de tener partículas pequeñas de oro, se debe a que esto hace aumentar el área superficial y con ello, la cantidad de defectos superficiales como escalones y esquinas (Figura 2.6).

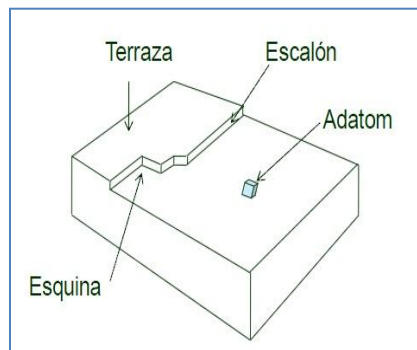
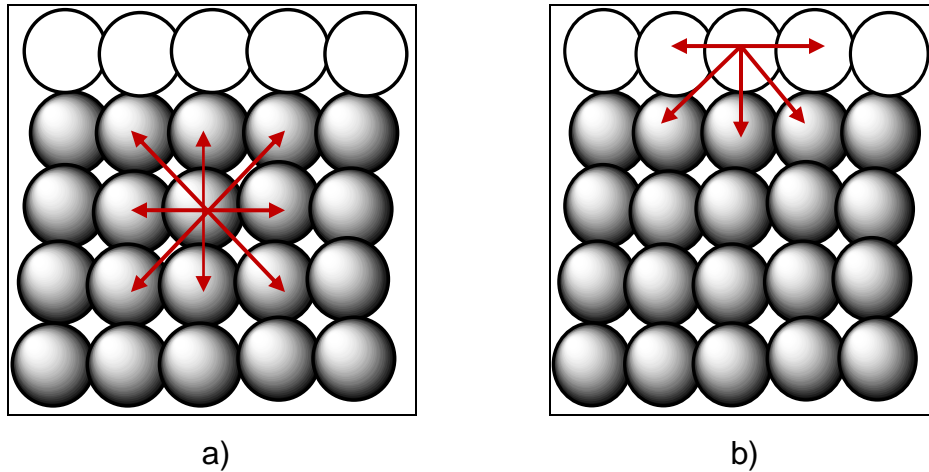


Figura 2.6. Defectos superficiales.



Figuras 2.7.a y 2.7.b. Átomos vecinos de un átomo en el bulto (a) y en la superficie (b).

Consecuentemente, se disminuye el número de coordinación (número de átomos vecinos), aumentando así, la facilidad para quimisorber moléculas (Figuras 2.7.a y 2.7.b).

Se espera que los átomos con menor número de coordinación (esquinas) tengan la mayor probabilidad de quimisorber y sean sitios cinéticamente más activos (Schimpf y col, 2002). Los cambios en el tamaño de partícula son atribuidos a cambios en la configuración electrónica, formando así un oro con diferente estado de oxidación ó con una configuración electrónica distinta a su estado basal.

La literatura menciona (Haruta y col., 2002), que el método de síntesis afecta a la actividad catalítica y como es que el soporte influye en la formación de sitios activos. Con el método de depósito-precipitación, se puede controlar el tamaño de las partículas de oro, debido a que este depende del pH al cual se lleve a cabo la síntesis. Sintetizando soportes con área superficial mayor de 50 g/m^2 , se puede aumentar la dispersión de las especies de oro en ellos, evitando así la formación de especies de oro de mayor tamaño (Haruta y col., 2002).

El método de depósito-precipitación produce una interacción mayor entre el soporte y la fase activa, formando de esta manera partículas de oro semiesféricas. A través del microscopio de transmisión, es posible presentar evidencia directa de la formación de este tipo partículas de oro (Haruta y col., 2002).

Por otra parte, ningún método de síntesis puede controlar completamente el tamaño de partícula, por lo que es necesario estudiar la distribución de tamaño de partícula. Muchos de los métodos de síntesis buscan ubicar el tamaño de partícula en un intervalo muy pequeño, menores a 5 nm (Haruta y col., 1989).

La formación de pequeñas partículas de metales a menudo provoca inestabilidad de la fase activa, ya que es necesaria poca energía para que éstas tiendan a unirse nuevamente, perdiendo su actividad catalítica. Para evitar este efecto es necesario estabilizar y dispersar las especies metálicas (Bond y Thompson, 1999). La probabilidad de formar sitios activos en los metales (fase activa) depende de la disponibilidad de los sitios totales en la superficie, por lo tanto es necesario un aumento en el área superficial (Lambert y col., 1997).

2.2.1 Adsorción del oxígeno

El mecanismo por el que el catalizador de oro se deposita sobre un soporte no activo es aclarado por tres diferentes modelos.

En el primer modelo se supone que el oxígeno es directamente adsorbido sobre partículas de oro, los átomos de oxígeno se forman por la ruptura de los enlaces O-O. En los sitios activos de la superficie del metal de oro, los átomos de oxígeno reaccionan con el monóxido de carbono absorbido para producir CO₂. Este modelo explica el mecanismo que ocurre en los catalizadores de oro con un soporte inerte. La capacidad catalítica depende del tamaño de partícula, y la adsorción de oxígeno es el paso de control (Haruta y col, 1989; Zanella y col, 2004).

Otro modelo indica que el oxígeno es absorbido por el soporte (o la interfaz entre el metal y el soporte). Este modelo se aplica a materiales no inertes, como TiO₂, Fe₂O₃, ZnO y otros, el oxígeno adsorbido se presenta en forma de oxígeno superóxido (O²⁻); sin embargo, no está claro si la formación dióxido de carbono, es debida a una reacción directa con el monóxido de carbono absorbido, o hay especies intermediarias involucradas (Haruta y col, 1989; Zanella y col, 2004).

El último mecanismo posible asume que el oxígeno se separa y es adsorbido en el soporte, formándose una red de oxígeno, seguida de la reacción que se produce en la interfaz, o bien, el oxígeno se acomoda en las partículas de oro (Zanella y col, 2004).

2.3.1 Método sol gel usando precursores orgánicos

El proceso sol-gel consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen mediante una reacción química que inicia a partir de una solución homogénea llamada sol, definido como una distribución estable de partículas coloidales en un líquido, con tamaño de partícula que va de 1 nm a 1 μ m. El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro. En el sol se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando su tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel definido como una red sólida tridimensional interconectada, expandida a través de un medio líquido con apariencia gelatinosa, alternativamente un gel se produce por desestabilización del sol (Brinker, 1990).

La ventaja más importante que ofrece el método sol-gel en la preparación de materiales catalíticos es la facilidad del control de los parámetros de síntesis traducidos a las siguientes propiedades de los sólidos finales (Sakka, 1980; Brinker, 1990):

- Facilidad de obtener materiales con alta pureza.
- Facilidad para controlar las características finales como el tamaño, distribución y volumen de poro de los sólidos.
- Temperaturas bajas en el proceso de síntesis.
- Facilidad en la fabricación de sólidos con formas físicas diferentes.
- Los precursores empleados pueden ser purificados fácilmente.

Los alcóxidos metálicos son los más utilizados como fuentes de óxidos debido a que se encuentran disponibles comercialmente con una alta pureza; conjuntamente, el agua se utiliza como agente hidrolizante, el alcohol como solvente y un ácido o una base como catalizador.

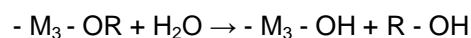
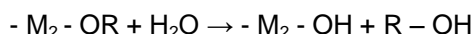
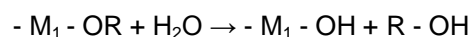
2.3.2 Pasos del proceso sol-gel

El método consiste básicamente de 4 etapas principales: la formación de un hidrogel, el envejecimiento, la eliminación del solvente y el tratamiento térmico.

Para la formación del hidrogel, es necesaria una dispersión coloidal de los componentes dando paso a la hidrólisis.

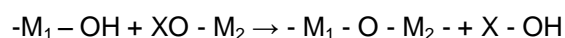
En esta etapa los reactivos en solución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico (R-O-M) interacciona con el agua usando como solvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de reacción. Cuando toda la solución se transforma en gel se llega al punto de gelificación.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel es una sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2) (Brinker, 1990). Las reacciones de hidrólisis y la de condensación se llevan a cabo de manera simultánea formando intermediarios como: grupos etoxi (M-OR), grupos hidroxilo (M-OH) y grupos metaloxano (M-O-M). La hidrólisis permite la formación de un complejo que propicia la aparición de la red sólida en la condensación, esto se lleva a cabo por el rompimiento del enlace carbono-metal, dando lugar a los alcóxidos metálicos (R-O-M), los cuales durante la condensación formaran la solución sólida deseada (Brinker, 1990).



Donde $-M-OR$ es el compuesto organometálico y $-M-OH$ el compuesto alcóxido

Durante la etapa de condensación se forman cadenas grandes con ramificaciones, donde se incorporan los diferentes metales que se desean en la solución sólida y posteriormente se presenta la formación del gel (Larry y col., 2009; Sakka, 1980; Brinker, 1990).



Donde X puede ser un grupo alquil o un hidrógeno

El envejecimiento o maduración es el tiempo entre la formación del gel y la remoción del solvente, en este proceso se unen redes y se puede estabilizar mecánicamente el gel. A lo largo del poro hay líquido remanente por lo que el gel no es estático y puede sufrir transformaciones estructurales, además de que los grupos funcionales que permanecen en la superficie pueden seguir condensándose después del punto de gelificación y modificar la estructura del gel originando un gel de menor volumen, de tal forma que el solvente es expulsado, a este fenómeno se le llama sinterización (Larry y col., 2009).

El secado es la evaporación del solvente en la red del gel; la presión capilar asociada con la interfase líquido-vapor dentro del poro puede ser muy grande para los poros pequeños. La diferencia en la presión se debe a los diferentes tamaños de poro y esta diferencia puede provocar un rompimiento en la estructura del gel. Si se utiliza un secado ordinario a temperaturas y presiones por debajo de las condiciones críticas (presión atmosférica en una estufa a 120 °C), se obtiene un xerogel, el cual se caracteriza porque aproximadamente el 50% del volumen del material está constituido por poros (Larry y col., 2009).

Finalmente la calcinación se realiza en presencia de un gas reactivo (aire, O₂ ó H₂) o inerte (N₂, Ar ó He) para formar los óxidos y quemar los residuos orgánicos de la muestra. La exposición de la muestra a altas temperaturas por un largo periodo de tiempo, puede provocar la sinterización y, como consecuencia, una disminución del área superficial, por lo que es importante la elección adecuada de los gases a utilizar, las rampas de calentamiento y temperaturas finales de calentamiento.

Las características físicas del sólido obtenido, dependerán de los parámetros tales como la temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo empleado para cada etapa y los gases utilizados (García y col., 2011).

La principal desventaja del método son los cambios de algunos parámetros durante la síntesis, como lo son: el pH, la cantidad de solvente y la temperatura. (Larry y col., 2009).

2.4.1 Deposito-precipitación por el método de NaOH y el método de Urea

Anteriormente, el mejor método para la preparación de catalizadores Au/TiO₂, había sido el depósito-precipitación con NaOH (Tsubota y col, 1995), ya que permite que el tamaño de las partículas de oro se ajuste mediante el control del pH durante la preparación y la temperatura de calcinación.

Posteriormente (Valden y Goodman, 1998), se desarrolló otro método de preparación de catalizadores con Au/TiO₂ mediante depósito-precipitación con urea (DPU). Este método hace posible la lenta precipitación de hidróxidos sobre el soporte, y evita tener un aumento excesivo de pH, lo que podría inducir precipitación en la solución. Se obtienen partículas con un tamaño aproximado a 2.3 nm.

La principal ventaja de este nuevo método sobre el de depósito-precipitación con NaOH es que se pueden depositar cantidades elevadas de oro (alrededor del 8%) sobre un soporte utilizando el método de DPU a diferencia de una impregnación con NaOH, la cual solo permite cantidades menores (alrededor del 3%).

Como se muestra en la Tabla 2.1, el tamaño promedio de partícula metálica obtenida después de una hora de DPU, es grande; pero a medida que aumenta el tiempo de DPU, el tamaño de partícula disminuye.

Muestras de Au/ TiO ₂ preparadas por DPU con urea a 800°C.				
Muestra	Tiempo	pH	Carga de Oro (%)	Tamaño de partícula (nm)
DP urea 1 h	1	3	7.2	7.1
DP urea 2 h	2	2	6.5	3.2
DP urea 4 h	4	4	7.7	2.7
DP urea 16 h	16	16	6.8	2.5

Tabla 2.1. Promedio de tamaño de partícula obtenido con respecto al tiempo de DPU (Zanella y col., 2005).

Para el método de DPU el oro depositado sobre el TiO₂ lo hace como Au³⁺, formando un compuesto amorfo que contiene nitrógeno, oxígeno y carbono. Este compuesto se debe a una reacción entre el precursor de oro y los productos de descomposición de urea. Las partículas de oro metálicas obtenidas después de la

calcinación presentan un tamaño decreciente cuando aumenta el tiempo de DPU. El pH aumenta debido a la descomposición de la urea a 80 °C, resultante de los cambios en la densidad de carga superficial del precipitado que conduce a la fragmentación de las partículas y con esto aumenta la afinidad de las partículas de oro hacia el soporte (Zanella y col., 2005).

CAPÍTULO 3
OBJETIVOS, JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

3.1 Objetivos

3.1.1 Objetivo general

Sintetizar catalizadores heterogéneos que sean estables a bajas temperaturas, teniendo como base el dióxido de titanio impregnado con oro para oxidar el monóxido de carbono a dióxido de carbono.

3.1.2 Objetivos particulares

- a) Sintetizar materiales de óxido de titanio mediante el procedimiento sol-gel, utilizando isopropóxido de titanio como precursor en dicho procedimiento para obtener soportes térmica y mecánicamente estables.
- b) Obtener catalizadores con oro como fase activa, teniendo al ácido tetracloroáurico como precursor del oro y usando la técnica de impregnación por depósito-precipitación en presencia de urea para controlar el tamaño de partícula de oro.
- c) Estudiar el efecto de la cantidad de dióxido de titanio y de oro sobre la actividad catalítica para determinar las proporciones de ambos que permitan obtener catalizadores con una estabilidad y actividad significativa a temperaturas menores a 200 °C.
- d) Caracterizar los catalizadores obtenidos mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, y Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar cómo es que su forma, tamaño de partícula, así como sus propiedades mecánicas y superficiales afectan a la actividad catalítica y a la estabilidad.

3.2.1 Justificación

La actividad del catalizador depende tanto del tamaño de partícula de oro obtenido durante la síntesis como de la capacidad de área del soporte. El soporte debe tener gran afinidad con la fase activa. En el presente trabajo se intentó obtener un soporte con una gran área superficial y un tamaño de poro uniforme

para después depositar partículas de oro de tamaño compatible con dicho soporte. El material que se estudió en este proyecto forma un sistema complejo (soporte-fase activa). Se utilizó Hombikat que es un material compuesto de TiO_2 y que presenta una gran área superficial (35-65 m^2/g) para ayudar a tener una mejor dispersión de las partículas de oro, así como darle mayor estabilidad al catalizador (Lozano y col., 2006). Con la finalidad de mejorar las propiedades de los catalizadores se pueden modificar algunas características como: aumentar el área superficial, mejorar la estabilidad térmica, aumentar la estabilidad de sitios activos y mejorar la dispersión de los sitios activos.

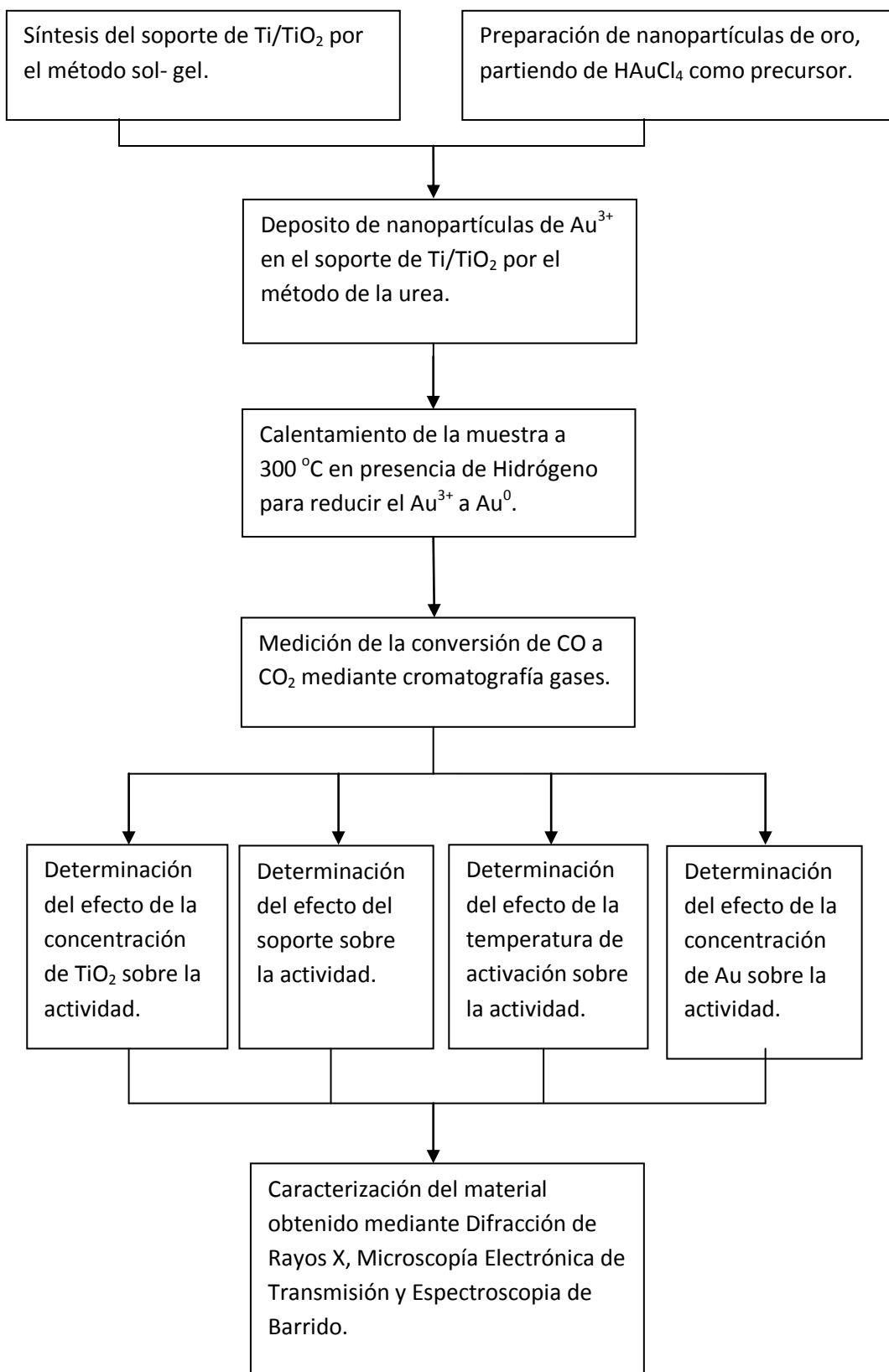
Se pretendió obtener un catalizador con gran actividad catalítica pero a la vez térmicamente muy estable.

3.3.1 Hipótesis

“Si partículas de oro de tamaño nanométrico se impregnan sobre un soporte mecánica y térmicamente estable, con área superficial grande, como el titanio IV soportado en dióxido de titanio; entonces se puede lograr una mayor estabilidad, medida como la conservación de la actividad catalítica durante la oxidación de monóxido de carbono”.

CAPÍTULO 4
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y TÉCNICAS
EXPERIMENTALES

4.1 Diagrama de bloques



4.2 Materiales y Métodos

Previo al depósito de Au^{3+} sobre los materiales, se preparó una disolución de HAuCl_4 (Sigma-Aldrich, 99.99 %) con una concentración de 1×10^{-4} M, de NaOH 0.1 M y de urea 1.2 M.

4.3 Síntesis de materiales de Ti (IV) depositados sobre Hombikat (TiO_2)

Para obtener los materiales de Titanio IV soportados en Hombikat, se utilizó como precursor de Titanio IV un alcóxido (isopropóxido de titanio) y como soporte Hombikat comercial (TiO_2 , Aldrich PM 79.87 g/mol, área superficial 35-65 m^2/g , pH 3.0-5.0 (4% en H_2O , suspensión).

El depósito de Titanio (IV) se realizó mediante procesos sol-gel (figura 4.1). Este método permite obtener alta pureza y cambios en las propiedades físicas como: distribución de tamaño y volumen de poro. Además controla la homogeneidad del sólido a nivel molecular y permite la preparación de muestras a temperaturas menores de 700 °C. También hace posible introducir varios componentes en un solo paso y preparar muestras nanoestructuradas con diferente morfología (Haruta, 2004).

Se suspendió el soporte de Hombikat (3.0 gramos) en 100ml de agua desionizada, se agitó durante 2 horas a una temperatura constante de 90 °C y se agregaron gota a gota 6 mL del precursor de Titanio (isopropóxido de titanio) durante 8 horas con agitación y temperatura constante, para luego iniciar las reacciones de hidrólisis.

Se dejó reposar para dar paso a la formación del gel. El gel, así obtenido, se secó en una mufla a 100 °C y se trituyó para obtener un polvo, este material lo identificaremos como Ti/TiO_2 .

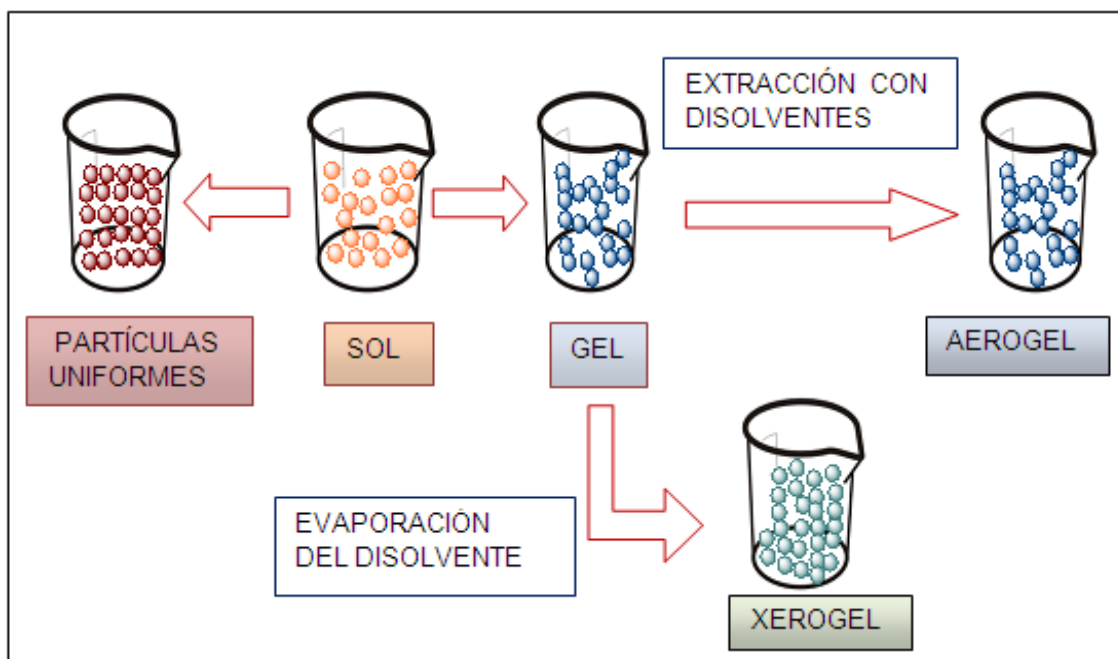


Figura 4.1. Ruta sol-gel (Sakka,1980).

La principal desventaja del método sol-gel es que se producen cambios de algunos parámetros durante la síntesis, como lo son: el pH, la cantidad de solvente y la temperatura. El tamaño de la partícula formada depende de los parámetros anteriores, ya que estos modifican la velocidad en las reacciones de hidrólisis y condensación.

4.4 Deposito de partículas de oro sobre el polvo de (Ti IV/TiO₂)

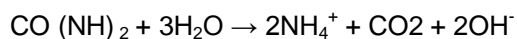
Sobre el polvo Ti/TiO₂ se depositaron partículas de Au³⁺ de tamaño nanométrico. Para ello se empleó el ion tetracloruro áurico ([AuCl₄⁻]) mencionado en el primer paso, como precursor del oro (Chen y Goodman, 2004; Venezia y col., 2006).

Controlando las condiciones de depósito-precipitación en presencia de urea 0.42 M (PM 60.06 g/mol, densidad 1.335 g/ml), se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico deseado y una elevada carga de oro en el soporte garantizando casi el 100% de efectividad del método (Chen y Goodman, 2004).

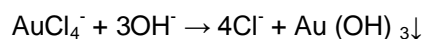
Cuando se utiliza urea como el agente precipitante, se permite la adición gradual y homogénea de iones a través de toda la solución provocando el incremento del pH y la precipitación de hidróxidos metálicos en solución (Bond y Thompson, 1999). Este material (Au/Ti/TiO₂) una vez seco y pulverizado será probado como catalizador durante la reacción de oxidación de CO (Zanella y col, 2004).

El procedimiento seguido para el desarrollo del método DPU, consistió en colocar 3 g del soporte en una solución que contenía al precursor de oro (HAuCl₄⁻ 0.0016 M y urea 0.42 M). El pH inicial fue de 3.2. La solución formada se agitó a temperatura constante, con un incremento en el pH hasta el punto de neutralización (pH = 7) (Chen y Goodman, 2004).

Durante este proceso se presentó la formación de grupos OH⁻ por la descomposición de la urea (Chen y Goodman, 2004).



De esta forma fue posible descomponer a la sal precursora de oro por la reacción del grupo OH⁻ formado, debido a que la sal precursora de oro es ácida, resultando en la formación de un hidróxido de oro.



Estas dos reacciones se llevaron a cabo simultáneamente y por esta razón se presentó el aumento del pH, ya que se llevó a cabo la neutralización del ácido presente en la sal precursora de oro. Después del depósito, se realizó la separación de la solución precursora por decantación; se prosiguió con dos etapas de lavados de los sólidos, en la primera con hidróxido de amonio (NH₄OH) 25 M, y la segunda con agua desionizada.

El procedimiento de lavado se repitió varias veces para eliminar el contenido de los aniones de cloro residuales.

4.5 Funcionamiento del reactor

El estudio de la reacción de oxidación de CO se llevó a cabo en un reactor de cuarzo (Figura 4.2) diseñado en el laboratorio de Fotónica de Geles del IFUNAM, de forma vertical con una pastilla de cuarzo poroso ubicada en el centro donde se colocó la muestra (catalizador). Durante las mediciones de la conversión de CO a CO₂, el reactor se alimentó una corriente de gas de CO/O₂ (1%/1% v: v,) con un flujo de 20 mL/min.

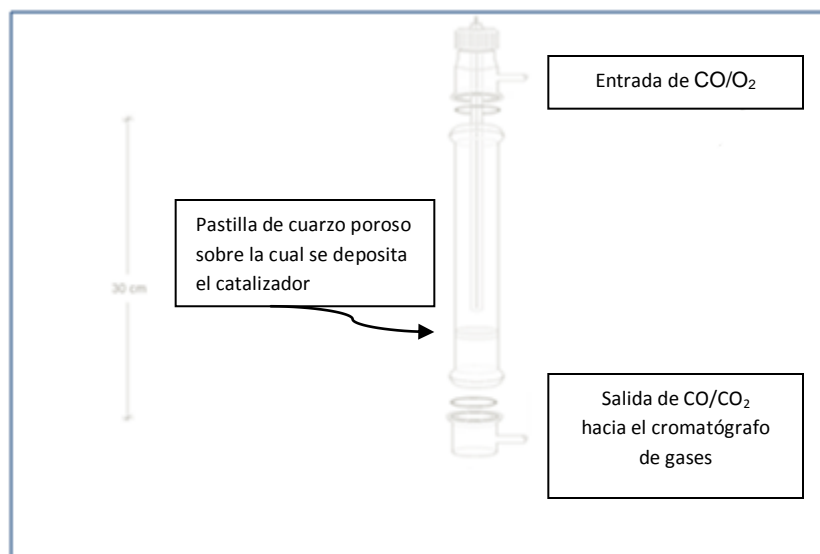


Figura 4.2. Reactor de Cuarzo.

4.6 Funcionamiento del cromatógrafo de gases para la oxidación de CO

La corriente de salida del reactor está conectada a un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500 (Figura 4.3) con un detector de ionización de flama y una columna empacada. Se midió la disminución de la concentración de CO en la corriente de salida del micro-reactor en función de temperatura de reacción.

Para poder hacer uso del cromatógrafo se tomó un curso en Perkin Elmer “Cromatografía de Gases y Manejo del Software Total Chrom Workstation versión 6.3.1”.



Figura 4.3. Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Clarus 500.

4.7 Activación de los catalizadores sintetizados

Este proceso tiene como objeto reducir el Au^{3+} del ion $[\text{AuCl}_4]^-$ a Au metálico (Au^0), para ello, las muestras del catalizador Au/Ti/TiO₂ se sometieron a una corriente de hidrógeno a una temperatura de 300 °C por 2 horas.

En este proceso de activación se forman hidróxidos de oro que al reaccionar con el oxígeno presente forman óxidos de oro que son inestables, pudiendo ser reducidos fácilmente a Au^0 .

La activación de los catalizadores y la determinación de la disminución de la concentración de CO se realizó colocando el catalizador en el microreactor de lecho catalítico de cuarzo ($D_i=0.9$ mm) mencionado en el apartado 2.5. Se trabajó a presión atmosférica (585 mmHg). A fin de determinar la mejor temperatura para activar los catalizadores sintetizados, se procedió a comparar los resultados obtenidos empleando 300 °C y 600 °C como temperaturas de activación para muestras del catalizador con cargas del 80% de TiO₂ y 1.5% de Au.

4.8 Calibración del equipo

Se buscó relacionar las áreas cromatográficas del volumen de CO inyectado con su masa.

En cada día en que se midió la conversión de CO, se llevó a cabo la calibración del equipo utilizando el método de calibración absoluta; mediante este método se inyectaron volúmenes conocidos de CO (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 μ L).

Mediante la ecuación de los gases ideales (ecuación 4-1), se relacionó el volumen inyectado con el correspondiente número de moles:

$$PV=nRT \quad (4-1)$$

Donde:

P = presión.

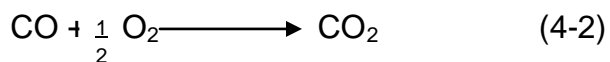
V = volumen.

n = número de moles.

R = constante de los gases.

T = temperatura.

A partir del número de moles obtenidos se determinó la masa de CO correspondiente mediante la siguiente ecuación química:



De donde se obtuvo la siguiente fórmula:

$$\text{Masa de CO} = \text{número de moles} \times \frac{28\text{g CO}}{1\text{mol}}$$

De esta manera fue posible relacionar las áreas cromatograficas obtenidas con la masa de CO inyectada para obtener una curva patrón.

4.9 Medición de la conversión de CO

En cada ensayo efectuado se colocaron 40 mg del catalizador en el reactor y éste fue alimentado con una mezcla de concentración certificada (Praxair) al 1% de CO y 1% de O₂ en balance de nitrógeno (v: v), con un flujo de 20 mL/min. El reactor fue calentado gradualmente, midiéndose la conversión de CO a CO₂ en función de la temperatura.

Para cada temperatura, se obtuvo el área cromatográfica del CO que no reaccionó con el oxígeno, determinándose su masa mediante la fórmula (4-3) obtenida de la curva patrón:

$$W_{CO} = \frac{A_{CO}}{m} \quad (4-3)$$

Donde:

W_{CO} = masa de CO que no reaccionó con el O₂.

A_{CO} = área cromatográfica correspondiente al CO que no reaccionó con el O₂.

m = pendiente de la curva de calibración.

La masa de CO que si reaccionó con el O₂ para formar CO₂ se obtuvo de la siguiente forma:

$$\text{Masa de CO que sí reaccionó} = \text{Masa de CO en ausencia del catalizador} - \text{Masa de CO que no reaccionó con el O}_2$$

A partir de la reacción 4-2 se obtuvo la masa de CO₂ formada:

$$\text{Masa de CO}_2 = \text{masa de CO que si reaccionó} \times \frac{44gCO_2}{28gCO}$$

Finalmente, el porcentaje de CO₂ formado en función de la temperatura de reacción se determinó según la ecuación (4-4):

$$\%CO_2 = \frac{W_{CO_2}}{W_{CO} + W_{CO_2}} \times 100 \quad (4-4)$$

Donde:

$\%CO_2$ = porcentaje de CO₂

W_{CO_2} = masa de CO₂

W_{CO} = masa de CO

4.10 Efectos del soporte y la fase activa sobre la actividad catalítica

Para determinar una combinación adecuada entre tipo y proporción de materiales utilizados como soporte y fase activa del catalizador, primeramente se dió un seguimiento a la capacidad de convertir CO a CO₂ de tres catalizadores con un soporte diferente a través de 41 días.

En el primer catalizador se utilizó TiO₂ depositado sobre sílice pirogénica y sobre él se depositó TiO₂ en una proporción del 80%.

Una segunda muestra fué preparada utilizando como soporte el compuesto comercial LUDOX 40, el cual está hecho a base de SiO₂ en estado coloidal al 40% en peso, depositándose sobre él TiO₂ en una proporción del 80%.

El tercer catalizador fue elaborado con el compuesto comercial denominado Hombikat actuando como soporte, este compuesto es una suspensión de TiO₂ al 90% en peso, es decir, en este último caso el soporte consistió únicamente en TiO₂ con una proporción de 80% con respecto al catalizador.

La proporción de Au como fase activa del catalizador fué de 1.5% en cada caso, los catalizadores fueron preparados siguiendo el procedimiento sol-gel y la impregnación de oro se hizo por depósito-precipitación en presencia de urea.

Posteriormente se comparó el desempeño de dos proporciones diferentes de TiO₂ en el soporte. Dicho desempeño se entiende como la capacidad de transformar CO a CO₂. Las cantidades comparadas fueron 80% y 85% de TiO₂. El seguimiento a la conversión de CO se efectuó a través de 41 días.

Por último, se llevó a cabo la comparación de la conversión de CO efectuada por catalizadores con tres proporciones diferentes de Au como fase activa. Las proporciones ensayadas fueron 0.5%, 1.5% y 2.5% de Au. El seguimiento se realizó durante 41 días.

4.11 Seguimiento a la actividad catalítica

Después de medir la actividad catalítica de los diferentes soportes con diferentes cantidades de oro, se obtuvo una mejor conversión y estabilidad para el material con 1.5% de Au, 80% de TiO₂ y 18.5% de Ti (IV), este último componente

proviene del precursor isopropóxido de titanio agregado en la síntesis sol-gel. Se decidió darle un estudio de catálisis más completo a este catalizador y hacer su caracterización estructural. La temperatura de activación que se empleó fue de 300 °C. Se efectuaron mediciones de la actividad catalítica inmediatamente después de haber sintetizado el catalizador (día 1), así como a los 2, 9, 41, 101 y 164 días después.

4.12 Validación estadística

El propósito de realizar un tratamiento estadístico es obtener un valor estimado del valor verdadero, esto es debido a que toda medición está sujeta a error. Para obtener valores más confiables, se hizo por triplicado la medición del porcentaje de CO₂ obtenido en la catálisis a diferentes temperaturas, en cada uno de los días ensayados. Otro elemento que se analizó en el tratamiento estadístico fue la incidencia de diversos factores en los resultados obtenidos en un experimento.

4.12.1 Análisis de varianza (ANOVA)

En el presente trabajo se analizó el efecto del tiempo transcurrido en la estabilidad del catalizador, pues se pretende que los catalizadores sintetizados no presenten un decaimiento significativo en su actividad catalítica en un período de tiempo de 164 días. A fin de determinar si existía diferencia significativa entre los porcentajes de CO₂ obtenidos en los diferentes días ensayados, se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) de un factor.

Las hipótesis a contrastar son las siguientes (tabla 4.1):

Hipótesis nula	$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_9 = \mu_{41} = \mu_{101} = \mu_{164}$	No existe diferencia significativa en los %CO ₂ , en los diferentes días ensayados.
Hipótesis alterna	$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_9 \neq \mu_{41} \neq \mu_{101} \neq \mu_{164}$	Si existe diferencia significativa en los %CO ₂ , en los diferentes días ensayados.

Tabla 4.1. Contraste de hipótesis.

Primero se efectuó una interpolación sobre las curvas correspondientes a cada ensayo para obtener el porcentaje de CO₂ correspondiente a las temperaturas elegidas para llevara a cabo el análisis.

Las temperaturas en las que se hizo el seguimiento de la producción de CO₂ fueron las siguientes: 29, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290 y 310 grados centígrados. Este procedimiento se hizo en cada uno de los días en que se midió la actividad catalítica.

El análisis ANOVA se llevó a cabo determinando la variabilidad de los porcentajes de CO₂ dentro de cada día ensayado, así como la variabilidad observada entre los diferentes días ensayados. Así, para cada temperatura evaluada se ordenaron los datos de la siguiente forma (tabla 4.2):

Día 1	Día 2	Día 9	Día 41	Día 101	Día 164
%CO ₂ obtenido en el ensayo 1	%CO ₂ obtenido en el ensayo 1	%CO ₂ obtenido en el ensayo 1	%CO ₂ obtenido en el ensayo 1	%CO ₂ obtenido en el ensayo 1	%CO ₂ obtenido en el ensayo 1
%CO ₂ obtenido en el ensayo 2	%CO ₂ obtenido en el ensayo 2	%CO ₂ obtenido en el ensayo 2	%CO ₂ obtenido en el ensayo 2	%CO ₂ obtenido en el ensayo 2	%CO ₂ obtenido en el ensayo 2
%CO ₂ obtenido en el ensayo 3	%CO ₂ obtenido en el ensayo 3	%CO ₂ obtenido en el ensayo 3	%CO ₂ obtenido en el ensayo 3	%CO ₂ obtenido en el ensayo 3	%CO ₂ obtenido en el ensayo 3

Tabla 4.2. Grupos de la ANOVA.

De acuerdo con lo anterior, la variable independiente o factor son los días ensayados y la variable dependiente es el porcentaje de CO₂.

La estrategia para poner a prueba la hipótesis de igualdad de medias consiste en obtener un estadístico, llamado F, que refleja el grado de parecido existente entre las medias que se están comparando.

Si el nivel crítico asociado al estadístico F (es decir, si la probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) es menor que 0,05, rechazaremos la hipótesis igualdad de medias y concluiremos que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. En caso contrario, no podremos rechazar la hipótesis de igualdad y no podremos afirmar que los grupos comparados difieran en sus promedios poblacionales.

4.12.2 Prueba de comparaciones múltiples

Los resultados obtenidos en la ANOVA dicen si las medias de la producción de CO₂ son significativamente iguales o diferentes entre sí, pero de existir diferencia no dice cuales de esas medias son diferentes entre sí. Por ello es que en los casos en los que existió diferencia significativa se realizó la Prueba de Duncan, también conocida como la prueba de rango múltiple. Esta prueba es conveniente aplicarla cuando los tamaños de las muestras son iguales y los tratamientos presenten una relación ordinal, es decir, pueden ordenarse de manera ascendente o descendente.

Para llevar a cabo esta prueba se determinó el error estándar (desviación estándar) de cada promedio, S_y , el cual es dado por la ecuación 4-5:

$$S_y = \sqrt{\frac{CM_{EE}}{n}} \quad (4-5)$$

Donde:

CM_{EE} = cuadrado medio del error (fuente de variación dentro de los grupos obtenida dentro de la ANOVA).

n = número de datos en cada grupo, en los experimentos fueron tres.

Se determinaron los valores de los intervalos o amplitudes estandarizados significativos ($r_\alpha(p,f)$), con los grados de libertad del error ($f = 12$) y el número de tratamientos ($p = 2, 3 \dots 6$), a un nivel de significancia ($\alpha = 0.05$). Para ello, se utilizaron las tablas de amplitudes estandarizadas de Duncan (Walpole, 2007).

Posteriormente se determinaron las amplitudes minimas significativas denotadas por R_p , las cuales fueron calculadas por la ecuación 4-6:

$$R_p = r_\alpha(p,f) \times S_y \quad (4-6)$$

Donde:

R_p = amplitudes minimas significativas.

$r_{\alpha}(p, f)$ = intervalos estandarizados significativos.

S_y = desviación estándar de cada promedio.

Los resultados promedios del experimento se ordenaron de forma creciente y se calculo la diferencia entre el promedio más alto, $\mu_{(t)}$ con el más bajo $\mu_{(1)}$, comparando esta diferencia con el intervalo mínimo significativo R_p .

Después se calculó la diferencia entre el valor más alto $\mu_{(t)}$ y el penúltimo $\mu_{(2)}$ y se comparó con el intervalo mínimo significativo R_{p-1} . Este procedimiento se continúa hasta que todas las medias se han comparado con la media más grande $\mu_{(t)}$.

A continuación se comparó la segunda media más grande $\mu_{(t-1)}$ con la más pequeña $\mu_{(1)}$ y se compara con el intervalo mínimo significativo R_{p-1} .

Este proceso continúa hasta que han sido comparadas las diferencias entre todos los $\frac{t(t-1)}{2}$ posibles pares.

Si una diferencia observada es mayor que el intervalo mínimo significativo, se concluye que la pareja de medias comparadas son significativamente diferentes.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS

5.1 Efecto del soporte sobre la actividad

Se compararon los resultados de la producción de CO₂ utilizando tres diferentes materiales como soporte en el catalizador. El primer material ensayado consistió en TiO₂ depositado sobre sílice pirogénica cuya área superficial es aproximadamente 380 m²/g, la proporción del TiO₂ fue del 80% con respecto al catalizador. En el segundo material se utilizó como soporte el compuesto comercial denominado LUDOX 40, el cual está hecho a base de SiO₂ al 40% en estado coloidal y tiene un área superficial aproximada a 135 m²/g; sobre este compuesto se depositó TiO₂ en una proporción de 80% con respecto al catalizador. El último material ensayado consistió en el compuesto comercial denominado Hombikat actuando como soporte, este compuesto es una suspensión de TiO₂ y tiene un área superficial que está entre 35-65 m²/g, en esta muestra el soporte consistió en TiO₂ al 80% y Ti al 18.5%. En los tres casos la fase activa del catalizador consistió en 1.5% de Au.

A continuación (tablas 5.1, 5.2 y 5.3) se anotan los resultados obtenidos con cada uno de los diferentes soportes.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	0,40	29	0,13	29	0,83
53	0,69	57	0,68	49	1,92
78	1,00	76	1,33	61	3,57
106	1,49	96	1,82	78	4,38
124	1,98	117	2,51	101	6,03
141	2,44	135	2,99	117	7,18
160	2,81	154	3,46	138	7,98
181	3,18	172	4,01	156	9,43
198	3,43	195	5,39	179	12,43
214	3,72	215	6,83	197	15,12
235	4,51	237	8,83	211	17,89
250	5,19	255	10,84	233	21,36
271	6,58	276	14,12	257	23,94
288	8,28	297	18,30	276	26,74
309	11,27	312	21,66	289	27,86
326	14,45	332	26,02	311	31,27

Tabla 5.1. Efecto del soporte de sílice pirogénica y TiO₂ sobre la actividad.

RESULTADOS

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	0,13144517	29	0,06370836	29	0,84676355
54	2,60304109	52	3,07279139	52	5,07071736
73	4,92406276	71	3,9731517	73	7,72421978
93	7,27212958	93	7,68091268	92	9,52541838
113	8,66379648	110	9,28826492	111	11,4292372
137	11,0049429	134	12,3491113	132	13,174908
156	14,2988266	151	16,6277801	154	17,3900066
175	18,6903944	173	19,9857892	173	21,4838035
196	22,5376865	192	25,7623658	194	27,7140769
214	26,3153433	211	29,9920196	214	33,2641048
233	30,7245596	233	35,6094132	235	39,009372
257	39,4396436	254	42,1716643	253	45,8057775
278	45,218723	274	47,8551846	275	53,7117119
296	50,0814461	294	54,0576216	294	59,9300953
312	54,0814461	310	59,0576216	314	63,9300953

Tabla 5.2. Efecto del soporte de TiO₂ y SiO₂ sobre la actividad.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	4,12744625	29	3,4	29	2,66879312
29	4,23675628	29	3,83718508	39	5,7644697
39	6,3048004	44	5,33429928	59	15,1490884
55	14,7067099	64	10,6882282	75	22,2841411
74	23,8750623	82	18,2321906	94	30,2041942
92	32,2366955	107	28,0799238	112	37,8313148
105	38,158561	119	37,2618368	124	44,2981197
128	48,8307908	138	49,52912	144	56,9690146
142	54,394287	155	57,2920535	160	66,9138199
162	62,4922918	173	67,5095742	176	71,468851
185	69,6910944	190	74,7309142	196	77,9955043
196	72,509404	202	78,1842311	208	80,7980313
216	78,5462959	221	83,5898042	222	83,6631094
232	81,4866806	243	89,2755226	250	89,2867312
251	85,5542972	262	91,824937	265	90,3643464
268	87,8703115	279	93,8126042	286	91,8126042
288	90,170132	296	94,0318991	301	92,8318991
308	91,1986541	315	94,1016374	322	93,1016374

Tabla 5.3. Efecto del soporte de TiO₂ sobre la actividad.

RESULTADOS

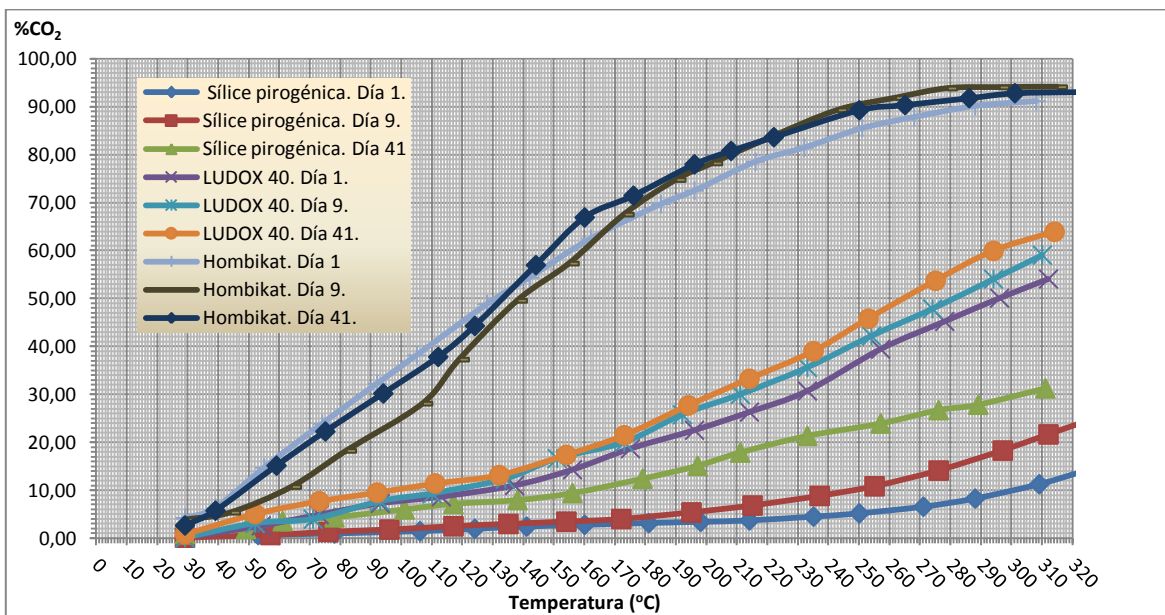


Figura 5.1. Efecto del tipo de soporte sobre la actividad catalítica.

Utilizando sílice pirogénica como soporte, en los tres días ensayados se obtuvo menos del 1% de CO_2 a temperatura ambiente (tabla 5.1), con este material los mayores porcentajes de CO_2 obtenidos fueron 14.45% a 326 °C en el día 1; 26.02% a 332 °C en el día 9; en el día 41 se obtuvo 31.27% a 311 °C. Cuando se utilizó el LUDOX 40 el porcentaje de CO_2 obtenido a temperatura ambiente (tabla 5.2) fue menor a 1%; los mayores porcentajes obtenidos fueron de 54.08% a 312 °C en el día 1, 59.05% a 310 °C en el día 9; en el día 41 se obtuvieron 63.93% a 314 °C. El material que dio mejores resultados fue el soporte que tenía únicamente TiO_2 obtenido del preparado comercial Hombikat (tabla 5.3 y gráfica 5.1), si bien a 29 °C se obtuvieron resultados menores a 10%, con este material fue posible obtener 54.39% de CO_2 a los 142 °C en el día 1, 49,52% de CO_2 a 138 °C en el día 9, mientras que en el día 41 se registro una conversión de 56.96% a 144 °C. Este soporte permitió obtener más del 90% de conversión en los diferentes días ensayados, así, en el día 1 se obtuvo 91.19% de CO_2 a 308 °C, en el día 9 se obtuvo 94.1% de CO_2 a 315 °C y finalmente, 93.1% de CO_2 a 322 °C. Los resultados son coherentes con los reportados anteriormente (Moreau y Bond, 2007), quienes observaron que al aumentar el área superficial del soporte por arriba de 200 m^2/g disminuye la actividad catalítica, logrando mayor actividad cuando emplearon materiales con áreas superficiales entre 30 y 100 m^2/g .

5.2 Efecto de la concentración de TiO₂

Debido a que se obtuvo mejor actividad catalítica con el soporte hecho únicamente de TiO₂, se estudió el efecto de la cantidad de TiO₂ usada en el soporte sobre la actividad. Se prepararon muestras con dos proporciones diferentes de TiO₂ (85% y 80%). Con el catalizador que tiene una carga de 80% de TiO₂, se obtuvo una mejor actividad catalítica a menores temperaturas. Utilizando dicho catalizador se obtuvieron porcentajes de CO₂ (tabla 5.4) ligeramente superiores al 2% a 29 °C en los tres días ensayados; a 157 °C el porcentaje de CO₂ fue de 47.38% en el día 1, se obtuvo 52.75% a 158 °C en el día 9, mientras que en el día 41 se obtuvo 58.91% de CO₂ a 159 °C. Las conversiones más elevadas se registraron a 310 °C en el día 1, 311 °C en el día 9 y 314 °C en el día 41, siendo los porcentajes de CO₂ 93.28%, 94.14% y 94.32% respectivamente.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	2,13	29	2,47	29	2,09
45	3,45	47	4,99	50	3,12
67	7,69	68	9,69	70	6,88
90	12,98	93	17,37	91	10,75
116	22,32	115	27,59	111	23,39
138	35,19	137	40,73	135	44,28
157	47,38	158	52,75	159	58,91
178	59,81	177	64,83	180	70,27
198	70,74	198	76,24	200	80,32
223	80,26	221	83,82	223	87,93
245	85,84	243	88,27	244	90,83
268	89,37	265	91,25	266	92,87
292	91,49	290	93,49	291	93,79
310	93,28	311	94,14	314	94,32

Tabla 5.4. Efecto del 80% de TiO₂ en el soporte, sobre la actividad catalítica.

Utilizando 85% de TiO₂ se registró (tabla 5.5), que a una temperatura de 29 °C los porcentajes de CO₂, fueron menores a 2%, tal como se aprecia en la tabla 5.5. El 53.79% de la conversión se alcanzó a los 217 °C en el día 1, en el día 9 se alcanzó un 47.64% de conversión a los 201 °C, mientras que en el día 41 se obtuvo una conversión de 56.53% a los 200 °C.

RESULTADOS

Las mayores conversiones registradas ocurrieron a los 318 °C en el día 1, a los 321 °C en el día 9 y a los 323 °C en el día 41, siendo los porcentajes de conversión 94.78%, 94.98% y 94.88% respectivamente.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	1,27	29	1,56	29	1,87
45	1,98	47	1,78	49	2,12
65	2,02	67	2,37	69	2,45
85	2,58	87	2,48	86	2,98
98	3,12	100	3,57	101	3,89
112	4,62	114	5,15	115	6,23
129	6,36	131	8,79	131	11,32
142	10,28	144	13,59	148	18,79
160	16,73	162	22,36	165	28,63
178	24,38	180	33,53	181	39,65
198	38,64	201	47,64	200	56,53
217	53,79	219	61,87	219	69,62
232	64,82	233	71,73	237	78,92
244	71,63	247	77,52	253	83,37
263	80,95	265	84,72	279	89,46
284	88,39	287	90,26	294	92,35
299	92,74	301	93,54	309	93,89
318	94,78	321	94,98	323	94,88

Tabla 5.5. Efecto del 85% de de TiO₂ en el soporte, sobre la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos pueden ser explicados teniendo en cuenta que al aumentar la concentración de TiO₂, éste tiende a aglomerarse durante el proceso de calcinación, originando un cambio estructural sobre la superficie del soporte (Venezia y col; 2006). En la gráfica 5.2 puede observarse a simple vista que los materiales con 80% de TiO₂ presentan mejor actividad catalítica para la mayoría de las temperaturas.

Los cambios estructurales sobre la superficie de los materiales compuestos de TiO₂ hacen que la movilidad de las partículas metálicas de oro sea mayor, aumentando la posibilidad de coalescencia (Tai y col., 2004); provocando así, el aumento en el tamaño de partículas de oro y la subsecuente disminución de la actividad catalítica.

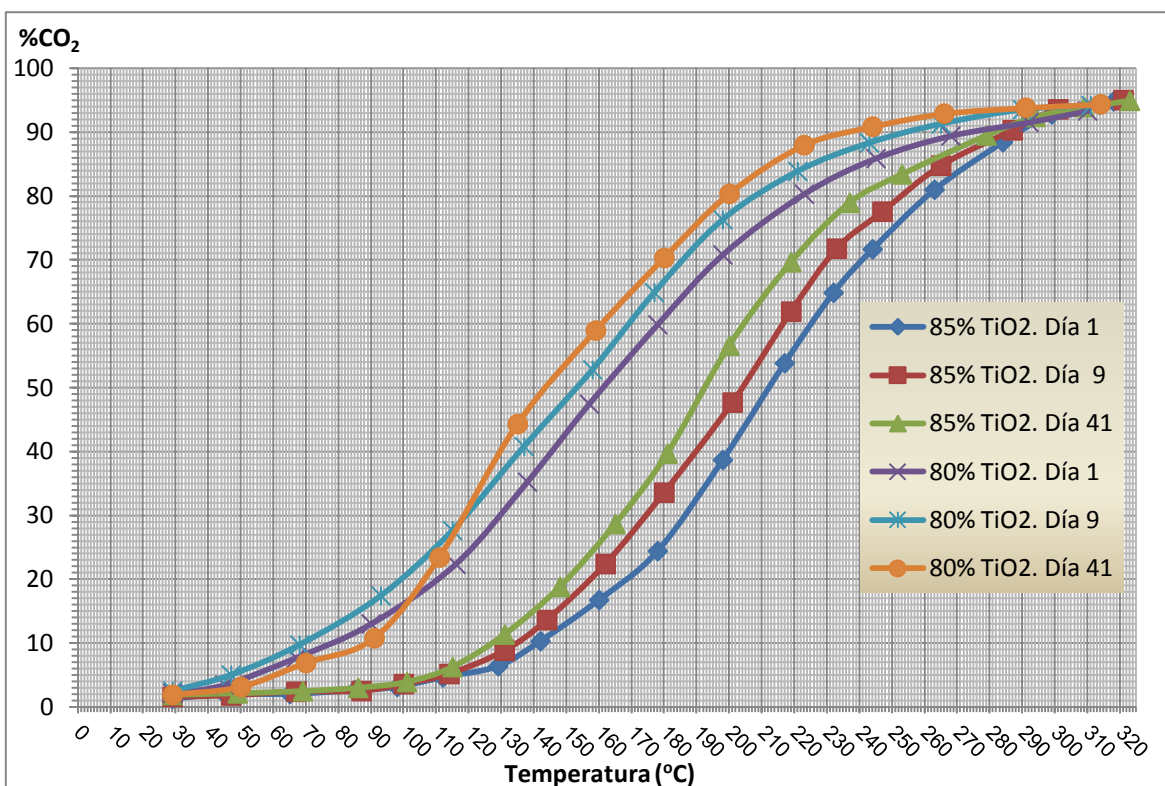


Figura 5.2. Efecto de la concentración de TiO_2 , (85 y 80 %) sobre la actividad catalítica.

De acuerdo con los resultados, se seleccionó una cantidad de 80% de TiO_2 para emplearse en los catalizadores que serán sujetos a la evaluación de su actividad en un período de 164 días.

5.3 Efecto de la concentración de Au

Se ha reportado en diversas investigaciones, que la actividad catalítica depende en buena medida de la carga de oro en los catalizadores (Haruta, 1997). Muestras al 20% de TiO_2 fueron depositadas con dos diferentes cargas de Au empleando el método DP-urea (Tsubota y col., 1995).

De acuerdo con los datos de la tabla 5.6, empleando una carga de 0.5% de Au se obtuvieron porcentajes de CO_2 entre 1.87% y 2.34% a los 29 °C. Porcentajes cercanos al 50% se registraron a los 166 °C, 142 °C y 143 °C en los días 1, 9 y 41 respectivamente. Los mayores porcentajes de CO_2 fueron 88.73% a los 322 °C en el día 1, 94.56% a los 322 °C y 94.87% a los 325 °C en los días 1, 9 y 41 respectivamente.

RESULTADOS

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	2,34	29	2,12	29	1,87
49	5,63	51	6,88	52	5,88
70	11,56	72	15,12	71	17,32
87	16,21	88	20,21	90	22,54
100	20,03	100	26,48	102	30,43
125	32,63	123	37,14	121	40,32
142	41,35	142	47,54	143	49,31
166	53,79	167	61,76	161	63,46
186	63,84	188	72,42	184	74,98
204	71,48	203	79,32	205	81,48
222	77,31	223	83,32	221	85,56
240	81,08	241	86,79	242	88,79
259	83,87	259	88,74	262	90,64
275	85,21	273	90,64	281	92,14
291	86,02	289	92,43	297	93,53
305	87,05	305	93,21	307	93,93
316	88,12	314	94,23	316	94,26
322	88,73	322	94,56	325	94,87

Tabla 5.6. Efecto del 0.5% de Au sobre la actividad catalítica.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	4,23	29	4,19	29	4,19
50	10,68	50	9,85	47	9,85
69	25,36	66	26,32	60	24,32
88	41,25	84	43,58	82	38,58
102	49,31	97	51,87	94	47,87
121	59,42	112	59,43	112	55,43
140	68,94	128	67,84	128	69,84
162	77,65	154	78,75	146	78,57
183	83,42	178	84,54	163	84,82
201	86,23	198	87,63	195	89,67
219	88,34	219	89,83	215	90,68
240	90,76	240	91,32	236	92,32
260	91,54	260	91,99	254	92,98
279	92,47	279	92,78	275	93,12
295	93,49	295	93,65	293	93,65
305	94,02	305	93,79	301	93,79
314	94,23	314	94,47	310	94,47
324	94,87	324	94,86	323	94,86

Tabla 5.7. Efecto del 1.5% de Au sobre la actividad catalítica.

RESULTADOS

En la tabla 5.7 se muestran los resultados cuando se utilizó una proporción de 1.5% de Au. Con esta proporción se obtuvieron conversiones a CO₂ cercanas al 4% a los 29 °C en los tres días en que se registró la actividad catalítica. Las conversiones fueron cercanas al 50% en temperaturas de 102 °C, 97 °C y 94 °C en los días 1, 9 y 41, respectivamente.

En la tabla 5.8 es posible observar que cuando se emplearon cargas de 2.5% de Au se obtuvieron los porcentajes de CO₂ más bajos. De esta forma, a los 29 °C se obtuvieron porcentajes de CO₂ entre 1.63% y 2.96%. Con esta cantidad de Au se obtuvieron porcentajes cercanos al 50% cuando la temperatura fue de en el día 1, 241 °C en el día 9, y 223 °C en el día 41. Los porcentajes de CO₂ más altos fueron de 87.63% a los 323 °C en el día 1, 87.63% a los 324 °C en el día 9 y 89.48% a los 324 °C en el día 41.

Día 1		Día 9		Día 41	
Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂	Temperatura	%CO ₂
29	1,63	29	2,17	29	2,96
50	2,54	48	3,62	50	3,18
71	4,74	70	8,59	71	9,34
90	6,56	89	12,92	92	14,32
108	10,63	105	16,38	107	19,64
128	16,86	123	19,08	128	23,45
144	18,79	140	22,53	149	28,76
161	20,94	160	27,03	167	34,57
183	23,48	180	31,42	189	41,63
200	25,19	199	38,86	204	44,95
217	29,36	218	45,53	223	49,79
243	34,7	241	52,72	242	56,89
261	42,97	261	61,97	260	67,45
280	51,84	278	70,84	280	77,43
300	65,64	297	80,64	299	85,61
310	77,91	306	82,91	308	87,24
317	84,57	315	84,57	316	88,17
323	87,63	324	87,63	324	89,48

Tabla 5.8. Efecto del 2.5% de Au sobre la actividad catalítica.

En la gráfica 5.3 se aprecia claramente que los catalizadores con 1.5% de Au tuvieron mayor actividad catalítica durante cuarentaiún días.

RESULTADOS

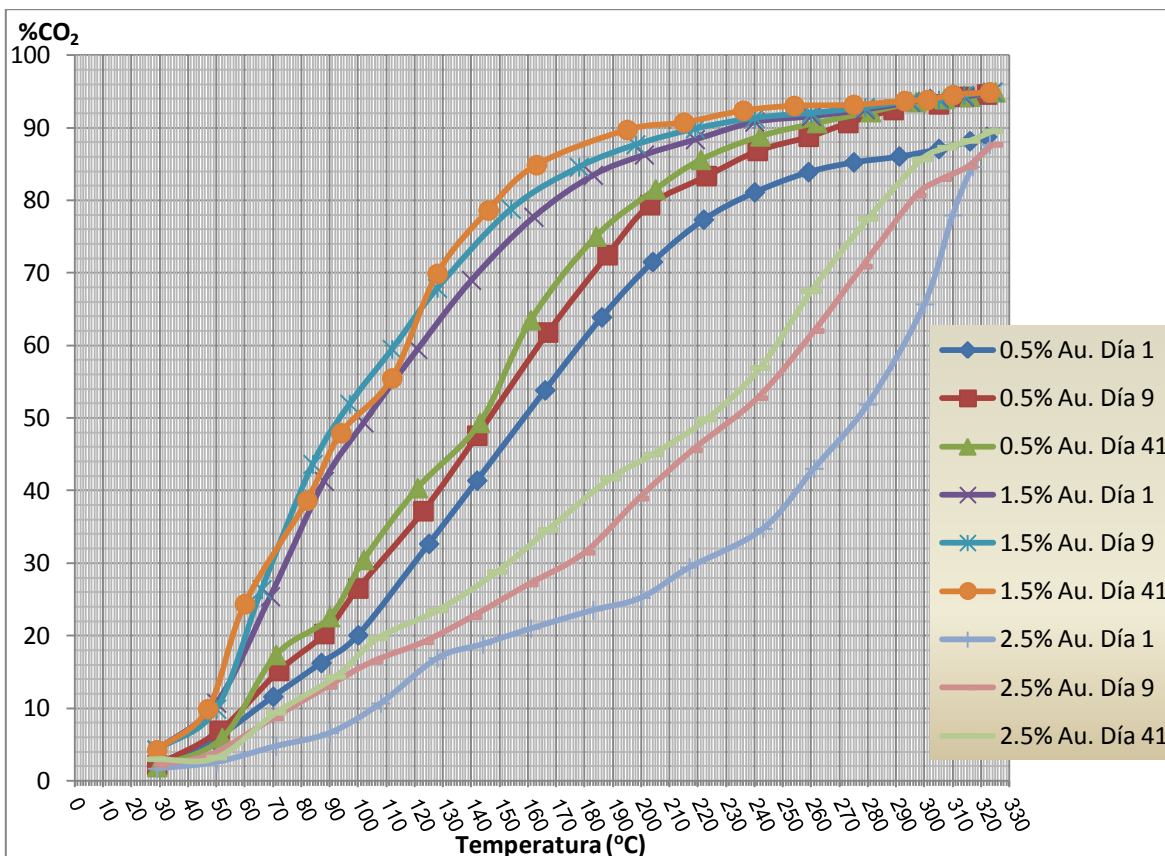


Figura 5.3. Efecto de la carga de Au (0.5, 1.5 y 2.5 %) sobre la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos concuerdan con lo esperado, pues los materiales con carga de 0.5% de Au presentan menor actividad que los catalizadores con carga de 1.5% por tener menos Au que es la fase activa. Pero al aumentar el porcentaje de Au a 2.5% se obtuvieron conversiones menores, de acuerdo con la literatura, esto está relacionado con el aumento en el tamaño de las partículas de oro sobre el catalizador, pues al aumentar la cantidad de oro hay una aglomeración de partículas que es acompañada con una disminución del área superficial disponible para la catálisis (Venezia y col; 2006). De acuerdo con la fuente consultada, a concentraciones por arriba del 5% de Au, hay una disminución drástica en la actividad catalítica.

De acuerdo con las cantidades de Au probadas, el 1.5% de Au es el que obtuvo mejores resultados por lo que se utilizará en la síntesis de los catalizadores que serán sujetos a la medición de su actividad a través de 164 días.

5.4 Efecto de la temperatura de activación

Para medir el efecto de la temperatura de activación sobre la actividad catalítica, a dos muestras del catalizador con cargas del 80% de TiO_2 y 1.5% de Au se les hizo una activación calentándolas en el reactor a 300 y 600 °C y haciéndoseles pasar una corriente de hidrógeno por 2 h. Posteriormente se midió la conversión de CO haciendo pasar una mezcla de CO y O_2 a través del reactor dentro del cual se encontraba el catalizador. El reactor fue calentado mediante rampa de temperatura y la conversión de CO se midió a diferentes temperaturas mediante un cromatografo de gases. Las condiciones experimentales fueron las mismas que las indicadas al comienzo de la sección 4.7.

En la tabla 5.9 se muestran los resultados de la actividad catalítica cuando se utilizó una temperatura de activación de 300 °C.

1er. Ensayo		2º. Ensayo		3er. Ensayo	
T (°C)	CO _{conv} (%)	T (°C)	CO _{conv} (%)	T (°C)	CO _{conv} (%)
28	0,00	30	0,00	29	2,80
56	0,08	85	11,08	29	2,93
86	0,25	110	15,77	31	3,01
114	0,53	146	26,33	67	13,08
149	1,01	184	41,18	104	25,25
184	1,62	222	54,04	141	35,23
221	2,58	260	64,23	182	48,15
253	3,71	298	73,31	219	60,39
288	6,48	335	80,08	257	70,49
321	14,50	373	84,99	295	78,50
356	33,09	412	88,61	332	84,33
391	53,29	491	93,10	371	88,82
425	64,29	529	94,40	449	93,43
459	76,08	567	95,50	487	94,91
493	84,40	605	96,10	523	95,60
527	89,01	610	96,20	560	96,47
550	92,33			600	96,73
580	95,32			610	96,91
600	97,08				

Tabla 5.9 Actividad catalítica cuando se utilizó una temperatura de activación de 300 °C.

RESULTADOS

Las muestras que fueron activadas a 300 °C durante el primer ensayo de oxidación de CO, presentaron conversiones comparativamente menores que las muestras activadas a 600 °C (tabla 5.10). Sin embargo, al emplear las muestras activadas a 300 °C en las siguientes corridas, la curva de conversión de CO se desplazó hacia temperaturas menores logrando conversiones mayores en comparación con los resultados de las muestras activadas a 600 °C, como se observa en la figura 5.4.

1er. Ensayo		2º. Ensayo		3er. Ensayo	
T (°C)	CO _{conv} (%)	T (°C)	CO _{conv} (%)	T (°C)	CO _{conv} (%)
25	0,00	29	0,00	30	0,00
33	1,05	32	0,00	42	0,00
80	1,28	70	0,23	80	0,15
110	1,33	109	0,39	114	0,33
145	1,37	148	0,42	151	0,31
182	1,44	167	0,73	190	0,52
220	1,49	217	1,69	226	0,83
259	2,60	250	2,50	269	3,79
292	5,73	278	4,91	306	18,31
332	30,44	325	21,95	341	67,91
369	78,88	368	68,32	379	85,73
406	87,43	408	88,76	416	91,01
445	90,39	445	93,10	453	93,36
482	92,23	469	94,99	488	94,41
519	93,59	492	95,70	527	95,10
557	94,65	530	96,27	563	95,38
592	95,45	593	96,90	601	95,56

Tabla 5.10. Actividad catalítica cuando se utilizó una temperatura de activación de 600 °C.

Cuando el catalizador es activado a 300 °C en el primer ensayo, la cantidad de hidróxido de oro convertido a oro metálico es comparativamente menor a la cantidad de oro reducido que se obtuvo cuando el catalizador fue activado a 600 °C en los tres ensayos realizados; el oro no reducido queda como remanente sobre la superficie del soporte, como es reportado en la literatura (Muller y col, 1997).

RESULTADOS

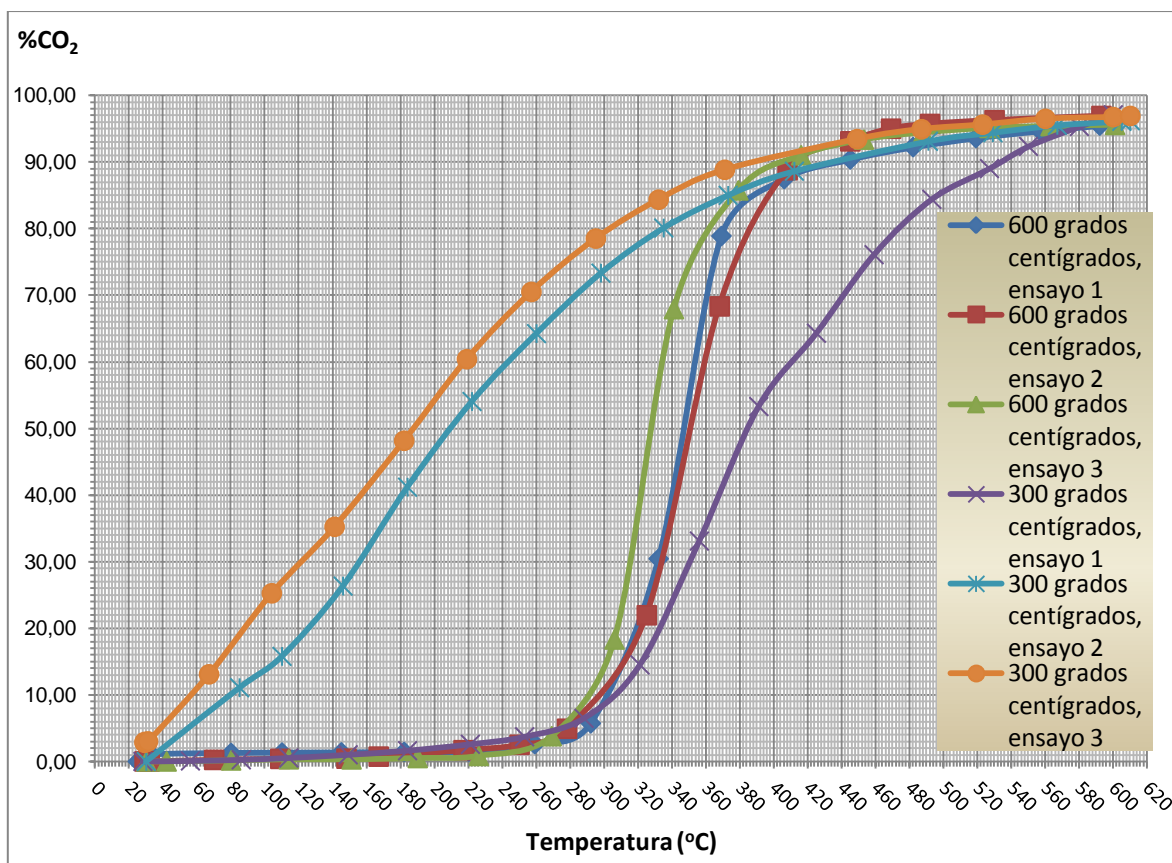


Figura 5.4. Efecto de la temperatura de activación de la muestra (300 y 600 ° C) sobre la actividad catalítica.

Por otra parte, se ha reportado que los hidróxidos de oro pueden reaccionar con el oxígeno para producir óxidos de oro que son inestables, los cuales pueden ser reducidos fácilmente a Au⁰ en presencia CO, formando CO₂ (Haruta, 1997). Lo anterior podría explicar la gran mejoría en el desempeño del catalizador después del primer ensayo.

La muestra que fue activada a 600 °C no presentó mejoría significativa, durante el segundo ensayo de oxidación de CO, en su actividad catalítica. Lo anterior puede ser debido a que a mayores temperaturas se logra reducir una mayor cantidad de oro proveniente del precursor, pero al ser expuesta a una temperatura tan alta las partículas de oro tienden a aglomerarse, aumentando así su tamaño durante el proceso de calentamiento y como consecuencia disminuye la actividad catalítica (Haruta, 1997). Si bien, al ser activadas a 300 °C el proceso de reducción del

precursor de oro a oro metálico es significativamente más lenta, los resultados mostrados en la figura 5.4, muestran una mejora en el desempeño catalítico en función del tiempo, lo cual sugiere que una reducción a temperaturas menores puede resultar en un mejor desempeño del catalizador.

Durante el segundo y tercer ensayo, los resultados obtenidos con el material activado a 300 °C exhiben una mejoría en la respuesta, presentando un mayor porcentaje de oxidación (figura 5.4), mientras que la muestra activada a 600 °C no presentó ninguna mejoría significativa. A pesar de que empleando temperaturas menores para la activación de los catalizadores, la reducción de oro parece ser más lenta y que requiere de un tratamiento en presencia de CO y O₂ para lograr su mejor desempeño catalítico, se disminuye la posibilidad del crecimiento de las partículas reduciendo la pérdida de actividad del material. Estos resultados son congruentes con la explicación anterior y con lo reportado en las referencias (Haruta, 1997; Zanella y col., 2004; Valden y col., 1998), en las que se menciona que las partículas metálicas de oro tienden a crecer en tamaño al aumentar la temperatura.

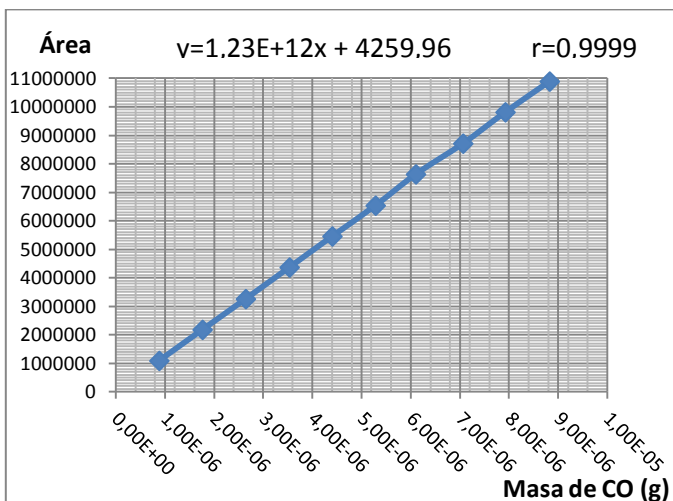
En la figura 5.4 se observa que ninguno de los materiales presentó pérdida de la actividad catalítica después de tres corridas. Con base en los resultados obtenidos en estas muestras, los subsecuentes materiales fueron activados a 300 °C en presencia de H₂.

5.5 Actividad catalítica

Después de sintetizar y activar el catalizador (día1) se procedió a elaborar una curva patrón. Cada punto de las curvas fue determinado por triplicado, obteniendo el promedio de cada grupo de datos y relacionándolo como variable de respuesta para la obtención de la curva que permitirá relacionar las áreas del CO remanente en cada inyección con sus respectivas masas.

A continuación (tabla 5.11 y figura 5.5) se muestran los datos de la curva patrón y su gráfica:

RESULTADOS



W	Área
8,82E-06	10890577,65
7,92E-06	9811519,93
7,06E-06	8711462,16
6,10E-06	7633404,39
5,28E-06	6535346,62
4,40E-06	5455288,85
3,53E-06	4366231,08
2,64E-06	3257173,31
1,76E-06	2178145,54
8,80E-07	1089557,77

Figura 5.5. Curva patrón del día 1.

Tabla 5.11. Datos de la curva patrón del día 1.

Después se procedió a medir por triplicado la conversión de CO. En la tabla 5.12 y en la figura 5.6 se observa que en la primera corrida realizada el 6 de marzo del 2012 se obtuvo una conversión del 51,65% a los 103 °C y alcanzando el 96,14% de conversión a los 320 °C; en la tercera corrida se obtuvo un porcentaje de CO₂ de 55,34% a una temperatura de 100 °C. A este catalizador después de medirle su actividad catalítica se le almacenó sin cuidados especiales y se dejó reposar.

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2
29	2,28	29	2,19	29	2,55
45	8,81	41	9,41	43	9,13
61	24,24	59	22,99	58	25,23
75	37,05	76	39,55	72	38,89
103	51,65	100	53,00	100	55,34
120	59,38	121	61,11	123	64,90
138	66,43	136	67,68	139	71,54
161	74,28	160	75,64	159	78,38
176	78,32	172	79,45	171	81,96
195	83,42	191	84,99	194	86,23
221	88,84	220	89,05	222	89,90
240	91,69	238	91,44	241	92,25
255	93,31	251	92,99	253	93,00
280	95,41	278	94,85	281	95,03
302	95,74	300	95,35	300	95,90
320	96,14	318	96,55	316	96,15

Tabla 5.12. Actividad catalítica en el día 1.

RESULTADOS

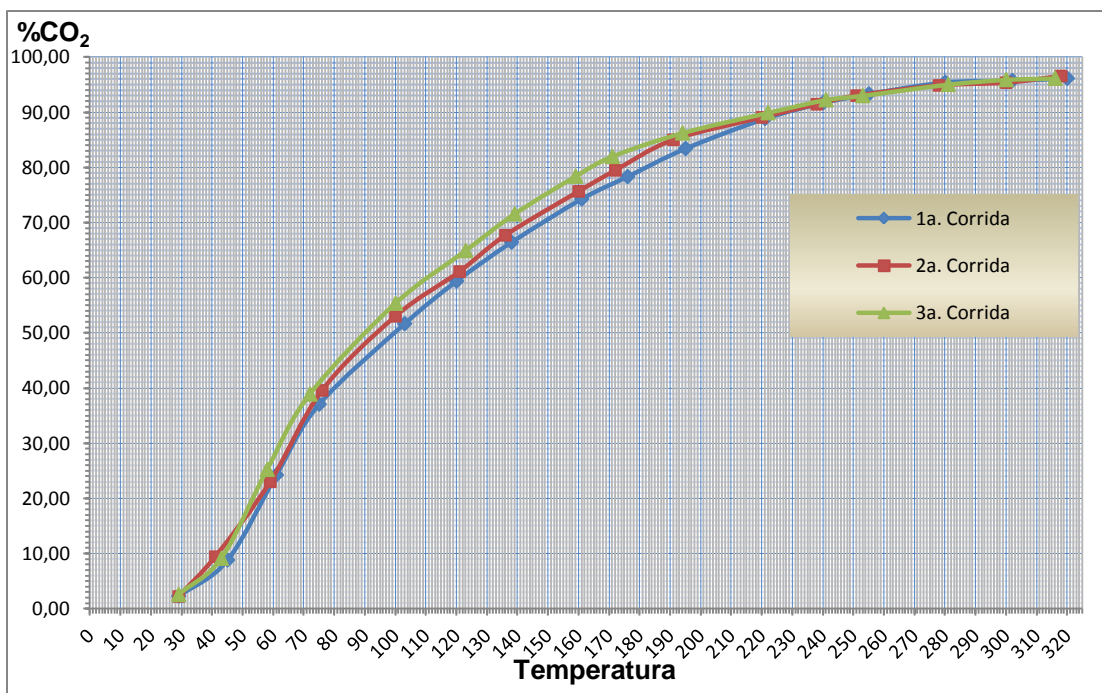


Figura 5.6. Actividad catalítica en el día 1.

Después de los 2 días de reposo y sin ningún tratamiento adicional al catalizador, se elaboró una nueva curva patrón (tabla 5.13 y figura 5.7) siguiendo el mismo procedimiento que en el primer día, tal como se muestran a continuación.

W	Área
8,82E-06	10810577,7
7,92E-06	9812519,93
7,06E-06	8713462,16
6,10E-06	7653404,39
5,28E-06	6555346,62
4,40E-06	5435288,85
3,53E-06	4266231,08
2,64E-06	3277173,31
1,76E-06	2218145,54
8,80E-07	1099557,77

Tabla 5.13 Datos de la curva patrón del día 2.

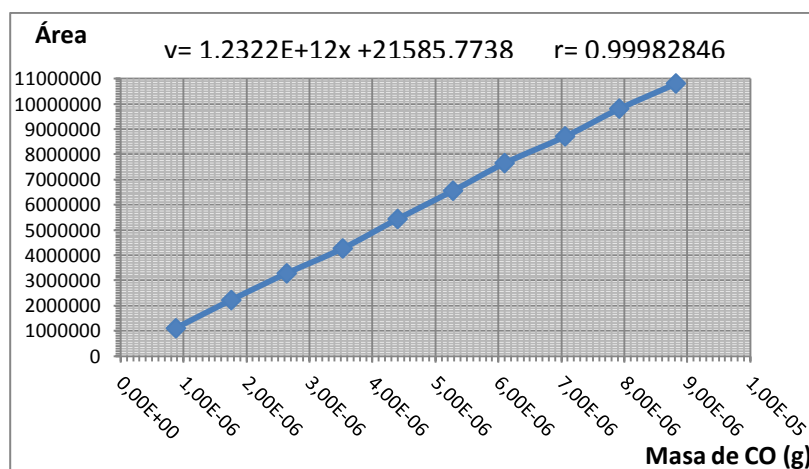


Figura 5.7. Curva patrón del día 2.

Después se midió la actividad catalítica para comprobar el grado de estabilidad que presenta este catalizador. Se obtuvo 56% de CO₂ a los 112 °C en la primera corrida y una conversión del 58% a los 110 °C en la tercera corrida. Los resultados obtenidos en las tres corridas se muestran en la tabla 5.14 y en la gráfica 5.8.

RESULTADOS

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2
29	5,79019097	29	6,45015697	29	5,987157
37	6,62635564	41	9,23635564	41	9,98635744
57	20,818346	58	21,876346	61	22,893346
74	33,4879838	71	33,6759838	73	34,6755438
93	46,5476303	92	47,5476303	94	50,3876893
112	56,4358281	109	56,4358281	110	58,762829
132	66,6816505	130	65,0316505	131	68,8266579
151	73,414837	149	72,914864	149	74,8648649
170	79,3615737	168	80,1215675	169	82,5315675
190	84,8692864	192	86,3292454	189	88,6342454
203	87,4610266	206	89,4310266	205	90,3518266
219	90,5449666	222	92,3449536	220	92,9679535
240	93,1070015	241	94,4976415	244	94,9657643
261	94,724494	264	95,184544	263	95,6935446
280	95,1991169	283	95,8491569	285	95,9941569
303	95,7506705	305	96,2506705	302	96,4536705
320	96,0938044	320	96,8738044	319	96,9348734

Tabla 5.14. Actividad catalítica en el día 2.

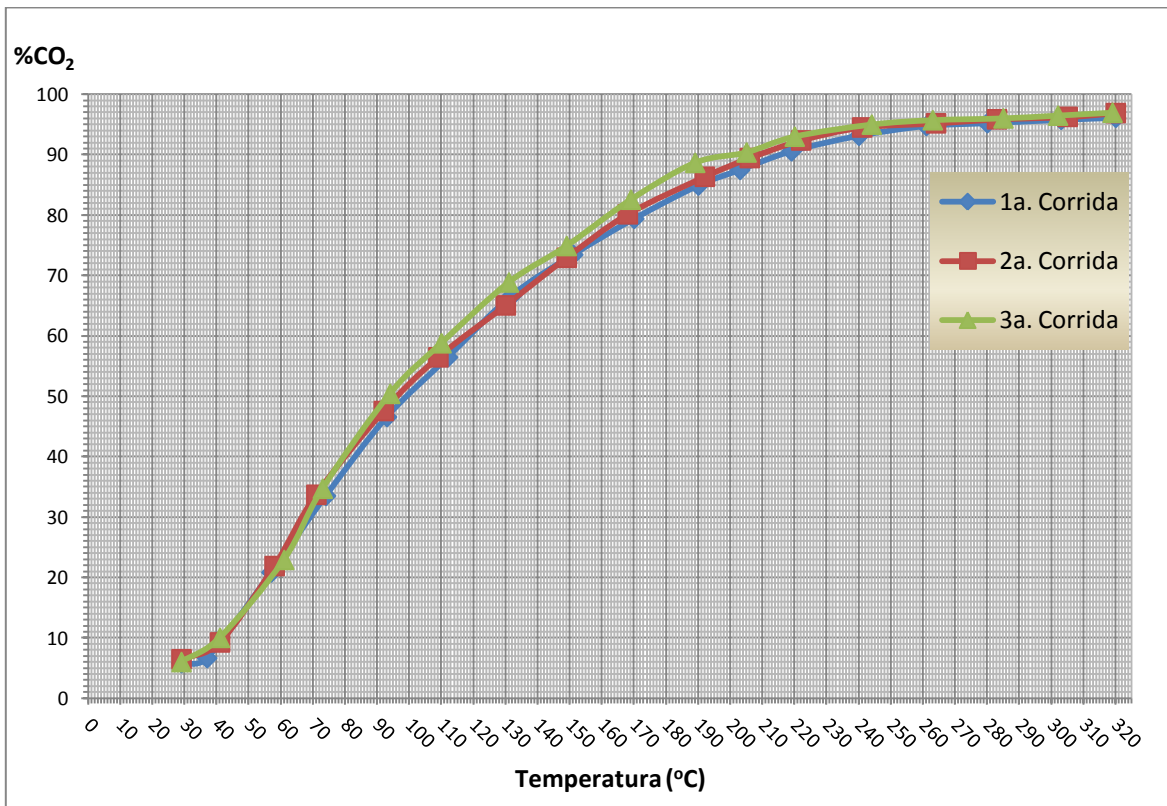


Figura 5.8. Actividad catalítica en el día 2.

RESULTADOS

El catalizador se almacenó sin cuidados especiales y se dejó reposar. Nueve días después de haber obtenido el catalizador se le realizó un seguimiento a su estabilidad. Los datos de la curva de calibración obtenida se muestran a continuación (tabla 5.15) así como la gráfica correspondiente (figura 5.9).

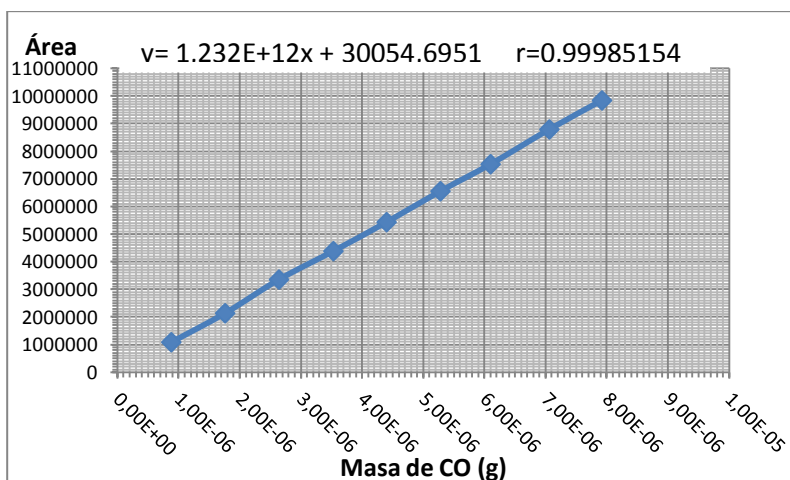


Figura 5.9. Curva patrón del día 9.

W	Área
8,82E-06	10790577,7
7,92E-06	9841519,93
7,06E-06	8791462,16
6,10E-06	7533404,39
5,28E-06	6555346,62
4,40E-06	5435288,85
3,53E-06	4386231,08
2,64E-06	3357173,31
1,76E-06	2138145,54
8,80E-07	1088557,77

Tabla 5.15. Datos de la curva patrón del día 9.

Los datos obtenidos en la medición de la estabilidad (tabla 5.16 y figura 5.10) muestran que en la primera corrida se obtuvo un 59% CO₂ a los 106 °C, en la segunda corrida se obtuvo un 53% de CO₂ los 100 °C, mientras que en la tercera corrida se obtuvo un 59% de CO₂ a los 102 °C.

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2
26	4,27273069	29	2,19424452	29	5,45873637
47	16,4813064	43	9,40541659	45	15,9978784
63	32,6141194	59	22,9888787	61	34,9363754
77	42,7079899	76	39,5539256	78	46,3429454
106	59,4298005	100	53,0035638	102	59,6398338
128	68,6747903	124	61,1087457	125	67,7329884
144	74,028839	139	67,6762232	141	75,7834399
158	77,8545115	159	75,6408313	160	80,6735365
171	80,9962805	172	79,4537569	174	84,9378383
202	87,4397961	200	84,9869268	199	90,5628364
223	90,3115587	220	89,0508908	220	92,8365453
247	92,6867505	245	91,4355739	248	93,8467545
270	94,3435661	266	92,990263	268	94,2385664
293	95,8359349	291	94,8486453	296	95,724344
320	96,4065798	317	96,5456436	318	96,4625795

Tabla 5.16. Actividad catalítica en día 9.

RESULTADOS

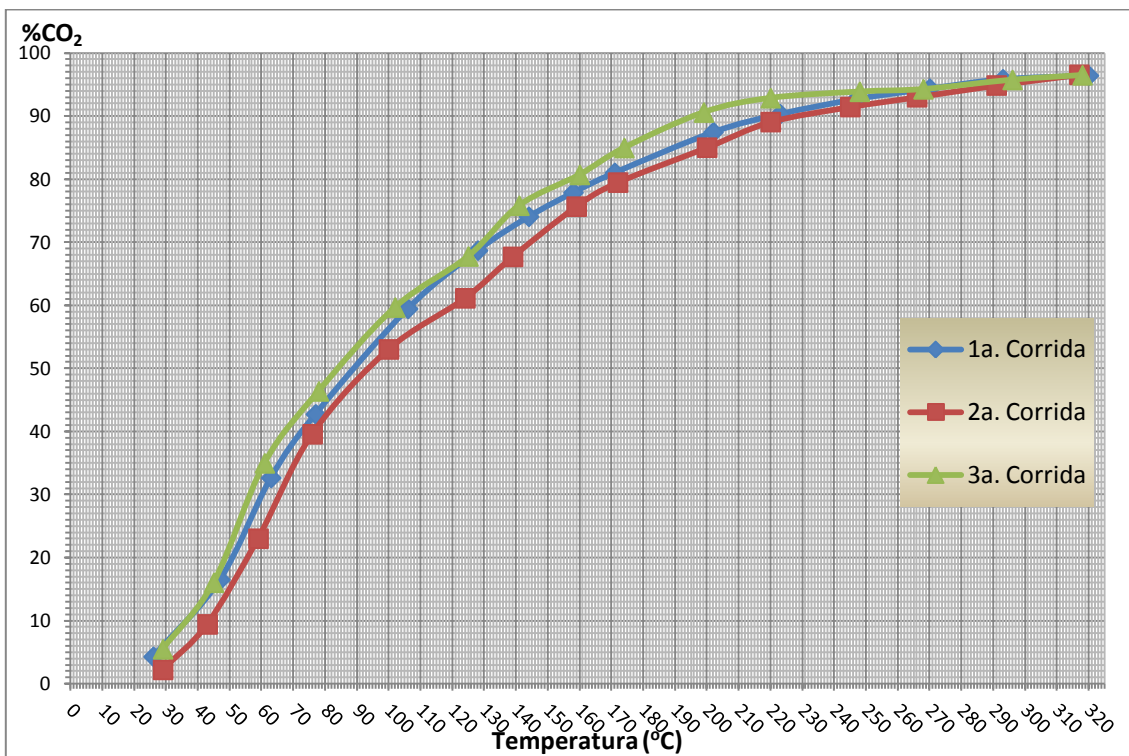


Figura 5.10. Actividad catalítica en el día 9.

Nuevamente se dejó reposar al catalizador almacenándolo sin cuidados especiales. A los 41 días de haberse sintetizado se volvió a medir la actividad catalítica. Los datos de la curva de calibración y su gráfica respectiva se muestran a continuación (figura 5.11 y tabla 5.17):

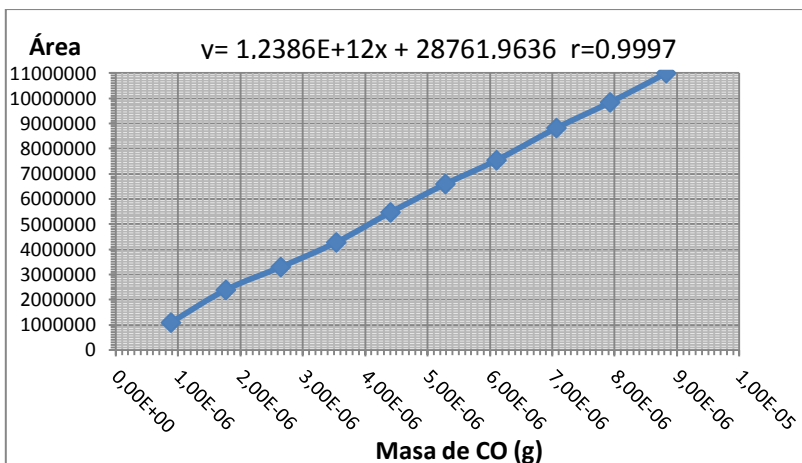


Figura 5.11. Curva patrón del día 41.

W	Área
8,82E-06	10990577,7
7,92E-06	9831519,93
7,06E-06	8811462,16
6,10E-06	7533404,39
5,28E-06	6585346,62
4,40E-06	5459288,85
3,53E-06	4266231,08
2,64E-06	3287173,31
1,76E-06	2378145,54
8,80E-07	1079557,77

Tabla 5.17. Datos de la curva patrón del día 9.

En la tabla 5.18 y en la gráfica 5.12 pueden observarse los porcentajes de CO₂ obtenidos.

RESULTADOS

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temp	%CO2	Temp	%CO2
25	4,27370359	29	5,89433359	29	6,10673336
45	23,5322297	43	25,946224	44	24,998624
69	43,3929081	68	46,0263948	67	44,4672948
91	56,6041781	87	57,4634178	84	59,2548148
108	65,3174119	105	67,8124118	105	70,0298412
135	75,4154987	124	76,3814983	125	78,4652983
152	79,9654596	149	82,8294587	150	84,4639587
162	82,3897518	165	84,9471252	166	87,9747325
181	86,6999735	183	88,9573497	185	90,0382335
212	91,017988	200	92,003988	203	92,8462999
226	92,3394318	226	93,3215318	224	93,8363932
247	94,2866942	247	94,5246942	245	94,8546744
273	95,9887807	272	95,9634781	273	95,1234744
295	96,2779917	298	96,4523992	300	96,3527239
320	96,4665835	317	96,8745684	318	96,9725484

Tabla 5.18. Actividad catalítica en el día 41.

Se observa que en la primera corrida se tiene una conversión del 56% a los 91 °C, en la segunda corrida se tiene una conversión del 57% a los 87 °C, mientras que en la tercera corrida se obtuvo una conversión del 59% a los 84 °C.

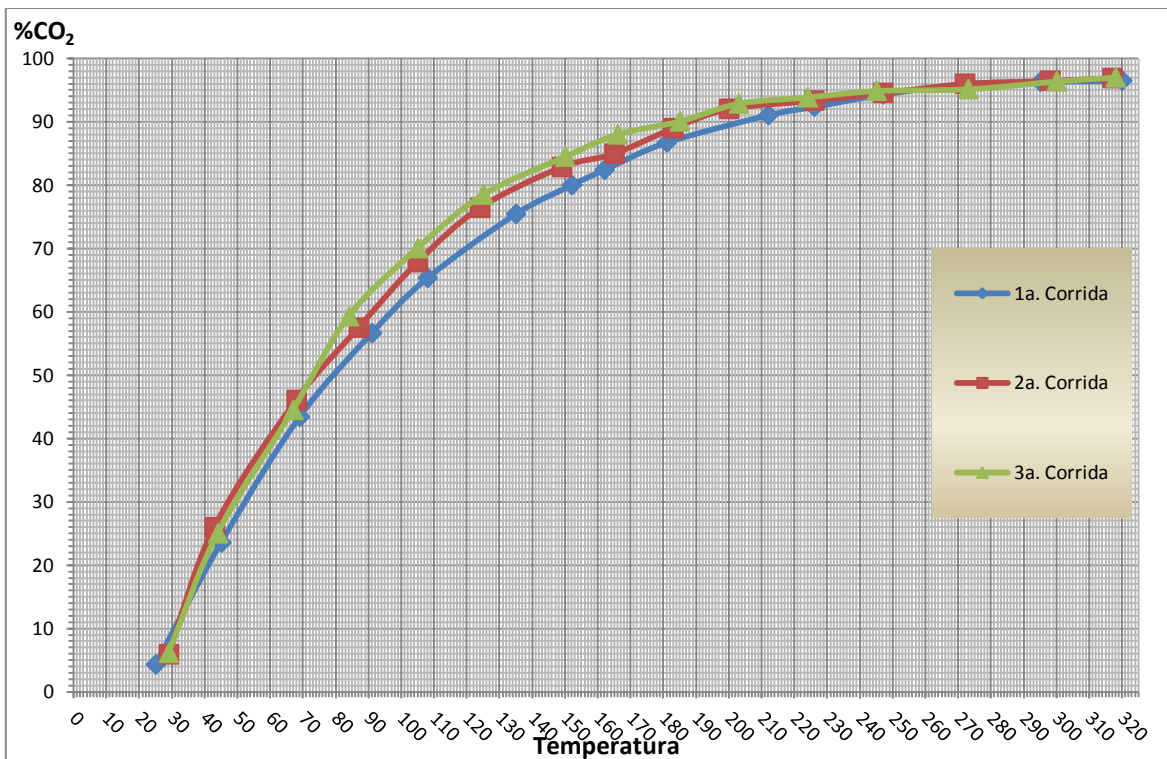


Figura 5.12. Actividad catalítica en el día 41.

RESULTADOS

Después de 101 días de haber sido sintetizado, se determinó la conversión a CO₂ por parte del catalizador. Los datos de la curva de calibración y su gráfica se muestran a continuación (tabla 5.19 y gráfica 5.13).

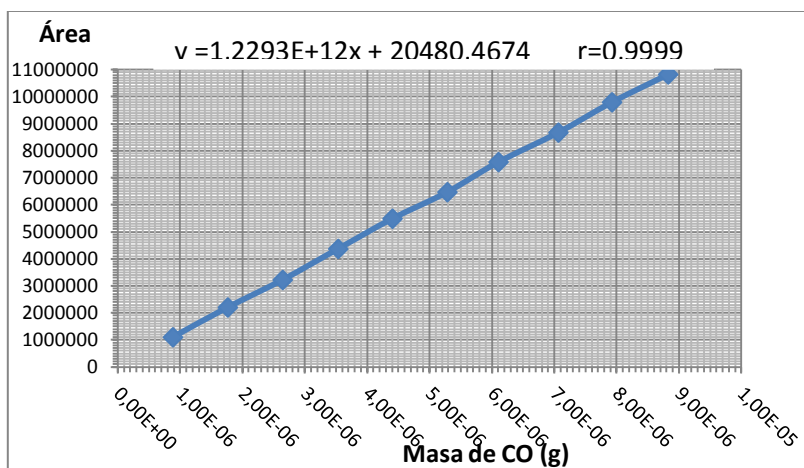


Figura 5.13. Curva patrón del día 101.

W	Área
8,82E-06	10823577,7
7,92E-06	9791519,93
7,06E-06	8671462,16
6,10E-06	7578404,39
5,28E-06	6465346,62
4,40E-06	5483288,85
3,53E-06	4366231,08
2,64E-06	3217173,31
1,76E-06	2198565,54
8,80E-07	1095557,77

Tabla 5.19. Datos de la curva Patrón del día 101.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 5.20 y en la gráfica 5.14, en la primera corrida se obtuvo una conversión del 57% a los 98 °C, mientras que en la tercera corrida se logró una conversión del 60% a los 99 °C.

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2
28	6,89716293	29	4,43742329	29	6,76892329
38	10,5777047	41	9,34254473	44	10,8466988
59	30,5616876	60	30,8564888	62	35,3612488
73	41,6556171	78	44,9765657	77	45,9866756
98	57,862474	100	60,3795074	99	60,9879237
120	67,5097213	122	69,0007213	119	70,5793721
130	71,644696	134	73,683796	133	77,947596
145	76,3190583	149	79,5469588	149	83,0985746
173	84,1486833	172	86,5836683	173	89,4556468
193	87,9779676	191	88,9979676	195	91,9279776
215	90,4393258	212	91,7890426	212	92,9384426
240	92,753101	239	92,8745131	236	94,0345131
262	94,3894363	261	94,756349	264	94,8763493
285	95,887993	286	95,9479593	288	95,8973593
320	96,4286087	316	96,2436487	318	96,8967487

Tabla 5.20. Actividad catalítica a los 101 días.

RESULTADOS

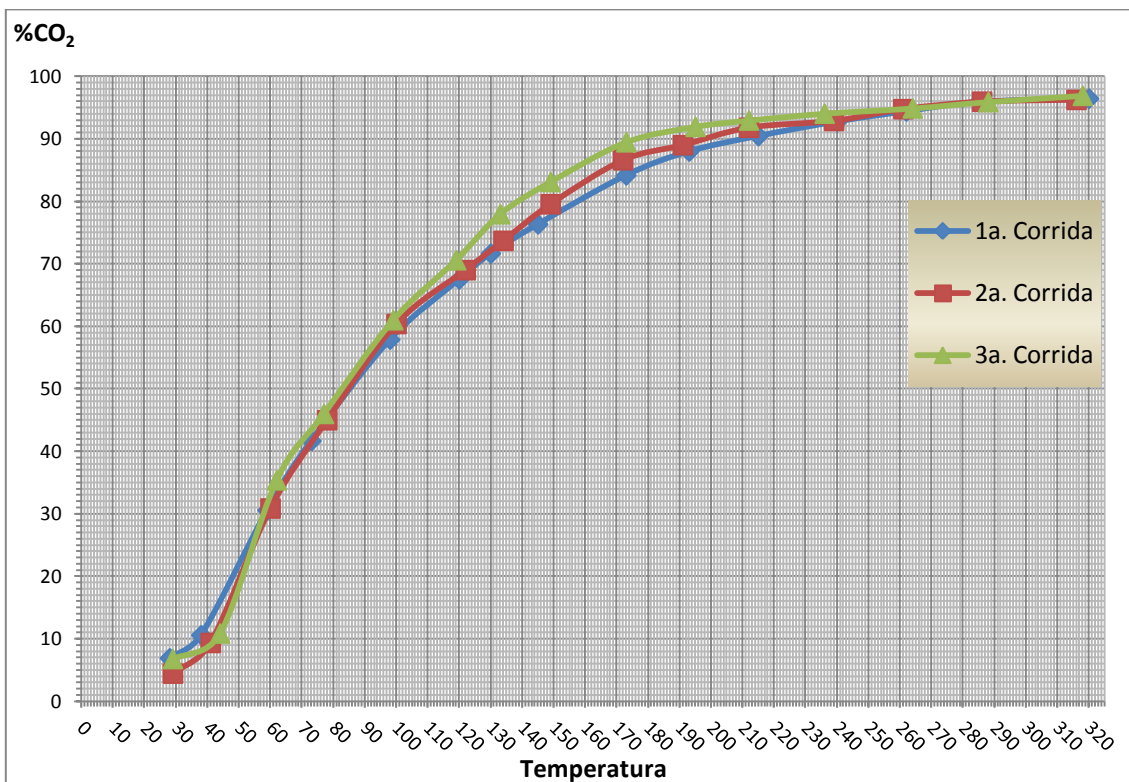


Figura 5.14. Actividad catalítica a los 101 días.

La estabilidad del catalizador era mejor que la mencionada en la literatura, ya que en ella se reportan catalizadores con estabilidades de apenas unas cuantas horas. Finalmente, después de 164 días de haber sido sintetizado y almacenado sin cuidados especiales, el catalizador fue sujeto a la última medición de su actividad catalítica. A continuación se muestran los datos de la curva patrón y su gráfica.

W	Área
8,82E-06	10890577,7
7,92E-06	9811519,93
7,06E-06	8711462,16
6,10E-06	7633404,39
5,28E-06	6535346,62
4,40E-06	5455288,85
3,53E-06	4366231,08
2,64E-06	3257173,31
1,76E-06	2178145,54
8,80E-07	1089557,77

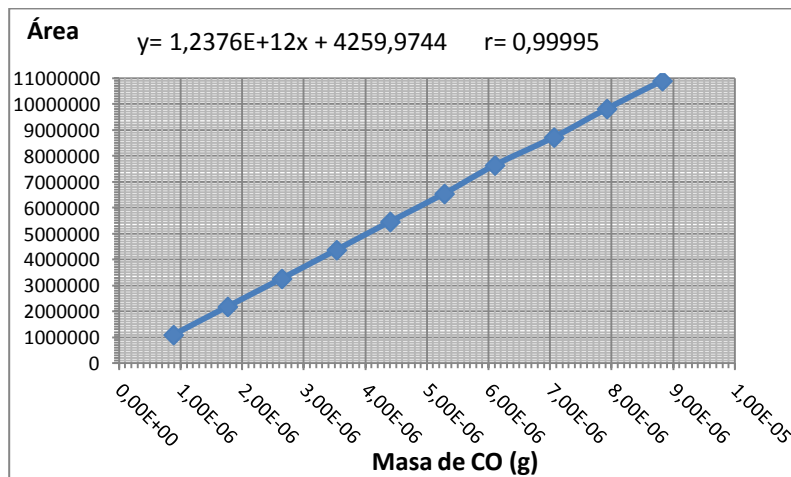


Tabla 5.21. Datos de la curva patrón del día 164.

Grafica 5.15. Curva patrón del día 164.

RESULTADOS

Se puede observar en la tabla 5.22 y en la gráfica 5.16, que en la primera corrida se obtuvo un 55% de CO₂ a 82 °C, en la segunda corrida se obtuvo 56% de CO₂ a los 85 °C, mientras que en la última corrida se logró un 63% de CO₂ a los 85 °C.

1a. Corrida		2a. Corrida		3a. Corrida	
Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2	Temperatura	%CO2
27	6,3175012	29	5,2674312	29	6,6774333
48	18,2948371	49	16,9735237	48	22,6835237
64	37,4101446	67	37,8724426	67	46,2435426
82	55,6407592	85	56,4525592	85	63,2545692
108	67,3165234	105	69,2345234	105	70,1653823
130	75,1162043	128	78,1549334	126	80,6345233
146	80,1232224	147	84,8675822	143	86,3452852
160	84,4006824	163	87,3542824	162	88,9687482
174	87,325834	177	89,6874543	177	90,4897454
204	90,8524114	201	91,9824314	202	91,6524314
225	92,9175264	222	92,7345264	221	92,9855264
243	94,2264338	240	93,8964348	241	94,2874435
265	95,3212627	262	94,7681627	263	94,9263427
287	95,732807	289	95,6428349	286	95,0278435
305	95,746644	307	95,7846344	305	95,9346344
317	95,7527606	320	96,0134724	319	96,8367224

Tabla 5.22. Actividad catalítica a los 164 días.

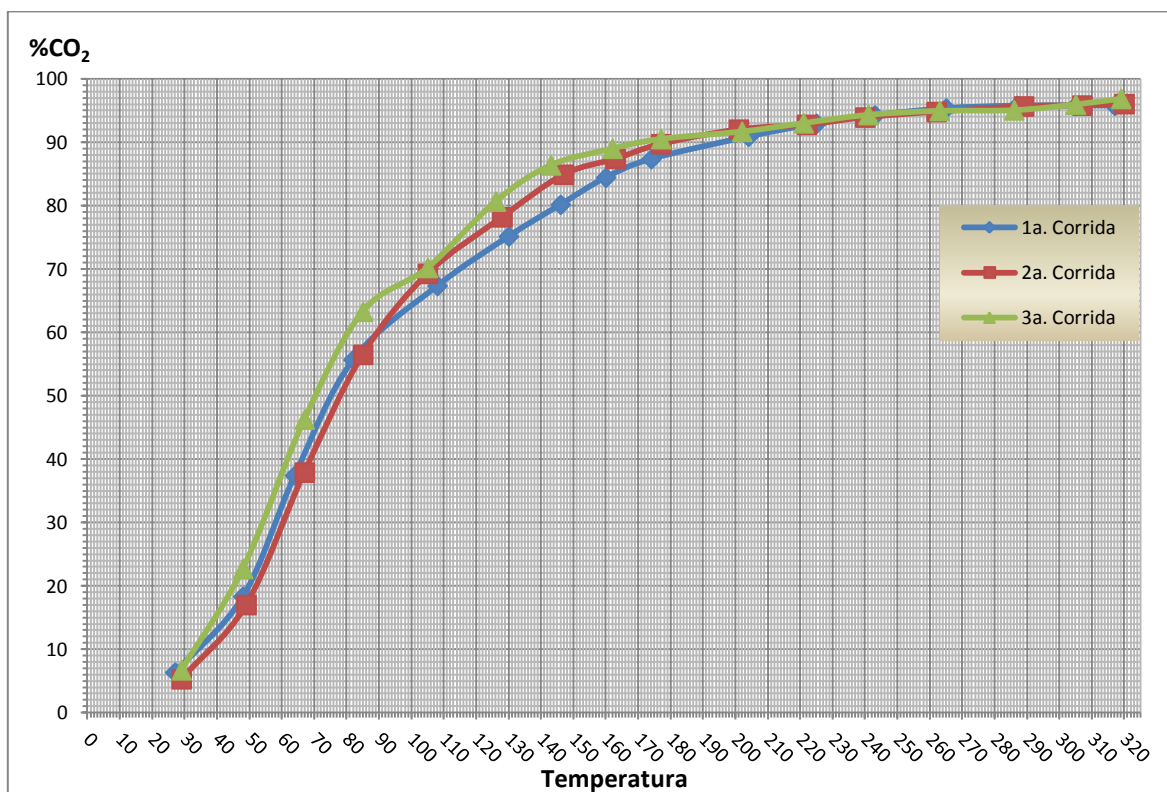


Figura 5.16. Actividad catalítica a los 164 días.

RESULTADOS

Para mostrar un resumen de la estabilidad catalítica se tomo la media de los porcentajes de CO₂ obtenidos en las diferentes corridas hechas en cada uno de los días ensayados, los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.23 y con ellos se elaboró la gráfica 5.17.

Día 1		Día 2		Día 9		Día 41		Día 101		Día 164	
°C	%CO ₂	°C	%CO ₂	°C	%CO ₂	°C	%CO ₂	°C	%CO ₂	°C	%CO ₂
29,00	2,34	29,00	6,08	28,00	3,98	27,67	5,42	28,67	6,03	28,33	6,09
43,00	9,11	40,00	8,62	45,00	13,96	44,00	24,83	41,00	10,26	48,33	19,32
59,33	24,15	58,67	21,86	61,00	30,18	68,00	44,63	60,33	32,26	66,00	40,51
74,33	38,50	72,67	33,95	77,00	42,87	87,33	57,77	76,00	44,21	84,00	58,45
101,00	53,33	93,00	48,16	102,67	57,36	105,33	67,72	99,00	59,74	106,00	68,91
121,33	61,80	110,33	57,21	125,67	65,84	128,00	76,75	120,33	69,03	128,00	77,97
137,67	68,55	131,00	66,85	141,33	72,50	149,33	82,42	132,33	74,43	145,33	83,78
160,00	76,10	149,67	73,73	159,00	78,06	164,33	85,10	147,67	79,65	161,67	86,91
173,00	79,91	168,00	80,67	172,33	81,80	183,00	88,57	172,67	86,73	176,00	89,17
193,33	84,88	190,33	86,61	200,33	87,66	205,00	91,96	193,00	89,63	202,33	91,50
221,00	89,26	205,00	89,08	221,00	90,73	225,33	93,17	213,00	91,72	222,67	92,88
239,67	91,79	222,67	91,95	246,67	92,66	246,33	94,56	238,33	93,22	241,33	94,14
253,00	93,10	244,00	94,19	268,00	93,86	272,67	95,69	262,33	94,67	263,33	95,01
279,67	95,10	262,67	95,20	293,33	95,47	297,67	96,36	286,33	95,91	287,33	95,47
300,67	95,66	282,67	95,68	318,33	96,47	318,00	96,77	318,00	96,52	305,67	95,82
318,00	96,28	303,33	96,15							318,67	96,20

Tabla 5.23. Resumen de la actividad catalítica.

En la tabla 5.23, se observa que en la mayoría de los casos, en los primeros días se obtienen menores conversiones de CO a CO₂ que en los últimos días. Esto se explica teniendo en cuenta que en las primeras mediciones aún hay Au³⁺ presente en el catalizador, esta especie de oro presenta menor actividad catalítica que el Au⁰. Al aumentar la temperatura en las mediciones posteriores, los hidróxidos de oro remanentes reaccionan con el oxígeno presente dando origen a óxidos de oro que finalmente son reducidos a Au⁰ (Haruta, 1997), explicándose así el mejor desempeño de los catalizadores en cada medición hecha. Los resultados obtenidos en este proyecto de catálisis hacen suponer la posibilidad de que este material puede ser utilizado como un pre-catalizador en los automóviles, ya que el catalizador que utilizan actualmente es activo a temperaturas superiores de 180 °C y a temperaturas inferiores presentan escasa conversión de gases tóxicos.

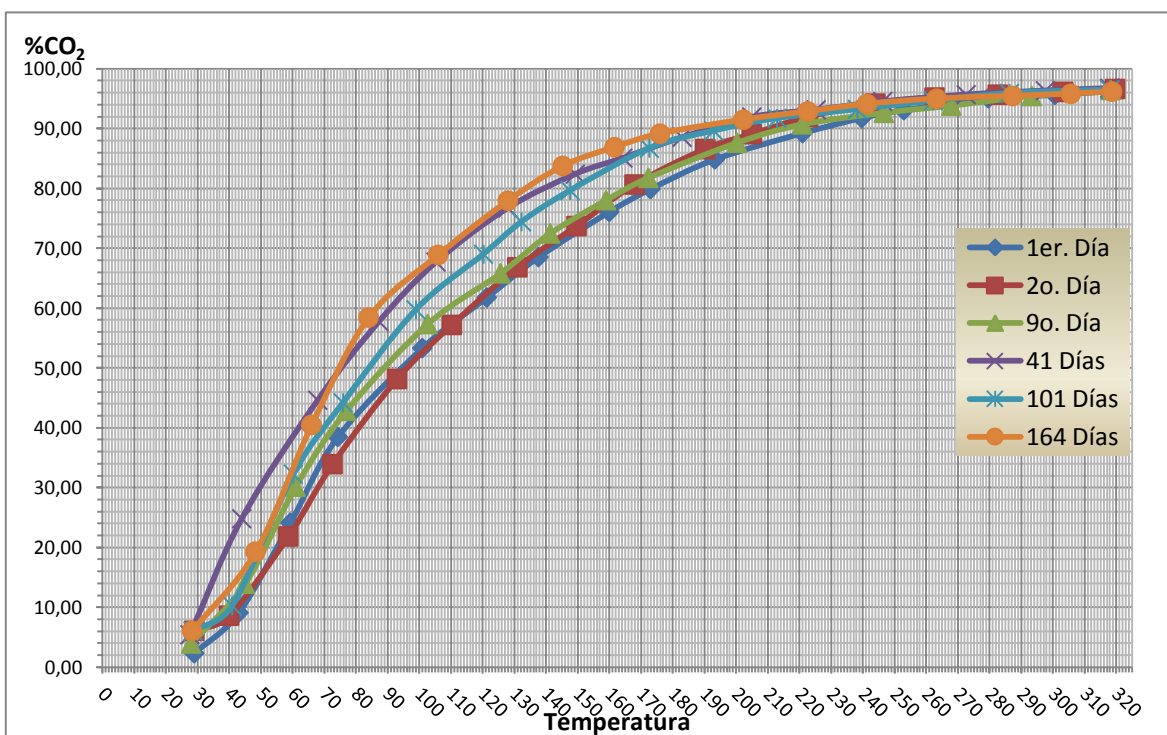


Figura 5.17. Resumen de la actividad catalítica.

5.6 Análisis de varianza

A través del método de análisis de varianza (ANOVA) se realizó el estudio de la variabilidad existente entre los porcentajes de CO_2 obtenidos en un mismo día y entre diferentes días. Se estudió el efecto que tiene el tiempo sobre la actividad catalítica, pues en el presente trabajo se pretendió que los catalizadores sintetizados fueran estables y no tuvieran un descenso significativo en su actividad en el transcurso del tiempo en que se hizo el seguimiento (164 días). Las variables independientes o factores fueron los días ensayados y las variables dependientes fueron los porcentajes de CO_2 .

Para cada temperatura escogida se hizo una ANOVA, en la tabla 5.24 se anotaron en los encabezados de las columnas los días en que se midió la actividad catalítica (grupos), seguido de los porcentajes de CO_2 que se obtuvieron en cada uno de los ensayos hechos en los diferentes días. Después de los tres valores obtenidos en cada día se anotaron las medias correspondientes.

RESULTADOS

°C	Ensayo	1er Día	2o. Día	9o. Día	41 Día	101 Día	164 Días
29°C	1	2,27	5,79	6,15	8,15	6,25	7,70
	2	2,19	6,45	2,15	5,89	4,50	5,25
	3	2,55	5,90	5,15	6,00	6,65	6,60
	Media	2,34	6,05	4,48	6,68	5,80	6,52
50°C	1	11,15	15,55	18,95	27,90	21,95	20,05
	2	15,60	15,40	14,85	30,15	19,50	17,85
	3	16,50	15,45	21,60	30,35	18,00	24,60
	Media	14,42	15,47	18,47	29,47	19,82	20,83
70°C	1	31,50	30,15	38,15	44,00	39,65	44,50
	2	34,35	32,90	34,45	46,90	39,00	41,00
	3	37,50	32,20	41,50	46,85	41,75	49,30
	Media	34,45	31,75	38,03	45,92	40,13	44,93
90°C	1	45,65	44,60	50,70	56,00	52,95	60,10
	2	48,85	46,25	59,60	59,60	54,00	60,35
	3	48,00	47,75	53,40	62,80	54,95	65,65
	Media	47,50	46,20	54,57	59,47	53,97	62,03
110°C	1	55,60	55,45	61,40	66,15	63,45	68,10
	2	57,05	56,65	69,65	64,85	64,85	71,55
	3	59,75	58,75	62,65	72,25	66,30	72,50
	Media	57,47	56,95	64,57	67,75	64,87	70,72
130°C	1	63,45	65,75	69,50	73,75	73,75	75,10
	2	65,35	65,00	63,65	77,45	72,10	78,90
	3	67,75	68,40	70,20	79,85	76,35	82,15
	Media	65,52	66,38	67,78	77,02	74,07	78,72
150°	1	70,60	73,00	75,70	79,40	77,75	81,45
	2	72,25	73,25	72,15	81,75	79,85	85,55
	3	75,45	75,20	78,60	84,45	83,25	87,60
	Media	72,77	73,82	75,48	81,87	80,28	84,87
170°C	1	76,75	79,36	80,85	84,45	83,40	86,75
	2	78,70	80,70	79,00	85,45	86,00	88,65
	3	81,20	82,95	83,85	88,45	88,75	90,00
	Media	78,88	81,00	81,23	86,12	86,05	88,47
190°C	1	82,15	84,86	85,10	88,20	87,50	89,40
	2	83,15	85,85	83,10	88,00	88,90	91,10
	3	85,50	88,85	88,75	90,70	90,50	91,10
	Media	83,60	86,52	85,65	88,97	88,97	90,53
210°C	1	86,65	88,95	88,65	90,85	89,90	91,56
	2	87,75	90,25	87,25	91,45	91,60	92,50
	3	88,45	91,10	91,05	93,40	92,85	92,10
	Media	87,62	90,10	88,98	91,90	91,45	92,05
230°C	1	90,35	92,00	89,95	92,75	91,85	93,45
	2	90,45	93,45	90,10	93,00	92,55	93,20
	3	90,85	94,00	93,35	94,65	93,75	93,55
	Media	90,55	93,15	91,13	93,47	92,72	93,40
250°C	1	92,90	94,00	92,00	94,50	93,60	94,60
	2	92,00	94,95	91,90	94,70	93,85	94,45
	3	92,85	95,25	94,00	94,95	94,55	94,55
	Media	92,58	94,73	92,63	94,72	94,00	94,53
270°C	1	94,90	95,10	94,34	95,80	95,00	95,75
	2	94,40	95,45	93,20	95,65	95,35	95,00
	3	94,40	95,75	94,45	95,15	95,10	94,95
	Media	94,57	95,43	94,00	95,53	95,15	95,23
290°	1	95,85	95,45	95,80	96,15	96,00	95,85
	2	95,15	95,90	94,85	96,25	96,05	95,70
	3	95,50	96,10	95,35	95,80	96,00	95,15
	Media	95,50	95,82	95,33	96,07	96,02	95,57
310°C	1	96,00	96,00	96,35	96,35	96,25	95,95
	2	96,00	96,50	96,00	96,60	96,25	95,85
	3	96,10	96,70	96,15	96,65	96,60	96,20
	Media	96,03	96,40	96,17	96,53	96,37	96,00

Tabla 5.24. Datos del análisis de varianza (ANOVA).

En la tabla 5.25 se anotaron los datos del análisis ANOVA. La hipótesis que se puso a prueba en dicha ANOVA de un factor es que las medias poblacionales (las medias de la variable dependiente ó porcentaje de CO₂, en cada nivel de la variable independiente ó días ensayados) eran iguales. Si las medias poblacionales eran iguales, eso significaba que los grupos no diferían en el porcentaje de CO₂ y que, en consecuencia, el porcentaje de CO₂ obtenido no dependía del tiempo transcurrido.

La estrategia para poner a prueba la hipótesis de igualdad de medias consistió en obtener un estadístico, llamado F (ecuación 5-1), que refleja el grado de parecido existente entre las medias que se están comparando.

$$F_c = \frac{s_b^2}{s_w^2} \quad (5-1)$$

El numerador (S_b^2) del estadístico F, es una estimación de la varianza poblacional basada en la variabilidad existente entre las medias de cada grupo. El denominador (S_w^2) del estadístico F es también una estimación de la varianza poblacional, pero basada en la variabilidad existente dentro de cada grupo.

Como las poblaciones muestreadas son normales y sus varianzas son iguales, el estadístico F se distribuye según el modelo de probabilidad F de Fisher-Snedecor (los grados de libertad del numerador son el número de grupos menos 1; los del denominador, el número total de observaciones menos el número de grupos).

Cuando las medias de los diferentes días fueron iguales, los porcentajes de CO₂ dentro de un mismo día fueron parecidos, existiendo entre ellos tan sólo diferencias atribuibles al azar y el cociente F tomó un valor próximo a 1. Cuando las medias de los diferentes días fueron distintas, la estimación reflejó mayor grado de variación y el cociente F tomó un valor mayor que 1. Cuanto más diferentes fueron las medias, mayor fué el valor calculado de F.

En los casos en los que el nivel crítico asociado al estadístico F (es decir, cuando la probabilidad de obtener valores como el obtenido o mayores) fue menor que 0,05, se rechazó la hipótesis de igualdad de medias y se concluyó que no todas las medias poblacionales comparadas son iguales. Cuando ocurrió el caso contrario, no se pudo rechazar la hipótesis de igualdad y no se pudo afirmar que los grupos comparados difirieran en sus promedios poblacionales.

En la tabla 5.25 puede observarse que a 29 °C no se presentó igualdad entre las medias de los días ensayados y el valor calculado de F fue haciéndose más grande a medida que se incrementó la temperatura hasta alcanzar la mayor diferencia entre las medias a los 90 °C, cuando el valor calculado de F fue de 14.6976. A partir de los 170 °C comenzó una disminución en el valor calculado de F, es decir, las medias fueron haciéndose más semejantes entre sí conforme la temperatura se acercaba a 300 °C. Sin embargo, únicamente para la temperatura de 290 °C se concluyó que las medias poblacionales presentaban igualdad entre sí.

Si bien el análisis ANOVA determinó que las medias poblacionales no eran iguales entre sí (con excepción para la temperatura de 290 °C), los resultados obtenidos muestran que la conversión de CO a CO₂ se incrementó al pasar los días, la explicación a este fenómeno se discutió en el apartado 5.5.

5.7 Prueba de comparación múltiple

Los días resultaron ser un factor significativo, como se evidenció en el ANOVA (para un $\alpha=0,05$), indicándose que al menos una de las medias de los porcentajes de CO₂ fue diferente a las otras. Se llevó a cabo una prueba Duncan con el fin de determinar cuáles de las medias de la producción de CO₂ eran significativamente diferentes entre sí.

En la tabla 5.26 es posible observar que en la mayoría de las temperaturas ensayadas la variación se debió a los valores obtenidos en los días 1 y 2. Así, a 29 °C la media obtenida en el día 1 es diferente a todas las demás, mientras que la media del día 2 es diferente a la media del día 41.

RESULTADOS

°C	Diferencias e igualdades entre los %CO2 obtenidos en los diferentes días														
29	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 1Día	41 Días = 9Días	2 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	41 Días = 101 Días	101 Días ≠ 1Día	2 Días = 9Días	164 Días = 101 Días	41 Días ≠ 2Días	9 Días = 1Día	101 Días = 9Días	2 Días = 101 Días	164 Días = 2 Días	41 Días = 164 Días
50	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 9Días	9 Días = 1Día	101 Días = 2Días	164 Días = 9Días	41 Días ≠ 101 Días	2 Días = 1Día	9 Días = 2Días	101 Días = 9Días	164 Días = 101 Días	41 Días ≠ 164 Días
70	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 1Día	101 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 9Días	9 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	41 Días ≠ 101 Días	1Día = 2Días	9 Días = 2Días	101 Días = 9Días	164 Días = 101 Días	41 Días = 164 Días
90	164 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 1Día	9 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 101 Días	101 Días ≠ 2Días	9 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 101 Días	164 Días ≠ 9Días	1Día = 2Días	101 Días = 1Día	9 Días = 101 Días	41 Días = 9Días	164 Días = 41 Días
110	164 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 1Día	101 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	9 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	41 Días = 9Días	164 Días ≠ 101 Días	1Día = 2Días	9 Días ≠ 1Día	101 Días = 41 Días	41 Días = 101 Días	164 Días = 41 Días
130	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 9Días	9 Días = 1Día	101 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 9Días	164 Días = 101 Días	2 Días = 1Día	9 Días = 2Días	101 Días ≠ 9Días	41 Días = 101 Días	164 Días = 41 Días
150	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 9Días	9 Días = 1Día	101 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 9Días	164 Días = 101 Días	2 Días = 1Día	9 Días = 2Días	101 Días ≠ 9Días	41 Días = 101 Días	164 Días = 41 Días
170	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 2Días	101 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 2Días	164 Días ≠ 9Días	9 Días = 1Día	101 Días ≠ 2Días	41 Días ≠ 9Días	164 Días = 101 Días	2 Días = 1Día	9 Días = 2Días	101 Días ≠ 9Días	41 Días = 101 Días	164 Días = 41 Días
190	164 Días ≠ 1Día	101 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	41 Días ≠ 1Día	101 Días = 9Días	164 Días ≠ 2Días	2 Días = 1Día	41 Días = 9Días	101 Días = 2Días	164 Días = 41 Días	2 Días = 1Día	9 Días = 1Día	41 Días ≠ 2Días	101 Días = 41 Días	164 Días = 101 Días
210	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	191 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 9Días	164 Días = 2Días	2 Días = 1Día	191 Días = 9Días	41 Días = 2Días	164 Días = 191 Días	9 Días = 1Día	2 Días = 9Días	191 Días = 2Días	41 Días = 191 Días	164 Días = 41 Días
230	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	164 Días ≠ 9Días	2 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 9Días	164 Días = 101 Días	101 Días = 1Día	2 Días = 9Días	41 Días = 101 Días	164 Días = 2Días	9 Días = 1Día	101 Días = 1Días	2 Días = 101 Días	41 Días = 2Días	164 Días = 41 Días
250	2 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 1Día	2 Días ≠ 9Días	164 Días ≠ 1Día	41 Días ≠ 9Días	2 Días = 101 Días	101 Días ≠ 1Día	164 Días = 9Días	41 Días = 101 Días	2 Días = 164 Días	9 Días = 1Día	101 Días = 9Días	164 Días = 101 Días	41 Días = 164 Días	2 Días = 41 Días
270	41 Días ≠ 9Día	2 Días ≠ 9Día	41 Días ≠ 1Días	164 Días ≠ 9Día	2 Días ≠ 1Día	41 Días = 101 Días	101 Días ≠ 1Día	164 Días = 1Día	2 Días = 101 Días	41 Días = 164 Días	1 Días = 9Días	101 Días = 9Días	164 Días = 101 Días	2 Días = 164 Días	41 Días = 2Días
310	41 Días ≠ 164 Días	2 Días = 164 Días	41 Días ≠ 1Días	161 Días = 164 Día	2 Días = 1Día	41 Días = 9Días	9 Días = 164 Días	101 Días = 1Día	2 Días = 9Días	41 Días = 101 Días	1Día = 164 Días	9 Días = 1Día	101 Días = 9Días	2 Días = 101 Días	41 Días = 2Días

Tabla 5.26. Resultados de las pruebas de comparación múltiple.

Para mayores producciones de CO₂, tales como las que se registran a 70 °C, se observa que los resultados de los días 1 y 2 son diferentes a los de los demás días y que el día 9 presenta diferencia con el día 41. A 130 °C los días 1, 2 y 9 fueron iguales entre ellos, pero diferentes a los demás días.

A medida que la temperatura se aproximaba a 300 °C las medias de la producción de CO₂ se fueron haciendo cada vez más parecidas entre ellas, de este modo, a 290 °C la producción de CO₂ fue igual en todos los días ($p < 0.05$). Con esta prueba se concluyó que en la mayoría de los casos, la producción de CO₂ registrada en los días 1 y 2 es diferente de la que se obtuvo en los demás días, constituyendo así una importante fuente de variación.

Por otra parte, en la tabla 5.23 y en la gráfica 5.17 se observa que en estos días la conversión de CO a CO₂ fue menor. La prueba Duncan reforzó la hipótesis de que en las pruebas más cercanas a la síntesis del catalizador, es decir, las que fueron hechas en los días 1, 2 y 9, aún se encontraba oro sin reducir al estado Au⁰, por lo que la actividad catalítica fue menor en estos días. La reducción del oro aumentó durante las pruebas hechas en los días posteriores por lo que, en general, también se incrementó la actividad catalítica.

5.8 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

5.8.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para conocer las propiedades estructurales de los materiales, ya que hace posible la identificación de sus fases cristalinas. En el patrón de difracción del catalizador Au-Ti-TiO₂ (Figura 5.18), se presenta la aparición de dos tipos de dióxido de titanio.

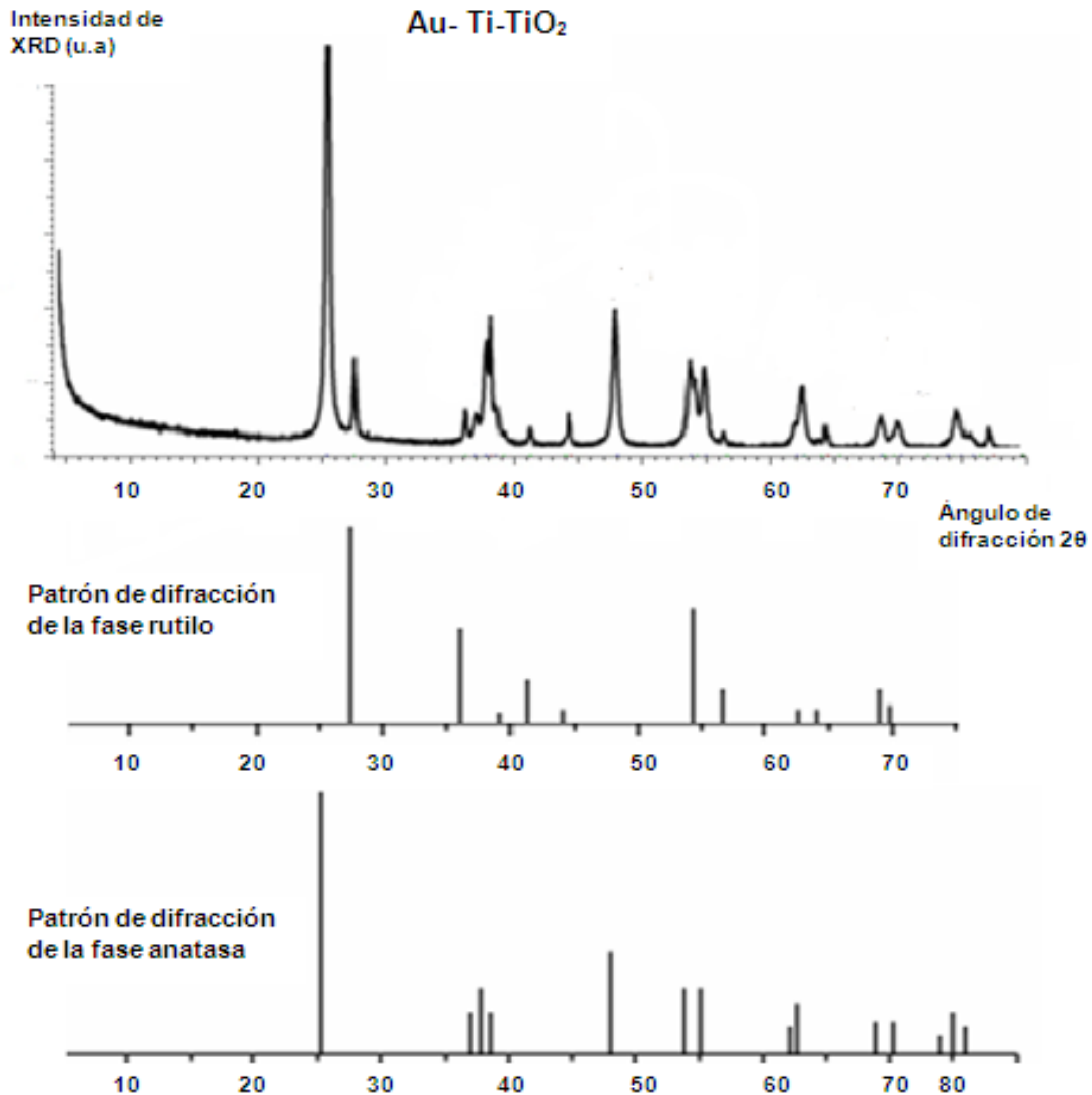


Figura 5.18. Patrón de difracción del catalizador Au-Ti-TiO₂.

Pueden observarse los picos $2\Theta = 25.28, 37.80, 48.05, 53.89, 62.35, 70.12, 76.35$ que son atribuidos a la fase anatasa (López y col., 2004b), hay picos de menor intensidad en $2\Theta = 27.45, 36.03, 41.23, 44.00, 54.52, 56.95$ y 64.01 , los cuales son obtenidos para el TiO_2 en su forma cristalina rutilo. La anatasa es la fase dominante; esto puede concluirse al comparar con las fichas que se presentan en líneas verticales en cada gráfico: 88-1175 y 84-1286 (JCPDS-ICDD 2003).

Los picos que fueron asignados al Au^0 se localizan en la posición $2\Theta = 38.18, 44.39, 64.57$.

La fase anatasa presenta una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo 141/amd (141) con parámetros de red: a 3.78520 – b3.78520 – c 9.51390. Para el caso del TiO_2 en su forma cristalina rutilo se tiene una estructura tetragonal primitiva P42/mnm (136) con los siguientes parámetros de red: a 4.59330 – b 4.59330 – c 2.95920.

Una vez obtenidos los patrones de difracción e identificados los planos cristalinos en cada reflexión, se realizó la estimación del tamaño de cristal para cada fase.

El tamaño de cristal en cada plano cristalino fué determinado utilizando la ecuación de Scherrer.

$$d_c = K \lambda / B \cos \Theta \quad (5-2)$$

donde:

d_c = diámetro del cristal, nm.

λ = longitud de onda de la radiación, nm.

Θ = ángulo de difracción, radianes.

K = constante de Scherrer, radianes.

B = ancho del pico a la altura media, radianes.

En la Tabla 5.27 se presentan los valores del tamaño de cristal de la muestra, estimado mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 5-2); los planos cristalinos estudiados fueron aquellos que presentaron las reflexiones con mayor intensidad.

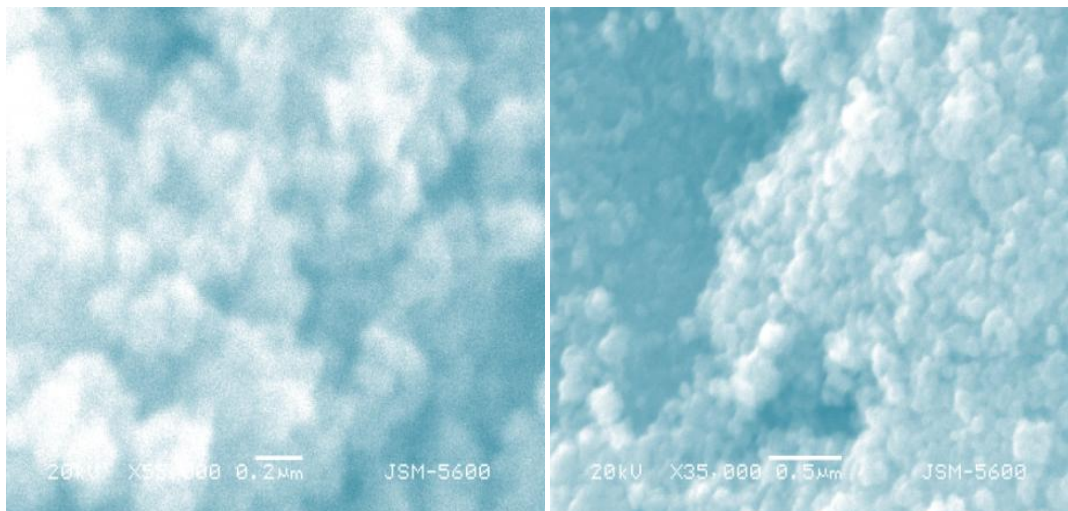
Posición 2θ	Tamaño (nm)
25.6 - 25.1	15.8
38.5 - 37.8	12.4
48.9 - 48.1	50.7
55.2 - 54.4	55.4
64.2 - 63.5	21.3
70.1 - 69.2	10.1

Tabla 5.27. Tamaño de cristal del catalizador Au/Ti/TiO₂.

El efecto de disminución del tamaño de cristal se puede presentar por varios factores: (i) el método de síntesis utilizado puede disminuir el tamaño de cristal de las muestras por efecto de las reacciones de hidrólisis-condensación; (ii) la formación de cristales de los diferentes óxidos puede inhibir el crecimiento de los planos cristalinos.

5.8.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permitió conocer el tipo de superficie que presenta el catalizador. En la Figura 5.19 a) y 5.19 b) se observan imágenes del catalizador Au/Ti/TiO₂ sintetizado por el método sol-gel. Es un polvo granular muy fino, se observa que presenta una agrupación definida y el tamaño de los granos es inferior a 1 μm.



a)

b)

Figura 5.19 (a), (b) Micrografías SEM del catalizador Au/Ti/TiO₂.

5.8.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes de TEM fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 keV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de 10^{-5} Pa. La caracterización por TEM se realizó cuando el oro se depositó en el soporte Ti/TiO₂, esto con el fin de observar la interacción física de la fase activa con el soporte (Figura 5.20 a),b)).

Se observa que las partículas de oro tienen una forma esférica. También fue posible determinar el tamaño de las partículas de oro depositadas. La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando como mínimo 200 partículas de Au.

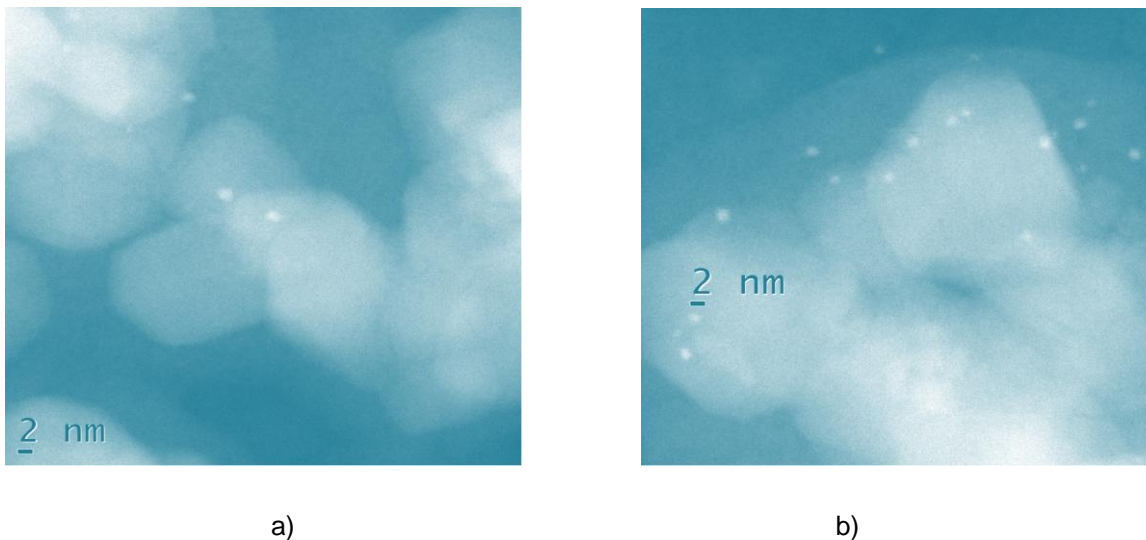


Figura 5.20 (a), (b). Identificación de las partículas de Au en el catalizador Au/Ti/TiO₂ utilizando TEM.

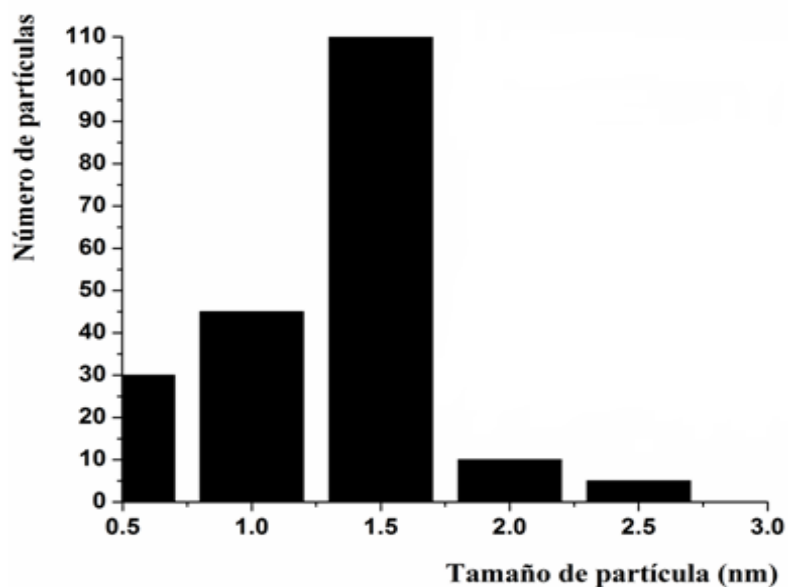


Figura 5.21. Histograma de distribución de tamaño de partícula de oro para el catalizador Au/Ti/TiO₂.

El diámetro de las partículas se encuentra entre 1.5 y 1.9 nm (para estimar el tamaño de partícula se realizó un conteo de 200 partículas) (Figura 5.21).

La distribución de la fase activa es homogénea y conservando cierta distancia entre partícula y partícula. No se observan grumos ni apelmazamientos entre las nanopartículas de oro (Figura 5.22 a),b)).

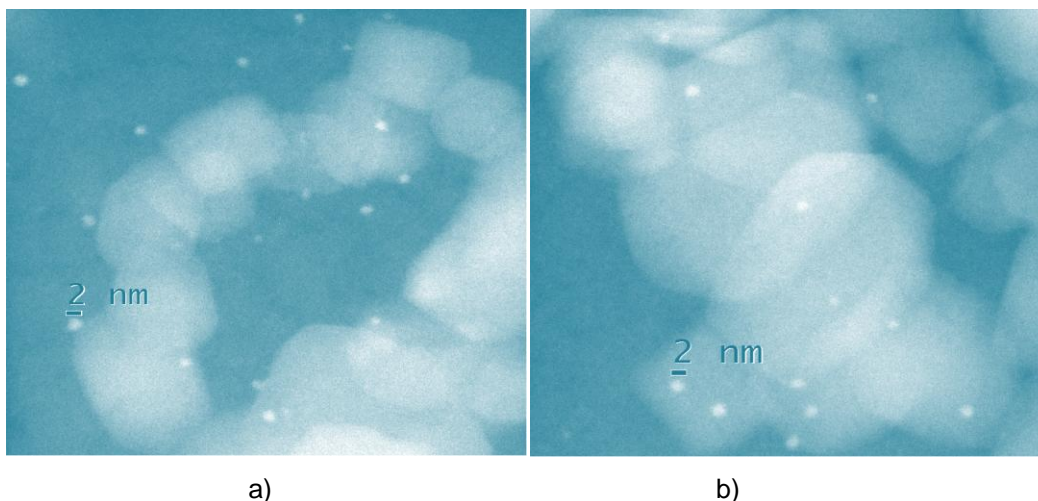


Figura 5.22 (a), (b). Forma y tamaño de las nanopartículas de oro en el catalizador Au/Ti/TiO₂.

5.8.4 Propiedades superficiales

La superficie del catalizador Au/Ti/TiO₂ presenta bordes, terrazas y esquinas (Figura 5.23 a) y b)) según se puede apreciar en las micrografías. Los átomos que se encuentran en los defectos antes citados tienen una esfera de coordinación insaturada, por lo que son muy reactivos. Lo anterior ayuda a explicar cómo se encuentran los sitios activos en el catalizador Au/Ti/TiO₂ y la manera en la cual son enlazados los átomos de oro para darle estabilidad durante la oxidación de CO.

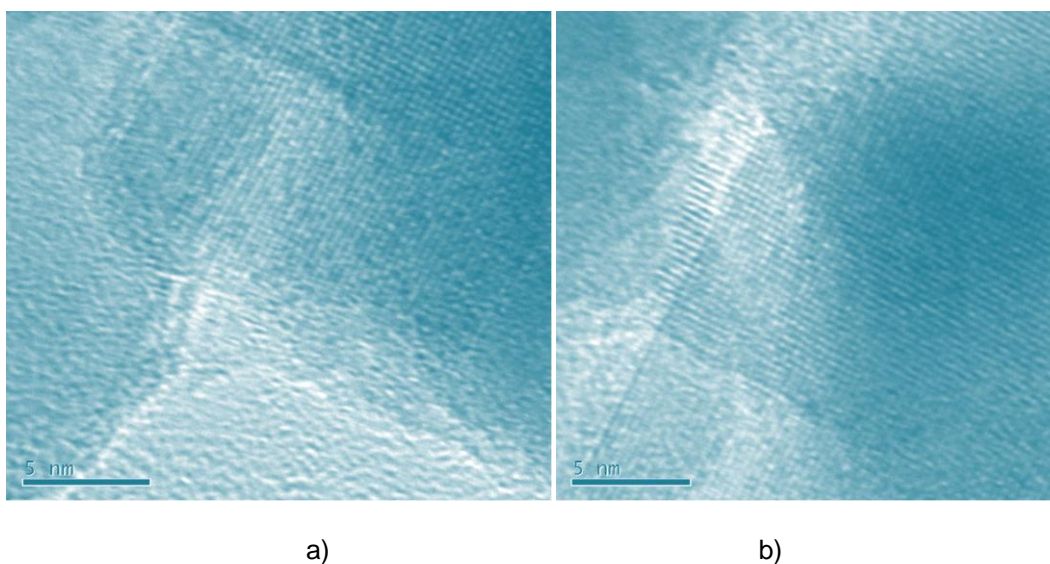


Figura 5.23 a) b) Superficie del catalizador Au/Ti/TiO₂.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIONES
Y PROYECCIÓN A FUTURO

6.1 Conclusiones

- Se lograron sintetizar soportes para catalizadores, hechos a base de Titanio depositado en dióxido de Titanio, por medio del método de síntesis sol- gel.
- El depósito de nanopartículas de oro con tamaño de 1.5 nm en el soporte de Ti/TiO₂ permitió obtener catalizadores altamente activos en la oxidación de CO a bajas temperaturas (menores a 200 °C)
- El desempeño, medido como actividad catalítica, de materiales compuestos de Au/Ti/TiO₂ es sensible a parámetros como el contenido de TiO₂, contenido de oro, tipo de precursor de oro que se emplea, tipo de soporte, método de depósito de las nanopartículas de oro y la temperatura de activación de los mismos.
- La mejor temperatura de activación para reducir el Au³⁺ a Au⁰ presente en la superficie de los catalizadores sintetizados, fue de 300 °C.
- Se obtuvo una mejor actividad catalítica cuando se utilizó únicamente Ti/TiO₂ como soporte en los catalizadores, encontrándose además, que los materiales con 80% de TiO₂ presentaron una conversión de 58% de CO a CO₂ a una temperatura de 160 °C, mientras que los materiales con 85% de TiO₂ obtuvieron esta conversión hasta los 210 °C. A temperaturas por encima de los 250 °C el rendimiento entre las muestras comparadas se hace cada vez más similar.
- La concentración de oro que tuvo mejor actividad catalítica fue la de 1.5%, pues convirtió el 50% de CO a CO₂ a los 100 °C, cantidades menores de oro no presentan la suficiente fase activa para llevar a cabo la catálisis; cantidades superiores ocasionan una aglomeración de las partículas, disminuyendo así el área superficial disponible para efectuar la catálisis (Haruta y col., 2002).
- Los catalizadores sintetizados para la reacción de CO a CO₂, presentaron una estabilidad durante un período de siete meses sin necesidad de ser almacenados con cuidados especiales.

- La técnica de Difracción de Rayos X permitió establecer que la fase cristalina predominante en los catalizadores obtenidos es la de anatasa.
- Mediante la Microscopía Electrónica de Barrido fue posible determinar que las partículas obtenidas presentan una agrupación definida y el tamaño de los granos observados es inferior a 1 μm .
- Utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión se determinó que el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas es de 1.5 nm.
- Los catalizadores sintetizados presentan numerosos defectos superficiales, los cuales favorecen a la catálisis al ofrecer gran cantidad de centros activos.

6.2 Proyección a futuro

Entre las perspectivas a futuro para el presente estudio se encuentran las siguientes:

- Realizar la medición de Área BET (Brunauer-Emmett-Teller) para determinar el espacio disponible para la dispersión de la fase activa del catalizador.
- Someter los catalizadores obtenidos a la técnica de XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X) para determinar los estados de oxidación del oro.
- Evaluar el comportamiento de los catalizadores obtenidos en presencia de mezclas gaseosas similares a las producidas por la combustión en automotores.
- Utilizar otros metales u óxidos metálicos para el depósito de la fase activa y evaluar su actividad catalítica como sustitutos de los catalizadores hechos con metales como el oro, platino o el paladio a fin de disminuir costos.

BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- Bamwenda, G.; Tsubota, S.; Nakamura, T. y Haruta, M. 1997. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of Pt and gold supported on TiO₂ for CO oxidation. *Catalysis Letters* **44**, 83- 97.
- Bond, G. y Thompson, D. 1999. Catalysis by Gold, *Catalysis Reviews- Science and Engineering*, **41**, 319–388.
- Brinker, J. 1990. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Sol-Gel Science. E.U.A.: Academic Press Inc. 21, 37, 68.
- Casaletto, M.; Longo, A.; Venezia, A.; Martorana, A. y Prestianni, A. 2006. Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Applied Catalysis A: General*. **302**, 309-316.
- Chen, M. y Goodman, W. 2004. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*. **306**, 252-255.
- Cocco, G.; Enzo, S.; Fagherazzi, G.; Schiffni, L.; Bassi, W.; Vlaic, G.; Galvagno, S. y Parravano, G. 1979. Chemical reactivity of supported gold. A structural study by small angle X-ray scattering and X-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. **83**, 2527.
- Comotti, M.; Li, Wen-Cui.; Spliethoff, B. y Schuth, F. 2006. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. *Journal American Chemistry Society*. **128**, 917-924.
- Fogler, H. 2001. *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas (3ª. ed.)* México: Pearson Educación. 69, 582, 585.
- Fuentes, S. y Díaz, G., 1995. *Catalizadores: La piedra filosofal del siglo*. Fondo de Cultura Económica. 1-50.
- García, J.; Arreola, R.; Ríos, M.; Rentería, V. y Valverde, G. 2011. Estudio del desempeño de un catalizador Au/TiO₂/SiO₂ en la reacción de oxidación de CO. *Revista Mexicana de Física*. **57**, 30-35.
- Gold Book. 2012. *Compendium of chemical terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry. **2.3.2**, 43-397.

- Guzmán, C.; Del Angel, R.; Gómez, F.; Galindo, F.; Zanella, R.; Torres, G.; Angeles, C. y Fierro, G. 2009. Gold particle size determination on Au/TiO₂-CeO₂ catalysts by means of carbon monoxide, hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy. *Journal Nano Research*. **5**, 13-23.
- Haruta, M. 1997. Size and support-dependency in catalysis of gold. *Catalysis Today*. **36**, 153-166.
- Haruta, M. 2004. Gold as a novel catalyst in the 21st Century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*. **37**, 1-2.
- Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T. y Lijima, S. 1989. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*. **115**, 301-309.
- Jobson, E.; Laurell, M.; Bernler, H.; Lundgren, S.; Wirmark, G. y Smedler, G. 2004. Detorioration of three-way automotive catalyst, Part I Steady state and transient emission of aged catalyst. *SAE*. **930-937**.
- Lambert, R. y Pacchioni, G. 1997, "Reactivity of supported clusters and thin films", Ed. Springer, 3-4.
- Larry, L. y West, J. 2009. The sol- gel process. *Chemical Reviews*. 40-51.
- Lopez, N.; Janssens, T.; Clausen, B.; Xu, L.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T. y Nørskov, J. 2004a. On the origin of the catalytic activity of gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *Journal of Catalysis*. **223**, 232–235.
- Lopez, F.; Rojas, R.; Alexander, F.; Galindo, A.; Balankin, A. y Buljan, J. 2004b. Porosity, structural and fractal study of sol-gel TiO₂-CeO₂ mixed oxides. *Solid State Chem*. **177**, 1873.
- Lozano, G.; Lozada, E. y Guevara, A. 2006. Support composition effect on superficial structures of nickel and molybdenum oxides supported on TiO₂/Al₂O₃ mixed oxides. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. **5**, 311-320.
- Martínez, O. 2001. Convertidores catalíticos. Trabajo de Ascenso. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.
- Moreau, F y Bond, G. 2007. Preparation and reactivation of Au/TiO₂ catalysts. *Catalysis Today*. **122**,260-26.

- Moreau, F.; Bond, G. y Taylor, A. 2005. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*. **231**, 105-114.
- Müller, H. 1969. Chemische folgen von kernprozessen in mischkristallen—IV: Chemische folgen des $^{187}\text{Re}(\gamma, n)^{186}\text{Re}$ -kernprozesses in $\text{K}_2\text{ReBr}_6\text{-K}_2\text{SnCl}_6$ -mischkristallen. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. **31**, 1579-1593.
- Norman, N y Earnshaw, A. 1997. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann. **2**, 682-739. Woburn, Massachusetts, EE.UU.
- PENN, R., y Banfield, J.1999. Formation of rutile nuclei at anatase twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *American Mineralogist*.**84**, 871-876.
- Sakka S.1980. *Handbook of sol-gel science and technology*. Kluwer Academic Publishers. **1**, 3-41.
- Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Brückner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H. y Claus, P. 2002. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. *Catalysis Today*. **72**, 63–78.
- Skoog, K.; Holler, F. y Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Ed. McGraw-Hill. D.F., México. **13**, 298-595.
- Smith, J.1986. *Ingeniería de la cinética química*. Compañía Editorial Continental. D.F., México. **4**, 69, 352, 359, 367, 412, 413.
- Spedding, D. 1981. *Contaminación Atmosférica*. Editorial Reverté. Barcelona, España. **1**, 34- 50.
- Stark, D.; Crocker, A. y Steward, J. 1983. A sealed 100-Hz CO_2 TEA laser using high CO_2 concentrations and ambient-temperature catalysts. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. **16**, 158.
- Tai, Y.; Murakami, J.; Tajiri, K.; Ohashi, F.; Daté, M. y Tsubota, S. 2004. Oxidation of carbon monoxide on Au nanoparticles in titania and titania-coated silica aerogels. *Applied Catalysis A: General*, **268**, 183-187.
- Thomas, M. y Tomas, J. 1996. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. **1**, 149-151. New York.

- Tsubota, S.; Cunningham, D.; Haruta, M. 1995. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Studies in Surface Science and Catalysis*. **91**, 227-235.
- Valden, M.; Goodman, D.; Lay, X. y St. Clair, T. 1998. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂ (110): Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*. **59**, 25-52.
- Venezia, M.; Liotta, F.; Pantaleo, G.; Beck, A.; Horvath, A.; Geszti, O.; Kocsonya, A. y Guzzi, L. 2006. Effect of Ti(IV) loading on CO oxidation activity of gold on TiO₂ doped amorphous silica. *Applied Catalysis A: General*, **310**, 114-121.
- Walpole, R.; Myers, R. y Myers, S. 2007. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. Ed. Prentice Hall. D.F., México. **6**, 560-570, 699.
- Yoneyama, M., Fink, U., Hajuk, F. y Yang, W. 2007. *Chemical Industries Newsletter*. **5**, 17-18.
- Zanella, R.; Delannoy, L. y Louis C. 2005. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis A*. **291**, 62-72.
- Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, R. y Louis, C. 2002. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*. **106**, 7634-7642.
- Zanella, R.; Giorgio S.; Shin C.; Henry C. y Louis C. 2004. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis*. **222**, 357.

APÉNDICES

Apendice A

A.1 Difracción de Rayos X (Thomas y col., 1996)

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. 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 llamada tubos de rayos X, la cual posee dos electrodos, uno que funciona como ánodo (el blanco metálico) y otro como cátodo (la fuente de electrones).

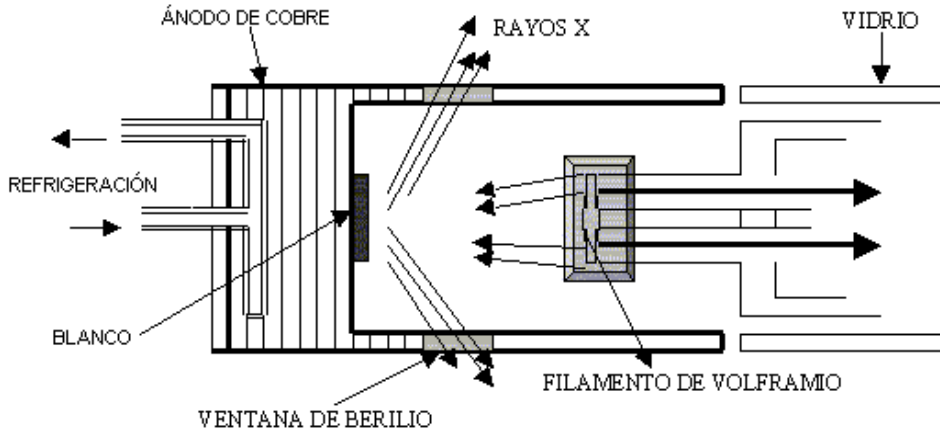


Figura A.1 Producción de rayos X.

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. Los difractogramas obtenidos se deben a un arreglo atómico de la muestra distinto y único; y son comparados con los patrones de difracción reportados.

Si se tiene un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción. La diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d \sin(\theta)$. Para tener una 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:

$$2d_{hkl}=n\lambda \quad (A-1)$$

donde:

d_{hkl} : Distancia entre cada conjunto de planos atómicos de la red cristalina

n : Número entero de veces la longitud de onda de haz

λ : Longitud de onda del haz de rayos X (nm)

De esta forma, se da 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.

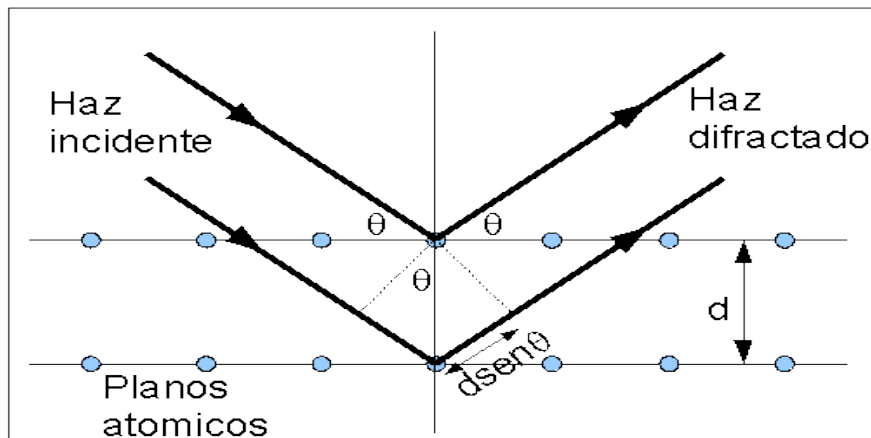


Figura A.2 Ilustración de la Ley de Bragg.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más útiles para distinguir fases cristalinas e identificar los compuestos químicos que constituyen la muestra.

A.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Skoog y col., 2001)

Esta técnica también llamada MEB, permite conocer la superficie de un sólido y el tamaño de partícula de material con una resolución considerablemente elevada.

La superficie de un sólido se barre con un haz de electrones de alta energía y como consecuencia se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen:

Los electrones retrodispersados; son electrones que experimentan numerosas colisiones y como resultado acaban saliendo de la superficie del sólido debido a efectos de dispersión elástica. Cuando un electrón colisiona elásticamente con un átomo se produce un cambio en la componente de dirección del electrón pero se mantiene virtualmente intacta la velocidad del mismo. El número de electrones retrodispersados a un ángulo dado depende del ángulo de incidencia del haz de electrones primario con respecto a la superficie del material.

Los electrones secundarios son originados en el sólido y emitidos como resultado de una excitación atómica por un haz de electrones primarios y se caracterizan por tener un espectro de energía comparativamente bajas en relación con el haz de electrones retrodispersados.

Los electrones absorbidos son electrones que al interactuar con el material pierden su energía (interacciones inelásticas) de tal manera que ya no es posible que emerjan del material, disminuyendo la intensidad del haz.

Por otra parte, los electrones Auger y los rayos X característicos son producidos y emitidos desde la superficie de la muestra por electrones excitados por el haz primario, al regresar a su estado basal o de mínima energía; gracias a este proceso es posible realizar un análisis químico elemental de los materiales

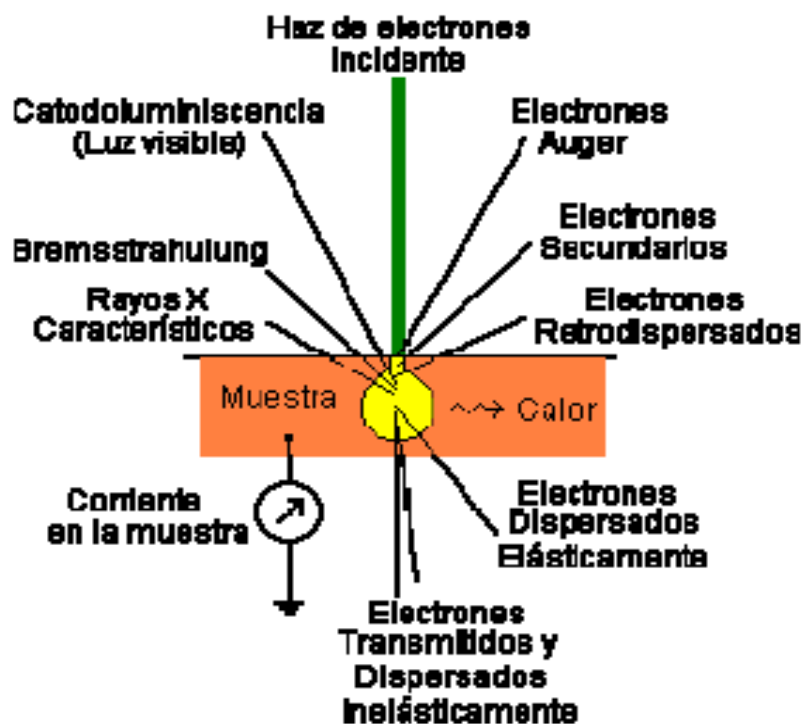


Figura A.3. Señales producidas al barrer con una radiación de alta energía la superficie de un sólido.

Los electrones se detectan mediante un dispositivo fotomultiplicador de centelleo y la señal resultante se presenta en forma de distribución bidimensional de intensidad que puede verse y almacenarse como una imagen digital. Los electrones se detectan mediante un dispositivo fotomultiplicador de centelleo y la señal resultante se presenta en forma de distribución bidimensional de intensidad que puede verse y almacenarse como una imagen digital.

El análisis de rayos X (Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X, EDS) identifica los elementos presentes en la muestra y en qué proporciones se encuentran. Los elementos químicos detectados mediante el *EDS* se pueden rastrear en un área o en una línea sobre la muestra, obteniéndose un mapa o perfil químico de esa zona que revelará las posibles concentraciones de dicho elemento.

A.3 Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) (Guzmán y col., 2009)

La relevancia de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) radica en su capacidad de determinar la morfología, tamaño y estructura cristalina de materiales en los niveles micrométrico, nanométrico y atómico (hasta 0.85 Å), para posteriormente correlacionarla con sus propiedades fisicoquímicas, ópticas, magnéticas y electrónicas en el nivel macroscópico. Con TEM puede realizarse análisis químico en diferentes niveles y obtener la distribución de la composición química en la muestra. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos físico-atómicos que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada. Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final que puede tener miles de aumentos con una definición inalcanzable para cualquier otro instrumento. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. La imagen del TEM tal como se ha descrito ofrece información sobre la estructura de la muestra, tanto si ésta es amorfa o cristalina. Además, si la muestra es cristalina, es decir, hay una estructura de planos periódica, puede ocurrir que varias familias de esos planos cumplan la condición de Bragg y difracten de forma coherente la onda electrónica incidente. Esto da lugar a un diagrama de difracción, que es una imagen de distintos puntos ordenados respecto a un punto central (electrones transmitidos no desviados) que nos aportan información sobre la orientación y estructura del/los cristales presentes.

APÉNDICE B

APÉNDICE B-1

FICHAS DE XRD
TiO₂ Anatasa

21-1272		Wavelength= 1.54056 *								
TiO2	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
	38.948	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad.: λ : Filter: d-sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Cut off: Int.: I/ICor.: 3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
	62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
	62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
	68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
	70.309	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7					
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5					
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1					
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8					
	82.138	2	3	0	3					
	82.859	6	2	2	4					
	83.147	4	3	1	2					
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116, 35)	93.217	2	2	1	7					
	94.178	4	3	0	5					
Color: Colorless	95.139	4	3	2	1					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type. PSC: U12. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1186). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.	98.315	2	1	0	9					
	99.801	2	2	0	8					
	101.218	2	3	2	3					
	107.444	4	3	1	6					
	108.959	4	4	0	0					
	112.836	<2	3	0	7					
	113.857	2	3	2	5					
	114.904	2	4	1	1					



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

APÉNDICE B-2

FICHAS DE XRD

TiO₂ Rutilo

21-1276		Wavelength= 1.54056				*
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	27.446	100	1	1	0	
	36.065	50	1	0	1	
	39.187	8	2	0	0	
	41.225	25	1	1	1	
	44.050	10	2	1	0	
	54.322	60	2	1	1	
	56.840	20	2	2	0	
	62.740	10	0	0	2	
	64.038	10	3	1	0	
	65.478	2	2	2	1	
	69.008	20	3	0	1	
	69.788	12	1	1	2	
	72.408	2	3	1	1	
	74.409	1	[3	2	0]	
	76.508	4	2	0	2	
	79.819	2	2	1	2	
	82.333	6	3	2	1	
	84.258	4	4	0	0	
	87.461	2	4	1	0	
	89.555	6	2	2	2	
	90.705	4	3	3	0	
	95.272	6	4	1	1	
	96.014	6	3	1	2	
	97.173	4	4	2	0	
	98.511	<1	[3	3	1]	
	105.095	2	4	2	1	
	106.015	2	1	0	3	
	109.402	2	1	1	3	
	116.222	4	4	0	2	
	117.522	4	5	1	0	
	120.054	8	2	1	3	
	122.783	8	4	3	1	
	123.655	8	3	3	2	
	131.841	6	4	2	2	
	136.542	8	3	0	3	
	140.044	12	5	2	1	
	143.107	2	4	4	0	
	155.856	2	5	3	0	
<p>Sys.: Tetragonal S.G.: P4_g/mnm (136)</p> <p>a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442</p> <p>α: β: γ: Z: 2 mp:</p> <p>Ref: Ibid.</p> <p>Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F₃₀ = 107(.0088 , 32)</p> <p>ω: 2.9467 τ_{100}: 2.6505 ϵ_{γ}: Sign: + 2V:</p> <p>Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575</p> <p>Color: White</p> <p>Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ. Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile SuperGroup, IQ Group. Also called: titania.Tungsten used as an internal stand. PSC: tPG. Validated by calculated pattern. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3RX=20.3, Disp.=Std. VHN100=1132-1167. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.</p>						