



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCATALIZADORES
BIMETÁLICOS Au-Pd SOPORTADOS EN TiO₂; Y SU DESEMPEÑO
CATALÍTICO EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE
CARBONO Y COMBUSTIÓN DE HOLLÍN.”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

MARIANA PAOLA SÁNCHEZ UGALDE

DIRECTOR DE TESIS

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CDMX, CIUDAD UNIVERSITARIA, 2019.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Aida Gutiérrez Alejandre
VOCAL: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
SECRETARIO: Rodolfo Zanella Specia
1er. SUPLENTE: Anna Kozina
2° SUPLENTE: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM,
Grupo de Catálisis y Procesos de Superficie

ASESOR DEL TEMA: _____
Dr. Rodolfo Zanella Specia

SUPERVISOR TÉCNICO: _____
M. en C. Viridiana Maturano Rojas

SUSTENTANTE: _____
Mariana Paola Sánchez Ugalde

AGRADECIMIENTOS

A mi segunda casa, la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme permitido formarme en ella, brindarme la oportunidad de descubrir un nuevo mundo, en el cual tuve la oportunidad de desarrollarme tanto académicamente, culturalmente y socialmente.

A mi querida Facultad de Química, en la cual viví momentos hermosos, conocí amigos que se convirtieron en hermanos, maestros, doctores e ingenieros que me contagiaron el amor por la ciencia y me llenaron de enseñanzas. Y de la cual siempre me sentiré orgullosa de pertenecer.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) por brindarme la oportunidad de aprender, desarrollarme, proporcionarme las herramientas y equipos para realizar mi trabajo de tesis. A cada uno de los colaboradores que me apoyaron y compartieron sus experiencias.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, por abrirme las puertas de su grupo de investigación y permitirme conocer un gran ser humano, ha sido una hermosa experiencia. Agradezco su apoyo en la dirección y orientación, y consejos, los cuales me permitieron aprender mucho durante la realización de esta tesis. Así mismo, agradezco su apoyo, comprensión y paciencia. Mi más sincero agradecimiento por todas sus enseñanzas, por impulsarme a concluir esta etapa y por haberme brindado los recursos.

Al M. en C. Viridiana Maturano, quien no sólo cumplió su función de asesora, si no que además se preocupó por mí como una amiga, por su apoyo y comprensión incondicional, quien me supo guiar de la mejor manera compartiendome sus conocimientos y experiencias. Gracias por enriquecerme tanto al enseñarme. Agradezco su comprensión, paciencia, palabras de aliento y consejos para mi vida laboral y personal. Gracias Viri por brindarme tu tiempo y amistad en los momentos más difíciles.

Al Dr. Alberto Sandoval por el tiempo dedicado, los conocimientos transmitidos, experiencias compartidas y consejos. Gracias por enriquecerme, por guiarme, por todo su apoyo en momentos difíciles y sobre todo haberme brindado su valiosa amistad.

De igual manera mi más sincero agradecimiento a la Dra. Selene Islas principalmente por haber compartido conmigo sus conocimientos y sobre todo su amistad. Gracias por las pláticas amenas y escucharme. Por toda la ayuda brindada, haberme proporcionado las herramientas y equipos para la elaboración de este proyecto.

A mi comité tutorial la Dra. Aída Gutiérrez, la Dra. Tatiana Klimova y el Dr. Rodolfo Zanella, por todo el apoyo, el tiempo y conocimientos aportados para poder desarrollar y enriquecer este trabajo.

A los técnicos Roberto Hernández del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física (UNAM), Iván Puente por los análisis de EDS de la FQ-UNAM, Dra. Selene R. Islas Sánchez del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT de la UNAM, por la capacitación y su apoyo en la obtención de los espectros mediante IR y UV-visible.

A los Drs del laboratorio de Catálisis y Procesos de Superficie: la Dra. Nora, el Dr. Roberto, el Dr. Juan Carlos, el Dr. David y la Dra. Diana por todo su apoyo, tiempo, experiencias tanto académicas como personales compartidas, los conocimientos transmitidos. Así mismo por las pláticas amenas y brindarme su amistad.

A M. en C. Mirna y al M. en C. Linda por transmitirme sus conocimientos, brindarme en todo momento su apoyo, por su paciencia, por los momentos compartidos, por su tiempo y saber orientarme. Gracias por su amistad.

A todos mis compañeros del laboratorio de Catálisis y Procesos de Superficie, Nora, Mirna, Linda, Roberto, Juan Carlos, Héctor, Ricardo, Omar, David y Diana, por todo el tiempo compartido durante las horas de experimentación, apoyarme, enriquecerme con sus conocimientos y compartirlos, pero sobre todo por su valiosa amistad y las pláticas amenas.

Al proyecto CONACYT Atención a Problemas Nacionales 1216 y al proyecto PAPIIT IN103719 por el apoyo financiero otorgado para la realización de la tesis.

Abreviaturas

ATR: Attenuated Total Reflection

BM: Metales básicos

DP: Depósito precipitación

DPU: Depósito precipitación con urea

DPU_{sec}: Depósito precipitación con urea secuencial

DRIFTS: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa

EDS: Energy- dispersive x-Ray Spectroscopy (Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X)

HAADF: High- Angle Annular Dark-Field (Detector de Campo Oscuro de Alto Ángulo)

IMP: Impregnación incipiente

IR: Infrarrojo

MP: Material particulado

MP₁₀: Material particulado mayor a 2.5 µm y menor a 10 µm

MP_{2.5}: Material particulado menor o igual a 2.5 µm

MCP: Material carbonoso particulado

NO_x: Óxidos de nitrógeno NO y NO₂

PGM: Metales del grupo platino

PPM: Partes por millón

TCD: Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica)

TEM: Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de transición)

TPR:Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)

TTint: Tratamiento térmico intermedio

TWC: Three Way Catalyst (Catalizador de Tres Vías)

Símbolos

a: Parámetro de celda [Å]

\bar{d} : diámetro promedio de nanopartícula metálica [nm]

λ : Longitud de onda [nm]

σ : Desviación estandar

T_{50%}: Temperatura de conversión del 50% de hollín [°C]

% p/p: Porcentaje en peso

ΔH : Entalpía de reacción [KJ/mol]

Tabla 1. Nomenclatura catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Pd

Muestra	Primer metal (método)	Tratamiento térmico intermedio (TT_{int})	Segundo metal (método)	Activación
Au/TiO ₂ -DPU	Au (DPU)	-----	-----	(H ₂ -500°C)
Pd/TiO ₂ -DPU	Pd (DPU)	-----	-----	(H ₂ -500°C)
Pd/TiO ₂ -IMP	Pd (IMP)	-----	-----	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPUsec	Pd (DPU)	-----	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPUsec-A	Pd (DPU)	Aire (400°C)	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPUsec-H ₂	Pd (DPU)	H ₂ (400°C)	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP	Pd (IMP)	-----	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-A	Pd (IMP)	Aire (400°C)	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-H ₂	Pd (IMP)	H ₂ (400°C)	Au (DPU)	(H ₂ -500°C)

CONTENIDO

Abreviaturas.....	V
Símbolos.....	VII
Tabla 1. Nomenclatura catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Pd..	VIII
RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN	13
1. CAPÍTULO I. Antecedentes.....	17
1.1 Catálisis y su historia.....	17
1.1.1 Catálisis heterogénea.....	20
1.2 Catalizadores soportados.....	23
1.3 Generalidades del oro y sus propiedades catalíticas.....	25
1.4 Generalidades del paladio y sus propiedades catalíticas.	28
1.5 Métodos de preparación de catalizadores.....	30
1.6 Influencia del tratamiento térmico.....	33
1.7 Catalizadores bimetálicos	35
1.8 Sistemas bimetálicos Au-Pd	37
1.9 Contaminación atmosférica	40
1.9.1 Contaminación en espacios cerrados.....	44
1.10 Reacción de oxidación de monóxido de carbono	44
1.11 Hollín y su proceso de formación.....	47
1.12 Oxidación del hollín.....	50
1.12.1 Oxidación no-catalítica del hollín.....	54
1.12.2 Oxidación catalítica simultánea del hollín	55
1.13 Catalizadores activos en la combustión de hollín.....	58
OBJETIVOS.....	60
Objetivo General.....	60
Objetivos específicos	60
HIPÓTESIS.....	61
2. CAPÍTULO II. Metodología experimental	63
2.1 Síntesis de los catalizadores.....	63
2.1.1 Síntesis de catalizadores monometálicos (Au/TiO ₂ y Pd/TiO ₂).....	64
2.1.2 Síntesis de catalizadores bimetálicos (Au-Pd/TiO ₂)	66
2.2 Tratamiento térmico ex-situ	67

2.3 Pruebas catalíticas	68
2.3.1 Actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.	68
2.3.2 Actividad catalítica en la reacción de combustión de Hollín.....	70
2.4 Equipos y técnicas de caracterización	72
2.4.1 Espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDS).....	72
2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	73
2.4.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS)	75
2.4.4 Espectroscopía UV-visible.....	76
2.4.5 Reducción a Temperatura Programada	77
2.4.6 Análisis IR mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection).....	78
3. CAPÍTULO III. Resultados y discusión.....	80
3.1 Preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos.....	80
3.2 Espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDS)	84
3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	85
3.4 Actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.	91
3.5 Combustión del hollín.....	97
3.5.1 Condiciones óptimas de activación y pruebas catalíticas.....	97
3.5.2 Efecto de la presencia de NOx en la combustión del hollín	108
3.5.3 Ciclos de uso	112
3.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	115
3.7 Caracterización mediante espectroscopía UV-visible	120
3.8 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFTS).	126
3.9 Resumen del capítulo.....	140
4. CAPÍTULO IV. Conclusiones	143
5. Capítulo V. ANEXOS.....	147
ANEXO 1.....	147
Ecuaciones empleadas en la síntesis del catalizador monometálico de oro	147
Ecuaciones empleadas en la síntesis de catalizadores bimetálicos	148
ANEXO 2	149
ANEXO 3	151

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de la síntesis de catalizadores monometálicos y bimetálicos Au-Pd soportados en TiO_2 , para su evaluación en dos reacciones de interés ambiental: la oxidación de monóxido de carbono y la combustión de hollín; esta última en presencia de aire y NO_x .

Para la síntesis de los catalizadores se estudiaron algunos parámetros que afectan la actividad catalítica, entre ellos, el método de preparación, un tratamiento térmico intermedio entre el depósito de los metales (TT_{int}), así como la temperatura y atmósfera de activación, con la finalidad de obtener materiales que muestren mayor selectividad y actividad catalítica para las reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica antes mencionadas.

Los catalizadores fueron sintetizados empleando dos diferentes métodos de síntesis: depósito-precipitación con urea (DPU) e impregnación incipiente (IMP). A partir de estos métodos, se obtuvieron 3 series de catalizadores: (1) Sistemas monometálicos de oro y paladio, mediante DPU y un tercer catalizador monometálico de paladio por IMP. Estos catalizadores fueron usados como referencia y como matriz de preparación de los catalizadores bimetálicos Au-Pd, (2) Se sintetizaron catalizadores bimetálicos por depósito-precipitación con urea de forma secuencial (DPU_{sec}), (3) Una última serie de catalizadores bimetálicos Au-Pd, se obtuvo depositando por IMP el primer metal y por DPU el segundo metal (DPU-IMP). En estas dos últimas series los materiales pudieron ser sometidos o no a un tratamiento térmico intermedio (TT_{int}), entendiéndose como TT_{int} a someter a un tratamiento térmico de manera ex-situ al primer metal depositado en el soporte y posteriormente poder llevar a cabo el depósito del segundo metal.

En todos los casos se depositó en primer lugar el paladio y se mantuvo la relación molar 1:1 entre los metales, manteniendo fijo el porcentaje en peso de oro al 3% y la cantidad de paladio al 1.62% p/p que corresponde a la misma carga molar de oro. Los metales se activaron mediante un tratamiento térmico a 500°C en un flujo de H_2 .

Las pruebas de actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO mostraron que esta varía en función del método de preparación y el TT_{int} , mientras que para la combustión del hollín la influencia del TT_{int} está en función del método de preparación, ya que se observó que éste afectó la actividad exclusivamente en los sistemas sintetizados por DPU_{sec} .

El catalizador que presentó mayor actividad para ambas reacciones y exhibió un efecto sinérgico producto de la interacción entre ambos metales, es aquel en el que se depositó el paladio por IMP, fue sometido a un TT_{int} en aire a $400^{\circ}C$ y posteriormente por DPU se depositó el oro. Sin embargo, se observó que dicho material se desactiva en la reacción de combustión de hollín después de ser sometido a cinco ciclos de uso, posiblemente debido al crecimiento drástico de las nanopartículas y la formación de carbonatos.

Así mismo, se caracterizaron los catalizadores más representativos con la finalidad de relacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad y la estabilidad del material mediante diferentes técnicas: microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía UV-visible, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFT), espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS) y reducción a temperatura programada (TPR). Mediante estas técnicas se obtuvieron resultados que denotan la interacción de los metales y la formación de nanopartículas bimetálicas. Los resultados de TEM mostraron la formación de partículas de menor tamaño por el método DPU en comparación con IMP para el caso del paladio y la formación de partículas de tamaño promedio menor a 4 nm para el resto de los catalizadores. De igual manera, se observó en condiciones de reacción que la composición superficial puede transformarse debido a la migración del paladio hacia la superficie de las partículas ocasionando que se bloqueen los sitios activos del oro.

INTRODUCCIÓN

El interés actual por proteger el medio ambiente ha ido creciendo a medida que se han identificado diversos problemas ocasionados por los procedimientos empleados para satisfacer la calidad de vida de la sociedad.

La creciente preocupación por los efectos de las emisiones industriales y de los productos químicos al ambiente, junto con la previsible escasez de recursos invita al descubrimiento y desarrollo de procesos que eliminen o al menos minimicen el uso y la liberación de materiales peligrosos. Ante estas situaciones pueden utilizarse diferentes estrategias para reducir el impacto que los compuestos químicos peligrosos ocasionan al medio ambiente, por ejemplo, aquellas que evitan la formación de los contaminantes mediante mejoras en los motores o en el combustible; y las que intentan destruir los contaminantes tratando los gases de escape. Esta última supone que deben desarrollarse medios capaces de atraparlos o de transformarlos en sustancias no peligrosas. Por consiguiente, el descubrimiento e implementación de procedimientos catalíticos es imprescindible en cada una de estas estrategias con la finalidad de contribuir a la calidad de vida y lograr que éstas sean económicamente rentables, por ello los esfuerzos en la investigación científica y tecnológica en el campo de catalizadores para disminuir la contaminación han aumentado notablemente en las últimas décadas.

Así mismo, el mundo está demandando cada vez mayores eficiencias en los sistemas de combustión para evitar el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de CO₂. Los medios de transporte son la fuente de aproximadamente la mitad de la contaminación de la atmósfera: emiten restos de hidrocarburos, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas de hollín, los cuales son compuestos nocivos [1].

En la actualidad, los catalizadores basados en nanopartículas de oro (< 5nm) soportadas en óxidos metálicos han presentado un rendimiento catalítico prometedor en diversas reacciones, tanto de interés industrial como ambiental.

La oxidación catalítica de CO a bajas temperaturas ha despertado un gran interés, ya que dicho compuesto es tóxico y perjudicial, tanto para humanos así como para otras formas de vida [2], debido a que presenta una gran afinidad por la hemoglobina a la cual se enlaza, inhibiendo la llegada de oxígeno a los tejidos del cuerpo provocando envenenamiento en personas.

Los modernos convertidores catalíticos de tres vías empleados en los motores de gasolina son muy eficientes en la reducción simultánea de CO, hidrocarburos y NO_x, sin embargo, presentan inconvenientes en la reducción o eliminación de ciertos compuestos [2,4]. Por otra parte, los motores de diésel, los cuales son de mayor eficiencia y bajo costo [3] presentan mayores dificultades, debido a que las emisiones de óxidos de nitrógeno y material particulado total (TMP), el cual está compuesto por 43% de hollín, 35% de aceites lubricantes, 20% de combustible diésel no quemado y 2% de sulfatos [1] son relativamente altas. Esta combinación de sustancias resulta altamente perjudicial para la salud humana, ocasionando problemas respiratorios, ya que el tamaño de partículas cae dentro del rango que daña los pulmones, incluso algunos de los compuestos orgánicos presentes en las partículas son posibles agentes cancerígenos [2,3,5].

Se sabe que el hollín es uno de los principales contaminantes ambientales, además de ser emitido por los vehículos, es un producto comercial cuyos usos van desde relleno para elastómeros, fotocopiadoras e impresoras [4]. Estas partículas arden espontáneamente en el aire a aproximadamente 600°C-625°C [3]. Este rango de temperatura no es regularmente logrado en las operaciones típicas de vehículos diésel.

Recientes estudios indican que en los espacios cerrados, donde la población pasa la mayor parte del tiempo, puede haber concentraciones más altas de contaminantes atmosféricos dañinos que incluso en el exterior, por lo cual en los últimos años se ha puesto de manifiesto la amenaza que implica la contaminación del aire interior [5]. Entre los principales contaminantes del aire interior se encuentran el radón, humo de tabaco, los gases o partículas de combustibles

quemados, los productos químicos y los alérgenos [6,7]. El monóxido de carbono, los dióxidos de nitrógeno, las partículas y los compuestos orgánicos volátiles pueden encontrarse tanto en el interior como en el exterior, y en determinadas concentraciones pueden provocar problemas a la salud.

Aunque se puede lograr un rendimiento prometedor con los catalizadores de oro monometálicos soportados, estos poseen algunos defectos intrínsecos que limitan su aplicación, principalmente su desactivación a corto plazo debido a diversos factores como: la baja estabilidad de las nanopartículas en condiciones ambientales, ya que el tamaño de las nanopartículas de oro puede aumentar debido a su sinterización, además son materiales sensibles a la humedad y bajo condiciones de reacción pueden sufrir envenenamiento.

Una de las alternativas más prometedoras para superar estas deficiencias es mediante la adición de un segundo metal, lo cual altera el desempeño catalítico por una superposición de propiedades monometálicas.

Por otra parte, la aplicación de los nanocatalizadores podría purificar el aire en sistemas que recirculan el aire, por ejemplo, el aire acondicionado, debido a que la transformación del monóxido de carbono en dióxido de carbono puede realizarse a temperatura ambiente, de igual modo podrían abatir la contaminación por ozono en casas, oficinas u otros espacios cerrados por el uso de impresoras láser y fotocopiadoras transformándolo en oxígeno.

En particular, los catalizadores de paladio soportados han mostrado una excelente actividad catalítica a temperaturas bajas en la reacción de oxidación de CO e hidrocarburos al estar soportados sobre diversos óxidos debido a su resistencia a la sinterización térmica. Estos catalizadores han demostrado que hacen más completa y eficiente la combustión para abatir problemas relacionados a la contaminación atmosférica a causa de compuestos orgánicos volátiles, así como lo es el material particulado presente en los convertidores catalíticos comerciales, logrando mejorar su eficiencia, con lo que se reduce la cantidad de humo producido por los vehículos, reduciendo las emisiones de ciertos compuestos que perjudican el medio ambiente.

CAPÍTULO I

Antecedentes

1. CAPÍTULO I. Antecedentes

En este capítulo se abordan ciertos conceptos básicos sobre el fenómeno de catálisis, se exponen las características, importancia y campos de aplicación de los catalizadores monometálicos de oro y paladio. Se describen los principales métodos de síntesis de catalizadores soportados en óxidos metálicos y algunos factores que determinan su comportamiento catalítico: efecto del soporte y tamaño de partícula, así como la importancia de la adición de un segundo metal a los catalizadores monometálicos de oro para superar las deficiencias que restringen su desempeño catalítico y posible aplicación en las reacciones de oxidación de CO y combustión de hollín.

Por otra parte, se introduce el sistema bimetálico de estudio (Au-Pd/TiO_2) como una posible solución para la obtención de un material con mayor actividad, selectividad y estabilidad para las reacciones de interés.

1.1 Catálisis y su historia

Los efectos de la catálisis son conocidos desde la antigüedad, por ejemplo, mediante el uso de compuestos inorgánicos para hacer jabón y en forma de enzimas para producir vinos, quesos y otros alimentos. La comprensión del fenómeno comenzó en el siglo XVIII y tuvo un gran impacto en la industria química a partir de principios del siglo XX. Hoy en día, más del 95% de los productos químicos que se producen a través de un proceso incluyen al menos un catalizador.

El primer reconocimiento de este fenómeno fue por parte del científico sueco J.J. Berzelius en el año de 1836, al proponer la existencia de una nueva fuerza que él llamó "Fuerza catalítica", capaz de promover la ocurrencia de una reacción química mediante un "contacto catalítico", a esta fuerza la llamó catálisis, definiéndola como: "La propiedad de ejercer sobre otros cuerpos una acción, la cual es muy diferente de la afinidad química. Por medio de esta acción, se produce la descomposición de los cuerpos y se forman nuevos compuestos en

cuya composición no entra la fuerza promotora" [7]. Sin embargo, Berzelius no sabía cuál era la naturaleza del mecanismo catalítico, su definición solo era una descripción de lo que se notaba macroscópicamente. En 1888, Ostwald expandió la explicación de Berzelius mencionando que los catalizadores eran sustancias que sin aparecer en el producto final aceleran la velocidad de una reacción química sin consumirse. Esta definición ha sido profusamente utilizada a lo largo del tiempo. De manera general, podemos decir que un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al con respecto promoviendo un diferente camino molecular (mecanismo), sin afectar el equilibrio, mientras que una reacción catalítica es un evento cíclico en el cual sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y así se restaura el sitio activo original y el ciclo continúa. En la figura 1 se ilustra una reacción catalítica entre dos moléculas, A y B para dar un producto P. El ciclo inicia con el enlazamiento de las moléculas A y B al catalizador. A y B reaccionan dentro de este complejo para dar el producto P, el cual es también enlazado al catalizador. Finalmente P se separa del catalizador, permitiendo la recuperación del catalizador [8].

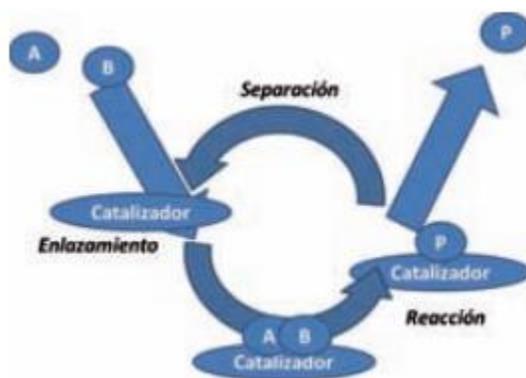


Figura 1. Representación de una reacción catalítica.

Todas las reacciones que pueden ser catalizadas son procesos que ocurren espontáneamente, es decir, termodinámicamente tienen lugar con una disminución de la energía libre. Es por eso que los catalizadores son efectivos para acelerar el logro de un equilibrio que ordinariamente tiene lugar a un ritmo

más lento (Figura 2). Si este es el caso, un catalizador efectivo en la reacción directa en un equilibrio, también será efectivo en la reacción inversa (reacción reversible), ya que se ven afectadas ambas y se compensan mutuamente [9].

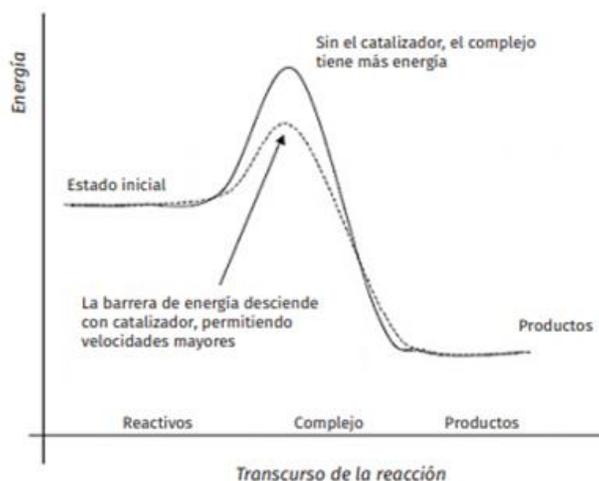


Figura 2. Energía necesaria (Energía de activación E_a) para llevar a cabo la reacción: no catalizada (curva sólida) y catalizada (curva punteada) [10].

De acuerdo a las condiciones en la que se lleva a cabo una reacción es posible distinguir el fenómeno catalítico en tres subdivisiones independientes, entre ellas:

- Catálisis homogénea. Comprende sistemas catalíticos formados por una sola fase, la cual puede ser gas o generalmente líquida [11].
- Catálisis heterogénea. Incluye sistemas catalíticos formados por dos o más fases, gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido-sólido.
- Catálisis enzimática. Esta última presenta características de los dos tipos anteriores, en ella las enzimas o proteínas provocan un aumento considerable en la rapidez de reacción.

En la tabla 1, se expone un cuadro comparativo sobre las ventajas y desventajas de la catálisis homogénea y heterogénea.

Tabla 1. Cuadro comparativo entre catálisis homogénea y heterogénea

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Selectividad	Alta	Variable
Actividad: donde puede encontrarse	Alta, en todo el volumen	Variable, en la superficie
Condiciones de reacción	Moderadas	Severas
Impacto económico	Menor	Mayor
Recuperación de catalizador	Problemática	Fácil
Reproductibilidad de los resultados	Es posible	En ocasiones complicada

Ya que en la presente tesis se emplean catalizadores heterogéneos se abordará ésta de manera más detallada.

1.1.1 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea tiene como principal ventaja respecto a la catálisis homogénea la facilidad de separación del catalizador del medio de reacción, ya que los reactivos y el catalizador se encuentran en una fase distinta, facilitando la recuperación y reciclado del catalizador para su posterior reutilización [13,14]. Normalmente en este tipo de catálisis el catalizador es un sólido y los reactivos son líquidos o gases.

Dentro de los catalizadores heterogéneos existen dos tipos, los catalizadores másicos y los sólidos (soportados). Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador, por ejemplo, las zeolitas. Por otro lado, los más comunes son los soportados, en los que la fase activa, la cual está constituida por nanopartículas, se encuentra dispersa en un material inorgánico que le proporciona una propiedad adicional al catalizador, un área de contacto adecuada para que se lleve a cabo la reacción catalítica.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro másico (el agente activo sólo), la mayor parte de ellos están formados por varios componentes, dentro de los cuales, los más importantes son:

- El agente activo, es la sustancia catalítica que genera la aceleración de la reacción. Los agentes pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Las fases activas más usadas son metales nobles y óxidos de metales de transición. Los primeros suelen ser muy efectivos y se desactivan con relativa facilidad mientras que los segundos presentan una menor efectividad, pero se desactivan menos y son de mayor costo.
- El soporte, generalmente es una sustancia muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad. Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa, su principal objetivo es aumentar la superficie activa del catalizador, además de mejorar la estabilidad evitando la sinterización de los sitios activos por efecto de la temperatura, facilita la transferencia de calor en reacciones de índole exotérmica y presentan resistencia mecánica. Poseen estados de oxidación que les permite adsorber reactivos y especies inertes.

En general los soportes se clasifican en:

1. Soportes inertes como la sílice (SiO_2)
 2. Soportes con actividad catalítica como las alúminas (Al_2O_3) aluminosilicatos y zeolitas.
 3. Soportes con influencia en la actividad catalítica de la fase activa como la titania (TiO_2)
- El promotor, es una sustancia poco activa que al ser adicionada a un agente activo aumenta su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación de manera considerable, esta sustancia es agregada al catalizador con la finalidad de contribuir a las propiedades catalíticas, gracias a su intervención de tipo físico, la cual estabiliza las características

estructurales del sólido o de tipo químico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador.

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más sobresalientes son: actividad, selectividad y estabilidad. La actividad catalítica hace referencia a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y se puede definir como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador.

La selectividad de un catalizador es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados sin afectar la posición de equilibrio, esto se debe a que la constante de equilibrio se determina por la energía libre de Gibbs del proceso y está fijada por los cambios de entalpía y entropía, es decir, que el catalizador sólo puede actuar sobre reacciones que son termodinámicamente factibles. Además, en reacciones complejas que pueden formar varios productos, los catalizadores pueden promover la producción de uno u otro producto, esta característica de los catalizadores se conoce como selectividad.

Finalmente, la estabilidad hace alusión a la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial las antes mencionadas (actividad y selectividad) durante un tiempo de uso suficiente para poder emplearse. De manera general, puede expresarse como el tiempo de vida útil del catalizador (meses o años según el tiempo de reacción).

Los catalizadores heterogéneos, son materiales complejos como lo ejemplifican las mezclas multicomponentes de óxidos o sistemas combinados óxido-metal. La complejidad estructural y química de éstos, es determinante ya que se sabe que las propiedades catalíticas dependen notablemente de parámetros estructurales tales como, el tamaño y la forma o parámetros químicos como, las propiedades del soporte. El área específica total del sólido tiene un efecto relevante en la velocidad de reacción ya que cuanto menor sea el tamaño de partícula del catalizador, mayor es el área específica para una masa dada de partículas [14].

En este tipo de catálisis el mecanismo de reacción que toma lugar en la superficie del catalizador comprende 5 pasos consecutivos.

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
3. Reacción química de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador (sitios activos)
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

1.2 Catalizadores soportados

Los catalizadores heterogéneos, suelen estar “soportados”, es decir, la fase activa se encuentra altamente dispersa en un material inorgánico, que le proporcione una propiedad adicional al catalizador, por ejemplo, uno de los efectos de los soportes es aportar sitios ácidos o básicos, que puedan interaccionar con el sustrato incrementando la concentración en la superficie del catalizador [15]. Además, si la fase activa se encuentra dispersa en un segundo material, muchas veces se mejoran las propiedades catalíticas, lo cual minimiza su costo.

Aunque existen otra serie de factores relacionados con la actividad catalítica de partículas de oro soportadas, la naturaleza del soporte juega un papel importante en la actividad del catalizador, por ejemplo, podría influir en la estabilización de las nanopartículas de oro, proporcionando sitios activos en el límite del soporte y del metal, e influir en el estado de oxidación del oro [15].

Se pueden distinguir dos categorías de soportes: activos e inertes. Los soportes activos son óxidos metálicos reducibles (RMO), mientras que los inertes son óxidos metálicos no reducibles (IRO) [16].

Los primeros hacen alusión a los óxidos metálicos con estados de valencia variable y relativamente fáciles de reducir, por ejemplo: Fe_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Co_3O_4 , etc. En general, este tipo de soportes poseen como característica principal su capacidad de almacenar y liberar oxígeno bajo condiciones ricas o pobres de este, además uno de sus atributos más importantes es que participan en la reacción catalítica ya sea de forma directa o indirecta. Tienen gran influencia en catalizadores constituidos por nanopartículas de oro, distinguiendo dos de sus funciones: (i) suministrar oxígeno o contribuir a la activación del mismo; (ii) eliminar el producto de CO_2 al reaccionar con sus grupos hidroxilos superficiales [17]. Históricamente, el depósito de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos (comúnmente, óxidos básicos) e hidróxidos metálicos fue uno de los primeros éxitos obtenidos por Haruta [26,55].

Por el contrario, los óxidos no reducibles son materiales que son relativamente difíciles de reducir y no son capaces de suministrar oxígeno reactivo para la oxidación de CO [66]. Ejemplos de soportes inertes son Al_2O_3 y SiO_2 .

Widmann y col. [19] investigaron el efecto del soporte mediante aplicando el análisis temporal cuantitativo de productos tecnológicos y cuantificando la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC) de diferentes óxidos con nanopartículas de Au coloidal preformadas de tamaño similar, encontrando que existía una correlación entre la OSC y la actividad en la oxidación de CO y estas depende de manera sensible con la naturaleza del soporte el soporte; las actividades seguían el siguiente orden: $\text{Au/TiO}_2 > \text{Au/ZrO}_2 > \text{Au/ZnO} > \text{Au/Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados reflejaron el orden de la reducibilidad de los soportes, los cuales se caracterizaron por capacidad de almacenamiento de oxígeno, demostrando que la diferencia en la reducibilidad del soporte afecta los rendimientos catalíticos de las nanopartículas de oro en la reacción de oxidación de CO .

La reducibilidad del soporte conduce a una fuerte interacción metal-soporte e incrementa la densidad electrónica del metal, lo cual explica porque el catalizador es más activo y altamente selectivo. Dicha interacción juega un papel importante [20], particularmente en catalizadores de oro, ya que ayuda a estabilizar las

partículas metálicas, por lo cual son menos susceptibles al fenómeno de sinterización y por ende se desactivan en menor grado.

Por otro lado, el soporte altera o modifica las propiedades electrónicas del Au, creando un nuevo tipo de sitios activos en la interfase metal/soporte, lo cual puede llevar a un cambio en el estado de oxidación del metal, en este sentido, el origen de la reactividad tiende a centrarse sobre la influencia de la naturaleza, morfología y tamaño de las partículas de oro [21], asimismo la presencia de partículas de oro puede influenciar en las características de los soportes [16].

1.3 Generalidades del oro y sus propiedades catalíticas.

El oro, usualmente conocido como el más noble de todos los metales [22] fue considerado por mucho tiempo como “catalíticamente muerto” [23]. Posteriormente, se realizaron una serie de estudios que sugerían que la baja actividad catalítica del oro no era necesariamente intrínseca, sino que dependía del método de preparación del catalizador y más concretamente de la dispersión y tamaño de la partícula metálica [24], convirtiéndose en un material altamente reactivo cuando de su forma metálica se obtienen partículas en la escala de nanómetros. En la década de los 70’s estudios realizados por Bond, P.A. Sermon y G.Paravano [9], mostraron que macropartículas de oro presentaban actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de alquenos lineales, oxígeno y reducción de NO con H₂ a temperaturas moderadas. Sin embargo, las propiedades catalíticas más notables del oro fueron observadas por Haruta y col.[24] en los 80’s, evidenciando que el oro es catalíticamente activo, incluso más que los metales del grupo de platino a bajas temperaturas (temperatura ambiente e inferiores, 200K) [24] en la oxidación de CO, al ser dispersado en partículas nanométricas (<5nm) sobre un óxido metálico de transición 3d del grupo VIII: Fe, Co y Ni [25], mediante el método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio, poniendo de manifiesto la importancia del soporte y de la preparación del catalizador en la actividad catalítica del metal. Además, Haruta y col. [18] también descubrieron que las nanopartículas de Au soportadas catalizaban la oxidación

directa de propileno a óxido de propileno usando O_2 y H_2 , y posteriormente O_2 solo en presencia de H_2O .

Por otro lado, la hidroclicación de acetileno a cloruro de vinilo catalizada por Au soportado, derivada de la impregnación de $HAuCl_4$ en carbón activo encontrada por Hutchings [26], también tuvo un gran impacto en la industria química. Desde entonces, el interés por el Au ha fascinado a muchos investigadores en el campo no solo de la catálisis, sino también de la ciencia de superficies y la química orgánica [18].

El hecho de que el oro haya pasado desapercibido como un material catalítico activo en décadas pasadas, se puede deber primordialmente a factores como son; el carácter electronegativo, al ser el único metal con una energía de quimisorción endotérmica (véase figura 3), lo que implica que no se une con el oxígeno en lo absoluto, ya que sus capas d están completas [27], lo que explica porque es inerte en una atmósfera de oxígeno [28].

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
		-6,30	-5,07	-3,90	-2,51
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
-7,48		-4,62	-4,03	-1,20	-0,65
W	Re	Os	Ir	Pt	Au
-8,62			-4,65	-2,17	+0,54

Figura 3. Energías disociativas de quimisorción del oxígeno calculadas en una selección de metales de transición [29].

El tamaño óptimo de las partículas de oro es de 2-3 nm para la oxidación de CO [30] presentando una mejor actividad cuando se encuentran en el rango de 1-3 nm [31], proporcionando en algunos casos una menor temperatura de reacción que la empleada en procesos ya existentes, lo cual es prometedor para el desarrollo de procesos de eficiencia energética [26].

La disminución del tamaño de partícula da como resultado que un mayor número de átomos se encuentren disponibles como sitios activos en la superficie de las partículas, ya que éstas tienen un número relativamente grande de baja coordinación en los átomos de Au que se encuentran en los bordes y en particular en las esquinas, por lo cual se pueden unir al CO; requisito previo para que ocurra la reacción catalítica generando una mayor actividad catalítica [9]. Dado lo anterior, es comprensible que en dichos sitios, la reacción de oxidación del CO sea posible a temperatura ambiente; las barreras son pequeñas y, algo de suma importancia es que los intermediarios y el CO₂ que se forman son débilmente unidos, por lo que no es necesario tener una temperatura alta para mantener sitios libres de la superficie. Estos sitios de baja coordinación han sido propuestos como los responsables de la actividad catalítica del oro a nanoescala [25,29].

Tamaños de partículas pequeñas se pueden lograr mediante un cuidadoso control de las condiciones de preparación (tiempo de contacto, pH, temperatura) [10,30,31], los parámetros de tratamiento térmico usados para la reducción de Au³⁺ a Au⁰ (temperatura y atmósfera de activación) y de la interacción entre estas partículas y el soporte [36].

Aunque se puede lograr un rendimiento prometedor con los catalizadores de oro monometálicos soportados, éstos sufren algunos defectos intrínsecos que limitan su aplicación comercial, principalmente por su desactivación a corto plazo debido a diversos factores, por ejemplo:

- Las nanopartículas de oro son propensas a la sinterización después del tratamiento térmico [37], esto puede deberse a una débil interacción entre soporte-partícula y durante la reacción las partículas se muevan sobre la superficie del soporte, de tal forma que se generen partículas de mayor tamaño, dando lugar a una desactivación irreversible, lo cual restringe su aplicación en reacciones de alta temperatura.
- Son muy sensibles a la humedad y bajo condiciones de reacción pueden sufrir envenenamiento lo cual limita la reproductibilidad de los rendimientos catalíticos [36].

- El oro es intrínsecamente inerte para las moléculas de O₂ y H₂, lo que conduce a una baja actividad cuando no se tiene la promoción de soporte de óxido o un segundo metal [38].
- Al ser el oro fotosensible este se reduce al estar expuesto a condiciones ambientales por lo cual debe almacenarse correctamente [29].

En el caso de la reacción de oxidación de CO, la desactivación puede darse por el bloqueo de los sitios activos a causa de la formación de carbonatos, los cuales quedan fuertemente adsorbidos en la superficie del soporte [36], evitando la adsorción de moléculas de oxígeno sobre la superficie catalítica, actuando como veneno catalítico [38,39]. Sin embargo, estas especies se pueden desorber de la superficie después de calentar el catalizador, ya que son sensibles al cambio de temperatura, logrando restaurar parcialmente la actividad [40].

Los catalizadores de oro soportados son de relevancia debido a sus diversas aplicaciones catalíticas para la industria y la protección del medio ambiente, destacando la purificación del aire en interiores e implementación de dispositivos de control a la salida de los escapes de los automóviles para la reducción de los contaminantes, al ser capaces de combatir la problemática de la puesta en frío y la eliminación de óxidos de nitrógeno de los motores de gasolina y diésel [41,42,44], síntesis de sustancias químicas finas [3,4], electrocatálisis [6,7] y oxidación selectiva [41], por mencionar algunas. A pesar de que su mayor contribución se ha observado en catálisis heterogénea, también se han conseguido buenos resultados y cada vez surgen más estudios sobre su aplicación en la catálisis homogénea [43].

1.4 Generalidades del paladio y sus propiedades catalíticas.

El paladio es el elemento químico de número atómico 46 que se sitúa dentro del grupo de transición VIII en la tabla periódica. Es un metal muy poco reductor y se disuelve con dificultad; a pesar de ello es el elemento más fácilmente oxidable entre los metales del grupo de platino. La estructura electrónica más externa del paladio es 5s² 4d¹⁰ y tiende a actuar más comúnmente con valencias +2 y +4. A diferencia del platino, en medio acuoso tiende siempre a valencia +2, que es la

más estable. El paladio es muy poco reductor y se disuelve con dificultad; a pesar de ello es el elemento más fácilmente oxidable entre los seis constituyentes de la mena de platino. El Pd(II) es bastante oxidante, por lo que se reduce con facilidad, mientras que el Pd(IV), debido a su carácter muy ácido y al ser muy oxidante, no existe prácticamente en solución acuosa.

Entre las propiedades más importantes del paladio se encuentra la de absorber y adsorber gases, especialmente el H₂ (hasta 900 veces su volumen a temperatura ambiente) y la disociación del oxígeno, lo que ha determinado su empleo químico desde su descubrimiento para aplicaciones en análisis de gases y procesos catalíticos.

El Pd ha captado la atención debido a su extraordinario desempeño catalítico, principalmente en reacciones de hidrogenación [44].

Las disoluciones coloidales de paladio absorben hasta 3000 veces su volumen de hidrógeno. Esta misma propiedad físico-química determina su uso en procesos de combustión siendo un componente común del catalizador de tres vías (TWC) [45] o en la purificación del propio gas H₂ [44]. La misma alta capacidad de adsorción ocurre con el monóxido de carbono, lo que ha permitido la utilización de PdCl₂ como detector de CO primordialmente por su relativamente bajo costo. Asimismo, el catalizador de paladio se caracteriza por tener resistencia a la sinterización térmica en comparación con los catalizadores de Pt y Rh soportados, mostrando una excelente actividad a temperaturas bajas en la reacción de oxidación de CO [46] e hidrocarburos [47]. Esto se debe al tamaño de partícula del Pd, la morfología de superficie y la interacción de paladio-soporte; que promueven sitios activos en la interfaz (metal y óxido). Además, en la literatura se menciona que el estado químico y la actividad de los catalizadores de paladio soportados depende del tipo de soporte de óxido metálico y el proceso de preparación [48].

Por otra parte, se ha visto que el catalizador de paladio favorece la descomposición de N₂O a N₂ (gas), ya que los átomos de Pd funcionan como los sitios activos en este proceso [46,47]. Adicionalmente, el paladio tiene grandes ventajas económicas comparadas con las que presentan algunos metales nobles

[51]. El paladio forma aleaciones dúctiles con muchos metales, siendo especialmente popular su aleación con oro [44], conocida como oro blanco, usada comúnmente en joyería. Otras aleaciones usadas son con plata y cobre; muy duras y estables a la corrosión, frecuentemente usadas en odontología (prótesis), relojería y contactos eléctricos.

Al encontrarse con un segundo metal puede formar estructuras bimetálicas, las cuales se ha observado que poseen buena actividad catalítica en diversas reacciones, por ejemplo, dos de los sistemas más atractivos por su prometedor uso como catalizadores en la oxidación de CO son el sistema Au-Pd y Pd-Cu, destacando otras aplicaciones para el sistema Au-Pd en hidrogenación de hidrocarburo, síntesis de acetato de vinilo [52] y oxidación selectiva de alcoholes [53].

1.5 Métodos de preparación de catalizadores

Se ha mostrado en diversos trabajos que el método de síntesis es de vital importancia, ya que se encuentra directamente relacionado con la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los nanocatalizadores [9]. Existen distintos procedimientos establecidos para la síntesis de nanopartículas de oro, pudiendo ser dispersadas en un líquido o soportadas en un sólido, observándose que la manipulación de las condiciones de síntesis, permite el control de parámetros tales como el tamaño y morfología de las partículas; factores que son sumamente importantes en el desempeño catalítico de este tipo de catalizadores en ciertas reacciones de interés tanto en el área industrial como ambiental [18].

Como se ha mencionado, los materiales nanoestructurados soportados son de gran utilidad en el área de catálisis además de que tienen otras aplicaciones ópticas, médicas, entre otras. Los métodos clásicos para el depósito de nanopartículas sobre soportes (principalmente sobre óxidos) son: a) impregnación, b) intercambio iónico, c) coprecipitación y d) depósito-precipitación.

a) Impregnación (IMP):

Este método más comúnmente utilizado en la industria para preparar catalizadores metálicos, se puede usar para formar nanopartículas de paladio, platino, entre otros. Consiste en impregnar el soporte con una disolución acuosa de sales metálicas (normalmente nitratos y cloruros). El volumen de la solución debe ser el necesario para el llenado de los poros o bien un exceso, el cual posteriormente es removido por evaporación de tal forma que el precursor metálico y su contraión permanecen sobre la superficie del soporte. Posteriormente, el material obtenido se somete a tratamientos térmicos en distinta atmósfera (reductora u oxidante), obteniéndose las nanopartículas metálicas depositadas en el soporte [54]. Se ha reportado que en los catalizadores de Au/TiO₂ al usarse en la mayoría de los casos como precursor el H₂AuCl₄·3H₂O, las partículas crecen hasta obtener grandes tamaños como consecuencia de la contaminación por la presencia de cloruros, los cuales estimulan la sinterización de las partículas de oro [15] dando como resultado una baja actividad catalítica.

b) Intercambio iónico:

Puede ser utilizado tanto en la adsorción de aniones como de cationes, se produce un intercambio de protones o cationes del soporte por cationes metálicos de oro, posteriormente el sólido es lavado, secado y reducido [34,56].

c) Coprecipitación:

El primer método que llevó a buenas dispersiones de nanopartículas de oro [23, 26], en este se adiciona una disolución que contiene H₂AuCl₄ y un nitrato metálico a una disolución de carbonato sódico, produciéndose la precipitación simultánea de ambos hidróxidos. Los precipitados son posteriormente secados y calcinados convirtiendo los hidróxidos a óxidos metálicos entre 200-800 °C [54,56]

d) Deposito-precipitación (DP)

Uno de los métodos más utilizados en la síntesis de nanopartículas de Au soportadas es el método de depósito precipitación desarrollado por Haruta y col. [34, 47,57]. Este método consiste en el depósito de un óxido hidratado o un

hidróxido metálico en el soporte. Usualmente se prepara añadiendo el precursor del metal a una suspensión acuosa del soporte, el pH de la suspensión se lleva a un valor entre 7 u 8, por medio de la adición de agentes basificantes típicos como: hidróxidos (NaOH o el KOH) y carbonatos [57]. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo en condiciones apropiadas de concentración y temperatura (70-80°C), toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución, entonces las especies parcialmente hidrolizadas $[Au(OH)_n Cl_{4-n}]$ reaccionan con la superficie del soporte para formar especies $Au(OH)_3$, las cuales precipitan sobre la superficie del óxido metálico utilizado como soporte [58]. En comparación con el método de impregnación, la mayor parte de los contraiones del precursor metálico pueden eliminarse de manera eficiente por medio de una serie de lavados con agua luego del depósito del precursor metálico. El producto es secado a vacío y finalmente la obtención de las nanopartículas se logra luego de un tratamiento térmico en atmósfera de gases reductores u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas y el estado de oxidación deseado del material depositado. Este método es conocido como DPNaOH.

La cantidad de Au depositada por DPNaOH es siempre menor que la cantidad de Au contenida en la solución, depositándose aproximadamente como carga máxima el 3% en peso de Au cuando la carga teórica es del 8%, es decir, el rendimiento de DP es inferior al 100% [57]. Es por ello que Zanella y col [59], realizaron modificaciones en las condiciones de síntesis; la más importante fue el uso de urea como agente basificante, lo que permitió depositar el 100% del metal. En este caso, el pH de la solución aumenta gradualmente de un medio ácido a un medio básico durante la descomposición de la urea, provocando la liberación de iones OH^- [57], como se muestra en la ecuación (1), a temperaturas mayores de 60°C. El aumento progresivo del pH, da como resultado que la densidad de carga de la superficie de las partículas del precipitado de oro se modifique, conduciendo a la fragmentación y después a la disminución del tamaño de partículas de oro con el aumento del tiempo de depósito [35]. Otros de los parámetros que fueron estudiados por este grupo fue: el tiempo de reacción, la concentración del

precursor, la temperatura de la solución, la atmósfera y temperatura de activación, entre otros, lo que llevo a la obtención de tamaños de partículas entre 2-3 nm [34,57].

Hidrólisis ácida de la urea



Este método se ha aplicado con éxito en la preparación de catalizadores Au/TiO₂ con alta carga de metal y tamaño de partícula de oro pequeño [34,55].

Es importante señalar que las partículas de oro soportadas sobre óxidos sin reducir no son estables en condiciones ambientales. Varios autores como Haruta y col. [32,36] informaron que los precursores de Au(III) y partículas de oro metálico son muy sensibles a la luz natural y el aire del ambiente, observándose un cambio de color de amarillo tenue a gris, lo que indica la descomposición de los precursores de Au(III) en Au⁰ [37]. Aunado a esto, las partículas de oro metálico tienden a sinterizar, es por ello que el almacenamiento de los catalizadores en un desecador en la oscuridad es relevante para evitar la maduración de la muestra y por ende obtener actividades reproducibles.

1.6 Influencia del tratamiento térmico

En la mayoría de los métodos de preparación, el oro se encuentra en estado III después del secado [33,37]. Dado que termodinámicamente el Au no se puede oxidar de acuerdo con la energía libre de Gibbs ($\Delta G^{\circ} < 0$), y las superficies lisas y planas de Au no quimisorben químicamente ni disocian la molécula del oxígeno, el tratamiento térmico utilizado para reducir Au(III) en Au(0) se puede realizar con cualquier gas (gases reductores como H₂ o gases oxidantes como el aire). A pesar de que el aire es una mezcla oxidante, al descomponerse el precursor es posible que se forme Au⁰ debido a la inestabilidad del óxido de oro Au₂O₃ ($\Delta H_f = +19.3$ kJ / mol) [60]. La descomposición del precursor y por ende la reducción del oro se lleva a cabo a temperaturas superiores a 100°C [59].

Esta etapa tiene como finalidad estabilizar las propiedades físicas, químicas y catalíticas del catalizador. Además, durante éste se descomponen especies térmicamente inestables producto de la síntesis (carbonatos, nitratos, hidróxidos, cloruros, etc) y se modifica la estructura cristalina de los componentes del material [37].

Se ha reiterado la importancia del tamaño de las nanopartículas para obtener un mejor desempeño catalítico, el cual se ve influenciado por las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la activación. Tsubota y col. [61] realizaron estudios en catalizadores de Au/TiO₂ observando que el tratamiento bajo hidrógeno o argón conduce a partículas de oro más pequeñas que bajo aire. Este hecho fue explicado por Haruta mediante dos vertientes i) ya que la reducción del oro comienza a temperatura más baja en hidrógeno (120°C) con respecto al aire (150-200°C), esta menor temperatura lleva a una interacción más fuerte entre las partículas de oro y el soporte, previniendo la sinterización [16]; ii) la reducción en H₂ elimina la cloruros residuales de la superficie de soporte [6], mientras que bajo aire aún se encuentran presentes [34]. Este último aspecto ha sido bien estudiado en la oxidación de CO debido a que la presencia de cloro facilita la aglomeración de las partículas de oro durante el tratamiento térmico e inhibe la actividad catalítica a través del envenenamiento del sitio activo [62]. Sin embargo, aunque someter a los catalizadores bajo un flujo de H₂ da como resultado partículas más pequeñas, Haruta y col. [37] recomiendan para la reacción de oxidación de CO activar los materiales bajo un flujo de aire con el objetivo de obtener partículas metálicas en interacción con el soporte, con una superficie enriquecida con oxígeno.

Otro factor importante es la temperatura de tratamiento la cual influye en el tamaño de las nanopartículas, Haruta y col. [35,67] mostraron que el tamaño de partícula aumenta conforme se incrementa la temperatura de calcinación, sin embargo este crecimiento no es radical, especialmente bajo un flujo de H₂ en catalizadores de Au/TiO₂. Una vez que el oro se encuentra reducido completamente entre 150-200°C, el tamaño de partícula no aumenta

drásticamente entre 200 y 500°C a pesar de que las temperaturas de Tamman (Temperatura a la cual las partículas empiezan a ser móviles en la superficie) y de fusión de pequeñas partículas de oro estén muy cercanas [11,35].

La rapidez de calentamiento en el tratamiento térmico alteran de forma significativa la actividad de los catalizadores de oro en la oxidación de CO, bajas velocidades dan como resultado partículas de oro más pequeñas [64], además el tamaño de las partículas disminuye y su distribución se hace más estrecha cuando el flujo de gas incrementa para cierta cantidad de muestra o cuando la cantidad de muestra disminuye para un flujo determinado [27].

1.7 Catalizadores bimetálicos

A pesar de que los catalizadores monometálicos de oro han presentado un buen rendimiento catalítico, tienen defectos intrínsecos que limitan su posible aplicación, por ejemplo: i) son propensos a la sinterización tras el tratamiento térmico, lo cual limita su aplicación en algunas reacciones de alta temperatura [39], ii) la adsorción de carbonatos [39], iii) su poca resistencia a la humedad, lo cual resulta a menudo en una pobre reproducibilidad de los resultados catalíticos [65] y iv) el oro es intrínsecamente inerte hacia las moléculas de O₂ y H₂ [29]. Uno de los enfoques prometedores para superar dichas limitaciones es agregar un segundo metal.

Los catalizadores bimetálicos han despertado un gran interés en la última década, presentando rendimientos catalíticos superiores en comparación con sus contrapartes monometálicos [23,58], mostrando la existencia de un efecto sinérgico por la combinación de los metales [66]. El origen físico de la sinergia entre dos metales es generalmente atribuido a efectos electrónicos (ligando) y geométricos (estructura), aunque se han invocado otros factores relacionados con los efectos del tamaño de partícula, los efectos de soporte y la estabilidad del catalizador [33]. Además, se han observado cambios en sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas en función del tipo de nanoestructura que se forma (núcleo-coraza, aleación y fases segregadas), composición de la superficie,

tamaño de partícula y forma. Presentando en algunos casos resistencia a la sinterización, lo cual es particularmente útil en reacciones de alta temperatura, por ejemplo, el tratamiento del gas de escape [47].

En particular han exhibido gran potencial en aplicaciones tecnológicas, observándose en sensores, dispositivos nanoelectrónicos, aplicaciones médicas y como biosensores, la aplicación y el desempeño de estos sistemas depende de diversos factores [67]. Actualmente el estudio de este tipo de catalizadores se encuentra enfocado en el desarrollo de materiales que presenten una mayor estabilidad.

En específico para superar las deficiencias y mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores monometálicos de oro, la adición de un segundo metal es una alternativa [68]. Ya que el oro tiene la más alta electronegatividad (2.54) entre los metales de transición, puede ocurrir una transferencia de electrones del segundo metal al oro, lo que afecta su rendimiento catalítico por modificación electrónica [69]. Además, las reacciones en las que interviene el oxígeno pueden verse favorecidas al combinar al oro con un segundo metal capaz de disociar el O_2 , ya que el O_2 activado podría reaccionar fácilmente con el CO adsorbido en un átomo de oro vecino y producir CO_2 , procediendo con mayor rapidez la formación de CO_2 [33].

Es posible clasificar catalizadores bimetalicos basados en oro en dos tipos: i) Catalizadores Au-BM, donde BM se refiere a metales básicos como Cu [33], Ag [70], Co [71] y Ni [72], se caracterizan por su efecto pronunciado en promover la activación de oxígeno en la oxidación catalizada por oro; ii) catalizadores Au-PGM, donde PGM se refiere a metales del grupo del platino como Pt [73], Pd [13], Rh [74] e Ir [75], que se caracterizan por su notable efecto en la promoción de la disociación de H_2 en reacciones de hidrogenación catalizada por oro y funcionan generalmente como estabilizadores para evitar la sinterización de las nanopartículas de oro, gracias a que este grupo de metales poseen un mayor punto de fusión respecto al oro. Particularmente, los catalizadores de Au-Pd

soportados han sido uno de los materiales más ampliamente estudiados. Esto se debe en gran parte a su uso como catalizadores industriales en la síntesis de monómeros de acetato de vinilo [76].

En ambos tipos de catalizadores los efectos electrónicos y geométricos pueden llevarse a cabo en conjunto; modificaciones en dichos efectos se pueden lograr ajustando la composición de la superficie de los metales, la estructura, controlando el tamaño de partícula y la distribución del tamaño, los cuales son directamente dependientes de los métodos de preparación y tratamientos de activación de los materiales catalíticos dando como resultado una mejor actividad, selectividad o estabilidad.

1.8 Sistemas bimetalicos Au-Pd

Como ya se mencionó, los catalizadores bimetalicos generalmente presentan rendimientos catalíticos superiores en comparación con sus contrapartes monometalicos [77], en este contexto, se ha demostrado que los catalizadores bimetalicos Au-Pd son más reactivos y estables, siendo este un sistema representativo y el más ampliamente estudiado de los sistemas bimetalicos Au-PGM, el cual ha mostrado un efecto sinérgico en diversas reacciones, especialmente en la oxidación de alcoholes [78], acoplamiento C-C [79] y particularmente ha mostrado un efecto prometedor en la oxidación de CO [73,82].

Respecto a los rendimientos catalíticos mostrados por los catalizadores bimetalicos Au-Pd se ha encontrado que no solo dependen de los tamaños de partícula Au-Pd, sino también de la estructura de su superficie [81]. Por otra parte, se ha informado que átomos individuales de Pd aislados por átomos de Au promueven el rendimiento catalítico en la reacción de hidrogenación [82], mientras que átomos de Pd contiguos rodeados de átomos de Au favorecieron la oxidación de CO a baja temperatura [67], ya que el paladio promueve la activación del oxígeno molecular dando como resultado el incremento en la rapidez de la formación de CO₂.

Ya que la actividad de los catalizadores de paladio soportados depende del proceso de preparación [83], de manera general hay dos enfoques para la síntesis de nanopartículas bimetálicas Au-Pd: 1) reducción sucesiva y 2) reducción simultánea de los precursores metálicos [84]. El enfoque de reducción sucesiva comúnmente lleva a un mejor control de la estructura formada y relación atómica; mostrando las nanopartículas bimetálicas Au-Pd una estructura de tipo núcleo-coraza [85].

La preparación de catalizadores con nanopartículas aleadas Au-Pd de tamaño pequeño (2nm), uniformes y bien dispersas continúa siendo un reto. Los catalizadores bimetálicos Au-Pd soportados se preparan con técnicas convencionales, como impregnación o técnicas de precipitación. Generalmente estos métodos conllevan a partículas de mayor tamaño con una distribución de tamaño amplia [48,89] que complica la comprensión de la relación entre la superficie de la aleación y su reactividad. La impregnación húmeda es el método más tradicional para la preparación de catalizadores de metales nobles compatibles, sin embargo presenta ciertas desventajas al generar catalizadores de oro menos homogéneos, es decir, con mayor distribución de tamaño resultado de la aglomeración de partículas de oro. Se ha reportado en catalizadores bimetálicos Au-Pd, que este método o las técnicas de precipitación comúnmente dan como resultado tamaño grande de partícula con distribución de tamaño grande [86].

Algunos estudios indican que la actividad química de las nanopartículas Au-Pd es influenciada de manera considerable por la relación Au/Pd en la superficie [85] de modo que, es preciso identificar si los componentes Au y Pd se encuentran químicamente segregados o formando una aleación. Al considerar el diagrama de fase, el Au es miscible con Pd en todas las composiciones [87], lo que ofrece ventajas adicionales para obtener una fase homogénea de nanoaleación de Au-Pd sin mucha segregación de fase.

Existen diversos reportes sobre la estructura bimetalica de Au-Pd, por ejemplo, el trabajo de Hutchings y col. informo que la oxidación de metano a metanol, podría conseguirse con el catalizador de aleación Au-Pd [88]. En este tipo de reacciones que involucran oxígeno, es probable que ocurra el enriquecimiento y la oxidación de Pd en la superficie durante el pretratamiento o el proceso de reacción, generando como resultado una composición química bastante diferente a la que se tiene en la superficie del bulk.

Por otro lado, Gao y col. [89] propusieron que los sitios contiguos de Pd en la superficie de la aleación AuPd (100) proporcionan O_{ads} , mientras que los sitios Au, así como de Pd proporcionan CO_{ads} , lo que ayuda para que la oxidación de CO pueda ocurrir con mayor facilidad en las nanopartículas Au-Pd soportadas, en comparación con las nanopartículas de Au o Pd soportadas.

En el caso específico de un catalizador bimetalico de Au-Pd es necesario tener sitios contiguos de paladio disponibles para que pueda ocurrir la disociación del oxígeno[89]. Además la adsorción de CO tanto en sitios de Au como de paladio también permite que la oxidación pueda llevarse a cabo a menores temperaturas.

Xing Wei y col. [49] sintetizaron nanopartículas bimetalicas de 2nm mediante adsorción-reducción, formando una aleación para la reacción de descomposición de N_2O . Observaron que los átomos superficiales de Pd se aíslan gradualmente de los átomos de Au, siendo la ubicación de oro sobre la superficie más externa de paladio mucho más favorable que en los sitios subsuperficiales. Se encontró que el oro en la superficie más externa del paladio es 0.42 eV más estable que en el interior de la superficie del Pd (111) [49]. Esta segregación de Au a la superficie se puede atribuir al enlace del orbital-s con los átomos de oro que están menos favorecidos que el enlace del orbital-d con los metales del grupo del platino, además de que el oro posee menor energía de superficie con respecto al paladio (1.63 y 2.05 J/m^2 respectivamente) [90]. Este sitio para átomos de oro en la superficie Pd también fue reportado en la investigación de la distribución de

átomos de Au en nanoclusters Au-Pd por Yudanov y col. [91]. Ellos identificaron que la segregación de Au a la superficie de la partícula es termodinámicamente favorable, y que los sitios más estables se encuentran ubicados en los bordes, esquinas y caras (100, 111). Ong Ding y col. [85] sintetizaron nanopartículas bimetálicas con una estructura core-shell, sin embargo, encontraron que si las partículas son tratadas térmicamente a aproximadamente 523°C, la capa de Pd desaparece debido a la difusión del Au a la superficie convirtiéndose en una aleación y se vuelve homogénea desapareciendo los defectos por temperatura. Por lo que con una temperatura de tratamiento térmico de 500°C se pasa de núcleo-coraza a una aleación, lo cual se encuentra asociado a que ambos metales se pueden mezclar en la superficie al ser completamente miscibles [80].

1.9 Contaminación atmosférica

El término “**contaminación atmosférica**” tiene diferentes definiciones, aunque todas referidas a la presencia de sustancias nocivas en la atmósfera en concentraciones que podrían llegar a provocar daño, ya sea a la salud de la población o a diferentes ecosistemas [100-102].

En los países en vías de desarrollo, el crecimiento poblacional, el incremento de actividades humanas que aumentan la quema de combustibles fósiles y el aumento del parque vehicular son factores que inciden sobre el aumento en los niveles de contaminación atmosférica, superando en la mayoría de los casos los estándares establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS).

Los principales contaminantes que afectan a la salud humana y a los ecosistemas son denominados contaminantes criterio. Sin embargo, existen otros compuestos que ocasionan efectos globales como la destrucción de la capa de ozono, el efecto invernadero y el cambio climático. Entre los contaminantes más comunes que se encuentran en la atmósfera destacan:

Monóxido de carbono (CO). Es producto de la combustión incompleta de compuestos de carbono, es considerado uno de los mayores contaminantes de la atmósfera terrestre y uno de los mayores problemas ambientales en América latina [95] siendo los vehículos que utilizan gasolina o diésel como combustible y los procesos industriales que utilizan compuestos de carbonos los principales generadores de este contaminante [96]. Esta sustancia es un gas inestable que se oxida generando dióxido de carbono (CO_2). El monóxido de carbono se adhiere con facilidad a la hemoglobina de la sangre y reduce el flujo de oxígeno en el torrente sanguíneo ocasionando alteraciones en los sistemas nervioso y cardiovascular.

El uso creciente de electrodomésticos y gasodomésticos, además de otros elementos como chimeneas y sistemas de calefacción, da lugar a que las viviendas se conviertan en un factor de riesgo importante de intoxicación intradomiciliaria por monóxido de carbono [97].

Óxidos de nitrógeno (NO_x): En la atmósfera existen siete especies diferentes de óxidos de nitrógeno cuyo interés como contaminantes varía, dentro de los cuales los más abundantes son el NO y el NO_2 , cuya suma se denota como NO_x , debido a su estrecha relación de interconversión. Los NO_x son resultado de la combustión de productos fósiles, destacando como principales fuentes generadoras; empresas eléctricas, calderas industriales y vehículos. Constituyen un problema ambiental de primer orden en las grandes ciudades debido al notable aumento de su concentración en el aire. Bajo condiciones de alta presión y temperatura que predominan en el motor, los átomos de nitrógeno y oxígeno del aire reaccionan para formar monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2), el cual es precursor del smog fotoquímico en los núcleos urbanos a partir de su oxidación y otros óxidos de nitrógeno menos comunes. Los óxidos de nitrógeno, al igual que los hidrocarburos, son precursores de ozono. Así mismo, con la presencia de humedad en la atmósfera se convierten en ácido nítrico, contribuyendo al fenómeno conocido como lluvia ácida. La exposición aguda a los óxidos de nitrógeno provoca efectos dañinos en el sistema respiratorio de los seres vivos,

además el NO_2 es el único óxido de nitrógeno que contribuye al efecto invernadero de forma significativa.

Material Particulado (MP). Es reconocido como partícula cualquier material respirable presente en la atmósfera en forma sólida o líquida con un diámetro que oscila entre 0.0002 y 500 μm (polvo, cenizas, hollín, partículas metálicas, cemento, polen, entre otras) y que varían en número, tamaño, forma, área de superficie, composición química, solubilidad y origen. El MP puede tener su origen de manera natural o antropogénica. Entre las fuentes naturales se encuentran: erosión del suelo, erupciones volcánicas, incendios forestales, etc. Entre las fuentes antropogénicas se encuentran: combustión de productos fósiles para la producción de energía, procesos industriales y gases emitidos por los vehículos. Estas partículas al ser emitidas de forma directa a la atmósfera son conocidas como primarias, mientras que las partículas secundarias son generadas a partir de reacciones químicas de gases reactivos (SO_2 , SO_3 , NO_x , NH_3 , etc.) con otros contaminantes en el aire.

El MP según su fuente, varía en composición y tamaño, siendo estas dos variables las que definen la toxicidad en los seres vivos. En general, el MP puede ser clasificado en particulado grueso (MP_{10}) y particulado fino ($\text{MP}_{2.5}$) de acuerdo con la Environmental Protection Agency (EPA) [98].

- a) Partículas gruesas respirables de MP_{10} (Partículas con diámetros mayores que 2,5 μm y menores que 10 μm). Son derivadas principalmente de la suspensión de polvo, suelo, u otros materiales provenientes de la agricultura, de minería, de volcanes, entre otros [98].
- b) Partículas finas de $\text{MP}_{2.5}$ (partículas con diámetros menor o igual a 2,5 μm). Se derivan de la emisión directa de procesos de combustión, por ejemplo, de los vehículos al usar gasolina o diésel, la quema de carbón y procesos industriales. Este tipo de partículas también se producen por la transformación de productos, como las emisiones de partículas de SO_3 , así como del aerosol orgánico secundario de emisiones volátiles compuestas [98].

De los contaminantes presentes en la Zona Metropolitana del valle de México, los que mayor efecto tienen sobre la salud de la población son el ozono y las partículas suspendidas menores a diez micrómetros (PM_{10} y $PM_{2.5}$), ya que estas partículas contienen altas cantidades de hidrocarburos adsorbidos, muchos de los cuales son mutagénicos, teniendo así un impacto importante en la salud humana [99].

El mayor riesgo a la salud se produce con $MP_{2.5}$, ya que existe evidencia de que este contaminante produce un mayor riesgo de mortalidad asociado especialmente a enfermedades cardiovasculares y respiratorias. Por otro lado, posee mayor tiempo de residencia en la atmósfera, siendo éste un mejor indicador del riesgo para la salud [99].

Dentro de los principales tipos de partículas están las de origen mineral, marino, los compuestos azufrados, nitrogenados y carbonosos. Estas últimas son producto de la combustión de combustibles fósiles y biomasa.

Por su parte, la materia particulada tipo hollín, es un contaminante liberado a la atmósfera en forma de partículas respirables de pequeño tamaño, PM_{10} y $PM_{2.5}$, las cuales por sus características químicas actúan como núcleo de condensación de hidrocarburos policíclicos aromáticos.

Ozono (O₃). Existe de forma natural en la estratósfera y tropósfera, los efectos de este en cada una de las capas generan diferentes efectos sobre los seres vivos. El ozono estratosférico forma una capa que protege a la tierra de los rayos ultravioleta, mientras que el ozono troposférico se forma a partir de la reacción fotoquímica de otros contaminantes como los NO_x y compuestos orgánicos volátiles emitidos principalmente por vehículos. El ozono a nivel del suelo (ground-level ozone) es resultado de actividades humanas y es el ingrediente primario de esmog, un tipo de contaminación que es común en las áreas urbanas. Además, provoca daños importantes a la salud, afectando principalmente el sistema respiratorio e inmunológico al estar expuesto a concentraciones elevadas, siendo nocivo por sus efectos oxidantes [100].

1.9.1 Contaminación en espacios cerrados

Según la Environmental Protection Agency (EPA), pasamos cerca del 90% del tiempo en espacios cerrados, por lo que la atmósfera de estos espacios es muy importante para la salud. Está comprobado que existe una relación entre una calidad pobre del aire en espacios cerrados y las enfermedades pulmonares como el asma, las alergias, entre otras. La OMS ha cifrado en 2 millones anuales el número de muertes en el mundo atribuibles a contaminación del aire interior (CAI) [101], por lo cual se ha puesto en manifiesto la importancia que implica la contaminación del aire interior.

La contaminación atmosférica en espacios cerrados puede tener muchas fuentes, entre las que se encuentran los materiales de construcción y el mobiliario como son las fotocopiadoras, sistemas de ventilación, sistemas de refrigeración, chimeneas o los calentadores, así como la polución atmosférica que proviene del exterior.

Entre los principales contaminantes del aire interior se encuentran el radón, ozono, plomo, humo de tabaco, los gases o partículas de combustibles quemados, los productos químicos y los alérgenos. El monóxido de carbono, los dióxidos de nitrógeno, las partículas y los compuestos orgánicos volátiles pueden encontrarse tanto en el interior como en el exterior, y en determinadas concentraciones pueden provocar problemas a la salud.

El uso de nanocatalizadores en sistemas de ventilación es una aplicación prometedora para la purificación del aire en espacios cerrados como casas, oficinas, escuelas u otros ambientes confinados, ya que se podría lograr la transformación del monóxido de carbono y ozono presentes a dióxido de carbono y oxígeno respectivamente.

1.10 Reacción de oxidación de monóxido de carbono

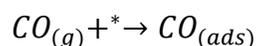
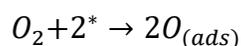
Desde un punto de vista termodinámico, la reacción de oxidación de CO es muy lenta a condiciones ambientales, debido a su único par de electrones libres [116].



Es posible reducir el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción utilizando un catalizador, ya que el oxígeno molecular se disocia más fácilmente en la superficie de éste. En el caso de los catalizadores basados en oro, la activación del O₂ ocurre sólo en una fracción de los átomos de Au preferentemente en sitios de baja coordinación [29].

Existen diversos posibles mecanismos para que la reacción de oxidación de CO se lleve a cabo, ya que éstos difieren dependiendo el tipo de catalizador, no obstante, pueden funcionar al mismo tiempo, predominando un mecanismo en particular bajo condiciones de reacción dadas.

De manera general, la reacción de oxidación de CO en metales nobles se conduce por el proceso de Langmuir-Hinshelwood. El oxígeno molecular se quimisorbe disociativamente, mientras que el CO asociativamente. El CO molecular reacciona con el oxígeno atómico en el estado adsorbido [102].



Donde * representa el sitio libre de la superficie y “ads” a una especie adsorbida.

En el caso particular de nanopartículas de oro, es posible diferenciar 3 mecanismos bajo los cuales la reacción de oxidación de CO puede llevarse a cabo:

- a) La reacción procede solo en las nanopartículas metálicas de oro sin intervención del soporte,
- b) Cuando es necesaria la simultánea presencia de especies metálicas y especies catiónicas,
- c) Al involucrar la colaboración del metal y el soporte con la posible asistencia de especies catiónicas,
- d) Cuando solo procede vía especies catiónicas en el soporte [9].

Debido a que el soporte empleado en el presente trabajo es un óxido reducible, se detalla el mecanismo que involucra la colaboración entre metal y soporte.

La presencia del soporte provee una ruta de escape para el problema de quimisorción de oxígeno. En dicho mecanismo se propone que el oxígeno es de alguna forma activado por el soporte en las vacancias iónicas al adsorberlo en estado de superóxido (O_2^-), mientras que el CO es quimisorbido en las nanopartículas de oro [9].

El ión superóxido (O_2^-) probablemente se disocia en la periferia de la partícula donde las dos especies adsorbidas pueden coincidir, es decir, en la interface de la nanopartícula oro-soporte. El paso determinante es la reacción entre el monóxido adsorbido y el oxígeno, mientras que la reacción del oxígeno residual es rápida. La formación de CO_2 tiene lugar solo en la superficie de oro, en particular en las esquinas, bordes e imperfecciones.

El estado de oxidación en el que se encuentra el oro es un tema de discusión ya que el modelo propuesto por Haruta y col. [24] (Figura 4), asume que la partícula de oro se encuentra en estado completamente metálico, mientras Bond y Thomson [54] proponen que pueden existir especies catiónicas de oro.

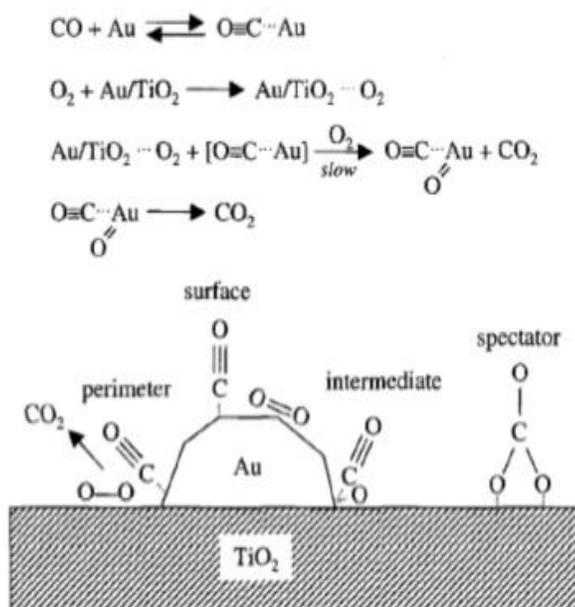


Figura 4. Mecanismo propuesto por Haruta [103].

1.11 Hollín y su proceso de formación

Como se ha mencionado, la formación de hollín y su oxidación es de vital importancia por diversas razones. Se sabe que el hollín es un producto comercial (carbón técnico), el cual es comúnmente utilizado como relleno para elastómeros, en la producción de neumáticos, en las máquinas copadoras e impresoras láser. Por otro lado, en la actualidad es uno de los principales causantes de los problemas ecológicos al contribuir en la contaminación del aire, agua y suelo [104], en el cambio climático global al favorecer la formación de ozono [4] y en la salud al contener moléculas de hidrocarburos poliaromáticos [105]. Además, el hollín representa una problemática en la vida útil de los motores, ya que estas partículas tienden a acumularse en los aceites, disminuyendo el poder de lubricación y contribuyendo al deterioro de las tuberías debido a su dureza, siendo abrasivo [106].

Las partículas de hollín se forman por átomos de carbono durante la pirólisis de materiales carbonosos en condiciones de alta temperatura (700°C-900°C) y presión (50-100 atm) en zonas ricas en combustible con falta de oxígeno [107], debido a la combustión incompleta del combustible. Este fenómeno de combustión incompleta suele darse en la zona interior de las cámaras de combustión, donde hay un exceso de combustible y por tanto hay falta de oxígeno. Por ello, la formación de hollín es considerada como una medida de la ineficiencia del sistema de combustión.

La mayor parte del hollín proviene del escape de los motores de diésel, el cual posee un nivel más alto de material particulado y NOx con respecto al generado por los motores de gasolina. Este material particulado posee una entidad compleja, la cual contiene agregados sólidos de partículas carbonosas y fracciones orgánicas que pueden formar partículas de núcleos o agregados. Los agregados de hollín son conjuntos de partículas primarias formadas a partir de plaquetas de carbono. Más puntualmente, las partículas de hollín se componen de

una distribución de carbono grafitico y diamante, los cuales son en gran parte responsables de la variación en la reactividad de partículas de hollín [108].

La combustión del hollín debe ser iniciada y mantenida a temperaturas elevadas (550-650 °C), las cuales normalmente no ocurren en el escape de un motor diesel. Existen varios métodos disponibles por los cuales la oxidación de las partículas de hollín se puede lograr a más bajas temperaturas (200-550 °C), ya que el rango de operación del escape diésel es de 300-450°C. Estos métodos se clasifican en activos o pasivos [108]. Destacando el enfoque pasivo el cual implica el uso de un catalizador, ya sea en forma de combustible o como un recubrimiento catalítico.

El proceso de formación de hollín puede considerarse como una transición de la fase gaseosa a una fase sólida [109], es un proceso de naturaleza compleja de conversión de las moléculas de combustible de hidrocarburos que contienen unos pocos átomos de carbono a las partículas carbonosas que contienen unos pocos millones de átomos de carbono. La teoría más aceptada sobre la formación del hollín es la propuesta por Haynes y Wagner en 1981 [104].

De manera general, el proceso de formación de partículas se puede dividir en tres ejes: la formación del hollín (pirólisis, nucleación, crecimiento), oxidación y por último adsorción y condensación (Figura 5).

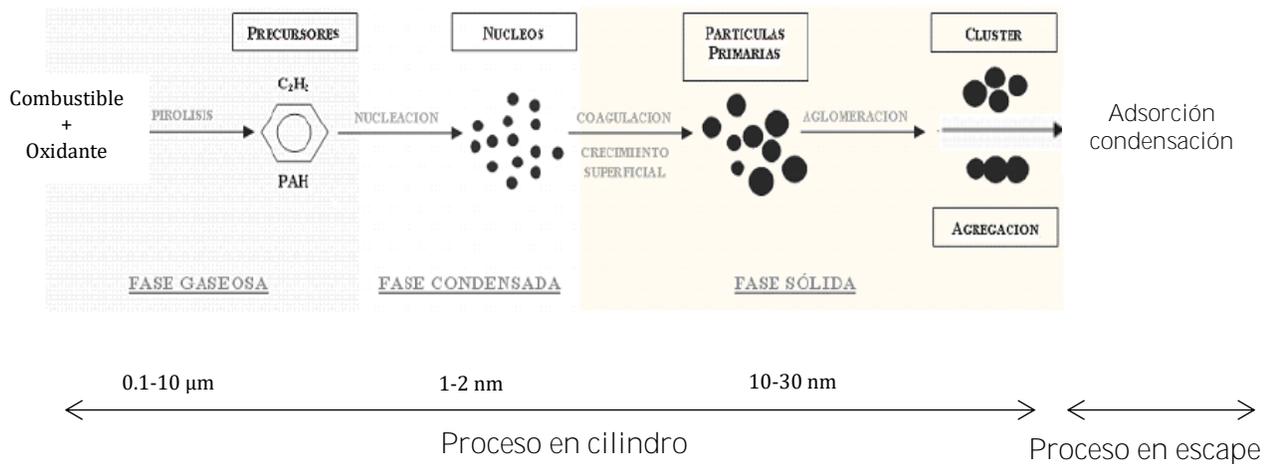


Figura 5. Formación de hollín. Caracterización del proceso de formación de hollín en una llama de difusión diesel de baja temperatura (modificado).

Durante la pirólisis, etapa en la que el combustible altera su estructura molecular a temperaturas altas, son formados los precursores de hollín. Se consideran el acetileno C₂H₂ y los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) como las especies precursoras directas para la formación de hollín [110].

Luego, esos precursores en fase gaseosa experimentan una transición a partículas sólidas en un proceso conocido como nucleación en el cual van a originarse núcleos (pequeñas partículas de hollín), las cuales se componen de partículas carbonosas estructuradas en redes cristalinas que van creciendo poco a poco, el crecimiento de las partículas puede deberse a su propio crecimiento superficial, a la coagulación y a la aglomeración. Los primeros núcleos de hollín son del orden de 1-2 nm y crecen hasta alcanzar su tamaño máximo (10-30 nm) [110] al aproximarse al frente de llama, donde la mayor parte de estas partículas de hollín se oxidan. Una vez formadas las primeras partículas durante el proceso de crecimiento superficial, las partículas van a incrementar su masa. Cuando dos partículas colisionan, pueden formar una nueva partícula ya sea a través de la coagulación lo que resulta en una partícula esférica o aglomeración que resulta en una estructura agregada, para partículas jóvenes y viejas, respectivamente.

Tan pronto como se forme el hollín y una temperatura suficientemente alta están presentes, las partículas pueden sufrir oxidación, el cual es un proceso de conversión de un carbono o hidrocarburo en productos de la combustión como CO, CO₂ y H₂O. La oxidación tiene lugar en la superficie del hollín y puede suceder durante todas las etapas de formación del hollín.

Finalmente se concluye con los fenómenos de adsorción y condensación, donde las partículas son expulsadas por el sistema de escape a la atmósfera.

La eliminación, o la reducción de las emisiones de partículas carbonosas es posible mediante dos formas: la reducción de su formación durante la combustión y su eliminación a la salida del motor combustor [111].

1.12 Oxidación del hollín

Inicialmente, se había determinado que la oxidación de hollín se producía por un ataque de especies oxidantes como el oxígeno molecular O₂ [112]. Posteriormente, Fenimore y Jones [113], en 1969, fueron los primeros en ver la importancia de otras especies por su capacidad oxidativa en determinadas condiciones, por ejemplo, H₂O, CO, NO y NO₂.

La combustión catalítica de partículas de hollín es una reacción heterogénea exotérmica que involucra partículas sólidas de hollín y el catalizador sólido en contacto íntimo. A su vez, la actividad del catalizador está relacionada con la composición química, estructura, tamaño de partícula y área específica del catalizador. Al tener mayor cantidad de hollín presente en el medio de reacción, mayor será la cantidad de calor liberado al medio.

Según Neeft y col. [114], la velocidad de reacción de la oxidación catalítica del hollín depende de diferentes parámetros intrínsecos:

- El material carbonoso usado. Su reactividad depende de la relación hidrógeno-carbono, el área superficial, el contenido de cenizas, y la cantidad de componentes adsorbidos, en particular hidrocarburos.
- El catalizador usado, incluyendo su preparación [115].
- La relación catalizador - carbón.
- El contacto entre el catalizador y el carbón [116].
- Pretratamiento de la muestra. Se sabe que la cantidad de hidrocarburos adsorbidos sobre el hollín disminuye en función del tiempo; un calentamiento inicial en gas inerte conduce a la desorción de hidrocarburos y esto puede tener otros efectos, por ejemplo, un cambio en el contacto entre el hollín y el catalizador, o una reacción entre el hollín y un óxido metálico, reduciendo al catalizador.
- Presión parcial de oxígeno. La velocidad de oxidación del hollín depende linealmente con la presión parcial de oxígeno (2-3).

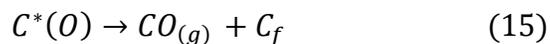
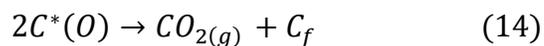
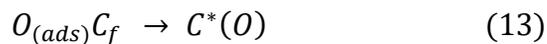
La importancia del contacto del hollín con el catalizador en el control de emisiones, fue reconocido hace casi tres décadas [108] como una barrera para la actividad en los filtros catalíticos. Este último es un factor clave para oxidación de hollín, ya que algunos elementos catalíticos son lo suficientemente móviles en condiciones de reacción para 'mojar' el hollín de la superficie y diseminar de forma efectiva su actividad, pasando sin reaccionar, mientras que otros permanecen más estáticos, pero son lo suficientemente móviles para mantener el contacto con el hollín.

Van Setten y col. [115] han descrito dos modos de contacto catalizador-hollín, "contacto fuerte o tight contact" y "contacto débil o loose contact". Siendo un "contacto fuerte" el realizado con ayuda del mortero de ágata mediante un molido mecánico, mientras que un "contacto débil" se obtiene de la mezcla hollín-catalizador en una proporción apropiada con ayuda del mezclado de manera cuidadosa con la espátula. Este último es el más utilizado para simular mejor el contacto del hollín y el catalizador en un entorno de condiciones reales presentando limitaciones de masa. Cabe señalar que el "contacto fuerte" proporciona mayores velocidades de reacción [115] y la oxidación ocurre a una

temperatura significativamente más baja respecto al contacto débil [117]. Cabe destacar que el modo de contacto puede estar influenciado por el tamaño de partícula del catalizador y por la relación masa catalizador/ hollín que existe en la mezcla. Un tamaño de partícula pequeño del catalizador exhibe una alta área superficial, lo que conlleva a que exista un buen contacto con el hollín. Así mismo si se tiene una relación masa alta catalizador/ hollín, incrementa el número de sitios activos para la reacción y por lo tanto un mejor contacto entre el catalizador y el hollín.

De acuerdo a Doorn y col. [118], la actividad para la combustión de hollín se encuentra influenciada por las condiciones de mezclado. Largos tiempos de molido dan como resultado mayores reactividades.

El mecanismo que ocurre con el oxígeno se denomina “Oxígeno activo” (Figura 6), el cual implica el intercambio de átomos de oxígeno entre el catalizador. A continuación se describen las siguientes etapas del mecanismo para la combustión catalítica de hollín [119]:



El $O_{(ads)}$ es un átomo de oxígeno adsorbido, C_f es un sitio libre de carbón y $C^*(O)$ es un compuesto intermedio activo.

En donde una molécula de oxígeno gaseoso se disocia, adsorbe en la superficie del catalizador (Ec.11) y posteriormente se difunde a través de las vacancias de

oxígeno para formar especies de oxígeno en otros sitios del catalizador, esta especie formada $O_{(ads)}$, actúa sobre un sitio libre de carbón C_f (Ec. 12) para formar una especie activa intermediaria que contiene oxígeno posiblemente a través de un mecanismo de spillover (Ec. 13). Finalmente estos complejos oxigenados superficiales se descomponen o desorben para dar monóxido de carbono y/o reaccionan con más especies de oxígeno para producir dióxido de carbono (Ec. 14 y Ec. 15).

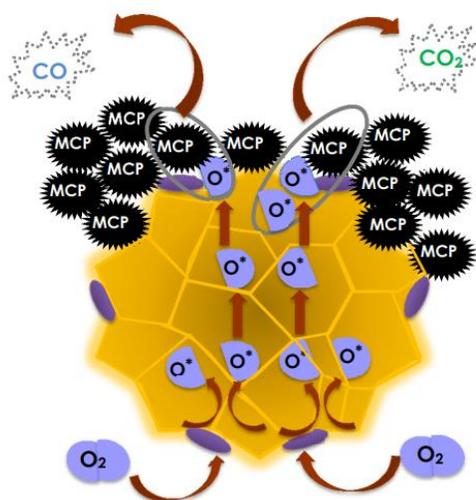


Figura 6. Representación esquemática de la oxidación del hollín; donde MCP representa al material carbonoso particulado y O^* al oxígeno adsorbido [120].

Según McKee [121], la oxidación del hollín catalizada por óxidos metálicos, generalmente se lleva a cabo a través de un mecanismo de oxidación / reducción (Mars y van Krevelen). En una primera etapa el óxido metálico es reducido por el hollín, y en una segunda etapa el catalizador es reoxidado por el aire. Muchos óxidos metálicos pueden ser reducidos por el hollín a temperaturas a las cuales catalizan su oxidación. Otro mecanismo está basado en un efecto “spillover”: el oxígeno es activado sobre la superficie de un óxido y posteriormente es transferido a la superficie del hollín, donde reacciona produciendo complejos de oxígeno superficiales, CO y CO_2 [122].

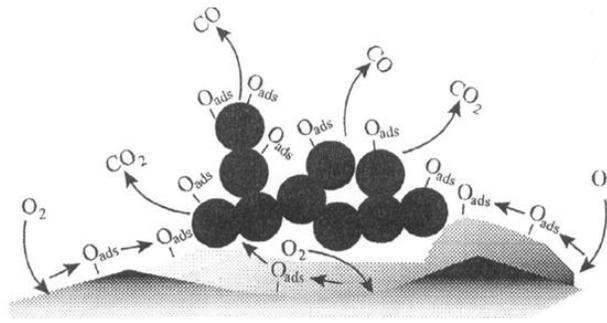


Figura 7. Mecanismo “spillover” de oxidación de hollín sobre una superficie catalítica[117].

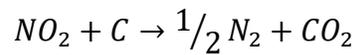
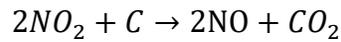
1.12.1 Oxidación no-catalítica del hollín

Inicialmente, se había determinado que la oxidación de hollín se producía por un ataque de especies oxidantes como el oxígeno molecular O_2 [112]. Posteriormente, Fenimore y Jones [113], en 1969, fueron los primeros en ver la importancia de otras especies por su capacidad oxidativa en determinadas condiciones, por ejemplo, H_2O , CO , NO y NO_2 .

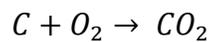
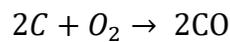
Se ha reportado que la reacción con H_2O y SO_2 promueven significativamente la oxidación del hollín generando especies que son buenos oxidantes [107]. En contraste, Oi-Uchisawa y col. [111] encontraron que el SO_2 y el H_2O al estar presentes entre los gases reactivos además de NO , promueven la oxidación del hollín sobre un catalizador de platino. En este catalizador, H_2SO_4 , producido por la oxidación de SO_2 sobre la superficie de platino, cataliza la reacción de oxidación de carbón mediante NO_2 .

En el presente trabajo se consideran aquellas reacciones que involucran NO_2 , NO y O_2 . El NO_2 es mucho más activo con respecto al O_2 , puesto que ataca directamente la superficie del carbón. Se ha observado que la oxidación del hollín por medio de NO_2 acontece a la temperatura normal del escape de los motores diesel (250-400°C). Sin embargo, el O_2 predomina con respecto al NO_2 en las emisiones del escape.

La reacción entre C+NO₂ involucra la presencia de CO₂, NO y N₂ como productos principales, de acuerdo a las siguientes reacciones globales [123]:



Los experimentos realizados por Neeft y col. [114] mostraron que la reacción no-catalítica C-O₂ da como productos monóxido de carbono y dióxido de carbono, por lo que se han propuesto las siguientes reacciones globales:



La reacción no catalítica ocurre mediante un mecanismo llamado "turnover", en el cual los átomos de carbono se renuevan cuando se consume un átomo de carbono superficial para formar CO y CO₂, permitiendo así acceder a una capa inferior de átomos de carbono, formándose especies intermediarias de reacción que pueden migrar en la superficie del hollín [124].

La energía de activación para la combustión del hollín es de aproximadamente 140 KJ/mol a temperaturas de entre 1100 y 2500 K. Otto y col. (8) obtuvieron valores similares para la energía de activación cuando el hollín de diesel se quemó a temperaturas de entre 623 y 673 K.

1.12.2 Oxidación catalítica simultánea del hollín

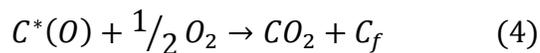
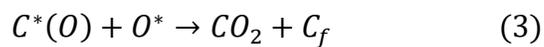
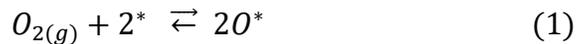
Otra opción para quemar las partículas de hollín consiste en utilizar un catalizador que no actúe directamente sobre el hollín, sino que su función sea oxidar el NO a NO₂, y aprovechar este último como un oxidante del hollín.

La presencia de los NO_x (NO + NO₂), puede incidir de manera significativa en la actividad, estabilidad y comportamiento del catalizador ya que son más reactivos que el oxígeno a bajas temperaturas. Las concentraciones más comunes de estos gases se encuentra en el rango de 500 y 1500 ppm, siendo el NO el más

abundante. Tanto el hollín como los NOx son productos indeseables de la combustión incompleta, por lo que una solución consiste en reducirlos (a N₂) al mismo tiempo que se oxide al NO. Por ello, la importancia de catalizadores que favorezcan ambos procesos simultáneamente, empleando la capacidad oxidante de los NOx y reductora del hollín, es decir al aprovechar la sinergia de la formación conjunta de ambos. Este proceso es conocido como “eliminación simultánea” el cual tiene su origen en catalizadores basados en CuO, propuesto por Yoshida y col. [123]. Entre los procesos propuestos para remover el NO de los escapes, la descomposición catalítica de NO en N₂ y O₂ sin agentes reductores (2 NO → N₂ + O₂) es el más simple. Sin embargo, esta reacción está desfavorecida en presencia de O₂, el cual esta en exceso.

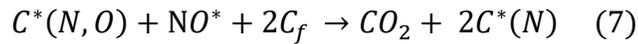
La combustión completa de hollín en una atmósfera gaseosa constituida de NO_x + O₂ es posible que se lleve a cabo en las siguientes reacciones: hollín+O₂, hollín+NO y hollín+NO+O₂, de acuerdo a Shangguan y col. [119].

- **REACCIÓN HOLLÍN (C) +O₂**

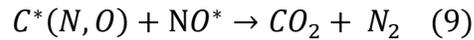


El oxígeno gaseoso es adsorbido disociativamente en la superficie catalítica, por lo tanto se obtienen especies O* (ec1). Las especies atómicas resultantes atacan el sitio reactivo del carbón (C_f) para producir el intermediario C*(O) (ec 2). La reacción del intermediario con oxígeno adsorbido o bien con oxígeno gaseoso produce CO₂.

- **REACCIÓN C(HOLLÍN) + NO**

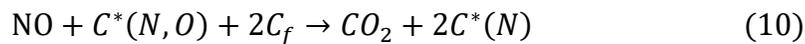


El NO* (es el producto de la adsorción de NO, mientras que C*(N,O) y C*(N) son complejos superficiales de carbón que contienen los elementos mostrados entre paréntesis. Existe una alternativa a las reacciones (7) y (8):



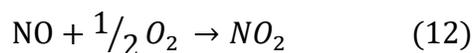
Sin embargo, esta última indicaría cantidades equivalentes de CO₂ y N₂ como productos, lo cual difiere de lo observado experimentalmente.

La reacción entre NO gaseoso y los intermediarios superficiales también es posible:



- **REACCIÓN HOLLÍN+NO+O₂**

Cuando se hallan presentes el O₂ y el NO, a las etapas (1- 11) deben adicionarse las reacciones:



Se ha observado de manera experimental [119] que la velocidad de la reacción (hollín+O₂+NO) es mucho mayor que la de las reacciones (hollín+O₂) y (hollín+NO) por separado, lo cual implica que la formación de NO₂ mediante la reacción (12) juega un rol fundamental en el proceso.

Dado que la eliminación simultánea de NO y hollín ocurre en el llamado “triple punto de contacto” donde el catalizador sólido, las partículas de hollín y los reactivos de la fase gas (NO_x y O₂) se encuentran, la porosidad del catalizador es de poca importancia.

1.13 Catalizadores activos en la combustión de hollín

Debido a que la temperatura típica de los gases de escape se encuentra en el rango 200-400 °C, un catalizador potencialmente útil para esta aplicación debe ser capaz de operar eficientemente en ese rango, y ser térmicamente estable [30].

Los materiales más utilizados pueden adsorber oxígeno y generar especies reactivas de oxígeno que oxidan el hollín [125]. Los óxidos que contienen metales son los más activos para la combustión de hollín, porque pueden realizar ciclos redox durante el proceso [108]. Estos oxidan directamente al hollín y cuando se combinan con un catalizador PGM (donde PGM se refiere a metales del grupo del platino) pueden ampliar la ventana de temperatura de oxidación del hollín. Los catalizadores PGM son muy activos para la reacción de oxidación del hollín y especialmente para corrientes que contienen óxido de nitrógeno.

Gran variedad de materiales han sido estudiados para la combustión de hollín. Entre ellos pueden nombrarse óxidos simples como PbO, Co₃O₄, V₂O₅, MoO₃, CuO y mezclas de ellos [112], óxidos de metales pesados o alcalinos [126] y metales preciosos [127]. Los catalizadores de bajo punto de fusión, pueden mejorar el contacto entre el hollín y el catalizador, aumentando por lo tanto la actividad del mismo para la reacción de oxidación.

Entre los sistemas catalíticos que se han reportado para la oxidación de hollín, se encuentran los basados en plata [125], platino [105] y óxidos mixtos tipo perovskita [3], por mencionar algunos. Respecto al soporte S. Yuan y col. [111] estudiaron la actividad catalítica para la combustión de hollín a partir de catalizadores Cu/TiO₂ promovidos con potasio, mostrando que el TiO₂ es un excelente soporte para la combustión del hollín.

OBJETIVOS

Objetivo General

Síntetizar y caracterizar sistemas bimetálicos Au-Pd soportados en titanía (TiO_2), para evaluar su comportamiento catalítico en las reacciones de oxidación de CO y de hollín.

Objetivos específicos

- Síntetizar catalizadores monometálicos de oro soportados en TiO_2 , mediante depósito-precipitación con urea (DPU) y paladio por DPU e impregnación incipiente.
- Síntetizar catalizadores bimetálicos Au-Pd soportados en TiO_2 mediante dos procedimientos; depósito-precipitación secuencial con urea (DPU_{sec}) y DPU-impregnación incipiente (DPU-IMP), en ambos casos depositando primero el paladio, manteniendo una relación atómica 1:1 entre los metales y fijando la cantidad de oro al 3% p/p.
- Optimizar el procedimiento de síntesis y las condiciones de activación para obtener catalizadores que muestren mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, selectividad y actividad catalítica en la combustión completa de hollín.
- Evaluar la actividad en la eliminación simultánea de hollín y NO_x de los catalizadores estructurados preparados.
- Caracterizar los catalizadores más representativos mediante diferentes técnicas espectroscópicas: energía de rayos X (EDS), espectroscopía UV-visible, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFT), así como por microscopía electrónica de transmisión (TEM), con la finalidad de conocer sus propiedades fisicoquímicas para poder explicar la actividad catalítica presentada en ambas reacciones de interés.

HIPÓTESIS

- Dado que el oro y el paladio son completamente miscibles se formará una aleación, lo cual beneficiará la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO y combustión de hollín a bajas temperaturas obteniéndose probablemente un efecto sinérgico por la interacción de ambos metales.
- Los catalizadores basados en metales de transición Au y Pd soportados en TiO₂ serán una alternativa para mejorar la eliminación de hollín a más bajas temperaturas respecto a las de la combustión no-catalítica, por lo que el método de depósito del paladio y el realizar un tratamiento térmico entre el depósito de los metales jugará un papel importante en el desempeño catalítico de los materiales.
- Las estructuras formadas se verán afectadas por las condiciones de síntesis y la actividad presentada dependerá de la composición en la superficie de la estructura formada. Además, la adición de un segundo metal estabilizará las nanopartículas de oro, ya que al combinarse con el paladio se podrán crear sitios de anclaje entre las nanopartículas de oro y el soporte, y así evitar su aglomeración.

CAPÍTULO II

Metodología Experimental

2. CAPÍTULO II. Metodología experimental

En el presente capítulo se describirá el procedimiento empleado para la síntesis de catalizadores bimetálicos (Au-Pd/TiO₂), así como los correspondientes catalizadores monometálicos (Au/TiO₂ y Pd/TiO₂), mediante dos diferentes métodos en fase líquida; depósito-precipitación con urea (DPU) e impregnación incipiente (IMP), este último empleado exclusivamente para el depósito del paladio. Por último, se empleará la combinación de ambos métodos para la síntesis de catalizadores bimetálicos.

Como precursores de los metales se emplearon ácido cloroáurico trihidratado (HAuCl₄·3H₂O 99.9 % pureza) para el caso del Au y nitrato de paladio (Pd(NO₃)₂·H₂O 99.9 pureza) para el Pd, ambos compuestos de la marca Aldrich. Además, en este capítulo se explican las técnicas usadas para la caracterización de los materiales sintetizados, abordando los principios de dichas técnicas.

2.1 Síntesis de los catalizadores

Para realizar el depósito del Au y/o Pd se utilizó como soporte óxido de titanio, TiO₂ Degussa P25 (área superficial BET= 45m² g⁻¹, pureza de 99.5%). Antes de cada preparación el TiO₂ se sometió a un proceso de secado en aire a 100°C [37,57], por lo menos durante 24 h, para eliminar la humedad y cualquier sustancia que pudiera estar adsorbida en éste. La isoterma de adsorción de la Tiitania Degussa P25 muestra una curva de histéresis muy pequeña o prácticamente nula la cual se asemeja a la isoterma tipo II de materiales no porosos [128].

A continuación se describe el procedimiento de cada método para la síntesis de los materiales catalíticos.

2.1.1 Síntesis de catalizadores monometálicos (Au/TiO₂ y Pd/TiO₂)

- **Deposito-Precipitación con Urea (DPU)**

De manera general el método consiste en preparar una solución del precursor del metal a una concentración de 4.2×10^{-3} M. La cantidad de oro o paladio colocada en solución se determinó fijando la cantidad de oro al 3% p/p y la cantidad de paladio al 1.62% p/p que corresponde a la misma carga molar de oro. Mediante las ecuaciones del anexo 1 se obtuvieron las cantidades necesarias de los precursores. Posteriormente, a la disolución anterior se le agregó una cierta cantidad de urea manteniendo una relación molar 1:100 de Au³⁺:Urea [57], funcionando como agente precipitante y observándose un incremento gradual del pH a través de su descomposición. Finalmente se agrega la cantidad de soporte (TiO₂) requerida.

La síntesis se llevó a cabo en un reactor de doble pared tipo batch, el cual debe encontrarse completamente forrado con papel aluminio para evitar el paso de la luz dentro del sistema, ya que el precursor de oro es fotosensible. Una vez que la mezcla se encuentra en el reactor, ésta se deja en agitación constante y vigorosa durante 16 h manteniendo una temperatura de 80°C con ayuda de un recirculador.

Al concluir el tiempo de agitación, se separa el sólido de la solución precursora por centrifugación a 10500 rpm durante 5 minutos y posteriormente se realiza una serie de 4 lavados.

Lavados del sólido obtenido

Los lavados se realizan a una temperatura $\approx 50^\circ\text{C}$, con la finalidad de eliminar las especies de descomposición de la urea y de los precursores que no reaccionaron. En cada lavado, el sólido es redispersado en un volumen de agua destilada (100 ml x cada gramo de catalizador preparado), colocándolo de nuevo en el reactor bajo agitación constante durante 10 min y finalmente la disolución es centrifugada bajo las condiciones antes mencionadas.

Al finalizar la serie de lavados, el sólido es secado durante 2.5 horas en vacío a 80°C. Transcurrido el tiempo de secado, el sólido es pulverizado y finalmente trasvasado a un frasco ámbar, colocado en un desecador a vacío y cubierto de la luz para evitar la reducción no controlada del metal [37].

Con este mismo método se sintetizó el catalizador monometálico de Pd soportado en TiO₂ usando el correspondiente precursor del metal.

- **Impregnación incipiente (IMP)**

Con este método únicamente se depositó el paladio, ya en el caso del oro al tener como precursor ácido cloro-áurico (HAuCl₄) los cloruros presentes en este provocan que las nanopartículas crezcan rápidamente Au⁰ (> 20 nm), conduciendo a catalizadores altamente dispersos y de menor actividad con respecto a los sintetizados por DPU, ya que en este último método de síntesis la mayoría de los cloruros pueden eliminarse eficientemente en el transcurso de los lavados después del depósito del oro [62].

De manera general, este método consiste en poner en contacto el soporte con la solución del precursor. El primer paso se basa en realizar una prueba experimental para conocer el mínimo volumen de agua con el que se logra mojar el soporte, por lo cual se hace gotear agua destilada sobre éste mezclando de forma homogénea, hasta obtener una pasta con color y apariencia uniforme [29].

La preparación de catalizadores bajo este método de síntesis se realiza con base en el valor obtenido durante el experimento siendo de 0.55 ml/g.

En este procedimiento, el precursor del metal (Pd(NO₃)₂) es disuelto en el volumen experimental de agua equivalente a la cantidad de soporte que se va a preparar, goteando la solución sobre el soporte y mezclando perfectamente hasta generar una mezcla homogénea. Finalmente se debe secar en la estufa a 80°C por 2.5 h.

Al finalizar el periodo de secado, la muestra es pulverizada y finalmente almacenada.

2.1.2 Síntesis de catalizadores bimetálicos (Au-Pd/TiO₂)

Los catalizadores bimetálicos se sintetizaron mediante dos procedimientos. En el primero de ellos, ambos metales fueron depositados en el soporte por el método depósito-precipitación con urea de forma secuencial (DPU_{sec}) y en el segundo procedimiento, el paladio fue depositado por impregnación y posteriormente se colocó el oro por DPU (DPU-IMP). En todos los casos, se depositó como primer metal el paladio sobre el soporte y posteriormente el oro. Este orden de depósito y porcentaje en peso de los metales se estudió en el trabajo de maestría de Linda Tajonar presentando el mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono [129].

Los catalizadores monometálicos de paladio preparados por DPU e impregnación respectivamente además de servir como referencia, fueron usados como matriz de preparación para la serie de catalizadores bimetálicos Au-Pd.

Catalizadores preparados por Depósito-Precipitación con Urea Secuencial (DPU secuencial)

Se utilizó como matriz el catalizador monometálico Pd/TiO₂ preparado por el método depósito precipitación con urea descrito en el apartado de catalizadores monometálicos.

Dentro de esta serie de catalizadores bimetálicos se pueden distinguir tres diferentes materiales, los cuales son resultado de realizar variaciones en el procedimiento de síntesis, con la finalidad de obtener al menos un catalizador que presente un efecto sinérgico en las reacciones de interés. Las modificaciones realizadas durante el procedimiento fueron:

1. El Pd/TiO₂ preparado bajo el método DPU, después de ser recuperado fue utilizado como soporte para el depósito del oro bajo el método de DPU.
2. El Pd/TiO₂ fue sometido a un tratamiento térmico ex-situ con aire a 400°C siguiendo una rampa de 3°C/min. Después de la calcinación y ser recuperado, el material finalmente se llevó a cabo el depósito del Au por DPU.

3. El Pd/TiO₂ fue tratado térmicamente en H₂ a 400°C para posteriormente depositar el oro por DPU.

Los materiales fueron almacenados en ausencia de luz a temperatura ambiente y a vacío.

Catalizadores preparados por impregnación incipiente seguido de DPU

Para la preparación de estos materiales se partió de la matriz monometálica preparada mediante el depósito del Pd/TiO₂ sintetizado bajo el método de impregnación incipiente descrito en el apartado de catalizadores monometálicos.

Dentro de este tipo de catalizadores bimetálicos se pueden distinguir tres materiales:

1. El Pd/TiO₂ preparado bajo el método de impregnación incipiente, después de ser recuperado fue utilizado como soporte para el depósito del oro bajo el método de DPU.
2. El Pd/TiO₂ fue sometido a un tratamiento térmico ex-situ con aire a 400°C siguiendo una rampa de 3°C/min. Después de la calcinación el material fue utilizado para llevar a cabo el depósito del Au por DPU.
3. El Pd/TiO₂ fue tratado térmicamente también a 400°C pero ahora en una atmósfera reductora (H₂) para posteriormente depositar el segundo metal por DPU.

2.2 Tratamiento térmico ex-situ

Después de depositar los metales, éstos usualmente se encuentran en su forma catiónica M⁺ⁿ, por lo que son sometidos a un tratamiento térmico que tiene como finalidad reducirlos a su estado metálico M⁰, obteniéndose así la fase activa del catalizador [57].

Como se describió con anterioridad se ha visto que las condiciones de tratamiento térmico influyen de manera significativa para obtener partículas de menor tamaño, las cuales presentan mayor actividad catalítica [37].

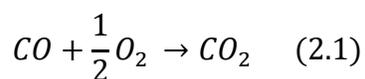
Para llevar a cabo dicho procedimiento, ya sea en el caso de los catalizadores sometidos a un tratamiento térmico intermedio o para activar los catalizadores mono y bimetalicos Au-Pd para las pruebas de caracterización como microscopía electrónica, se utilizó un reactor en forma de U con un plato poroso; sobre dicho plato fue colocada la cantidad de material deseado para ser tratado térmicamente, haciéndole pasar dos distintos gases de tratamiento (aire o hidrógeno) en una relación constante de 1ml/min de gas por cada mg de material tratado. Este proceso se llevó a cabo siguiendo una rampa de calentamiento de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 400°C para el caso de los materiales sometidos a un tratamiento intermedio. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo durante dos horas. Finalmente, la muestra se dejó enfriar gradualmente hasta ≈50°C en la atmósfera seleccionada, después fue recolectada y guardada para su posterior empleo.

En el caso de la activación de los catalizadores, ésta se realizó siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C (temperatura óptima) utilizando hidrógeno [129] [37]. Cabe mencionar que se seleccionó dicha temperatura de activación ya que se realizaron estudios previos por L. Tajonar [129] para optimizar las condiciones de activación de los sistemas bimetalicos Au-Pd/TiO₂, realizando mediciones de actividad catalítica con temperatura de activación T= 300°C, 400°C, 500°C y 600°C

2.3 Pruebas catalíticas

2.3.1 Actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

Se evaluó el desempeño catalítico de los catalizadores monometalicos y bimetalicos preparados, en la reacción de oxidación de CO:



Las pruebas catalíticas en dicha reacción se llevaron a cabo en un sistema de microreacción en fase gas in-situ research, (RIG-150), provisto de un reactor de cuarzo con plato poroso, el cual se encuentra acoplado a un cromatógrafo de

gases (Agilent technologies GC- 7820A), equipado con una columna HP PLOT Q ($30\text{m} \times 0.32\text{ mm} \times 20\ \mu\text{m}$), un metanizador y un detector de ionización de flama (FID), el cual permite identificar y cuantificar los compuestos a la salida del reactor para evaluar la eficiencia del catalizador en la reacción de oxidación de CO.

La prueba se divide en dos etapas:

- Etapa de tratamiento térmico in-situ

Los materiales fueron activados in-situ con la finalidad de prever posibles cambios en el material previo a la evaluación catalítica. Para realizar la prueba, 40 mg de muestra fresca se colocan en un reactor tubular de cuarzo con plato poroso para su activación. Enseguida, se hace circular un flujo de 100 ml de nitrógeno durante 10 min para purgar el sistema. Posteriormente, se hace pasar por el reactor 1ml/min de gas de tratamiento (hidrógeno) por cada mg de catalizador. La muestra es calentada de manera gradual siguiendo una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ llevándolo desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (500°C) de acuerdo a estudios realizados por L. Tajonar [129], donde permanece durante un periodo de 2 h. Por último es enfriado paulatinamente.

- Etapa de reacción de oxidación de CO.

Una vez que el catalizador fue activado, la reacción de oxidación de CO consiste en hacer pasar a través del reactor una mezcla al 1% en balance con N_2 que consiste en: 60 ml/min de un gas acarreador (N_2), 20 ml/min de CO/N_2 al 5% y 20 ml/min de O_2/N_2 al 5%. La reacción se lleva a cabo desde -5°C con la ayuda de un recirculador hasta temperatura ambiente y posteriormente haciendo uso de un horno hasta 500°C (temperatura de activación) siguiendo una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cada 5 minutos, de forma automática, los gases a la salida del reactor son inyectados en el cromatógrafo, lo que permite monitorear el avance de la reacción respecto a la temperatura. Con la finalidad de obtener la concentración inicial de CO, inicialmente se hace pasar la mezcla de reacción por un bypass para así obtener conteos iniciales de CO.

El porcentaje de conversión de CO en CO₂ en función de la temperatura se determina a partir de la siguiente ecuación (2.2):

$$\%Conversion\ CO = \frac{C_{inicial} - C_{temp}}{C_{inicial}} \quad (2.2)$$

Donde:

C_{inicial}= conteos iniciales de CO a la entrada del reactor en ausencia del catalizador

C_{temp}= Conteos de CO a la temperatura T en presencia del catalizador

La reacción de oxidación de CO es por sí misma un proceso exotérmico, por lo cual, para minimizar los fenómenos de transferencia de calor y ver realmente el aporte de los metales, se realizaron diluciones de los materiales al 20%. Dichas diluciones, consistieron en mezclar homogéneamente 40 mg constituidos de catalizador y TiO₂ (20% de catalizador en 80% de soporte), realizando un tamizado de las muestras entre 125 y 177 μm . Una vez diluido el catalizador de manera homogénea se activaron los materiales en H₂ a 500°C, siguiendo la metodología antes descrita para llevar a cabo la prueba catalítica en la reacción de oxidación de CO.

2.3.2 Actividad catalítica en la reacción de combustión de Hollín

Esta prueba, se realizó en un sistema de microreacción (RIG-150), el cual se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases (6890N), obteniéndose conteos de CO₂ y CO debidos a la combustión del hollín.

Para evaluar la actividad catalítica de los materiales, en primer lugar, se seleccionó un “hollín modelo” de la marca Printex U, que se caracteriza por tener una superficie específica de 92 m²/g y un tamaño de partícula de 25 nm.

Igual que en la reacción de oxidación, la prueba se divide en dos etapas:

- Etapa tratamiento térmico ex-situ

Con la finalidad de activar el material, 50 mg de catalizador son colocados en un reactor de cuarzo con plato poroso y sometidos a un tratamiento térmico.

Este tratamiento consiste en hacer pasar por el reactor 1ml/min de gas de tratamiento (hidrógeno o aire) por cada mg de catalizador. La muestra es calentada de manera gradual siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C/min llevándolo desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de tratamiento (300°C, 400°C y 500°C según se requiera), una vez alcanzada esta temperatura se mantiene durante 2 h para después ser enfriado paulatinamente.

- Etapa combustión de hollín.

Habiendo concluido el tratamiento térmico, el catalizador es recuperado. Enseguida, se realiza una mezcla catalizador – hollín una relación 5:1, es decir, se agregan 10 mg de hollín (Printex-U) por cada 50mg de catalizador activado. Esta mezcla es sometida a un contacto de tipo fuerte o tight, recordando que dicho tipo de contacto conduce a mayores velocidades de reacción y la oxidación del hollín ocurre a una temperatura significativamente menor respecto al contacto débil. El catalizador y el hollín se muelen durante diez minutos en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla visualmente homogénea en color y estructura, sin la presencia de las laminillas que pueden llegar a formarse.

La mezcla catalizador-hollín se vierte en el reactor tubular depositándola sobre una cama de lana de cuarzo, posteriormente se hace pasar la mezcla reactiva que consiste de 100 cm³min⁻¹ en proporción 1:1 de NO_x y O₂, cuya concentración es de 500 ppm y 11.8% vol en balance con N₂ respectivamente. La muestra es calentada de manera constante siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 600°C a presión atmosférica, la cual es la temperatura teórica aproximada de combustión del hollín sin la presencia de algún catalizador. Después de pasar por el reactor, la mezcla es inyectada en un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N), equipado con un metanizador y un detector FID. Inyecciones automáticas se realizan cada 5

minutos correspondientes a 10°C de diferencia entre cada inyección, permitiendo identificar las concentraciones de CO y CO₂ producido durante la reacción.

Se cuenta con un segundo equipo; un detector de NO_x (Thermo Scientific, Model 42i-HL) mediante el cual fue posible la obtención de valores de concentración de NO y NO₂ en ppm en cada una de las inyecciones con la finalidad de ver la influencia de estos al llevar a cabo la reacción, además de llevarse a cabo la reducción simultánea de éstos.

2.4 Equipos y técnicas de caracterización

Con la finalidad de conocer la razón del comportamiento catalítico que presentan los distintos sistemas tanto monometálicos como bimetálicos, a continuación se describen los principios de las técnicas empleadas; así como el procedimiento que se llevó a cabo para caracterizar los materiales.

2.4.1 Espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDS)

La microscopia electrónica de barrido o SEM, se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, sin embargo, con el uso de la microscopia electrónica es posible conseguir mayor resolución que cualquier instrumento óptico, hasta 100 Å.

Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones cuyo diámetro oscila entre 4 y 200 nm, sobre la muestra, la cual, a menos que sea conductora está generalmente recubierta con una capa muy fina de oro o carbón.

Al interaccionar el haz de electrones con la superficie de la muestra, se generan diversos tipos de señales (electrones retrodispersados, electrones secundarios, radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas).

El microscopio se encuentra internamente equipado con detectores que recogen los electrones generados y los transforma en diferentes imágenes y datos, por ejemplo, el detector de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), el cual consiste en un semiconductor compuesto generalmente por un cristal de silicio-litio que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realiza diversos

análisis semicuantitativos de la composición y distribución de los elementos en superficie, es decir, nos permite conocer la cantidad de metal que se depositó sobre el soporte empleado.

Los rayos X se producen cuando los electrones de la capas internas son emitidos de sus respectivos átomos debido a la irradiación de electrones incidentes, los orbitales con vacantes son llenados por otros electrones de las capas externas y en ese evento se presenta la emisión de rayos X cuya energía corresponde a la diferencia de los niveles energéticos de los electrones de la capas externas y electrones de las capas las internas. Estos rayos X son llamados “Rayos X característicos” porque sus energías son características de cada elemento.

El EDS produce un espectro de rayos X o histograma, en el cual se grafica la cantidad de rayos X contados contra la energía de estos, la intensidad de estos picos es proporcional a la cantidad presente de un elemento que se encuentra en la muestra, obteniéndose así un análisis cuantitativo.

La espectroscopía de energía de dispersión de rayos X de los catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos se llevó a cabo en un Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un detector EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopía electrónica, USAII, Edificio Mario Molina de la UNAM.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica con gran utilidad que nos proporciona información morfológica y estructural de los nanocompuestos.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), está formado por una columna a vacío; dentro de ella se encuentran una serie de lentes electromagnéticas (lente condensador, objetiva, intermedia y proyectora), las cuales permiten dirigir y enfocar el haz de electrones proveniente de una fuente.

La técnica consiste en iluminar la muestra, la cual debe ser delgada (menor a 100nm) con un haz de electrones focalizado mediante dos lentes, desde un filamento, comúnmente de tungsteno y monocristal de hexaboruro de lantano, el cual se encuentra situado en la parte superior de microscopio. Cuando los electrones pasan a través de una gran diferencia de potencial, estos adquieren una energía cinética, por lo que inciden con la muestra llevando una longitud de onda concreta.

Al incidir estos electrones sobre la muestra, los electrones sufren dos procesos, por un lado procesos elásticos, donde los electrones incidentes se dispersan sin pérdida de energía, el cual al estar más localizado sirve para la producción de imágenes de alta resolución y procesos inelásticos, donde los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos del material. Debajo de la muestra, una lente objetiva recoge los haces que se han dispersado y a partir de ahí se consigue una primera imagen, que está afectada por diversas aberraciones. Estas aberraciones se pueden corregir para depurar la técnica y unas lentes proyectoras aumentan la imagen. Finalmente se obtiene una imagen habiendo aplicado a la imagen un contraste en equilibrio con la resolución. La imagen final se recoge en una pantalla fluorescente que se visualiza por una cámara digital.

Para obtener las imágenes de contraste Z es necesario que el microscopio se encuentre en modo STEM, esta técnica permite la proyección de imagen de átomos pesados depositados en sustratos ligeros como puntos brillantes sobre un fondo negro, es decir que la señal es proporcional al número atómico Z, ya que la dispersión elástica de los electrones involucra ángulos de dispersión mayores que la inelástica.

Es importante mencionar que esta técnica solo permite visualizar zonas concretas del material y que éstas, por lo tanto, deben estar bien elegidas.

El diámetro promedio de partículas (d_s) se determinó mediante la siguiente fórmula: $d_s = \sum n_i d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas de diámetro d_i , mientras que la desviación estándar puede ser calculada mediante la fórmula: $\sigma = [\sum (d_i - d_s)^2 / \sum n_i]^{1/2}$

Los diferentes catalizadores observados al microscopio fueron tratados térmicamente de manera ex-situ a 500°C bajo un flujo de hidrógeno siguiendo el mismo procedimiento de la sección 2.2. El microscopio utilizado fue un microscopio de alta resolución (HR-TEM) 2010 FastTem de la marca JEOL equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter), una unidad por modo STEM y HAADF (High Angle Annular Dark Field) o contraste Z en el IF-UNAM, para conocer el tamaño promedio de partícula

2.4.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFTS)

La espectroscopía IR es el método a través del cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material de estudio. Dicha espectroscopía se fundamenta en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Es así que existe un comportamiento característico para un enlace, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula.

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica mediante la cual se puede obtener el espectro infrarrojo de muestras pulverizadas. El haz de radiación incidente choca con la superficie de un polvo finamente dividido, de tal manera que, la radiación es reflejada en todas direcciones dando lugar a la reflectancia difusa, la cual es colectada por un espejo esférico para ser enviada hacia el detector y dar como resultado un espectro característico de la muestra.

Este tipo de análisis nos permite estudiar la adsorción del CO (molécula sonda) sobre los sitios activos del catalizador, sus interacciones con la superficie, así

como la presencia de las especies CO_3^{2-} , proporcionando información sobre el estado de oxidación de la nanopartícula soportada, ya que el CO presenta diferente vibración al encontrarse adsorbido sobre especies del metal reducido, especies catiónicas o aniónicas, de esta forma es posible relacionar esta información con la actividad catalítica de los materiales.

Las pruebas se realizaron en un espectrofotómetro de IR de la marca Nicolet Nexus (IS50R FT-IR) equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopía de reflectancia difusa y una cámara de reacción para alta y baja temperatura.

El procedimiento para llevar a cabo la prueba consiste en colocar el material en el porta muestras de la celda DRIFT. Se lleva a cabo el tratamiento in-situ a la temperatura deseada (500°C) siguiendo una rampa de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de $\text{H}_2/\text{Argón}$, permaneciendo a esta temperatura durante una hora para posteriormente ser enfriado hasta temperatura ambiente. Terminado el tratamiento térmico, la celda es purgada con un flujo de N_2 por un lapso de 10 min.

Para llevar a cabo la adsorción de CO se hace pasar un flujo (50ml/min) de CO al 5% con balance de N_2 durante un periodo de 2h tomando espectros de infrarrojo cada 2.7 min a temperatura ambiente y así ver la evolución de las bandas. Se tomó un espectro de referencia de N_2 . La resolución empleada fue de 4 cm^{-1} y los barridos por espectro IR fueron 128 scans y para el background 64 scans.

2.4.4 Espectroscopía UV-visible

La espectroscopía UV-Visible consiste en irradiar la muestra con radiación electromagnética, la cual comprende longitudes de onda correspondiente al rango (200-800 nm). Esta técnica permite el estudio de las transiciones electrónicas, es decir, los electrones de valencia son promovidos a un estado de mayor energía [31]. Estas transiciones, se presentan en forma de bandas de absorción cuya posición, intensidad y anchura es característica de la muestra. Al ser irradiada la muestra, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal, dando lugar a la oscilación de la nube

electrónica. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia plasmónica superficial, la cual es una banda característica para cada metal.

Antes de ser analizadas por espectroscopía UV-Vis, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico in-situ con una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500°C siguiendo una rampa de 2°C/min con un flujo de 40 ml/min de hidrógeno/argón y tomando un espectro cada 5 min, dejando el material bajo estas condiciones durante 1 hora. Se tomó un espectro cada 5 minutos durante el tratamiento térmico. La prueba se realizó en un equipo CARY 5000 (UV-VIS-NIR) de la marca Agilent Technologies, equipado con una celda de reflectancia difusa Praying Mantis. El espectro de referencia fue tomado a temperatura ambiente con una muestra de politetrafluoroetileno (Teflón) de Aldrich.

2.4.5 Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada en catálisis para la caracterización química de sólidos, cuando éstos son óxidos metálicos susceptibles a la reducción. Mediante esta técnica se puede identificar los estados de oxidación del metal, las interacciones de éste con el soporte, y determinar la temperatura de reducción del catalizador. La esencia de esta técnica es la reducción de un sólido mediante un gas (normalmente hidrógeno diluido en un gas inerte) al mismo tiempo que la temperatura del sistema aumenta de manera lineal. El experimento permite determinar la cantidad total de hidrógeno consumido mediante distintos analizadores, como lo es un detector de conductividad térmica (TCD) de gases cuya sensibilidad le permite determinar las variaciones en la conductividad que experimenta el gas al salir del reactor.

Para el desarrollo de esta técnica se utilizó un micro reactor, in-situ Research (RIG-150). En el plato poroso de la columna de cuarzo se colocaron 50 mg de catalizador sin previa activación. Se pasó una mezcla correspondiente a 50 ml de argón y 50 ml de H₂/Ar al 10% mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 600°C, siguiendo una rampa de 10°C/minuto. La evolución del H₂ se detectó en una celda TCD, en donde se monitoreó la concentración del mismo con la finalidad de conocer el consumo de H₂ en función de la temperatura.

2.4.6 Análisis IR mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection)

Técnica de muestreo utilizada en el IR, la cual se produce cuando la radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. Dicho cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende en la muestra u se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro infrarrojo del analito.

El ensayo fue llevado a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con el accesorio de ATR con cristal de diamante con el cual se pueden obtener espectros en la región entre 4000cm^{-1} y 400 cm^{-1} , comparando el catalizador sin ser sometido a una prueba catalítica, después de una prueba catalítica y después de cinco ciclos de uso.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. CAPÍTULO III. Resultados y discusión

En el presente capítulo se describe la serie de materiales monometálicos (Au/TiO₂ y Pd/TiO₂) y bimetálicos (Au-Pd/TiO₂) sintetizados por las diferentes metodologías mencionadas en el capítulo II.

Por otra parte, se muestran los resultados obtenidos por EDS y TEM, con la finalidad de conocer el porcentaje de cada uno de los metales depositados y el tamaño de partícula obtenido. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos al evaluar su actividad catalítica en las reacciones de interés; reacción de oxidación de CO y combustión de hollín, siendo los catalizadores más representativos caracterizados por las diferentes técnicas espectroscópicas como son DRIFT y UV-visible, con la finalidad de relacionar lo observado con su desempeño catalítico presentado, explicando la naturaleza y comportamiento de cada uno de los materiales.

3.1 Preparación de catalizadores monometálicos y bimetálicos

De manera general, en la tabla 3.1 se hace una descripción de los diferentes catalizadores sintetizados. En dicha tabla se puede observar la nomenclatura asignada a cada muestra, así como el método por el que fue depositado cada uno de los metales, si hubo o no un tratamiento térmico intermedio (TT_{int}) y finalmente las condiciones de activación.

En primer lugar, es importante señalar que en todos los catalizadores bimetálicos el primer metal depositado fue el paladio seguido del oro y la activación de dichos materiales se realizó en una atmósfera reductora (H₂) a 500°C, tomando en cuenta estudios previos realizados en el trabajo de tesis de maestría de L. Tajonar [129], donde se demostró que estos parámetros son los óptimos para la reacción de oxidación de CO.

La serie de catalizadores monometálicos se identificaron siguiendo este orden: el símbolo del metal seguido del soporte y por último se separará con un guion el método bajo el cual se realizó el depósito. En el caso de haberse depositado bajo el método de depósito precipitación con urea se asignó la nomenclatura DPU ($\text{Au/TiO}_{2\text{-DPU}}$ y $\text{Pd/TiO}_{2\text{-DPU}}$) y en el caso del método de impregnación incipiente se asignó la nomenclatura IMP ($\text{Pd/TiO}_{2\text{-IMP}}$).

En cuanto a los catalizadores bimetalicos preparados por depósito precipitación secuencial (DPU_{sec}) su nomenclatura será la siguiente: $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec}}}$, mientras que los preparados por impregnación incipiente seguido de depósito precipitación (DPU-IMP) como: $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP}}$. Recordando que existe una variación en dichos procedimientos al introducir un tratamiento térmico intermedio (TT_{int}) a 400°C entre el depósito de los metales, los catalizadores quedaron identificados como $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec-A}}}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP-A}}$ en caso de haber sido tratado previamente a depositar el oro con aire o como $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec-H}_2}}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP-H}_2}$ si el tratamiento previo fue con hidrógeno.

Tabla 3.1 Catalizadores monometálicos y bimetalicos sintetizados.

Muestra	Primer metal (método)	Tratamiento térmico intermedio (TT_{int})	Segundo metal (método)	Activación
$\text{Au/TiO}_{2\text{-DPU}}$	Au (DPU)	-----	-----	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Pd/TiO}_{2\text{-DPU}}$	Pd (DPU)	-----	-----	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Pd/TiO}_{2\text{-IMP}}$	Pd (IMP)	-----	-----	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec}}}$	Pd (DPU)	-----	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec-A}}}$	Pd (DPU)	Aire (400°C)	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU}_{\text{sec-H}_2}}$	Pd (DPU)	H_2 (400°C)	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP}}$	Pd (IMP)	-----	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP-A}}$	Pd (IMP)	Aire (400°C)	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)
$\text{Au-Pd/TiO}_{2\text{-DPU-IMP-H}_2}$	Pd (IMP)	H_2 (400°C)	Au (DPU)	($\text{H}_2\text{-}500^{\circ}\text{C}$)

Cabe mencionar que el color inicial de las diluciones precursoras del Au y Pd fue amarillo y café oscuro respectivamente. En el transcurso de la síntesis de los catalizadores monometálicos bajo el método DPU, el color cambió debido al amortiguamiento ocasionado por la presencia del TiO_2 y la descomposición de la urea. Al finalizar los lavados y obtener el material seco, los catalizadores monometálicos de oro y paladio presentaron una coloración amarillo y café claro, respectivamente al ser preparados mediante DPU; sin embargo, la coloración se tornó más intensa en el caso del monometálico de paladio depositado por IMP, lo cual puede ser resultado de la ausencia de urea o una mayor cantidad de paladio depositada respecto al preparado por DPU, lo cual fue posible comprobar mediante el análisis por EDS presentado posteriormente.

Todos los catalizadores bimetálicos Au-Pd/ TiO_2 presentaron diferentes colores entre sí al concluirse la síntesis, lo cual puede atribuirse a las variaciones hechas durante el procedimiento.

En la tabla 3.2 se muestra el color que adquirieron los materiales preparados después de depositar cada uno de los metales, de ser sometidos a un tratamiento térmico intermedio y finalmente después de ser activados.

Tabla 3.2 Características físicas (color) después de la síntesis y del secado.

Muestra	COLOR			
	1er metal depositado seco	Tratamiento térmico intermedio	2do metal depositado (seco)	Activación (500°C en H_2)
Au/ TiO_2 -DPU	Amarillo claro	n/a	n/a	morado
Pd/ TiO_2 -DPU	café claro	n/a	n/a	café claro
Pd/ TiO_2 -IMP	café oscuro	n/a	n/a	café oscuro
Au-Pd/ TiO_2 -DPUsec	café claro	n/a	amarillo claro	café claro
Au-Pd/ TiO_2 -DPUsec-A	café claro	café claro	café claro	café claro
Au-Pd/ TiO_2 -DPUsec-H2	café claro	café	morado claro	morado claro
Au-Pd/ TiO_2 -DPU-IMP	café oscuro	n/a	café oscuro	café oscuro
Au-Pd/ TiO_2 -DPU-IMP-A	café oscuro	café oscuro	café oscuro	café oscuro
Au-Pd/ TiO_2 -DPU-IMP-H2	café oscuro	café oscuro	morado oscuro	morado oscuro

n/a=No aplica

En los catalizadores soportados basados en oro, la reducción del oro durante la activación térmica en presencia de una atmósfera ya sea oxidante o reductora, se caracteriza por un cambio de color de amarillo pálido a morado, por lo cual, cabe destacar que en algunos sistemas bimetalicos se presentó dicho cambio de coloración previo al proceso de activación del material, sugiriendo que el oro se encuentra en estado reducido, resultado de una reacción redox durante la síntesis, lo cual es plausible al tener en cuenta los potenciales de reducción de las especies del oro y el paladio que se tienen en solución (tabla 3.3).

Tabla 3.3. Potenciales redox para especies Au y Pd

REACCIÓN	E° (volts)
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au^0 + 4Cl^-$	+1.002, +1.00, +0.994
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0_{(s)}$	0.915
$PdO_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0_{(s)} + H_2O$	0.79

De los sistemas bimetalicos preparados por DPU_{sec} y DPU-IMP a partir de $Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O$, el cambio de color en el transcurso de la síntesis se presentó exclusivamente en los sistemas bimetalicos (Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-H₂ y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂), materiales que presentaron un color café tenue y café oscuro, respectivamente, previo al depósito del oro, posteriormente dichas muestras se sometieron a un TT_{int} con H₂ a 400°C, adquiriendo una color más oscuro en ambos casos. Finalmente, al depositar el oro durante el transcurso de la síntesis se presentó un cambio de coloración a morado en cuanto la disolución del precursor de oro entró en contacto con el soporte, sugiriendo que el oro se reduce espontáneamente.

De acuerdo a las condiciones de síntesis durante el DPU descritas en el capítulo II, las especies de paladio podrían estar reaccionando con los compuestos de descomposición de la urea $[CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-]$ para proporcionar paladio en un estado no reducido (óxido / hidróxido Pd(OH)₂) [130] o algún complejo de paladio, que al ser tratado térmicamente con H₂ a una temperatura mínima de 120°C, se reduce en su totalidad a paladio metálico [130].

Esto se verifica por la ausencia total de consumo de hidrógeno después de 108°C en los experimentos de TPR. De acuerdo a los potenciales redox de las especies de oro y paladio publicadas [131], es posible explicar la formación de oro metálico durante la síntesis al considerar la escala de predicción de reacciones redox (Figura 3.1).

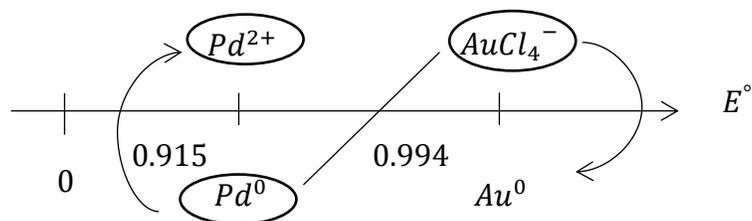


Figura 3.1 Escala de predicción de reacciones redox.

3.2 Espectroscopía de energía de dispersión de rayos X (EDS)

Para conocer la cantidad de metal real depositado en cada uno de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo la caracterización por análisis elemental, recordando que la carga teórica del oro fue de 3% p/p, mientras que para los sistemas bimetálicos el porcentaje en peso de Pd fue 1.62% considerando una relación molar 1:1 respecto al oro.

En la tabla 3.4 se expone la carga teórica y experimental de los metales depositada en el soporte. Cabe señalar que únicamente fueron analizadas las muestras expuestas en la tabla 3.4, ya que se asume que el TT_{int} no es un proceso que afecte la carga de paladio depositada previamente.

Tabla 3.4. Análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) de catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Catalizador	Porcentaje en peso %p/p			
	Teórico		Experimental	
	Au	Pd	Au	Pd
Au/TiO ₂ -DPU	3	----	2.76	---
Pd/TiO ₂ -DPU	----	1.62	----	0.36
Pd/TiO ₂ -IMP	----	1.62	----	1.40
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} (1:1)	3	1.62	2.55	0.46
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-A (1:1)	3	1.62	2.43	1.15

De manera general, es posible observar que los valores obtenidos de oro depositado son ligeramente más bajos respecto a la carga teórica, lo cual puede atribuirse a ciertos factores durante la síntesis, por ejemplo, la pérdida de material en los lavados y por otra parte, el $\pm 10\%$ de error asociado a la técnica. Considerando esto, es posible decir que prácticamente todo el oro fue depositado, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura [59].

En el caso del catalizador monometálico de paladio preparado por DPU, se depositó aproximadamente el 22% de la cantidad teórica, mientras que en el monometálico sintetizado por IMP fue posible depositar el 86%, lo cual denota que el método de síntesis por IMP es más efectivo para depositar una mayor cantidad de paladio.

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se realizó la caracterización por microscopía electrónica de transmisión en modo contraste Z para observar la influencia que tiene el tamaño de partícula de los catalizadores bimetálicos Au-Pd y relacionarlo con su comportamiento catalítico en las reacciones de interés.

La figura 3.2 muestra imágenes representativas en contraste Z o modo HAADF a partir de las cuales se llevó a cabo el conteo de partículas para obtener un tamaño promedio o media aritmética (\bar{d}) y la desviación estándar (σ), lo cual se obtuvo con las ecuaciones antes mencionadas en el capítulo II. Estos resultados son reportados en la tabla 3.5.

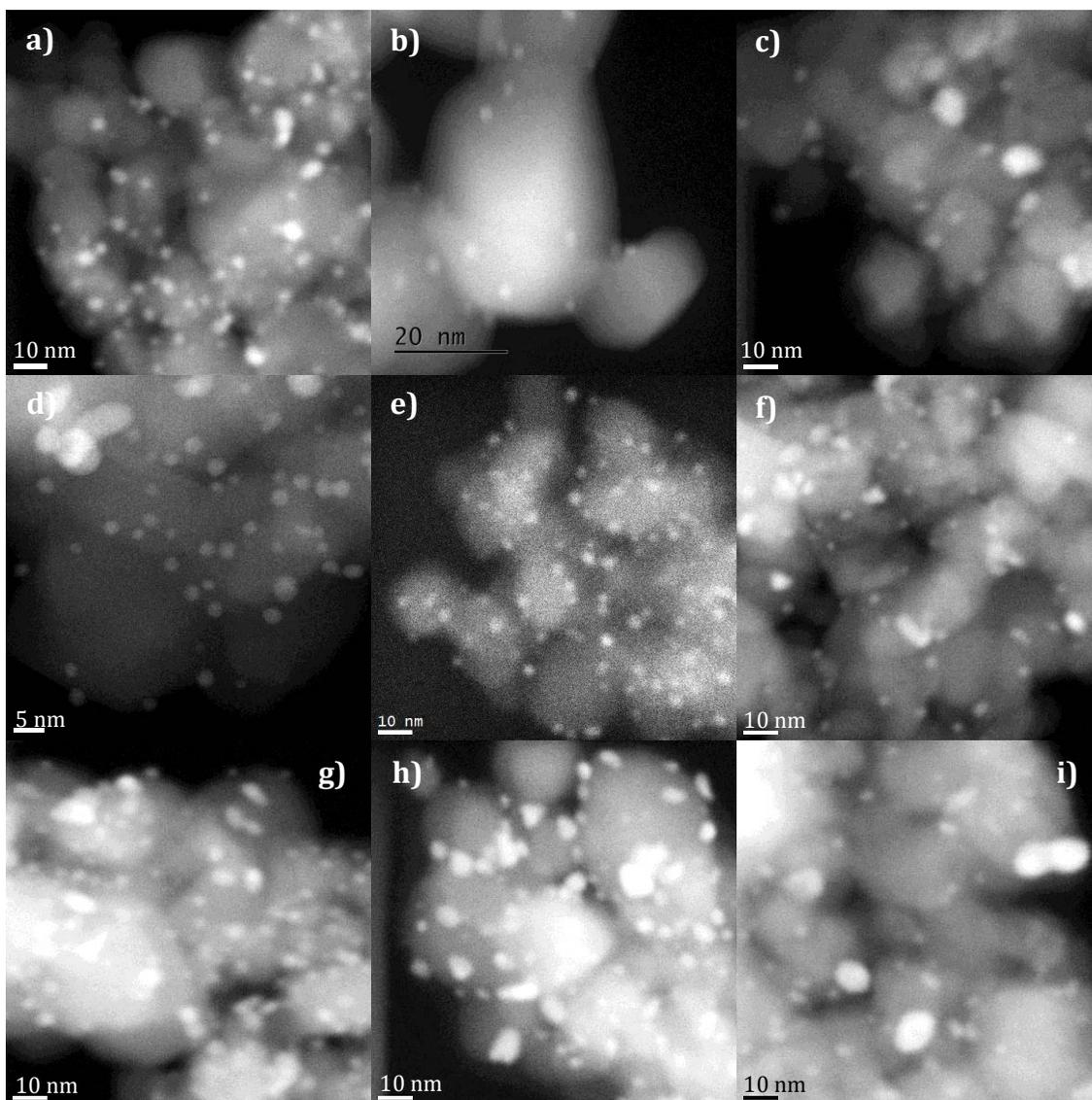


Figura 3.2 Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF de los catalizadores monometálicos a) Au/TiO₂-DPU, b) Pd/TiO₂-DPU y c) Pd/TiO₂-IMP; y bimetalicos preparados por diferente métodos d) Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}, e) Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-A, f) Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-H₂, g) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP, h) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A, i) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂, activados a 500°C en H₂.

En las imágenes se puede observar claramente la morfología semiesférica de las nanopartículas de oro y paladio, las cuales corresponden a los círculos pequeños altamente contrastados.

Tabla 3.5. Tamaño promedio de partícula y desviación estándar de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Au/TiO ₂ -DPU	3.7	0.78
Pd/TiO ₂ -DPU	2.6	0.58
Pd/TiO ₂ -IMP	5.4	1.37
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec}	3.0	1.10
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -A	3.6	0.79
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -H ₂	3.7	0.79
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP	4.0	0.91
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-A	3.5	0.82
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-H ₂	4.4	2.07

En la tabla 3.5 y en la figura 3.2a se puede ver que el catalizador monometálico de oro presentó un diámetro promedio de 3.7 nm, mientras que los monometálicos de paladio preparados bajo el método DPU e IMP presentaron un diámetro de 2.6 nm y 5.4 nm; respectivamente. Al enfocarse en las referencias monometálicas de paladio, el método de preparación juega un papel importante ya que el catalizador sintetizado por el método IMP conduce a partículas de mayor tamaño lo cual está asociado a la mayor cantidad de paladio depositada por IMP respecto a la depositada bajo DPU. Además, cuando las partículas de paladio son preparadas por IMP se obtiene una desviación estándar de 1.37, resultado de su distribución irregular, encontrándose algunas partículas grandes como se muestra en la figura 3.3c; mientras que la distribución de tamaño de partícula es más homogénea en el catalizador monometálico de paladio preparado bajo DPU (Figura 3.3b).

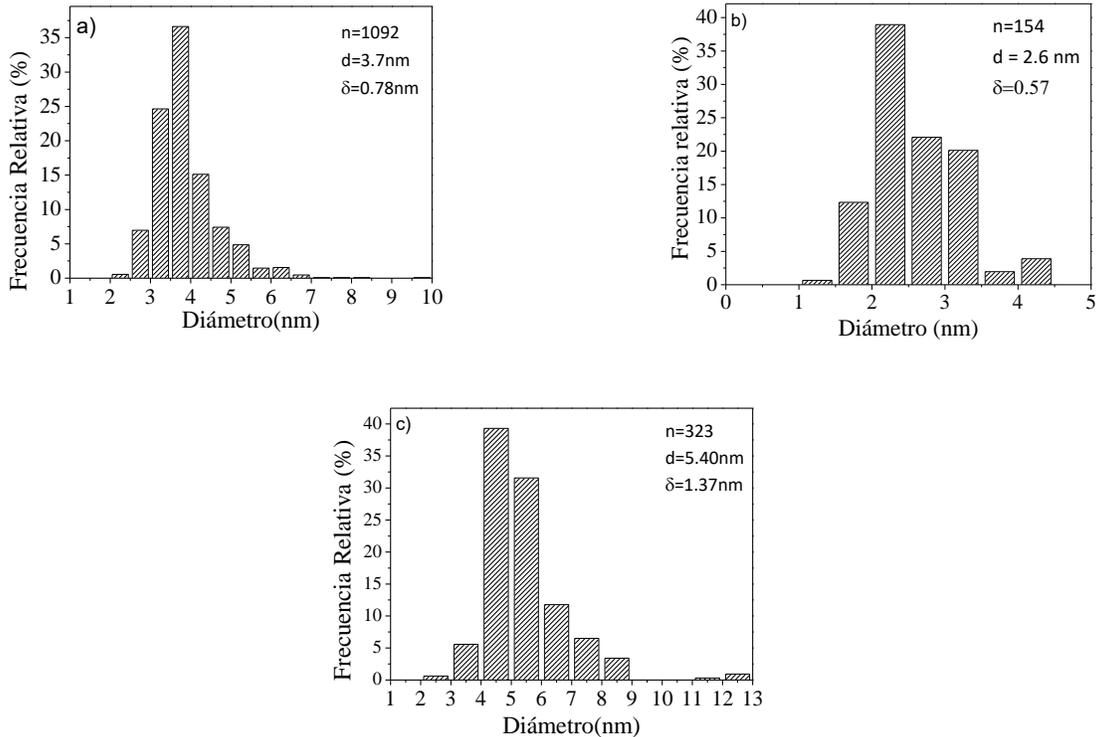


Figura 3.3 Distribución del tamaño de partículas. Catalizadores monometálicos:

a) Au/TiO₂-DPU, b) Pd/TiO₂-DPU y c) Pd/TiO₂-IMP, activados a 500°C en H₂

Cabe señalar que en los catalizadores monometálicos de paladio, el número de partículas usadas para determinar el diámetro promedio fue menor con respecto al monometálico de oro, probablemente debido a que se tiene una menor cantidad de paladio depositada y existe un menor contraste de este metal con el soporte, provocando que resulte difícil la observación de las nanopartículas (Figura 3.2b-c).

De manera particular, el tamaño de partícula promedio del catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} (3.0 nm) se encuentra entre el tamaño promedio de sus respectivos monometálicos (Au/TiO₂-DPU 3.7 nm y Pd/TiO₂-DPU 2.6 nm). Lo mismo sucede con el catalizador bimetalico Au-Pd-DPU-IMP (4 nm), cuyo tamaño de partícula es mayor que el del catalizador monometálico de oro y menor que el monometálico de paladio preparado por impregnación (5.4 nm).

Al comparar los catalizadores bimetalicos preparados por diferentes métodos de síntesis sin TT_{int} , se observa que tamaños de partícula más grande son obtenidos en el catalizador por DPU-IMP (4 nm) (figura 3.5a) lo cual se atribuye al método por el cual fue depositado el paladio (IMP) depositándose la mayor cantidad de paladio. Respecto a los catalizadores bimetalicos sintetizados por DPU_{sec} y sometidos a un TT_{int} con aire e H_2 , respectivamente (figura 3.4 y tabla 3.5), ambos presentaron un tamaño de partícula ligeramente mayor (3.6 nm y 3.7 nm, respectivamente) en comparación al que no fue sometido a dicho tratamiento (3.0 nm). De hecho, su tamaño promedio es similar o igual al obtenido por el catalizador monometalico de Au, lo que significa que tratar térmicamente el paladio y obtener especies de PdO o Pd metálico previo a depositar el oro, provoca que las partículas tengan un tamaño ligeramente mayor. Cabe destacar que en este caso, la atmósfera del TT_{int} no influye en el tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos.

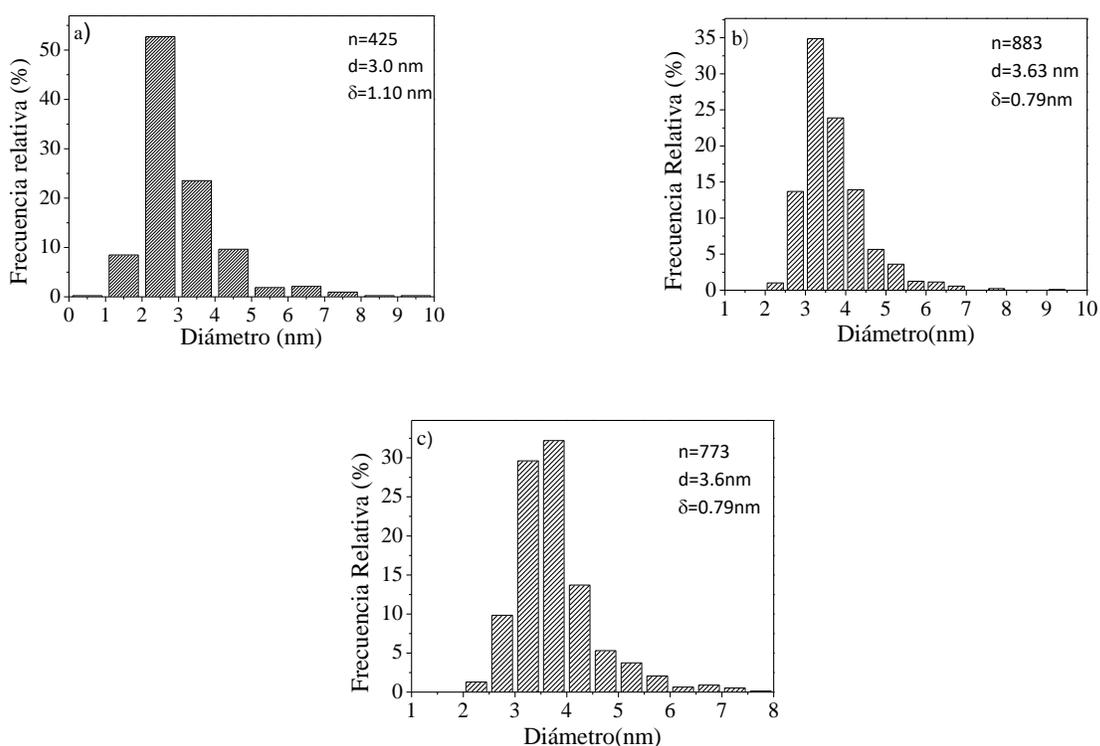


Figura 3.4. Distribución del tamaño de partículas. Catalizadores bimetalicos:

a) Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}, b) Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-A y c) y Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-H₂, activados a 500°C en H₂.

Por otro lado, al analizar la serie de catalizadores bimetalicos preparados por DPU-IMP (figura 3.5 y tabla 3.5), se observa que los catalizadores con un tratamiento térmico intermedio ($\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-A}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-H}_2$) presentaron un tamaño de partícula de 3.5 nm y 4.38 nm, respectivamente. Igual que en los catalizadores preparados por DPU_{sec} , el tamaño de partícula del catalizador con TT_{int} de H_2 fue mayor respecto al catalizador sin TT_{int} ($\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP= 4nm}$), no obstante, en el caso del catalizador $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-A}$, contrario a lo percibido en el otro sistema, el tamaño promedio de partícula disminuyó, lo que sugiere que probablemente se está formando una estructura con un arreglo diferente que da lugar a partículas más pequeñas.

Es importante resaltar que la formación de las nanopartículas de oro es consecuencia de varios procesos consecutivos, la reducción de Au (III) a Au (0) que implica la descomposición térmica de los ligantes, después la estabilización de los átomos de Au (0) en el soporte y el crecimiento de las nanopartículas de Au por la nucleación de dichas nanopartículas (sinterización). En el catalizador $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-H}_2$, el paladio se sometió a un tratamiento térmico con H_2 posterior a su depósito, siendo este el soporte para después depositar el oro. La solución se tornó de color morado al estar en contacto el oro con el soporte, lo cual denota la reducción espontánea del oro, de tal manera que se forman centros de nucleación de nanopartículas de oro, generando partículas de mayor tamaño, lo cual se muestra claramente en el resultado obtenido por TEM (Figura 3.5c).

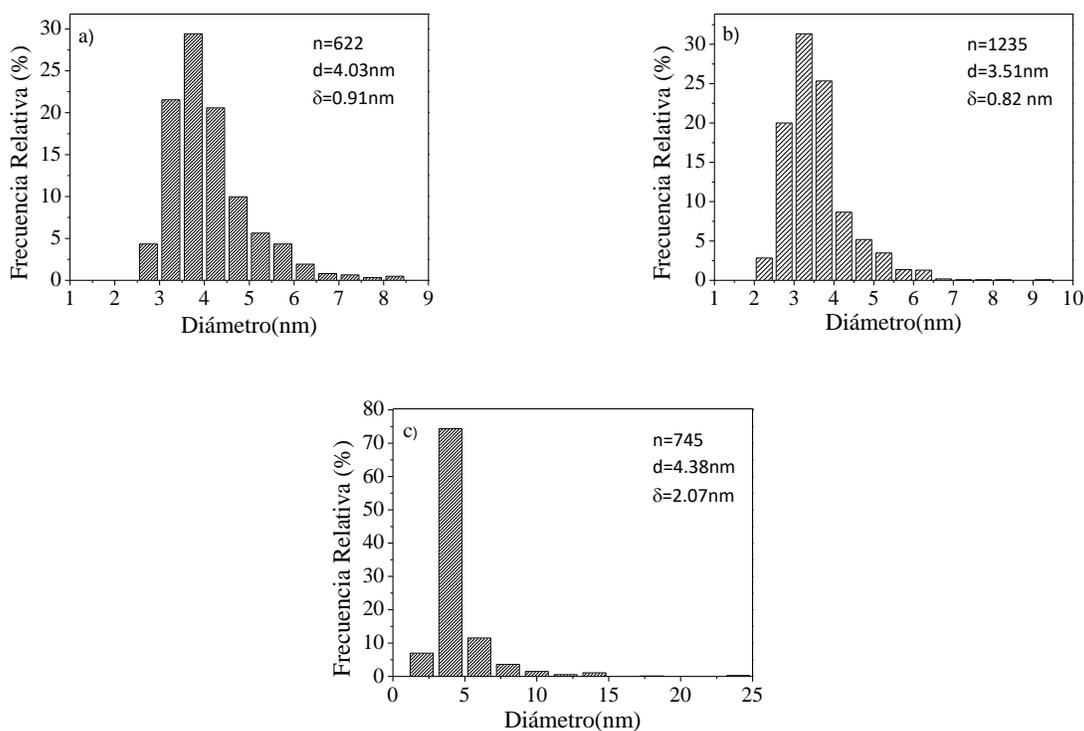


Figura 3.5 Distribución del tamaño de partículas. Catalizadores bimetálicos:

a) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP, b) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A y c) Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂, activados a 500°C en H₂.

Cabe señalar que en los catalizadores bimetálicos no se midieron las distancias cristalográficas para conocer si se trataba de partículas monometálicas de oro o paladio y bimetalico.

3.4 Actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO.

Debido a la alta actividad presentada por los catalizadores en la reacción de oxidación de CO, incluso desde bajas temperaturas (-5°C), se realizaron diluciones de todos ellos; esto con la finalidad de eliminar los fenómenos de transferencia de calor y masa, asimismo para poder analizar el comportamiento catalítico en régimen cinético, además de observar el aporte real de los metales, ya que al ser la reacción de oxidación de CO un proceso exotérmico, puede estar asociado un gradiente de temperatura en reacción.

Las pruebas catalíticas desarrolladas con una dilución, consistieron en una mezcla homogénea de 40 mg constituidos de catalizador y TiO_2 (20% de catalizador en 80% de soporte).

De todos los materiales, los catalizadores monometálicos de paladio presentaron la menor conversión de CO en función de la temperatura. En la figura 3.6 se aprecia que son necesarias temperaturas de reacción mayores a 100 °C para observar actividad, mientras que el monometálico de oro ya es activo desde bajas temperaturas, presentando 20% y 60.4% de conversión de CO a 0°C y 20°C respectivamente.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos, en la figura 3.6, se aprecia que los catalizadores $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU}_{\text{sec}}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP}$ presentaron mayor actividad catalítica con respecto a los monometálicos de paladio, alcanzando una conversión de CO a temperatura ambiente (20°C) de 65.4% y 61.% respectivamente. Además, también se nota un ligero incremento de la actividad respecto al monometálico de oro (60%), denotando cierta interacción entre los metales; y es que al ser completamente miscibles [132], se puede pensar en la formación de una aleación.

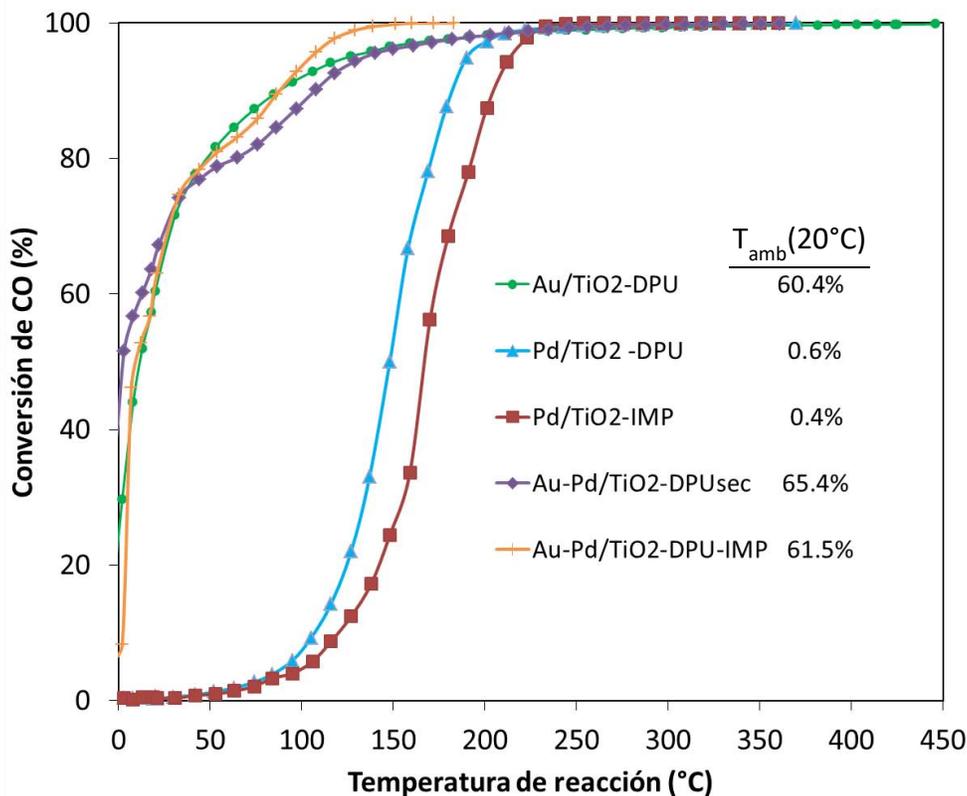


Figura 3.6. Porcentaje de conversión de CO vs temperatura en presencia de los catalizadores monometálicos (Au/TiO₂-DPU, Pd/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-IMP) y bimetalálicos (Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP) y activados a 500°C en H₂. Conversión de CO a T_{amb} (20°C).

Al analizar el comportamiento de los sistemas bimetalálicos, se nota que el método de preparación no influyó significativamente en la actividad catalítica que exhiben dichos materiales, ya que ambos presentan actividad desde temperaturas bajas (0°C) y una conversión mayor al 60% a temperatura ambiente. Por otro lado, en la figura 3.7 se muestra el efecto que tuvo realizar un TT_{int} en el procedimiento de síntesis de los catalizadores bimetalálicos preparados por DPU_{sec}, observándose que la actividad disminuye independientemente cual sea el gas utilizado durante el TT_{int}, siendo este un factor irrelevante para mejorar la actividad de estos materiales. Dicho comportamiento puede estar relacionado con el hecho de que se tiene un menor tamaño de partícula en ausencia de un TT_{int} (3 nm). Sin embargo, no es el único factor, puesto que, cuando comparamos los dos catalizadores

sometidos a un TT_{int} se nota claramente que aunque se tienen tamaños de partícula muy similares, el catalizador tratado a 400°C con aire presentó una mayor conversión a temperatura ambiente (57.5% a 22°C) con respecto a la obtenida por el catalizador tratado bajo un flujo de H_2 (30.3% a 22°C), por lo cual podríamos considerar que al utilizar H_2 , el oro pudo haberse reducido espontáneamente durante la síntesis, lo que provoca que el tamaño de partícula aumente o bien el paladio se reduce y pudiera estarse segregando aleatoriamente en el catalizador bloqueando los sitios activos del oro o quizá se esté formando una aleación, con una mayor proporción de átomos de paladio en la superficie de las partículas dicha hipótesis no fue posible corroborarla mediante ninguna de las técnicas de caracterización empleadas.

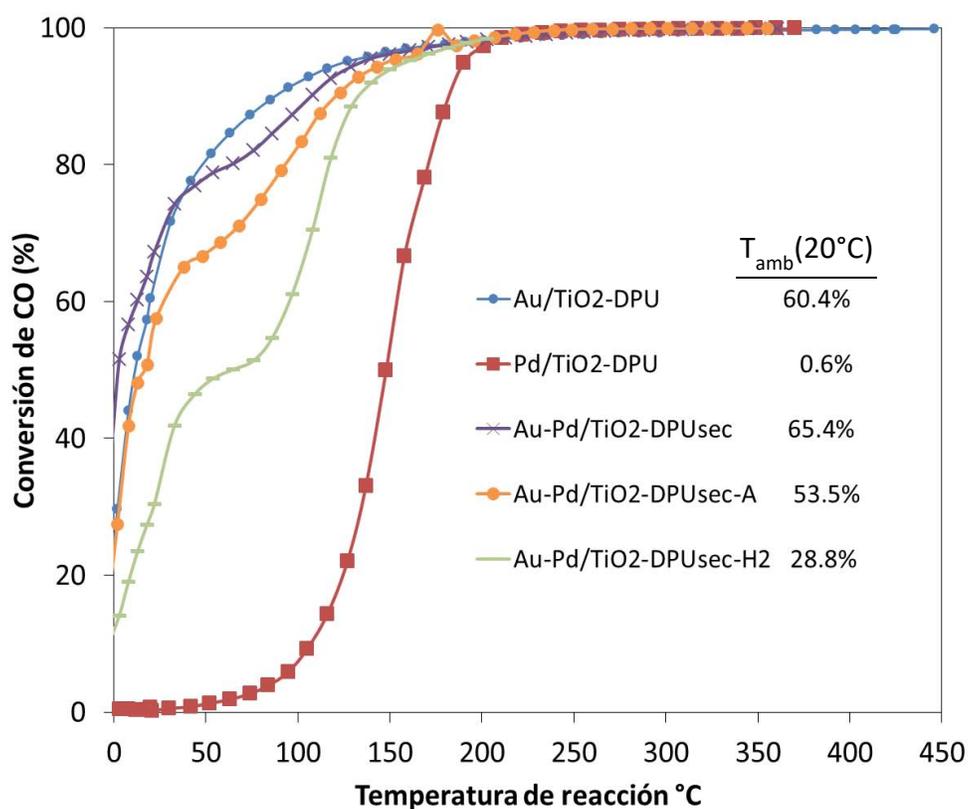


Figura 3.7. Porcentaje de conversión de CO vs temperatura en presencia de los catalizadores monometálicos de Au y Pd, y bimetálicos Au-Pd preparados por DPU_{sec} sometidos a un TT_{int} y activados a 500°C en H_2 . Conversión de CO a T_{amb} (20°C).

Aunque el tratamiento térmico intermedio no fue un factor determinante en la actividad de los materiales bimetalicos sintetizados por DPU_{sec} , se siguió el mismo procedimiento en los materiales preparados bajo DPU-IMP (Figura 3.8), generando cambios significativos en el desempeño catalítico; en el caso particular del catalizador bimetalico con tratamiento térmico intermedio en H_2 (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂), la actividad empeoró (9.87% a 20°C), debido al crecimiento descontrolado de las nanopartículas ($d = 4.38$ nm, $\sigma=2.07$) resultando en una distribución irregular, al encontrarse algunas partículas grandes, lo cual se denota claramente en la imágenes por contraste Z (figura 3.2i); y posiblemente a causa de la reducción espontanea del oro durante la síntesis, siendo éste un factor no deseable, en vista de que quizá, también podría estar favoreciendo que haya una mayor proporción de átomos de paladio en las partículas, es decir, que se tenga partículas bimetalicas con un arreglo superficial diferente. Además, dicho comportamiento también se podría atribuir a que al reducir el paladio durante el tratamiento térmico intermedio, se pierden las condiciones óptimas para depositar el oro viéndose desfavorecida la interacción de éste con el soporte durante la síntesis, o bien, durante la activación del material, el paladio pudo migrar a la superficie de las partículas de oro en una proporción considerable formando una estructura rica de paladio en superficie, lo cual trajo consigo la obstrucción de los sitios activos del oro.

A diferencia del catalizador con TT_{int} en H_2 , al realizar el TT_{int} con aire a 400°C antes de depositar el oro, se obtiene un catalizador bimetalico (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A) que produce un aumento significativo en la actividad catalítica (81.91% a 22°C) presentando un mejor desempeño catalítico respecto a las referencias monometálicas de oro (60.42%) y paladio (0.42%) a T_{amb} , lo cual indica claramente la existencia de un efecto sinérgico, debido a la modificación de sus propiedades estructurales y electrónicas. Además, el catalizador bimetalico alcanza el 100% de conversión a menor temperatura (200°C) con respecto al monometalico de oro (450°C).

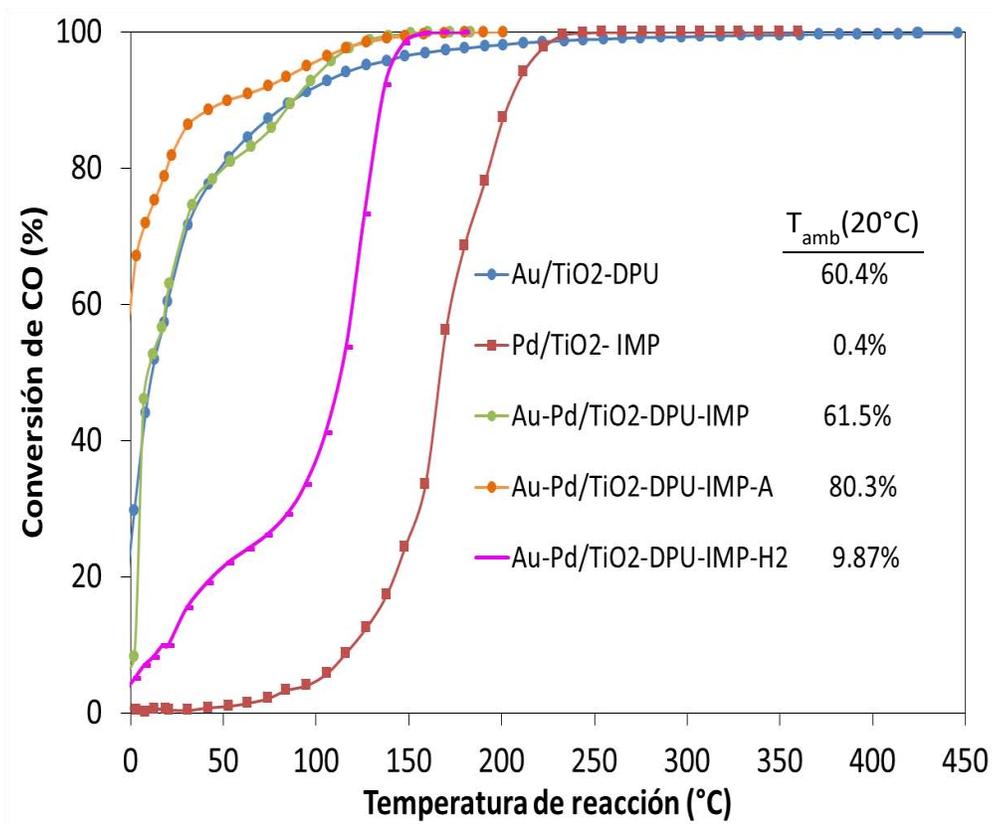


Figura 3.8 Porcentaje de conversión de CO vs temperatura en presencia de los catalizadores monometálicos de Au y Pd y bimetálicos preparados por los métodos – DPU-IMP sometidos a un TT_{int} y activados a 500°C en H_2 . Conversión de CO a T_{amb} (20°C).

De manera general, se observa que en las dos series de materiales sintetizados tanto por DPU_{sec} (Figura 3.6) como por DPU-IMP (Figura 3.7), la menor actividad se presentó al realizar el tratamiento térmico previo al depósito del oro en una atmosfera reductora, ambos materiales se caracterizaron por exhibir un color morado durante el proceso de síntesis, sugiriendo que el oro se reduce espontáneamente y se produce un crecimiento descontrolado de las nanopartículas de oro provocando la disminución de la actividad catalítica. Además, existe la posibilidad de la formación de una estructura aleada dado que los metales son completamente miscibles [132], con una mayor proporción de átomos de paladio en la superficie de la partícula.

En el caso de los catalizadores a los que se les realizó un TT_{int} en una atmósfera oxidante (Aire), su influencia se ve determinada por el método de síntesis utilizado para preparar los sistemas bimetálicos, teniendo en cuenta que en el caso del sistema sintetizado por DPU_{sec} la actividad disminuye con respecto a la actividad alcanzada por el catalizador que no incluyó un TT_{int} , mientras que lo contrario sucede en el sistema preparado por DPU-IMP, al obtenerse el catalizador con el mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO, lo cual indica que el arreglo superficial de la partícula generado beneficia dicha reacción.

3.5 Combustión del hollín

En la combustión de hollín el sistema reaccionante es complejo, puesto que involucra dos fases sólidas, hollín y catalizador, y una fase gaseosa. Las fases involucradas deben estar en contacto para que la reacción de combustión catalítica se pueda llevar a cabo. Como se mencionó en el capítulo II, existen factores que limitan la oxidación de hollín catalizada, entre ellos el tipo de contacto para la mezcla hollín-catalizador. Existen dos tipos de contactos y la diferencia entre ellos radica en que al tener mayor contacto entre ambos compuestos (contacto fuerte), las limitantes por transferencia de masa que pudiesen presentarse se ven disminuidas, aunque en un contacto débil es posible simular mejor el contacto hollín-catalizador en un entorno de condiciones reales de los convertidores catalíticos. En el presente trabajo se optó por hacer el estudio de las pruebas catalíticas de la combustión de hollín utilizando únicamente contacto fuerte, ya que se ha reportado que proporciona mayores velocidades de reacción [105] y la oxidación ocurre a una temperatura significativamente más baja respecto al contacto débil [116].

3.5.1 Condiciones óptimas de activación y pruebas catalíticas

La actividad catalítica de los catalizadores mono y bimetálicos Au-Pd fue evaluada en la reacción de oxidación de hollín, en presencia de aire y óxidos de nitrógeno (NO_x). En primer lugar, a modo de referencia, se realizó la prueba de combustión de hollín- TiO_2 en ausencia de catalizador; la cual consistió en mezclar mediante contacto fuerte 50 mg de TiO_2 con 10 mg de hollín, posteriormente la mezcla fue

colocada en el reactor y se le hizo pasar una mezcla volumétrica 1:1 de aire y NO-N₂ (11.8% O₂ y 500 ppm de NO en balance de N₂). El flujo de gas fue 100 ml/min (50 mLmin⁻¹ de aire y 50 mLmin⁻¹ de NO_x). La reacción fue evaluada respecto a la temperatura, siguiendo una rampa de temperatura de 2°C/min, hasta alcanzar la temperatura de 670°C, obteniendo el máximo de producción de CO₂ a 560°C. Por otra parte, al haber presentado la mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A fungió como referencia para obtener las condiciones óptimas de activación de los materiales y evaluar su eficiencia catalítica en la reacción de combustión de hollín. La selección de la atmósfera de activación (aire o H₂) se llevó a cabo a 500°C, ya que es la temperatura con la que se trabajó en la reacción de oxidación de CO. Una vez seleccionado el gas de activación, se realizó un perfil de temperatura a 300°C, 400°C y 500°C, analizando la influencia de este parámetro en la combustión catalítica de hollín.

De acuerdo a la figura 3.9, se observa que el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A independientemente de la atmósfera utilizada para su activación, presenta el máximo de producción de CO₂ por debajo de los 400°C, es decir, mejora considerablemente la temperatura de combustión de hollín. La muestra activada bajo un flujo de aire presentó un máximo de producción de CO₂ a una mayor temperatura (385°C) con respecto a la tratada en H₂ (355°C). Cabe destacar que dicho material es completamente selectivo a CO₂, en ambos sistemas.

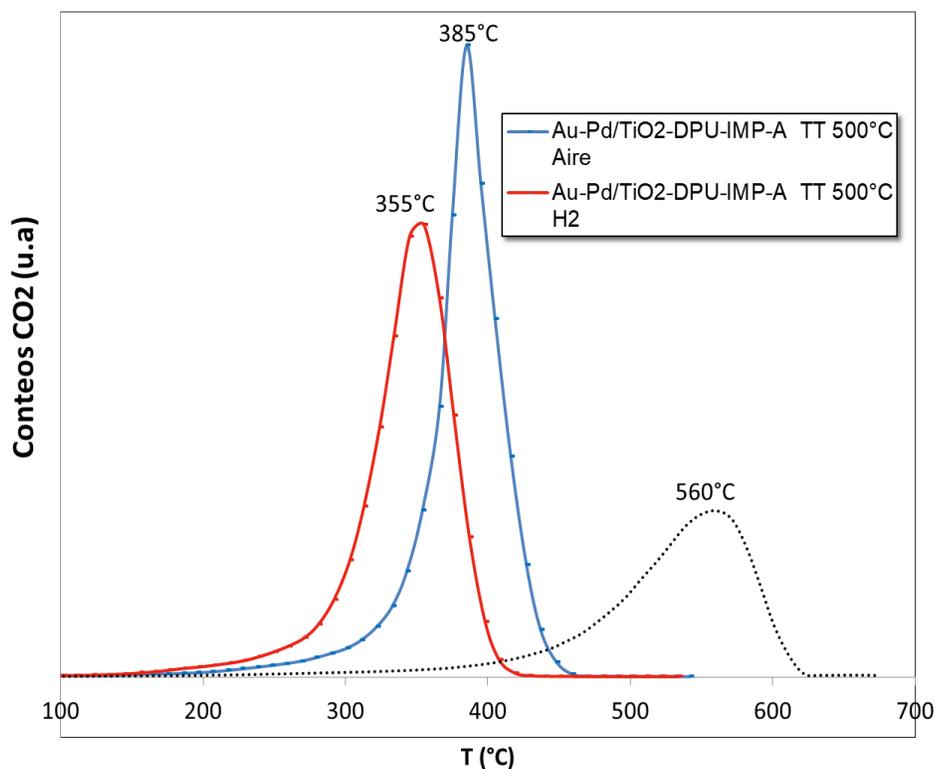


Figura 3.9 Comportamiento catalítico del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A activado a 500°C en H₂ y Aire en la combustión de hollín.

De acuerdo a la figura 3.9, el intervalo de combustión para la mezcla hollín-catalizador (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A) activada en aire se encuentra entre 217°C y 430°C, alcanzando la temperatura T_{50%} a 367°C (Fig. 3.10), entendiendo como T_{50%}, la temperatura cuando se alcanza una combustión del 50% del hollín, siendo un valor comparativo entre los catalizadores preparados. Mientras que el intervalo de combustión para la muestra activada en H₂ es menor, alcanzando el 50% de conversión de hollín a 340°C, siendo este gas el que favorece la quema del hollín en un menor intervalo de temperatura, reduciendo considerablemente la T_{50%}.

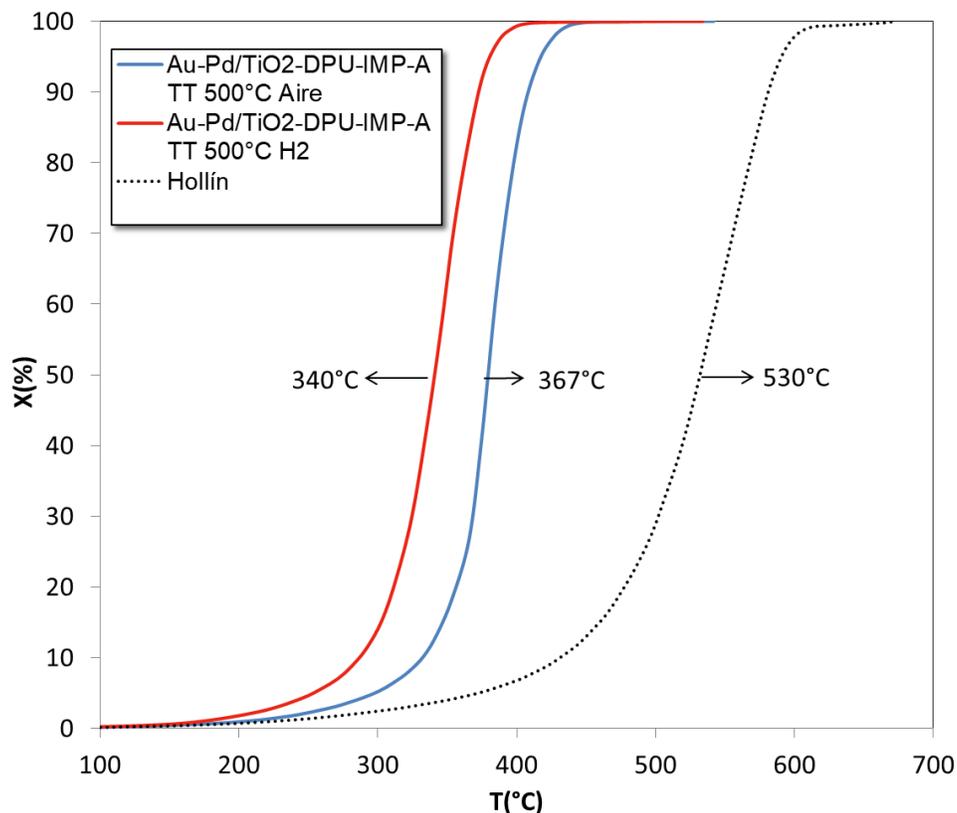


Figura 3.10. Comparación del avance de reacción del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A activado a 500°C en H₂ y Aire en la combustión de hollín.

Una vez seleccionado el H₂ como atmósfera de activación, el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A fue evaluado y previamente activado bajo este gas a distintas temperaturas de activación (300°C, 400°C y 500°C), con la finalidad de obtener de dicho intervalo la temperatura de activación con la cual se reduce más la T_{50%} del proceso de combustión de hollín. En la Figura 3.11a se observa que este parámetro no es determinante, ya que no hay diferencias significativas entre las temperaturas donde se presenta el máximo de producción de CO₂, exhibiéndose apenas una diferencia de aproximadamente 2°C, incluso los datos obtenidos a 300 y 400°C se llegan a traslapar. Debido a lo anterior, se seleccionó la mayor temperatura (500°C), tomando en cuenta que la temperatura a la cual se quema el hollín-TiO₂ se encuentra por encima de los 500°C, mientras que en presencia de un material catalítico se encuentra apenas por debajo de los 400°C. Así mismo, se seleccionó dicha temperatura ya que la reacción se sigue hasta los 550°C ya que al realizar el tratamiento térmico de activación a menor temperatura (300°C o

400°C) se puede llegar a sobrepasar la temperatura de mayor conversión, la estructura que se forma se modifica si se lleva la reacción a mayor temperatura que la temperatura de activación.

En el gráfico posterior (figura 3.11b), se presenta el avance de reacción de la combustión de hollín, el cual fue obtenido a partir del área total bajo la curva de los gráficos de conteos CO₂ provenientes del análisis cromatográfico, considerando ese total como el 100% y obteniendo el porcentaje acumulado a cada temperatura registrada, es decir, cada 10°C. Es importante mencionar que este 100% corresponde a una determinada cantidad de hollín que se está quemando.

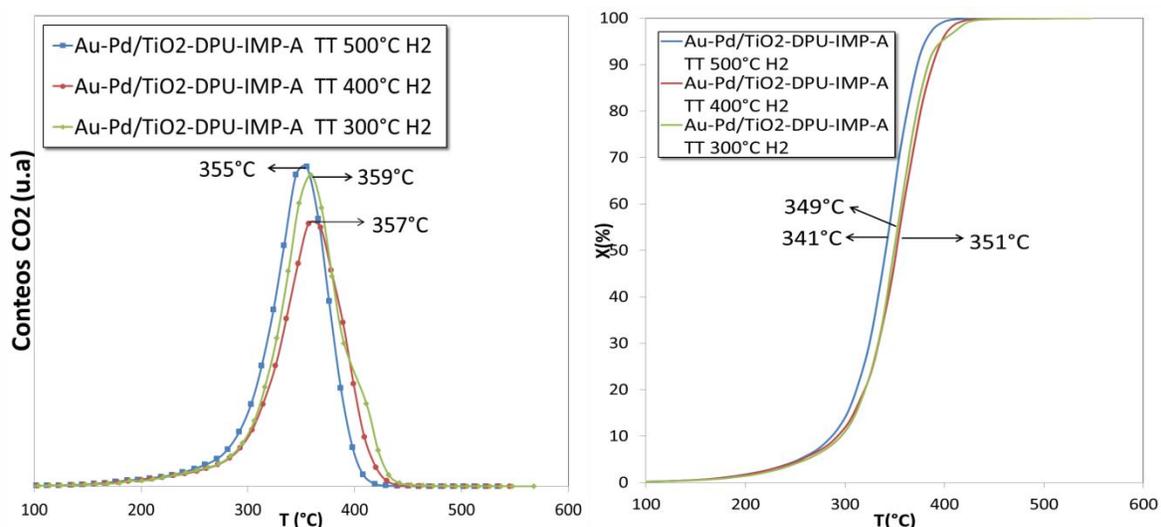


Figura 3.11. Comparación de a) formación de CO₂ y b) avance de reacción, en la combustión de hollín, en presencia del catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A activado en H₂ a 300, 400 y 500°C.

Una vez seleccionadas las condiciones de activación, se realizaron las pruebas de combustión del hollín en presencia de los catalizadores monometálicos (Au/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-IMP), a modo de ser usadas como referencias junto con la prueba hollín-TiO₂. Por otra parte, también fue evaluado el catalizador bimetalico Au-Pd sintetizado por DPU_{sec}, con la finalidad de observar su comportamiento respecto al preparado por DPU-IMP.

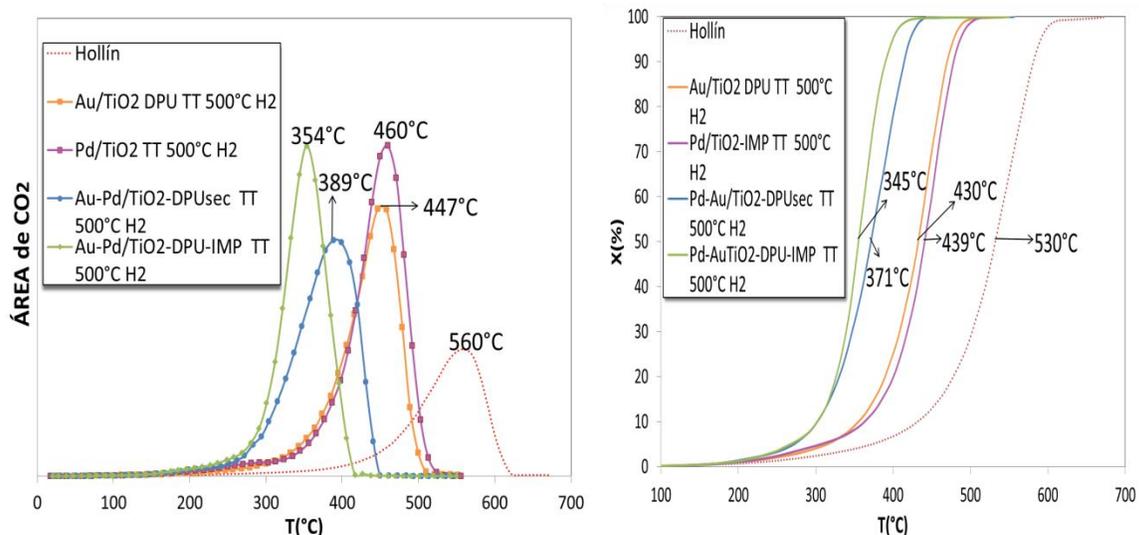


Figura 3.12. a) Formación de CO₂ y b) avance de reacción de la combustión de hollín en ausencia y presencia de los catalizadores monometálicos (Au/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-IMP) y bimetálicos (Au-Pd/TiO₂-DPUsec y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP).

Con los datos obtenidos se puede apreciar (Figura 3.12a), que en la quema del hollín-TiO₂ el máximo de producción de CO₂ se presenta a la temperatura de 560°C, mientras que cuando se pone la mezcla hollín-catalizador monometálico de oro ésta temperatura del máximo de producción de CO₂ disminuye aproximadamente 100°C, obteniendo una temperatura de combustión de 447°C, mientras que en el monometálico de paladio su máximo de producción se presenta en 460°C. En cuanto al intervalo de quema del 100% del hollín para los catalizadores monometálicos se encuentra entre 230°C y 530°C, mientras que para los catalizadores bimetálicos dicho intervalo es menor, situándose entre 210°C y 440°C.

Uno de los factores que determinan la eficiencia catalítica de los catalizadores bimetálicos en la combustión de hollín es el método de preparación y esto se puede ver claramente al comparar la temperatura de combustión alcanzada por los materiales Au-Pd/TiO₂-DPUsec y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP (Figura 3.12a). De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que la temperatura a la cual se presenta el máximo de producción de CO₂ para el catalizador sintetizado por DPU-IMP (354°C), disminuye 34°C con respecto a la temperatura del máximo de producción

de CO₂ obtenido con el catalizador sintetizado por DPU_{sec} (389°C), por lo tanto, el catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂--DPU-IMP resulta ser el más activo reduciendo considerablemente la T_{50%} hasta 345°C (Figura 3.12b), esta disminución de la temperatura se encuentra asociada al método por el cual fue depositado el paladio ya que en dicha muestra se depositó mayor cantidad de paladio (71% de la carga teórica) proporcionando el oxígeno activado necesario para la quema del hollín a una menor temperatura, mientras que por DPU_{sec} solo se deposita el 28% de la carga teórica de paladio. Cabe señalar que el tamaño de partícula no es un factor determinante para disminuir la temperatura de combustión del hollín ya que el catalizador por DPU-IMP el cual exhibió el mejor desempeño catalítico presentó mayor tamaño de partícula (4nm) respecto al catalizador por DPU_{sec} (3nm). No obstante, en ambos materiales se observa la existencia de un efecto sinérgico en comparación con sus referencias monometálicas. Una explicación de dicho efecto se puede encontrar en el papel que juega cada uno de los constituyentes del catalizador en la reacción de oxidación. La combustión catalítica de hollín en presencia de NO_x se puede llevar a cabo mediante dos mecanismo simultáneos; 1) mecanismo redox, donde uno de los metales u óxidos metálicos provee la activación del oxígeno molecular (lo cual muy probablemente ocurra por quimisorción disociativa) y el otro metal u óxido metálico debería estar en contacto directo con el hollín, y proveer el oxígeno activado al hollín. El estado de oxidación de este segundo óxido metálico podría ser cambiado por la presencia del primer óxido metálico. Tal mecanismo ha sido propuesto en la literatura de oxidación de CO para el catalizador Ag/Mn [133], y explica la alta actividad de otros catalizadores muy activos para la oxidación de CO (Au, Cu, Pd o Pt) soportado sobre MnOx [134]. También para la oxidación del hollín, tal mecanismo ha sido sugerido por Inui y col. [135], quien explicó la alta reactividad para sus catalizadores compuestos. 2) Mecanismo en fase gaseosa asistido por NO_x donde el NO₂ gaseoso es la especie reactiva y mediante el ciclo de oxidación NO:NO₂ se acelera la combustión de hollín.

Cabe mencionar que tanto los catalizadores monometálicos como bimetálicos son completamente selectivos hacia CO₂.

En cuanto a las temperaturas marcadas en las figura 3.12b están relacionadas con la $T_{50\%}$ de la reacción de combustión y se aprecia que estas temperaturas varían en un intervalo de no más de 10°C entre los catalizadores monometálicos

Conforme a los resultados obtenidos por TEM, el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP presentó un tamaño de partícula mayor (4 nm) con respecto al catalizador preparado por DPU_{sec} (3 nm), con lo que pudiera pensarse en un catalizador menos activo, sin embargo, al observar los resultados obtenidos, se aprecia que el tamaño de partícula no es un factor determinante en la actividad catalítica presentada por los catalizadores bimetálicos en la reacción de oxidación de hollín. De hecho, su desempeño podría ser atribuido exclusivamente al método de síntesis, en el cual posiblemente se forman dos estructuras con composición diferente. En el caso del catalizador preparado por DPU-IMP este posee mayor proporción de átomos de paladio, los cuales proporcionan el oxígeno activo, debido a su mayor capacidad de enlace con el O₂; ya que la activación de O₂ no se produce en el Au un hallazgo reportado por Huang y col. [29,135].

Con el objetivo de obtener materiales que disminuyeran más la $T_{50\%}$ en la reacción de oxidación de hollín, los catalizadores preparados por DPU_{sec} que fueron sometidos a un TT_{int} fueron evaluados, apreciándose que dicho tratamiento afecta de manera considerable su eficiencia catalítica en la quema del hollín. En particular, el catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-A se vio afectado, debido a que presentó el máximo de producción de CO₂ por encima de los 400°C (Figura 3.13a), disminuyendo en 113°C la $T_{50\%}$ del proceso de combustión de hollín en comparación a la prueba realizada sin presencia de catalizador. Por otro lado, el catalizador sometido a un tratamiento intermedio bajo un flujo de hidrógeno (Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-H₂) mostró un máximo de CO₂ a 377°C , resultando ser el catalizador más activo de esta serie, al disminuir en 174°C la $T_{50\%}$ (figura 3.13b). Es importante mencionar que el catalizador sin presencia de un TT_{int} presentó una actividad catalítica intermedia en la serie de catalizadores por DPU_{sec}.

Ambos catalizadores bimetálicos sometidos a un TT_{int} presentan un tamaño de partícula muy similar y de acuerdo al análisis EDS la misma cantidad de paladio, por lo cual la disminución en la $T_{50\%}$ del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPUsec-H₂ respecto a su análogo (Au-Pd/TiO₂-DPUsec-A), no se encuentra relacionada con dichos factores. Contrario a lo observado en la reacción de oxidación de CO, la atmósfera reductora del TT_{int} produce un catalizador con mejor desempeño catalítico en la combustión de hollín, para lo cual una posible explicación es que las condiciones de síntesis en dicho material benefician la quema del hollín, ya que la formación de una aleación es factible; sin embargo, la composición de la superficie puede ser diferente, siendo rica en átomos de paladio, los cuales proporcionan el oxígeno activado, mientras en la oxidación de CO al tener más átomos de paladio en superficie estos perjudican el desempeño catalítico al bloquear los sitios activos del oro, sin embargo, no se debe olvidar que el paladio disocia el O₂ y el O₂ activado puede reaccionar fácilmente con CO adsorbido en un átomo de oro vecino y producir CO₂.

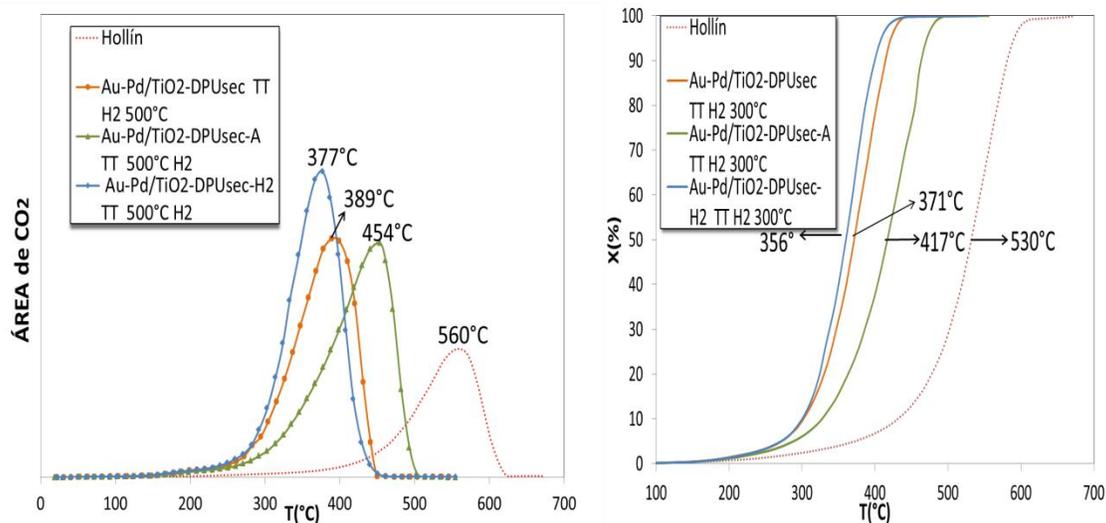


Figura 3.13. a) Formación de CO₂ y b) avance de reacción del hollín en ausencia y presencia de los catalizadores bimetálicos (Au-Pd/TiO₂-DPUsec, Au-Pd /TiO₂-DPUsec-A y Au-Pd /TiO₂-DPUsec-H₂) en la combustión de hollín.

Respecto a la serie de materiales bimetálicos preparados bajo DPU-IMP (Figura 3.14 a-b), el introducir un tratamiento térmico intermedio durante la síntesis, no es un factor relevante ya que las temperaturas a las cuales se presenta el máximo de producción de CO₂ son muy cercanas (Figura 3.14a), siendo la mayor diferencia entre ellas de apenas 4°C, observándose el traslape entre los gráficos.

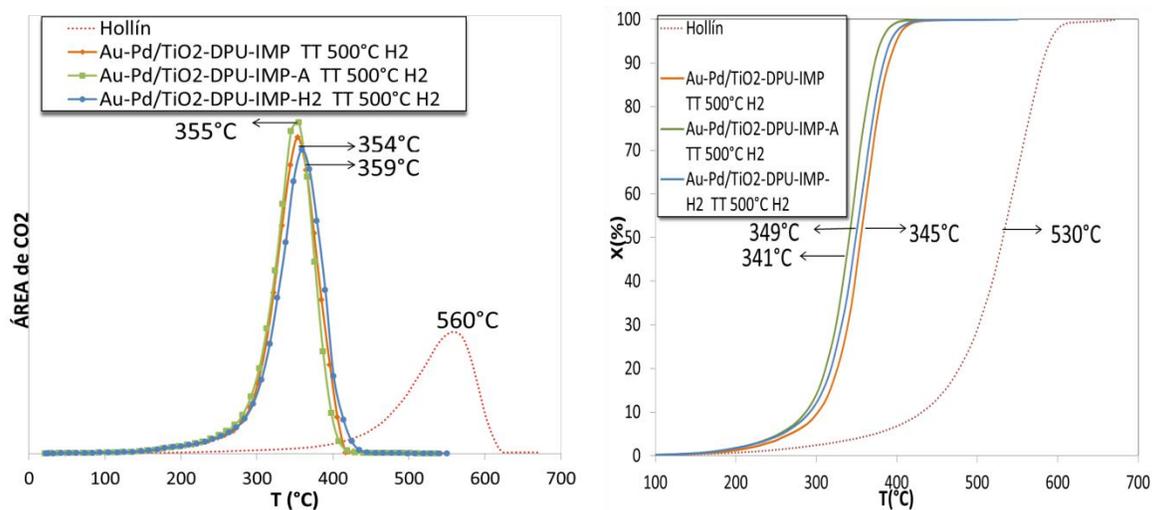


Figura 3.14. a) Formación de CO₂ y b) avance de reacción del hollín en ausencia y presencia de los catalizadores bimetálicos (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP, Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A, Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂).

En la tabla 3.6 se muestra la T_{50%} correspondiente a los catalizadores bimetálicos y al hollín sin catalizador, mientras en la figura 3.15, se muestra una gráfica comparativa del valor T_{50%} de los materiales bimetálicos sintetizados por DPU_{sec} e DPU-IMP. De manera general, al comparar las dos series de catalizadores se observa claramente que los sistemas por DPU_{sec} presentan una mayor T_{50%} lo cual puede estar asociado a la baja cantidad de paladio depositada con respecto a los catalizadores por DPU-IMP.

Se observa que no existen diferencias significativas entre los catalizadores bimetálicos por DPU-IMP, sin embargo, se seleccionó el mejor catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A, ya que dicho material presentó el mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO, aunque ambas reacciones siguen un mecanismo diferente se eligió este material ya que en el escape de un motor de combustión interna se encuentran presentes tanto material carbonoso particulado, CO, NO_x,

entre otros. Se disminuyó en 189°C la $T_{50\%}$ respecto al proceso de combustión de hollín en ausencia del catalizador. La brecha del catalizador por DPU_{sec} con respecto al catalizador DPU-IMP; sometidos ambos a un TT_{int} en la misma atmósfera (aire) fue de 76°C. En resumen, el método de síntesis DPU-IMP con un TT_{int} en aire representa una alternativa interesante en la preparación de materiales catalíticos Au-Pd ya que resultó ser el óptimo en las dos reacciones de interés (oxidación de CO y combustión de hollín).

Tabla 3.6 $T_{50\%}$ de los catalizadores monometálicos Au y Pd y bimetalicos de Au-Pd en la combustión de hollín.

Catalizador	$T_{50\%}$ (°C)
Hollín (sin catalizador)	530
Au/TiO ₂ -DPU	430
Pd/TiO ₂ -DPU	439
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec}	371
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -A	417
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -H ₂	356
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP	345
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-A	341
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-H ₂	349

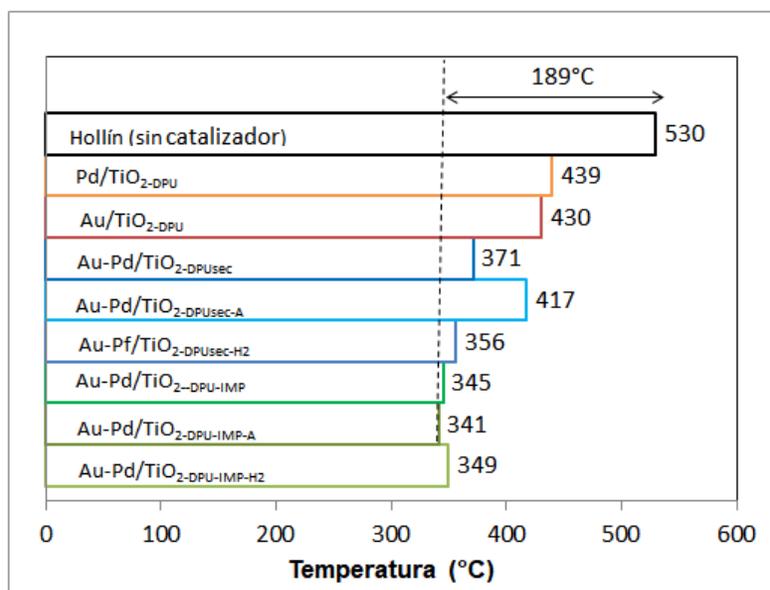


Figura 3.15 $T_{50\%}$ de los catalizadores bimetalicos de Au-Pd en la combustión de hollín.

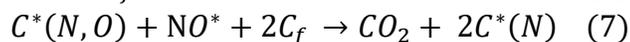
3.5.2 Efecto de la presencia de NO_x en la combustión del hollín

Para analizar el comportamiento o la influencia de los óxidos de nitrógeno (NO₂ y NO) en la combustión de hollín, se realizaron tres ensayos catalíticos bajo diferentes condiciones de reacción. En el primero ensayo, se omitió la presencia del hollín, es decir, solo se colocaron 50 mg de catalizador y se hizo fluir a través de éste la mezcla de reacción (50 ml/min NO_x+50 ml/min O₂); la segunda evaluación consistió en colocar la mezcla catalizador activado-hollín en el reactor y hacer pasar los flujos de NO_x+O₂ utilizando la metodología descrita en el capítulo II apartado 2.3.2. El último consistió en la mezcla catalizador activado-hollín sin la presencia del flujo de NO_x, sustituyendo los 50 ml/min de NO_x por N₂. El catalizador utilizado fue el que resultó ser más activo en las dos reacciones de estudio (catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A), tratado térmicamente a 500°C en H₂.

En la Figura 3.16a se presenta el cambio de la concentración en ppm de NO y NO₂ únicamente en presencia del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP. Se observa un aumento en la concentración de NO₂ a partir de los 160°C, la cual es más intensa a partir de los 232°C, esto se le atribuye a la reacción entre el NO y el O₂ para formar NO₂, pasando esta temperatura la producción del dióxido de nitrógeno aumenta de manera exponencial hasta 277 ppm a 348°C. Con respecto a la concentración de NO, su comportamiento inicial permanece constante hasta los 221°C, disminuyendo posteriormente. Por encima de los 348°C la concentración de NO incrementa, mientras la de NO₂ disminuye hasta sus valores iniciales con el aumento de temperatura.

En contraste, en la Figura 3.16b se presentan los resultados de la prueba catalítica tradicional (mezcla catalizador activado + hollín + NO_x), observándose el cambio de la concentración de los NO_x y la formación del CO₂; anexando a modo de referencia las líneas punteadas que corresponden al experimento planteado en la figura 3.16a con la finalidad de analizar la evolución con y sin hollín.

Recordando las siguientes reacciones mostradas en el capítulo I.



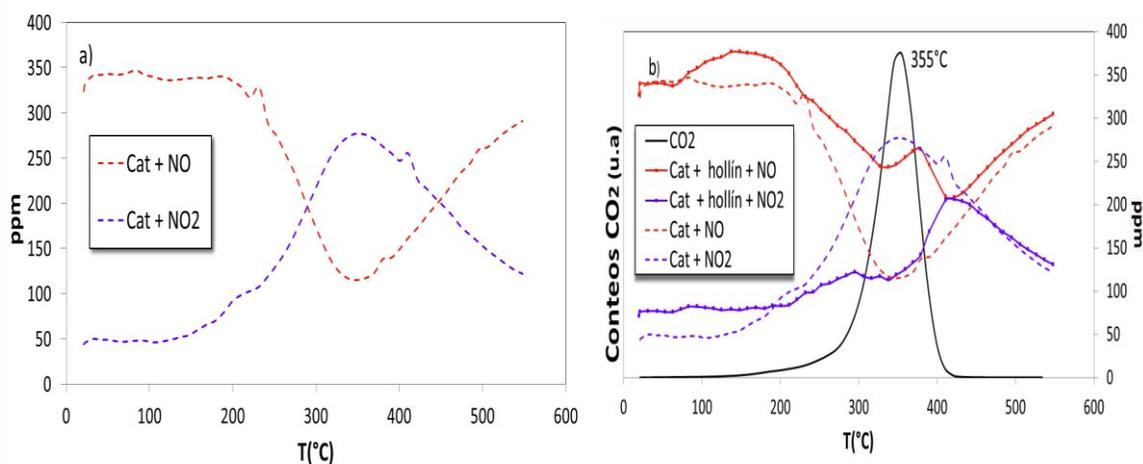
En el caso de la Figura 3.16b, en presencia del hollín sigue presentándose un incremento en la producción de NO_2 (línea azul) y la disminución en la concentración de NO (línea roja) a partir de $\sim 180^\circ\text{C}$, sin embargo, no se observa la misma concentración en ppm de NO y NO_2 con respecto al catalizador + NO_x , lo cual puede estar asociado a que el catalizador oxida el NO a NO_2 ; aprovechando este último como un oxidante del hollín, o bien, la reacción de disociación del NO_2 en la superficie del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A es más rápida o se lleva a cabo de manera paralela a su formación.

La concentración del NO presenta una disminución alrededor de los 190°C , misma temperatura donde se observa el comienzo de la generación del CO_2 con mayor rapidez. Posteriormente, la rapidez de reacción de adsorción y formación de intermediarios de reacción superficiales con los átomos de carbono aumenta, mostrando un consumo considerable del NO_2 hasta una temperatura de 355°C (Figura 3.16b), la cual es la temperatura de la mayor quema de hollín, es decir, de la mayor producción de CO_2 , esta disminución se observa debido a la utilización del NO_2 en la reacción. Con respecto al comportamiento del NO_2 se observa una diferencia significativa, ya que presenta una gran disminución en su concentración en relación a la que se da en ausencia de hollín, posiblemente por el consumo de éste al ser un oxidante más fuerte para la quema del hollín o por la formación de N_2 , tal como lo describe el mecanismo de reacción antes presentado. Lo anterior indica que la formación de NO_2 es un paso vital en la eliminación simultánea de NO_x y hollín.

Cabe señalar que en el intervalo de mayor combustión del hollín la concentración del dióxido de nitrógeno no presenta cambios significativos; conforme la producción de CO_2 disminuye, la concentración del NO_2 comienza a aumentar

producto de la ausencia de sitios reactivos de carbono posteriores a la disociación; esto se aprecia de mejor manera pasando los 432°C en donde el hollín se ha consumido casi por completo y el comportamiento tanto del NO₂ como del NO es igual al que se presenta sin la presencia de hollín (línea punteada azul).

En contraste, se observa que posterior al segundo máximo de producción de NO₂ (línea azul), la producción de NO₂ comienza a disminuir con la temperatura, debido a las limitaciones termodinámicas del equilibrio NO/NO₂, el cual no es favorable por encima de 450°C [137].

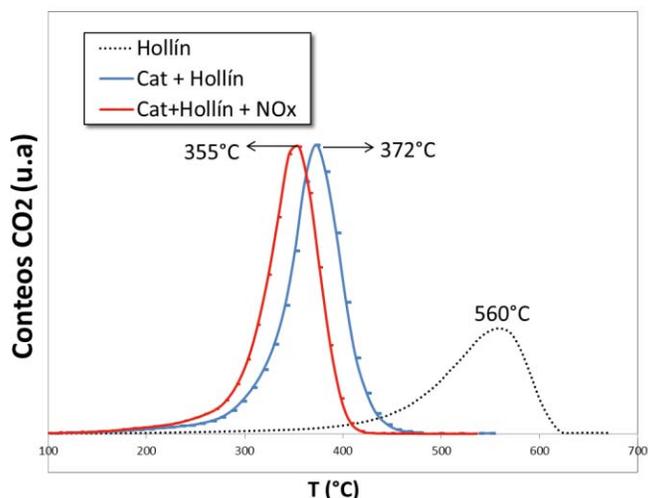


*Cat= Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A

Figura 3.16. a) Comportamiento del NO (líneas rojas) y NO₂ (líneas azules), b) comportamiento del NO y NO₂ en la eliminación simultánea con hollín.

En la figura 3.17 se muestra la prueba catalítica realizada al catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A en ausencia y presencia de NO_x, donde se nota que hay una disminución de aproximadamente 17°C en la temperatura de combustión, lo cual es un claro efecto favorable de la presencia de NO en la alimentación. Al existir óxidos de nitrógeno en la atmósfera gaseosa de la reacción, esta se lleva a cabo por un mecanismo asistido por NO_x simultáneamente al mecanismo redox. El NO en presencia de O₂ (y en función de la temperatura y de la presión parcial de O₂) forma NO₂, el cual es una especie móvil reactiva más oxidante que el oxígeno, mostrando un aumento significativo de la velocidad de reacción con respecto con

respecto al proceso de oxidación competitiva utilizando O_2 [137], de manera que la presencia de NO_x favorece la oxidación de hollín a una menor temperatura.



*Cat= Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A

Figura 3.17. Formación de CO_2 a partir de la combustión de hollín en presencia del catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A; en ausencia y presencia de NO_x .

Es posible que en la prueba realizada en ausencia de NO_x el mecanismo este basado en un efecto “spillover”, donde el oxígeno es disociado por el paladio y el óxido de titanio para ser activado y posteriormente es transferido a la superficie del hollín, donde reacciona produciendo complejos de oxígeno superficiales, CO y CO_2 , sufriendo este una disminución despreciable de la selectividad hacia CO_2 del 100% al 99.69%.

En la prueba realizada en presencia de un flujo de NO_x el catalizador es completamente selectivo hacia CO_2 , pudiendo ser que reaccione el hollín + NO_2 y posteriormente siga el mecanismo basado en el efecto “spillover” ya que la caída es parecida al gráfico en ausencia de NO_x (cat + hollín). Al existir una mayor concentración de NO_2 , se genera mayor producción de CO_2 , lo cual a su vez corresponde a la mayor quema de hollín, siendo consistente en tener una mayor temperatura de quema del hollín.

En consecuencia, al seguir distintos mecanismos intervienen nuevos parámetros al determinar la velocidad de combustión, como por ejemplo, el tamaño de la interfase entre las partículas y los sitios activos del catalizador o la movilidad de las partículas parcialmente quemadas sobre la superficie para generar una nueva interfase. La interfase entre el hollín y el soporte es también probablemente un factor a considerar.

3.5.3 Ciclos de uso

Para conocer la estabilidad del catalizador que presentó mayor actividad catalítica en la combustión de hollín (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A), se llevaron a cabo una serie de cinco pruebas catalíticas al mismo material catalítico, sin someterlo a alguna reactivación entre cada ciclo.

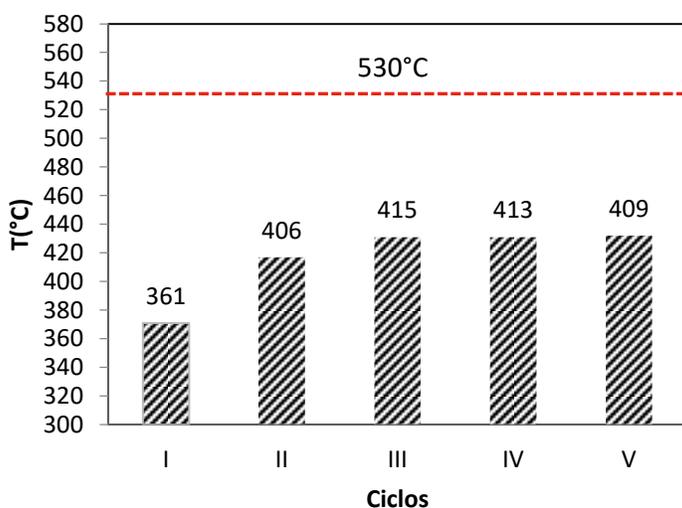


Figura 3.18. Temperatura al 50% de combustión hollín en cada ciclo de uso con el catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A.

En la Figura 3.18 se muestra la temperatura correspondiente a la combustión del 50% de hollín en cada uno de los ciclos. Es posible observar claramente que la actividad catalítica decrece considerablemente del primer ciclo al segundo, presentando una disminución de la T_{50%} de 361°C a 406°C, lo cual puede deberse a un aumento en el tamaño de las nanopartículas o por la adsorción de carbonatos en la superficie, así como por el reacomodo de los átomos en superficie e incluso un cambio en su estado de oxidación bajo condiciones de reacción. Del segundo ciclo al tercero la actividad sigue decreciendo, pero lo hace en menor grado,

incrementando la $T_{50\%}$ de 406°C a 415°C. Sin embargo, la temperatura a partir del tercer al último ciclo ya no incrementa, evidenciando que ya no existen cambios considerables, lo cual puede indicar que ya no hay un aumento en el tamaño de las nanopartículas o inclusive un cambio en la estructura del catalizador. Después de las cinco pruebas catalíticas la temperatura del quemado del 50% del hollín ($T_{50\%}$) aumenta en aproximadamente 54°C, la cual sigue estando por debajo de la temperatura $T_{50\%}$ en la combustión no catalítica del hollín (531°C), representada con la línea roja punteada en la figura 3.18. No obstante, en lo que respecta a la selectividad hacia CO_2 , ésta sufre una disminución despreciable del 100% al 99.82% en el quinto uso en comparación con las pruebas precedentes.

Para corroborar la hipótesis del aumento del tamaño en las nanopartículas al transcurrir los ciclos, se realizó un análisis por TEM (Figura 3.19a), observándose que después de los cinco ciclos de uso, las nanopartículas de Au-Pd tuvieron un aumento de 3.49 nm, es decir, adquirieron un tamaño promedio de aproximadamente 7 nm. Además, se presentó una desviación estándar de 2.6 nm, exhibiéndose una mayor distribución de tamaños, producto de la aglomeración de las nanopartículas.

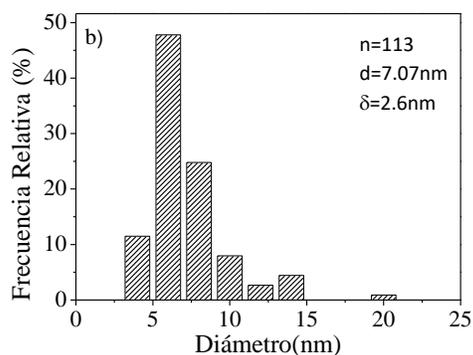
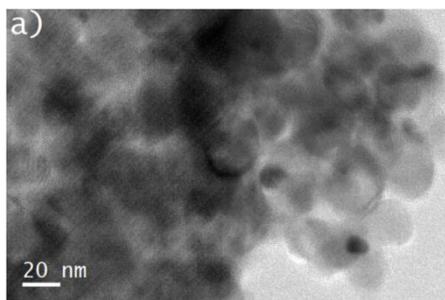


Figura 3.19 a) Imágen de microscopía electrónica en modo HAADF y b) distribución del tamaño de partículas del catalizador bimetalico: Au-Pd/TiO₂. DPU-IMP-A posterior a 5 ciclos catalíticos en la combustión de hollín.

Con la finalidad de conocer e identificar las especies presentes en superficie, al catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A se le realizó un análisis IR mediante la técnica de ATR (Attenuated Total Reflection). En la figura 3.20, se observan los espectros IR obtenidos del catalizador antes de reacción, después de reacción y al finalizar los cinco ciclos de uso. Se visualiza la formación de una banda en 1635 cm⁻¹ asociada a modo vibracional correspondiente al bending del agua [138], mientras se observa otra banda perteneciente a compuestos carbonatados adsorbidos; grupos de bicarbonato, asignada a carboxilatos $\nu_s(\text{CO}_2)=1104 \text{ cm}^{-1}$ [139] adsorbidos en el catalizador posterior a los cinco ciclos catalíticos; si bien los carbonatos son intermediarios de reacción, también pueden propiciar la desactivación al quedar adsorbidos en la superficie catalítica bloqueando los sitios activos y actuando como venenos catalíticos. Esto dilucida la razón del decremento en el desempeño catalítico, el cual es más notorio del primer al tercer ciclo al mostrarse un evidente aumento de la T_{50%}, aunque no es posible descartar del todo la participación de otros factores como la sinterización.

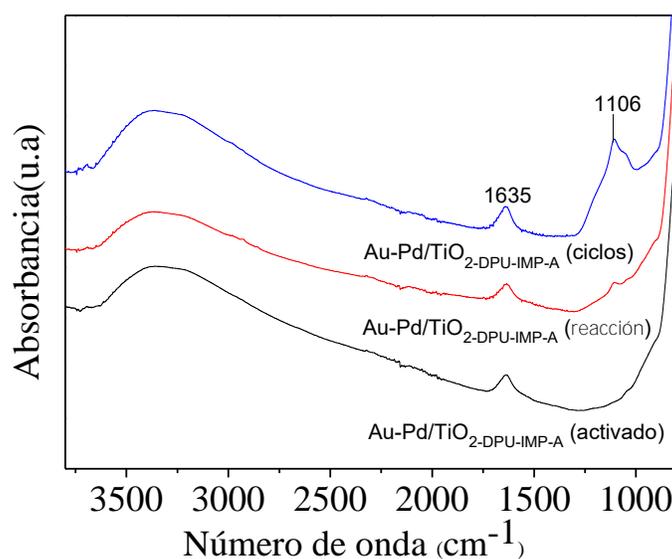


Figura 3.20 Espectros de ATR-IR del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A antes de reacción en la combustión de hollín, después de una reacción y al finalizar cinco ciclos catalíticos de uso.

3.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducibilidad de los materiales catalíticos se analizó a través de un análisis cualitativo de TPR con H_2 . Cabe señalar que los catalizadores fueron evaluados sin un tratamiento previo.

En la figura 3.21 se ilustran los perfiles H_2 -TPR de las referencias monometálicas Au/TiO_{2-DPU} y Pd/TiO_{2-DPU} , y la serie de materiales bimetálicos por DPU_{sec}

En el perfil de consumo de hidrógeno del catalizador Au/TiO_{2-DPU} se muestra únicamente un pico característico aproximadamente en $132^\circ C$, el cual es asignado a la reducción de Au^{3+} a Au^0 ; el pico comienza a formarse en $109^\circ C$ y finaliza en $158^\circ C$. En cuanto al catalizador monometálico de paladio, en la literatura se hace alusión que la reducción de paladio (Pd^{2+}) con H_2 se da desde bajas temperaturas, cerca de los $55^\circ C$ en el caso del PdO puro, aunque esta temperatura puede variar dependiendo de la cantidad de paladio depositado en la muestra [140]. En nuestro caso, el catalizador monometálico de paladio preparado por DPU presentó un pequeño pico asociado a la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 [141], la baja intensidad de dicho pico puede deberse a la baja cantidad de metal depositado en la muestra, ya que la intensidad aumenta con la carga [142]. El consumo máximo se encuentra en $46.3^\circ C$, iniciando en 43.4 y terminando en $73^\circ C$.

En el caso de los catalizadores bimetálicos $Au-Pd/TiO_{2-DPU_{sec}}$ y $Au-Pd/TiO_{2-DPU_{sec-A}}$, únicamente se observa un máximo de consumo de hidrógeno en $57.1^\circ C$ y $82^\circ C$ respectivamente, lo que significa que el paladio está modificando la temperatura de reducción del oro, resultado probablemente de la formación de una estructura bimetálica con una estructura aleada. En particular, el catalizador $Au-Pd/TiO_{2-DPU_{sec-A}}$ se encuentra desplazado respecto al otro bimetálico, encontrándose más cercano de la temperatura de reducción del oro, lo cual podría denotar una interacción diferente entre los metales, corroborando que variaciones en el procedimiento de síntesis, por ejemplo, la introducción de un tratamiento térmico intermedio, ya sea en atmósfera oxidante o reductora puede modificar las propiedades estructurales y electrónicas del material.

Durante TT_{int} en aire, se forma óxido de paladio, para el cual se ha reportado un pico positivo con un máximo $<100^{\circ}C$ [143]. Hosseini y col. [143] también identificaron este mismo pico en catalizadores de 0.5% Pd/TiO₂, debido a la reducción de especies PdO. Por otra parte, no se visualizó en ninguno de los materiales bimetálicos, un pico de consumo de hidrógeno a $400^{\circ}C$, el cual se presenta por altas temperaturas usadas en el proceso de calcinación y el cual ha sido asignado a la reducción de especies PdO que interactúan fuertemente con el soporte [144].

En relación con el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-H₂ no se observó un pico de reducción, esto debido a que el oro ya se encuentra reducido previo a su análisis por TPR. Se ha sugerido que dicha reducción sucede espontáneamente durante la síntesis, al poner en contacto la solución del precursor de oro con el Pd⁰/TiO₂ obtenido después del TT_{int} con H₂, muestra de ello es el color purpura observado.

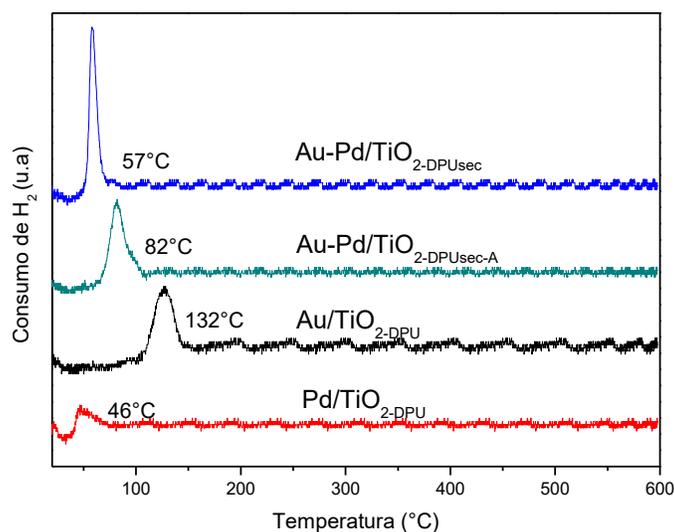


Figura 3.21. Perfiles TPR de los catalizadores frescos monometálicos (Au/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-DPU) y bimetálicos sintetizados por DPU_{sec} (Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} y Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}-A).

En la serie de materiales donde el paladio fue depositado por IMP no fue posible visualizar un pico de reducción, ya que la muestra se reducía inmediatamente al entrar en contacto con la mezcla H₂/Ar, lo cual fue posible deducir ya que originalmente no se observaba ningún pico de reducción pero sí un cambio en el

color de la muestra, de café claro a gris. Por tal motivo, se procedió a realizar el análisis TPR a una temperatura constante de 0°C y monitorear el consumo de hidrógeno respecto al tiempo (Figura 3.22). En dicha figura, se muestran los picos de reducción correspondientes al catalizador monometálico de paladio preparado por IMP y el bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A. Se han identificado grandes picos de consumo de hidrógeno en catalizadores de paladio soportados en carbono activado, a temperaturas alrededor de 30°C e inclusive temperaturas inferiores que corresponden a la reducción de óxido de paladio [145].

Por otra parte, se ha visto en catalizadores de Pd/CeO₂, que entre más disperso se encuentra el paladio, existe un mayor número de moléculas de PdO en estrecho contacto con el soporte y es así que se reduce a una temperatura más alta, además, la posición del pico cambia a una temperatura más baja a medida que aumenta la carga de Pd, asimismo la intensidad también aumenta con la carga [142]. Posiblemente esta es una de las razones por la que la temperatura de reducción del catalizador Pd/TiO₂-IMP se desplaza a temperaturas más bajas al tener mayor carga de Pd respecto al monometálico de paladio por DPU (véase tabla 3.4).

El pico del catalizador bimetálico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A comienza a formarse antes y presenta una mayor intensidad con respecto al monometálico de paladio, lo cual resulta congruente, ya que incluye la reducción tanto del paladio como del oro. Estos resultados, nuevamente sugieren que se tiene una estructura bimetálica y la formación de una aleación Au-Pd es factible, con menor cantidad de átomos de Pd⁰ ya que el consumo de H₂ es mayor, sin embargo, es complicado saber que arreglo atómico se tiene en la superficie. Para esta serie de catalizadores, el máximo en el pico de reducción para ambos sistemas se encuentra en ~ 6.5 min.

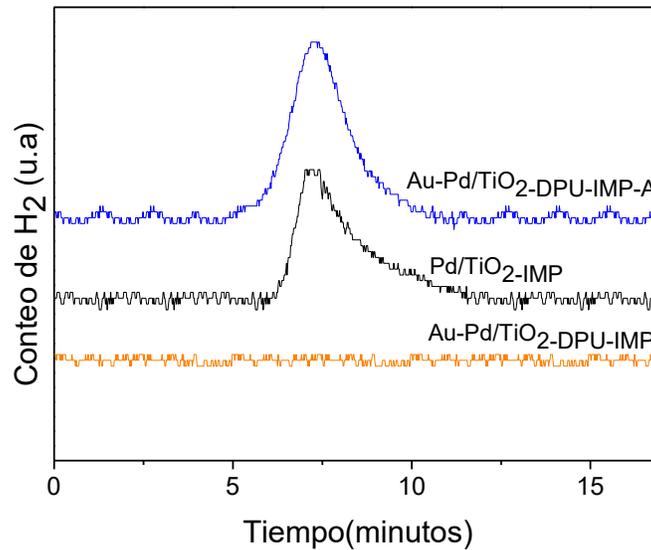


Figura 3.22. Perfil H₂-Tiempo TPR de los catalizadores frescos monometálico (Pd/TiO₂-IMP y bimetálicos sintetizados por DPU-IMP (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A) a temperatura constante (0°C).

Ya que no fue posible visualizar un pico de reducción asociado al catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP a 0°C, se siguió el experimento incrementando la temperatura gradualmente. El pico de reducción para este catalizador apareció a los 15°C y concluyó aproximadamente a los 16.3°C en un lapso de 4 min, observándose el máximo en ~2 min (Figura 3.23). Probablemente la razón de que el pico de reducción se presente a mayor temperatura es que puedan existir especies de Pd⁰ aisladas que no estén formando parte de la aleación. Para este material se presenta un pico más ancho que también incluye la reducción de ambos metales.

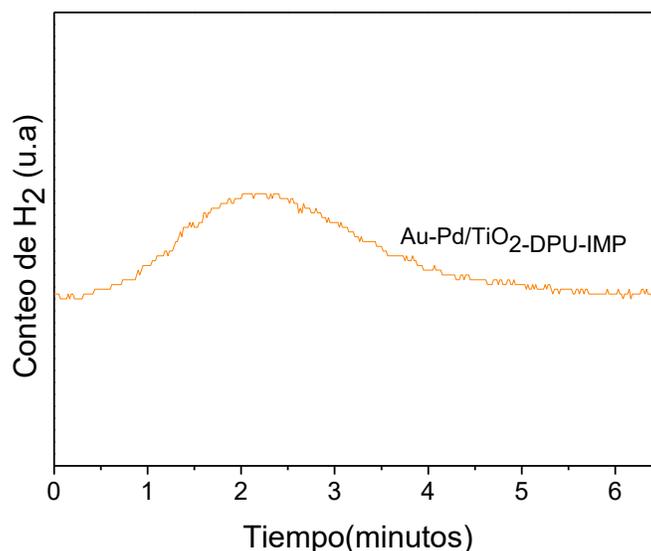


Figura 3.23. Perfil H₂-Tiempo TPR del catalizador bimetalico (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP) a temperatura constante (15°C).

Con respecto al catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂ no fue posible visualizar un pico de reducción ya que al haberse sometido a un tratamiento intermedio con H₂, igual que en el catalizador preparado por DPU_{sec}, ambos metales ya que se encuentran en estado metálico después de la síntesis.

Durante las reacciones catalizadas por Pd en presencia de H₂ existe la posibilidad de la formación de hidruros de Pd; sin embargo, no fue posible visualizar un pico negativo en los catalizadores de paladio, en alrededor de 60°C, correspondiente a la liberación de hidrógeno, producto de la descomposición térmica de la fase β-hidruros de paladio (β-PdH), formados a bajas temperaturas durante los TPR [143]. Se ha reportado que la tendencia para formar la fase de hidruro disminuye al aumentar la dispersión de Pd en catalizadores soportados y para catalizadores de Pd/sílice, la facilidad de formación de hidruros disminuye con la disminución de tamaño de partículas de Pd [146].

Al comparar los catalizadores bimetalicos sintetizados por diferente método (DPU_{sec} e DPU-IMP), la temperatura de reducción es mayor en el caso del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} con respecto al catalizador por DPU-IMP, siendo el

método de síntesis y por ende la cantidad de paladio depositada factores relacionados con la temperatura de reducción, ya que el aumento en la cantidad de paladio conduce a la disminución de la temperatura de reducción del oro presente en los catalizadores.

En todos los termogramas de los catalizadores bimetalicos se puede observar que presentan exclusivamente un pico de consumo de H_2 , lo cual es indicativo de la interacción entre los metales. Al comparar los catalizadores bimetalicos por el método de síntesis la diferencia de la temperatura de reducción se puede asociar con la manera en que interaccionan el Pd con el Au. Los resultados de TPR indicaron que la reducción a $500\text{ }^\circ\text{C}$ bajo el flujo de hidrógeno es suficiente para reducir totalmente el Pd en los catalizadores examinados.

3.7 Caracterización mediante espectroscopía UV-visible

Mediante la espectroscopia UV-visible fue posible observar de manera cualitativa la presencia de nanopartículas metálicas de Au e influencia del Pd, ya que el Au presenta una banda de resonancia plasmónica a 525 nm [147] y 530 nm para partículas de oro en un intervalo de diámetro de $5\text{ a }20\text{ nm}$ [148], la cual depende de diversos factores y puede presentar un corrimiento debido a la presencia del paladio, denotando la interacción entre ambos metales. Asimismo, dicha técnica nos proporciona información adicional acerca del estado electrónico del oro y del paladio en los catalizadores.

Las muestras monometálicas Au/TiO_{2-DPU} y Pd/TiO_{2-IMP} , así como las muestras bimetalicas $Au-Pd/TiO_{2-DPU-IMP-H_2}$ y $Au-Pd/TiO_{2-DPU-IMP-A}$ (las cuales presentaron la menor y mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO y este último la mayor eficiencia en la quema del hollín), fueron sometidas a un tratamiento térmico in-situ bajo un flujo de H_2/Ar a 500°C , con el objetivo de observar el proceso de formación de la banda de resonancia plasmónica superficial (BRPS) del oro y del paladio, observando así la formación de las nanopartículas monometálicas de Au y Pd y bimetalicas Au-Pd.

Cabe mencionar que en los espectros de las cuatro muestras analizadas se observa una amplia banda a longitudes de onda menores a 400 nm, lo cual se ha atribuido a la naturaleza semiconductor de la titania [149].

El catalizador monometálico de oro soportado en óxido de titanio (Figura 3.24) exhibe claramente una banda de absorción a 525 nm que es característica de la resonancia de plasmón superficial de nanopartículas de oro [67] producto de la oscilación colectiva de los electrones libres en la banda de conducción, inducida por la radiación electromagnética incidente [149], sin embargo, la intensidad de dicha banda depende de diversos factores como: el contenido de oro, tamaño de partícula, morfología y el medio circundante [150].

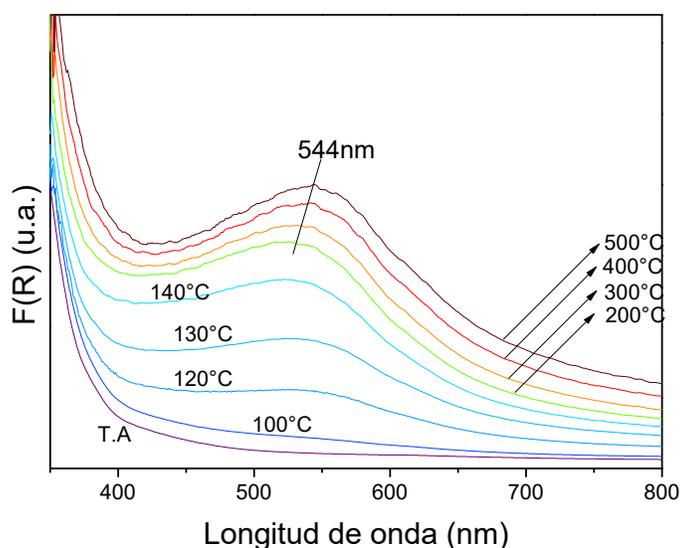


Figura 3.24. Evolución del espectro UV-vis en el catalizador monometálico Au/TiO₂-DPU durante el tratamiento térmico a 500°C en H₂/Ar.

Al inicio del tratamiento no se observa ningún máximo de absorción, sin embargo, a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, la banda de resonancia plasmónica superficial (BRPS) comienza a aparecer aproximadamente a los 110°C. Después, la banda evoluciona observándose un incremento en la intensidad con respecto a la línea base. Es claramente visible una banda bien definida en 140°C a 525 nm confirmando la reducción del oro donde la banda se

encuentra casi completamente desarrollada. Este comportamiento de reducción es similar al observado por el experimento de TPR donde se observó que la reducción del oro comienza en 100°C (Figura 3.21). Posteriormente, la intensidad se incrementa ligeramente al aumentar la temperatura y se estabiliza al llegar a 500°C, lo que sugiere que las partículas de oro son completamente metálicas.

Es importante señalar que una vez alcanzados los 500°C, se siguió durante 1 h el proceso de manera isotérmica; en esta etapa se puede ver un ligero corrimiento a mayor longitud de onda (544 nm), lo cual indica un aumento en el tamaño de partícula o que las partículas se encuentran vibrando. Al finalizar el estudio se observó el cambio de color característico mencionado con anterioridad, de amarillo pálido a púrpura indicando la reducción del oro.

Con respecto a los catalizadores de paladio, la posición de la banda plasmónica ha sido reportada en el intervalo de 450-500 nm para partículas mayores a 10 nm [151]. Las partículas de Pd más pequeñas que 10 nm son capaces de absorber en la región UV, lo cual se puede correlacionar bien con los resultados obtenidos, en los cuales el tamaño promedio de las partículas de paladio estaba en 5.8 nm para la muestra monometálica por IMP. Existen estudios que indican una banda alrededor de 400 nm [151], la cual se atribuye a la presencia de partículas de Pd⁰, mientras una banda en 440 nm se puede atribuir a la presencia de partículas PdO [152]. Además, se ha reportado la detección de una banda de absorción muy débil a longitudes de onda mayores a 480 nm para Pd/TiO₂ [153].

El espectro del catalizador Pd/TiO₂-IMP se muestra en la figura 3.25, se sabe que el paladio por sí solo no presenta un plasmón característico, sin embargo, se observa una banda de absorción débil entre 400 y 550 nm, la cual puede ser asociada a nanopartículas metálicas de Pd. Lo débil de la señal puede estar relacionado al color café oscuro que presenta la muestra, ya que esta absorbe la radiación provocando fenómenos de dispersión de la luz, lo que provoca que el espectro presente mayor absorción; también existen otros factores como son el tamaño de partícula y la metodología bajo la cual se depositó el metal [151].

Además, este comportamiento de reducción se observó en el experimento de TPR donde se produjo la reducción inmediata del paladio después de 6 min de estar en contacto con el flujo de H_2 , cambiando de color de café oscuro a gris después del tratamiento térmico (Figura 3.22).

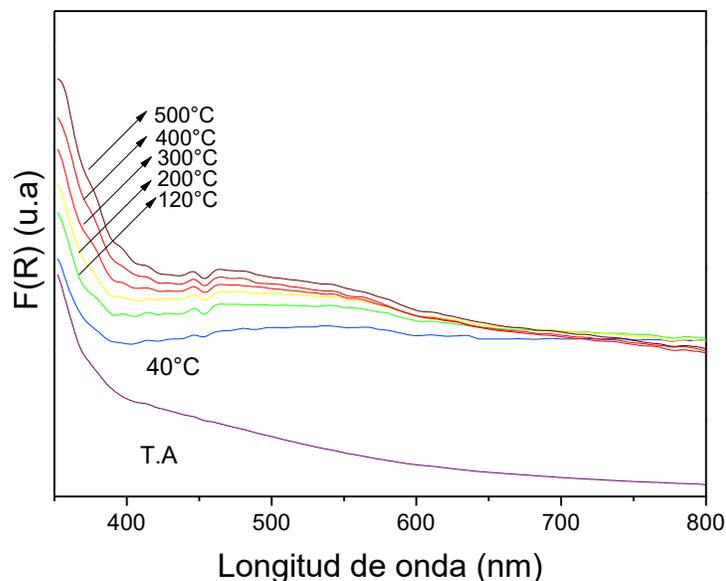


Figura 3.25. Evolución del espectro UV-vis en el catalizador monometálico Pd/TiO₂-IMP durante el tratamiento térmico a 500°C en H_2/Ar .

La intensidad de la línea base en el catalizador monometálico de paladio evoluciona ligeramente con el aumento de la temperatura durante la activación hasta alcanzar los 500°C.

Varios autores afirman que en los espectros UV-Vis de los catalizadores de paladio, las especies Pd^0 están asociadas a una absorción sin estructura definida en todo el rango del espectro visible [154]. Además, la intensidad de la banda se encuentra en función de la cantidad de metal depositada, no obstante, aunque en esta muestra preparada bajo IMP se depositó una mayor cantidad de paladio con respecto a la depositada bajo el método DPU (Tabla 3.4), la banda no es completamente perceptible.

La figura 3.26 muestra la evolución durante el tratamiento térmico de la BRPS del catalizador que exhibió el mejor desempeño catalítico en las reacciones de interés (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A). Es posible visualizar la BRPS desde temperatura ambiente y conforme aumenta la temperatura esta banda evoluciona, hasta alcanzar su máximo en aproximadamente 531 nm. Al observar la BRPS esta se encuentra menos definida con respecto al monometálico de oro (Figura 3.24), presentándose una banda más ancha y de menor intensidad. Este desplazamiento hacia el rojo de 6 nm en la muestra bimetalica con respecto a la del monometálico de oro es un indicativo de la presencia del paladio y la interacción de las especies Au y Pd.

El espectro a temperatura ambiente comienza con una intensidad mayor que el catalizador monometálico de oro, lo cual podría indicar que el Pd se encuentra ya en estado metálico desde el inicio del experimento, lo cual es congruente con el experimento TPR ya que dicho catalizador presentó su temperatura de reducción a temperaturas menores a la ambiente (Figura 3.22), reduciéndose una vez que se pone en contacto con el flujo de H₂.

Al alcanzar la temperatura de 40°C, la banda comienza a ser visible por lo que la evolución de dicho espectro no se parece a la referencia monometálica de oro. En este caso, a la temperatura de 100°C se observa la banda ya casi completamente desarrollada y conforme se aumenta la temperatura esta evoluciona incrementando su intensidad, dicha intensidad es menor que la presentada por las referencias. El catalizador no muestra ninguna banda de absorción, que se asemeja a la referencia monometálica de Pd, indicativo de la ausencia de dos fases separadas [90,143]. Considerando que los metales son altamente miscibles [132], se ha reportado la formación de una estructura aleada Au-Pd, la cual se ha observado después del tratamiento térmico a 500°C [85]; sin embargo, también se ha informado de la formación de estructuras tipo core-shell con un núcleo de Au y una capa Pd. Estas estructuras se pueden formar a bajas temperaturas donde los átomos de Pd prefieren migrar a la capa exterior con el aumento de la

temperatura, sin embargo por microscopía electrónica no fue posible corroborar la formación.

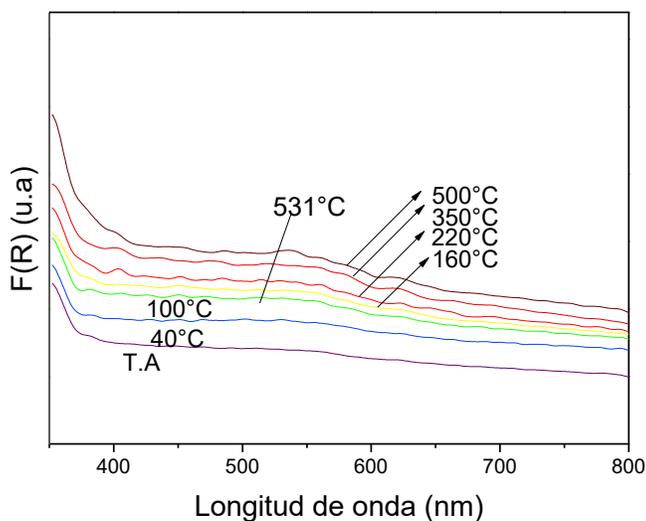


Figura 3.26. Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A durante el tratamiento térmico a 500°C en H₂/Ar.

La evolución de la BRPS del catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂ durante el tratamiento térmico se muestra en la figura 3.27. El plasmón se localiza en 536 nm aproximadamente.

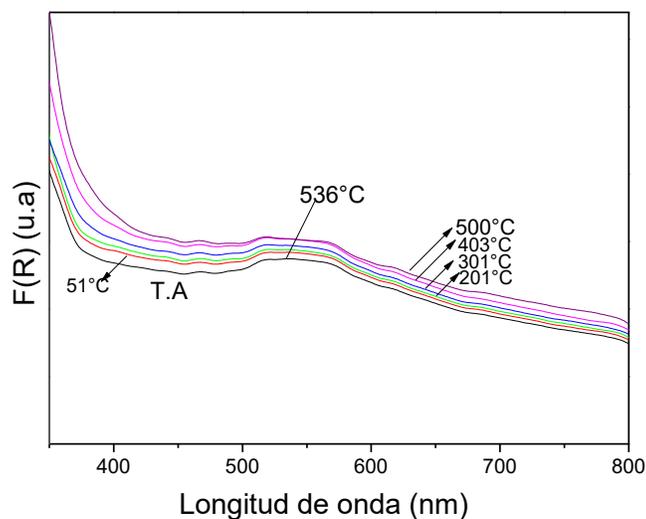


Figura 3.27. Evolución del espectro UV-vis en el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂ durante el tratamiento térmico a 500°C en H₂/Ar.

La banda de resonancia plasmónica es menos angosta y por ello menos pronunciada y se desplaza hacia el rojo respecto al correspondiente catalizador monometálico de oro (Figura 3.24), observándose la influencia del paladio e infiriendo la probabilidad de la formación de una aleación u alguna otra estructura [1,49]. Cabe mencionar que durante la síntesis de esta muestra, el paladio reduce espontáneamente al oro, muestra de ello es el color morado característico del oro reducido previo a la activación. Por UV-visible es posible corroborar esto, ya que desde temperatura ambiente ya se encuentra formada la BRP característica (Fig.3.27). La evolución de la banda respecto a la temperatura presenta una intensidad similar a la del monometálico de paladio, lo cual sugiere que se cuenta con mayor número de sitios de paladio en superficie los cuales posiblemente cubren parcialmente los sitios activos de oro. Dicha hipótesis es sustentada al exhibir el peor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO. Asimismo, se observa un incremento de la intensidad de la línea base a bajas temperaturas (51°C), lo cual puede indicar la interacción entre los dos metales.

Es importante señalar que en ambos catalizadores bimetalicos se presenta exclusivamente una banda del plasmón, lo cual confirma la interacción de las especies Au y Pd en superficie, y por ende la formación de una estructura bimetalica. Además, no se muestra ninguna banda de absorción, que se asemeja al Pd monometálico, indicativo de la ausencia de dos fases separadas en los sistemas bimetalicos Au-Pd.

3.8 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFTS).

Para la caracterización de las superficies catalíticas; así como para conocer la interacción que existe entre el CO y la superficie de los catalizadores se realizaron los estudios DRIFTS, utilizando como molécula sonda el CO para proporcionar información relacionada con los sitios de adsorción presentes en el catalizador; mediante esta técnica es posible identificar las especies adsorbidas y estudiar la

manera en la cual esas especies son adsorbidas en la superficie del catalizador y los sitios activos en los sistemas.

De acuerdo con la literatura, el CO puede formar carbonilos con especies de oro metálico, catiónico y aniónico [157], mientras que en nanopartículas de Pd, se ha observado CO lineal, puenteado o enlazado por doble y triple ligadura en sitios de Pd⁰ [50,155, 156].

Las muestras que fueron caracterizadas mediante esta técnica, fueron en primera instancia las referencias monometálicas (Au/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-IMP). Por otra parte, de la serie de catalizadores preparados por DPU_{sec}, se analizó exclusivamente el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec}, mientras que de la serie de catalizadores bimetálicos sintetizados por DPU-IMP se estudió el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A, el cual presentó la mejor actividad catalítica en las dos reacciones de estudio y por último el catalizador que presentó el peor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂).

Para llevar a cabo este estudio fue necesario activar las muestras in-situ en la celda DRIFTS a 500°C con un flujo de H₂/Ar. Posteriormente, se hizo fluir a través del catalizador 40mL/min de 5% CO/N₂ a temperatura ambiente, tomando espectros IR cada 5 minutos para monitorear el proceso de adsorción.

Se realizó a modo de referencia la adsorción del CO gaseoso sobre el TiO₂ para asignar correctamente las bandas (véase Anexo 3).

La Figura 3.28 muestra la adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico de oro. Se presentan 3 bandas características; la primera a 2175 cm⁻¹ cuya intensidad se mantiene constante y la cual está asociada a la presencia de CO gaseoso, posteriormente aparece una banda muy intensa, la cual se localiza aproximadamente en un número de onda de 2104 cm⁻¹, esta banda es asignada a la adsorción de CO de manera lineal sobre sitios de

baja coordinación en la superficie de partículas metálicas de oro formando especies Au^0 -CO [35,145], ya que el CO no se adsorbe sobre superficies planas de oro [82]. Dicha banda es asociada al oro metálico ya que al analizar el espectro IR del CO gaseoso, la rama rotacional R localizada en 2115 cm^{-1} es más ancha y de menor intensidad.

Con el tiempo de exposición se produce una disminución en la intensidad de las bandas presentes sin llegar a desaparecer por completo. La intensidad de la banda en 2104 cm^{-1} disminuye producto de la reducción gradual de las especies Au^0 , dando lugar a una última banda en 2071 cm^{-1} la cual crece y se va definiendo mejor con el tiempo de exposición, esta banda corresponde a CO adsorbido en grupos de oro cargados negativamente (especies $Au^{\delta-} - CO$).

Según algunos autores, nanoagrupaciones de oro pueden adquirir una carga negativa como resultado de la interacción con defectos superficiales, por ejemplo, vacancias de oxígeno en soportes reducidos [8,146] generando una transferencia electrónica del soporte reducible a las partículas de oro [161], las cuales se caracterizan por ser menos estables que las especies Au^0 -CO, de modo que esto se puede relacionar con el aumento en la retrodonación en orbitales π del CO adsorbido, por tanto, explicaría el incremento en la intensidad de la banda a 2071 cm^{-1} . Bianchi y col. [162] propusieron otra interpretación para dicha banda, la cual fue observada en Au/Al_2O_3 atribuyéndola a un segundo tipo de carbonilos Au^0 -CO, producto de la creación de nuevos sitios de adsorción, debido a la restructuración de nanopartículas de oro por la adsorción de CO, caracterizada por un calor de adsorción de CO diferente del correspondiente a la banda a 2104 cm^{-1} .

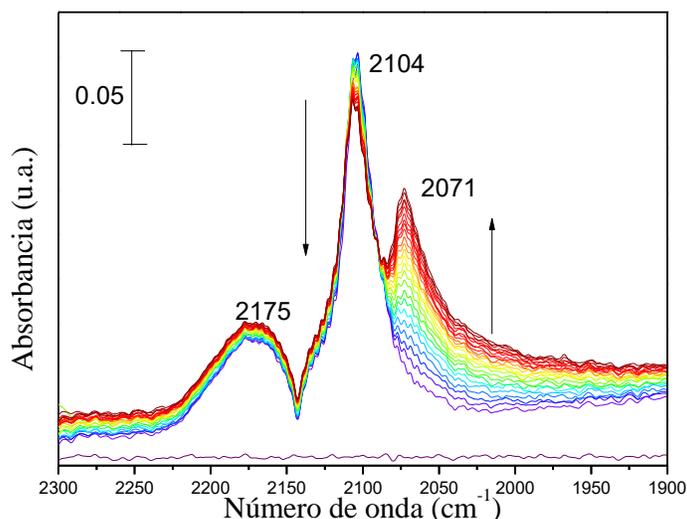


Figura 3.28. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico (Au/TiO₂) sintetizado por DPU y activado in-situ en H₂/Argón a 500°C.

Los espectros de la adsorción de CO en el catalizador monometálico de Pd/TiO₂ preparado por IMP se muestran en la figura 3.30. El CO puede ser adsorbido en partículas metálicas de Pd en forma lineal y puenteada (Figura 3.29), con diferente coordinación de enlace, a las cuales les corresponde un tipo de región específica dentro del espectro; la primera en el intervalo comprendido de 2150-2000 cm⁻¹ correspondiente a CO adsorbido linealmente en Pd metálico [82], la segunda región en el intervalo comprendido en 2000-1895 cm⁻¹ concerniente a CO puenteado en Pd⁰ (con doble ligadura) y la tercera en 1920-1830 cm⁻¹ perteneciente a CO puenteado a partículas de Pd⁰ (con triple ligadura) [87,144].

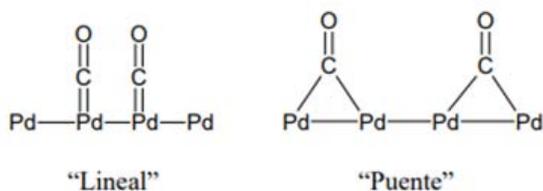


Figura 3.29. Formas de las especies de CO enlazadas al paladio [163].

En el catalizador monometálico de Pd se observan dos bandas vibracionales, la primera en 2091 cm^{-1} , la cual corresponde al CO linealmente adsorbido en la parte superior de los átomos de Pd^0 ; dicha banda crece en los primeros minutos de interacción y se mantiene constante en el tiempo restante de exposición al gas. En el costado izquierdo de esta banda, a mayor número de onda (2121 cm^{-1}), se observa un hombro asociado al CO gaseoso. La banda de mayor intensidad localizada en 1920 cm^{-1} , es producto de CO puenteado con doble y triple ligadura en Pd^0 [49,87,144]. Al aumentar el tiempo de exposición la intensidad de dicha banda crece de manera gradual hasta mantenerse constante.

Por otro lado, a un número mayor de onda, de lado izquierdo de la banda en 1920 cm^{-1} , aparece un hombro poco perceptible en 1975 cm^{-1} asociado al CO enlazado de forma puenteada en Pd^0 . Si no se presentaran bandas de CO asociadas a especies puenteadas de Pd indicaría que los átomos de paladio se encontrarían dispersos atómicamente en la superficie de la partícula del metal [82].

Cabe mencionar que la adsorción de CO en sitios de Pd^{2+} se ha reportado en un número de onda de 2147 cm^{-1} [82]; sin embargo, no se encontraron señales de dicha banda de adsorción, ya que la muestra es reducida durante el tratamiento térmico, lo cual corresponde con el espectro UV y el análisis TPR en los cuales se mostró la reducción total de las especies de paladio.

Marx y col. [158], sugieren que las bandas localizadas a frecuencias mayores (1980 cm^{-1}) se asocian a la adsorción de CO en superficies de Pd (100) y para frecuencias menores (2080 cm^{-1}) la adsorción está relacionada a superficies de Pd(111).

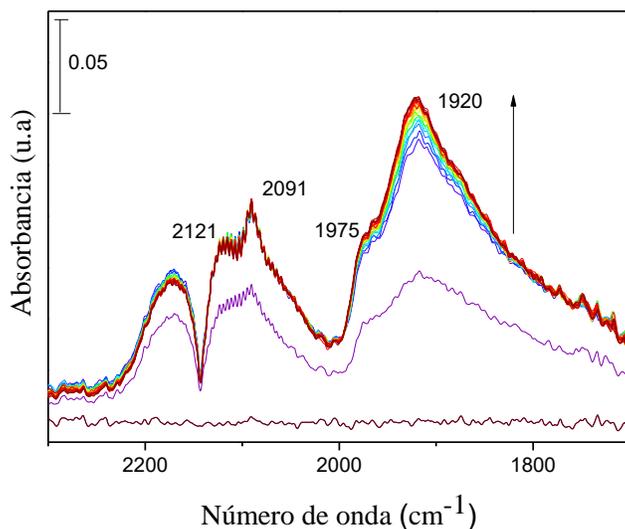


Figura 3.30. Espectro DRIFT: Adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador monometálico Pd/TiO₂-IMP sintetizado por impregnación incipiente y activado in-situ en H₂/Argón a 500°C.

En catalizadores bimetalicos (Au-Pd/TiO₂) la presencia del paladio provoca un espectro de absorción IR diferente, ya que se generan nuevas bandas o desplazamiento de las bandas ya existentes en las respectivas referencias monometálicas, lo cual ha sido explicado por un fenómeno de reestructuración de partículas metálicas de oro con enriquecimiento superficial gradual de átomos de Pd [76]. La adsorción de CO en los catalizadores bimetalicos nos da un indicio de si existe una interacción entre los metales al compararlos con sus respectivas referencias monometálicas.

Los espectros DRIFT del catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} preparado mediante DPU_{sec} se muestra en la figura 3.31. Se presentan diferentes bandas; la banda de adsorción Au⁰-CO (2103 cm⁻¹), cuya intensidad decrece drásticamente respecto al tiempo de adsorción, en comparación con lo observado en el catalizador monometálico de oro. Posteriormente, a 2076 cm⁻¹ se encuentra una banda que ha sido asociada a la adsorción de CO en bordes de Pd⁰ y se ha atribuido esta banda a la modificación de la superficie de las partículas de Pd por la formación de una aleación de Au-Pd [132], la formación de una aleación, es

factible considerando la alta miscibilidad de los metales [158,159], sin embargo, resulta complicado asignarla con certeza, ya que también podría tratarse de un corrimiento hacia el rojo de la banda reportada en 2071cm^{-1} , correspondiente a la adsorción de CO en grupos de oro cargados negativamente ($\text{Au}^{\delta-}$). De cualquier forma, también sería indicativo de la interacción entre ambos metales. Al costado derecho de esta banda se distingue un hombro poco perceptible en un número de onda de 2045cm^{-1} ; el cual está asociado al CO ligado linealmente en Pd^0 [140].

La banda de menor intensidad en 1945cm^{-1} disminuye hasta estabilizarse; dicha banda sugiere que se tienen carbonilos puenteados con doble ligadura ($\nu = 2000-1895\text{cm}^{-1}$) en átomos de Pd^0 [156], igual que en la referencia monometálica de paladio. En este catalizador bimetalico, es interesante descubrir que los sitios puenteados disminuyen mientras que el CO lineal en Pd^0 aumenta. En la literatura se hace alusión a esta tendencia, donde el componente de oro puede separar los sitios Pd contiguos en los catalizadores de aleación Au-Pd hasta que los átomos de Pd en la superficie están completamente aislados por átomos de oro.

Por otra parte, no se presentaron especies correspondientes a especies puenteadas con triple ligadura ($\nu = 1920-1830\text{cm}^{-1}$), lo cual puede estar asociado a que se tiene menos paladio en superficie con respecto a la muestras bimetalica preparada bajo DPU-IMP. La baja intensidad presentada en la banda correspondiente a especies puenteadas, se puede atribuir a que la muestra contiene menor relación Au-Pd (1:0.46) según el estudio realizado por EDS.

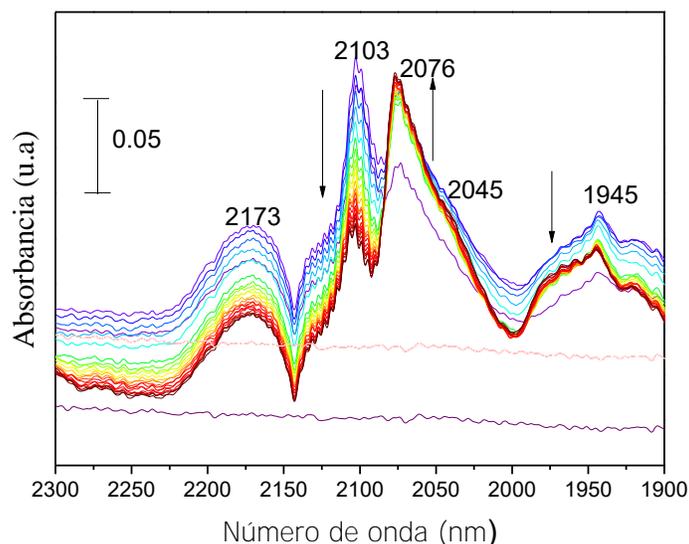


Figura 3.31. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU_{sec} y activado in-situ en H₂/Argón a 500°C.

En ciertos artículos se ha planteado la hipótesis de que todos los átomos de Pd migran a la superficie de la partícula bajo la exposición de CO debido a la fuerte afinidad por este, por lo tanto, la probabilidad de tener átomos de Pd aislados el uno del otro es baja [82], lo que sugiere que los átomos de Au y contiguos de paladio en las partículas aleadas de Au-Pd son los sitios activos para catalizar la oxidación del CO, este fenómeno podría ser el causante de la actividad presentada en catalizadores bimetalicos ya que el paladio es más afín al oxígeno y podrían tenerse en la superficie un átomo de oro seguido de dos o tres átomos de paladio metálico que favorezcan la interacción CO-O₂.

En particular, se puede decir que se tienen partículas bimetalicas Au-Pd, el hecho que este espectro muestre bandas de CO adsorbido linealmente a Pd y especies puenteadas, indica que el Pd se encuentra diluido en la superficie de las partículas, ya sea como átomos aislados o dímeros y formando parte de una aleación Au-Pd [80], cuya superficie está constituida por este tipo de átomos y átomos de Au. La actividad presentada por dicho material en la reacción de oxidación de CO es similar a la exhibida por el catalizador monometálico de oro, lo

cual puede asociarse a que la adsorción de CO en átomos de Au y átomos de Pd aislados es igual de frecuente.

La evolución del espectro DRIFT del catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A se presenta en la figura 3.32. Es posible distinguir las cuatro zonas presentadas: i) sitios metálicos de baja coordinación, ii) sitios de oro cargado negativamente, iii) adsorción lineal de CO en Pd⁰ y iv) carbonilos puenteados (doble ligadura y triple ligadura).

Se presenta una banda en 2101 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción lineal del CO en partículas Au⁰. Por otro lado, se observa en 2073 cm⁻¹ una banda producto de la adsorción lineal de CO en Pd⁰. A un número de onda menor se presenta una banda en 2037 cm⁻¹ correspondiente a la adsorción de CO en especies Au^{δ-}, esta banda se atenúa y se define mejor con el tiempo. De hecho, la banda correspondiente a CO lineal en Au⁰ disminuye con el tiempo, mientras que las asignadas a CO lineal y puente en Pd aumentan. Dicha observación puede relacionarse con modificaciones en la composición de la superficie de las nanopartículas bimetálicas, con un enriquecimiento progresivo de Pd en la superficie (bordes, esquinas y planos) [165], ya que se ha informado de la segregación de átomos de paladio hacia la superficie, en aleaciones de AuPd en presencia de CO o CO/O₂ [159]. La migración del Pd se ha observado especialmente bajo la exposición de CO debido a la fuerte afinidad por este, dando como resultado una composición química bastante diferente de la superficie en condiciones de reacción.

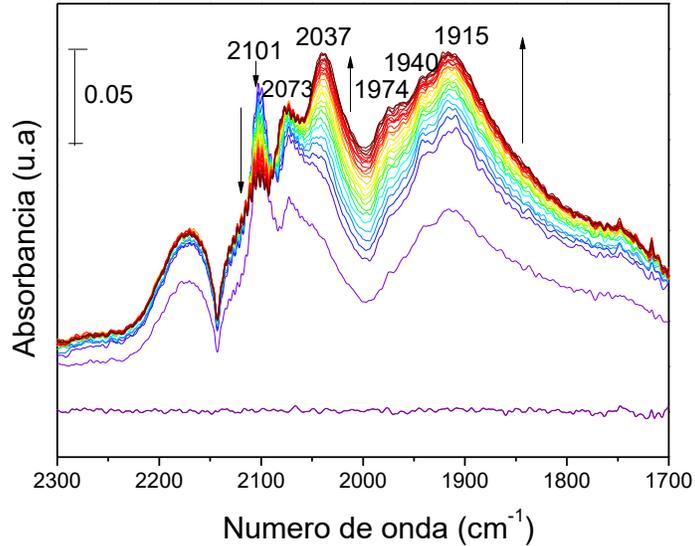


Figura 3.32. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A y activado in-situ en H₂/Argón a 500°C.

Con el tiempo de exposición se van formando y definiendo dos hombros ligeramente perceptibles, en 1974 cm⁻¹ y 1940 cm⁻¹ pertenecientes a especies puenteadas en Pd⁰. Finalmente, se distingue una última banda ancha en 1915 cm⁻¹, la cual corresponde a carbonilos puenteados con doble ligadura y triple ligadura. Al comparar la absorbancia de los sitios Au⁰ y Pd⁰, se observa que la adsorción de CO en paladio es menos frecuente que en oro, indicando que se tiene menor proporción de átomos aislados de paladio, los cuales no contribuyen en el desempeño catalítico; sin embargo la intensidad de la banda de CO puenteado en Pd es similar a la de Au^{δ-} y mayor a la de Au⁰; al analizar esto, es posible decir que se tienen más sitios de paladio en superficie, lo cual está acorde con el análisis EDS, al tener mayor cantidad de paladio depositada por el método DPU-IMP (Tabla 3.4). Por otro lado, se puede decir que existe una mayor interacción Au-Pd en dicha muestra con respecto al catalizador Au-Pd/TiO₂-DPUsec.

De manera general, podemos establecer dos posibilidades para justificar la actividad presentada por el catalizador; la primera, es que el Pd está presente en la superficie de las nanopartículas bimetalicas y que estos átomos de Pd adsorben tanto al CO y O₂, mientras que el Au al CO. Llamando esto como el modelo de

"superficie Pd" [68]. Esto se puede sustentar, ya que al analizar los espectros se observa la disminución de la banda correspondiente al oro. La segunda posibilidad es que la incorporación de Pd en partículas de Au induzca algún cambio electrónico en los átomos de Au superficiales y que la superficie de Au modificada catalice la reacción más rápidamente que los catalizadores de Au monometálicos. Llamando a esto "modelo de modificación electrónica" [68].

El corrimiento de las bandas asociadas a Au^0 -CO, a $Au^{\delta-}$ -CO y a Pd^0 -CO, y la formación de nuevas bandas correspondiente a carbonilos puenteados en Pd^0 mediante dos y tres ligaduras se debe a la formación de una estructura bimetalica. La formación de una aleación Au-Pd es factible, ya que ambos metales son completamente miscibles [132], mientras que la formación de una estructura tipo core-shell es menos probable, ya que si átomos de paladio envolvieran al oro estos quedarían bloqueados, disminuyendo así las propiedades catalíticas intrínsecas del oro. Por otra parte, si el caso fuese el opuesto y átomos de oro envolvieran al paladio, la actividad que se hubiese presentado en ambas pruebas, de cierta forma sería la misma que la presentada por sus respectivos monometálicos.

En este catalizador se forma un óxido durante la calcinación del paladio a $400^\circ C$ en aire y se propone la formación de una aleación dado que los metales son altamente miscibles [132], además se ha observado que las fases de aleación Au-Pd se forman después del tratamiento térmico a $500^\circ C$ [85], proponiéndose la siguiente reacción:



La hipótesis de que el paladio migra hacia la superficie con el incremento de la temperatura, se corroboró al activar a una menor temperatura ($300^\circ C$) el catalizador Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A (véase Figura 3.33), observándose un patrón IR con diferencias significativas. La banda correspondiente a especies Au^0 se encuentra desplazada de 2101 a 2013 cm^{-1} , además se observa el corrimiento a un número mayor de onda (2076 cm^{-1}) de la banda asociada a especies $CO - Pd^0$ con respecto a la muestra tratada a $500^\circ C$. Al comparar, su absorbancia se nota

que la adsorción de CO en paladio es más frecuente que en oro, generando una banda de mayor intensidad, lo cual indica que se tiene más paladio en superficie. No se ve la formación de especies $Au^{\delta-}$ y de los hombros presentes en la muestra tratada a una mayor temperatura, sin embargo, si existe la presencia de las bandas pertenecientes a especies puentes con doble ligadura (1980 cm^{-1}) y triple ligadura (1918 cm^{-1}) en Pd^0 , encontrándose desplazadas. Dichas bandas son de menor intensidad respecto a las de la muestra bimetalica tratada a 500°C.

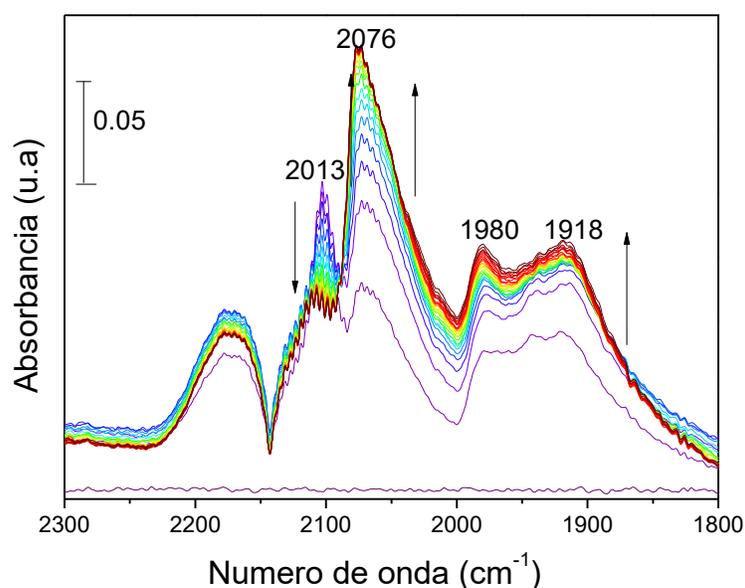


Figura 3.33. Espectro DRIFT: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico $Au-Pd/TiO_2-DPU-IMP-A$ activado in-situ en $H_2/Argón$ a 300°C.

Por último, en la figura 3.34 se muestra el espectro del catalizador $Au-Pd/TiO_2-DPU-IMP-H_2$, el cual presentó el peor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO, inclusive menor que la del monometálico de oro. El patrón de adsorción en IR muestra evidentes diferencias con respecto al de la muestra bimetalica anterior, observándose desplazamientos de las bandas.

En primer lugar, se tiene el corrimiento hacia el azul de la banda atribuida a la adsorción de $Au^0 - CO$ (2114 cm^{-1}) respecto al monometálico de oro, denotando la interacción entre los dos metales. Por otro lado, una banda en 2076 cm^{-1} es asociada a la adsorción en Pd^0 . Esta última banda presenta desde el inicio una

intensidad mayor con respecto a la banda vibracional $Au^0 - CO$, manteniéndose constante en todo el tiempo de exposición. A la derecha, en un número de onda más bajo se aprecia una banda de menor intensidad en 2032 cm^{-1} atribuida a especies $Au^{\delta-}$ [157], la cual evoluciona con el tiempo; mientras decrece la banda de Au^0 . Finalmente, se muestra una banda ancha en el rango de 1977 a 1912 cm^{-1} , la cual se debe a CO multienlazado en Pd^0 ; donde se tiene la contribución de sitios puenteados dobles y triples (doble ligadura $\nu=2000-1895\text{ cm}^{-1}$ y triple ligadura $\nu=1920-1830\text{ cm}^{-1}$).

El hecho de que el Pd es activado a 500° C en un flujo de hidrógeno, conlleva a que el tamaño de partícula aumente; en la literatura se hace alusión a que la disminución en la proporción de sitios de baja coordinación cuando aumenta el tamaño de partícula, conduce a una disminución en la cobertura de CO y por lo tanto de la actividad [23,24]. Esta interpretación es consistente con el hecho de que esta muestra posee un mayor tamaño de partícula promedio (4.38 nm) con respecto a las demás muestras bimetálicas.

Al analizar las señales se puede observar que se tiene mayor presencia de Pd^0 en comparación con Au^0 y $Au^{\delta-}$, y a su vez se tiene menor presencia de Au^0 con respecto a especies $Au^{\delta-}$. Esto podría relacionarse de manera más concisa con la poca actividad presentada en este catalizador, ya que es posible la adición del paladio bloque parcialmente los sitios activos de oro conduciendo a una disminución de las propiedades catalíticas. Además, al existir una interacción del Pd con el Au, los dímeros de Pd presentes pueden estar limitados de tal forma que no sean suficientes para la disociación del oxígeno. De manera general en esta muestra se observa claramente, que se tiene mayor cantidad de paladio y menor cantidad de oro en superficie.

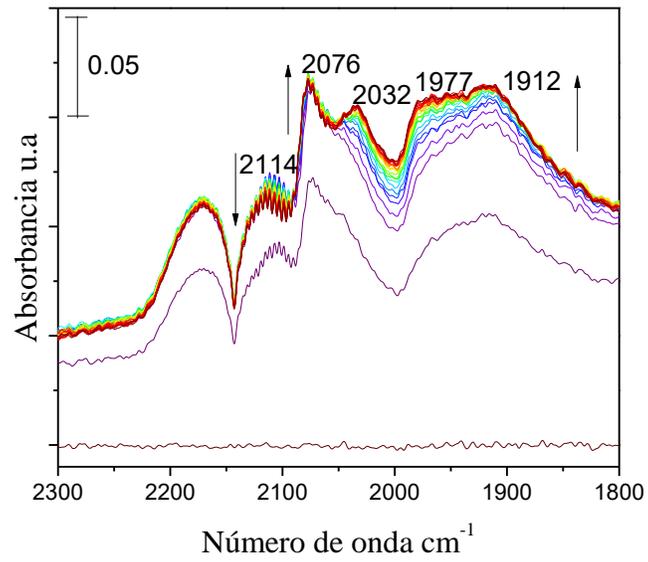


Figura 3.34. Espectro DRIFTS: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre el catalizador bimetalico Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-H₂ activado in-situ en H₂/Argón a 500°C.

3.9 Resumen del capítulo

Todos los catalizadores monometálicos de paladio resultaron ser no eficientes en la reacción de oxidación de CO.

En el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Pd/TiO₂, el método de síntesis empleado (DPU_{sec} o DPU-IMP) define la cantidad de metal depositado, depositándose la mayor cantidad de paladio con el método de impregnación incipiente. Además, las modificaciones realizadas al método (TT_{int}), así como las condiciones de activación conducen a un acomodo diferente en superficie de los átomos influyendo de diferente manera en las reacciones de interés. Cabe señalar que el tamaño de partícula no es un factor relevante en el desempeño catalítico de ambas reacciones (oxidación de CO y combustión de hollín). Los catalizadores bimetálicos sometidos a un TT_{int} con H₂ presentaron la menor actividad en la reacción de oxidación de CO independientemente del método utilizado, sin embargo, dicha variación no fue un factor relevante en la reacción de combustión de hollín ya que se sigue un diferente mecanismo de reacción. Se encontró que el catalizador en el cual se depositó primero el paladio, después se trató térmicamente en aire y posteriormente se depositó el oro (Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP-A) presentó un efecto sinérgico en la reacción de oxidación de CO.

La eficiencia de los materiales catalíticos en ambas reacciones es el resultado de la suma de todos los factores ya mencionados en el capítulo. La tabla 3.7 muestra un resumen de lo observado en los catalizadores mono y bimetálicos Au-Pd.

Tabla 3.7 Resultados de los catalizadores mono y bimetálicos Au-Pd.

Muestra	Observaciones						
	Actividad catalítica en oxidación de CO (20°C)	T50% en combustión de hollín	Tamaño de partícula (nm)	EDS		TPR	UV-Vis (nm)
				%p/p Au	% p/p Pd		
Au/TiO ₂ -DPU	60.45%	430	3.7	2.76	----	132°C	544
Pd/TiO ₂ -DPU	0.60%	439	2.6	----	0.36	46°C	400-500
Pd/TiO ₂ -IMP	0.40%	----	5.4	----	1.4	0°C (6.5 min)	----
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec}	65.40%	371	3	2.55	0.46	57°C	----
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -A	53.50%	417	3.6	2.55	0.46	82°C	----
Au-Pd/TiO ₂ -DPU _{sec} -H ₂	28.80%	356	3.7	2.55	0.46	----	----
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP	61.50%	345	4	2.43	1.15	15°C (2 min)	----
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-A	80.30%	341	3.5	2.43	1.15	0°C (6.5 min)	531
Au-Pd/TiO ₂ -DPU-IMP-H ₂	9.87%	349	4.4	2.43	1.15	----	536

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

4. CAPÍTULO IV. Conclusiones

El paladio puede ser depositado en TiO_2 , tanto por el método DPU como por impregnación incipiente (IMP); siendo este último el método más eficiente, al depositarse cerca del 70% de la cantidad teórica, en comparación al aproximadamente 20% depositado por DPU. En los sistemas bimetálicos Au-Pd/ TiO_2 , resulta evidente que de acuerdo al método de síntesis empleado (DPU_{sec} o DPU-IMP), las variaciones realizadas durante el procedimiento (TT_{int}), así como las condiciones de activación conducen a un acomodo diferente en superficie de los átomos y esto influye de diferente manera en las reacciones de interés.

En la reacción de oxidación de CO, los catalizadores monometálicos de paladio presentaron actividad a temperaturas mayores a 100°C , mientras que el catalizador monometálico de oro fue activo desde temperaturas inferiores a la temperatura ambiente ($\sim 60\%$). Por otra parte, de la serie de catalizadores bimetálicos preparados, el material que exhibió un efecto sinérgico en esta reacción fue aquél en el cual se depositó primero el paladio, después se trató térmicamente en aire y posteriormente se depositó el oro (Au-Pd/ TiO_2 -DPU-IMP--A), alcanzando aproximadamente un 82% de conversión a T_{amb} , lo cual, aunque no es concluyente se infiere que es resultado de un arreglo óptimo de los átomos en superficie. Contrariamente, la menor actividad se presentó al realizar el TT_{int} en una atmosfera reductora (H_2), donde el oro se reduce espontáneamente durante la síntesis produciéndose nanopartículas de oro más grandes resultado de un crecimiento incontrolado.

En el caso de la reacción de combustión de hollín, a pesar de haberse obtenido una $T_{50\%}$ similar en la serie de materiales bimetálicos por DPU-IMP se seleccionó el catalizador Au-Pd/ TiO_2 -DPU-IMP-A, el cual presentó el mejor desempeño catalítico en la reacción de oxidación de CO; ya que en los gases de escape de un motor de combustión interna se tiene la presencia tanto de óxidos de nitrógeno, material carbonoso particulado, CO, entre otros; siendo este material el que presentó la mejor actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO y disminuyó la temperatura de combustión del hollín 189°C respecto a la temperatura de

combustión sin la presencia de un catalizador. Por otro lado, a diferencia de la reacción de oxidación de CO, el catalizador que fue sometido a TT_{int} con H_2 también favorece la actividad, probablemente porque involucra un mecanismo diferente, en el cual una superficie rica en paladio puede estar proporcionando el oxígeno activado necesario para la quema de hollín. Además, la presencia de carbonilos puenteados mediante doble ligadura y triple ligadura provee la disociación del O_2 favoreciendo la actividad catalítica de los materiales en la quema del hollín. Resultando un material prometedor para la aplicación práctica en el control de emisión de partículas de carbón por motores diésel y la oxidación de CO.

De forma general, la interacción de los metales en los catalizadores bimetálicos y por ende la formación de una estructura bimetálica con diferente composición de átomos en superficie puede inferirse por los espectros DRIF. Aunado a esto, mediante la caracterización por TPR, se aprecia que la presencia de paladio afecta la temperatura de reducción del oro, denotando la interacción entre los metales. Por otra parte, el corrimiento de la banda plasmónica característica del oro a mayores longitudes de onda cuando el catalizador es sometido a un TT_{int} con aire o H_2 podría estar indicando la formación de una estructura bimetálica. También es importante mencionar que el tamaño de partícula no es un parámetro que haya sido determinante en la actividad presentada por cada uno de los catalizadores bimetálicos, corroborando que el mayor efecto lo tiene el acomodo e interacción de los metales en las partículas.

ANEXOS

5. Capítulo V. ANEXOS.

ANEXO 1.

Ecuaciones empleadas en la síntesis del catalizador monometálico de oro

Se fijó el porcentaje de Au=3% peso

$$x = \frac{m_{M^{+n}(Au^{3+})}}{m_{M^{+n}(Au^{3+})} + m_{sop(TiO_2)}} \quad (Ec 1)$$

$$m_{M^{+n}(Au^{3+})} = \frac{x \cdot m_{soporte(TiO_2)}}{1 - x} \quad (Ec 2)$$

$$m_{precursor} = m_{M^{+n}(Au^{3+})} \left(\frac{PM_{precursor}}{PM_{M^{+n}}} \right) \quad (Ec 3)$$

Donde:

x = fracción en peso del metal (oro)

$m_{M^{+n}(Au^{3+})}$ = masa del ion metálico (g)

$m_{sop(TiO_2)}$ = masa del soporte (g)

$m_{precursor}$ = masa del precursor del metal (g)

$PM_{precursor}$ = peso molecular del precursor ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) (g/mol)

$PM_{M^{+n}}$ = peso molecular del ion metálico (g/mol)

De trabajos previos [35], se sabe que la concentración del metal (el precursor de oro o paladio en este trabajo), debe estar en 4.2×10^{-3} M, por lo que el volumen de agua requerida para tener dicha concentración se obtiene con la ecuación 4:

$$V = \frac{mol_{precursor}}{[Precursor]} \quad (Ec 4)$$

Donde:

$$[Precursor] = 4.2 \times 10^{-3} M$$

Se usó la proporción urea:oro 100:1 [57]; mediante un cálculo sencillo (Ec 5) para saber la cantidad de urea necesaria.

$$g \text{ Urea} = (mol_{prec})(100) \left(\frac{60.06g \text{ Urea}}{1 mol \text{ Urea}} \right) \quad (Ec 5)$$

Ecuaciones empleadas en la síntesis de catalizadores bimetálicos

Se fijó el porcentaje en peso del segundo metal (Au=3% peso) y con la ecuación 6 se encontró el porcentaje molar del oro depositado, de tal forma que se calculó el porcentaje del segundo metal a depositar dependiendo de la relación atómica que se quería.

$$\% \text{ molar} = \frac{mol_{M^{+n}}}{mol_{M^{+n}} + mol_{Ti} + 2mol_O} \quad (Ec 6)$$

Donde:

$mol_{M^{+n}}$ = moles del metal (Au)

Una vez que se obtuvo el porcentaje del segundo metal, con esta ecuación se calculó los moles del metal tomando en cuenta la cantidad de catalizador requerido en los moles de titanio y oxígeno.

Al tener los moles del segundo metal a depositar a partir del peso molar se calculó la masa utilizando la ecuación 3, ya que se utilizó un precursor. Una vez obtenida la masa del precursor, se calculó el volumen de agua para obtener una concentración de $4.2 \times 10^{-3} M$ y bajo la misma relación anterior (urea:oro \rightarrow 100:1) la cantidad de urea requerida a partir de la ecuación 5.

ANEXO 2

Se presentan las pruebas catalíticas preliminares en la oxidación de CO; sin dilución de los materiales catalíticos, ya que estos exhibieron muy alta actividad y reconocer la existencia de un efecto sinérgico resultaba difícil.

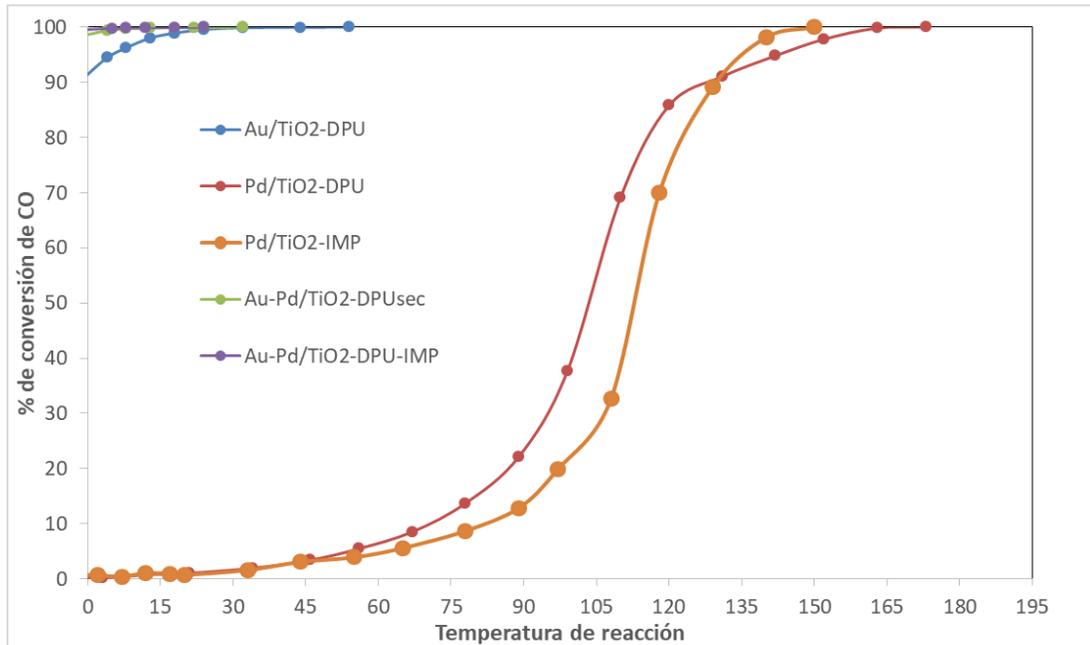


Figura 1: Porcentaje de conversión de CO vs temperatura en presencia de los catalizadores monometálicos (Au/TiO₂-DPU, Pd/TiO₂-DPU y Pd/TiO₂-IMP) y bimetálicos (Au-Pd/TiO₂-DPUsec y Au-Pd/TiO₂-DPU-IMP), activados a 500 °C en H₂.

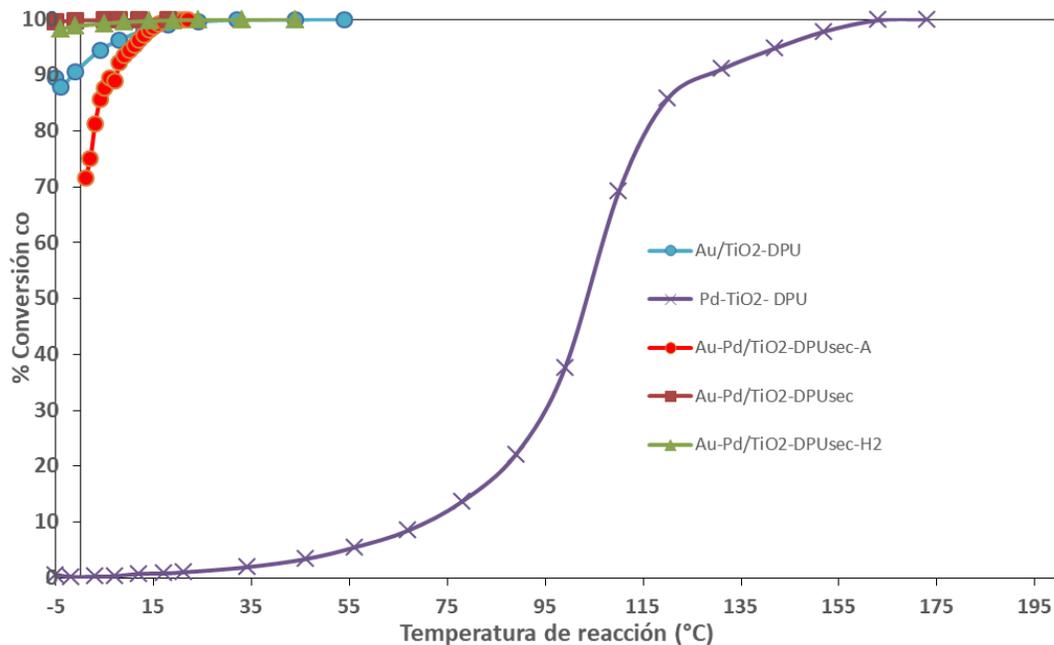


Figura 2: Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los sistemas bimetalicos ($\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPUsec}$, $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPUsec-A}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPUsec-H}_2$) activados a 500°C en H_2 .

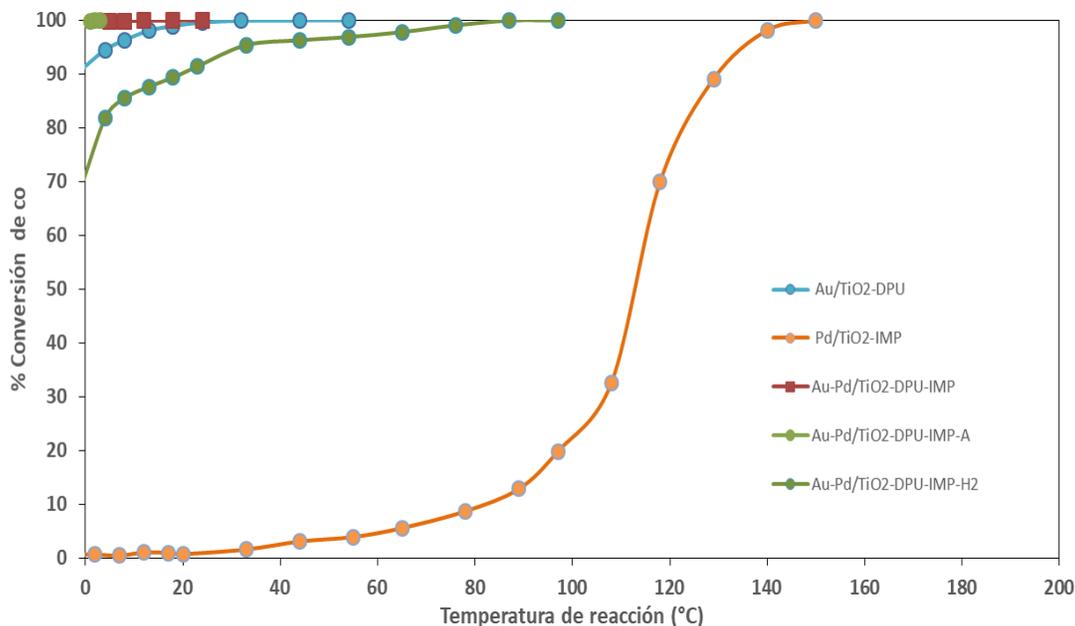


Figura 3: Oxidación de CO en función de la temperatura de reacción para los sistemas bimetalicos ($\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP}$, $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-A}$ y $\text{Au-Pd/TiO}_2\text{-DPU-IMP-H}_2$) activados a 500°C en H_2 .

ANEXO 3

Se presenta a modo de referencia el espectro IR del CO gaseoso sobre TiO_2 , donde se observan las 3 ramas rotacionales P, Q y R.

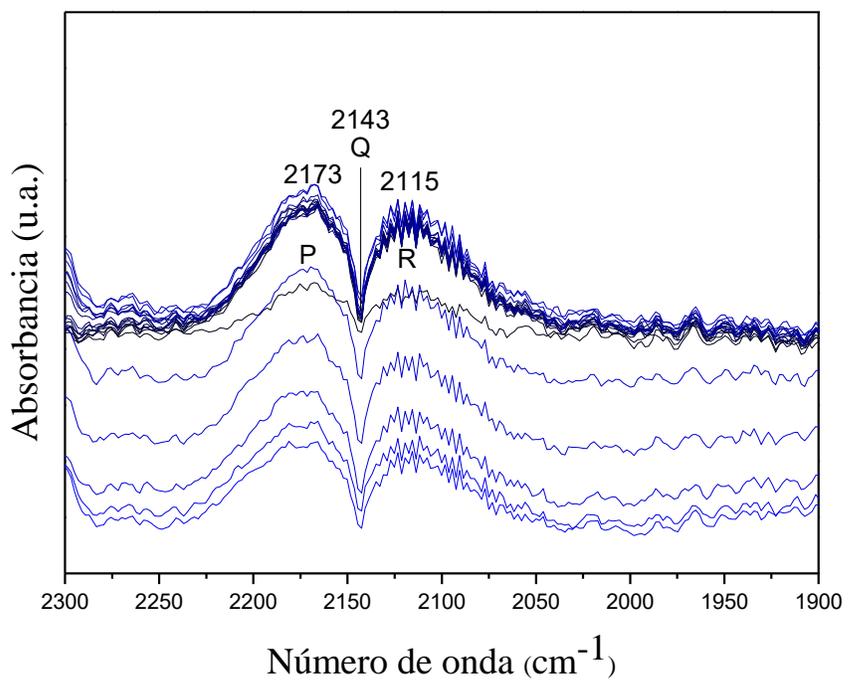


Figura 3: Espectro DRIFTS: adsorción de CO a temperatura ambiente sobre TiO_2 .

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Mir and N. Dame, "Catalizadores: una solución para el aire contaminado," *Conciencia*, pp. 18–19, 2009.
- [2] M. Lippmann, *Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects: Third Edition*. 2008.
- [3] D. Fino, "Diesel emission control: Catalytic filters for particulate removal," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 1–2, pp. 93–100, 2007.
- [4] Z. A. Mansurov, "Soot formation in combustion processes (review)," *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 41, no. 6, pp. 727–744, 2005.
- [5] Agencia Europea de Medio Ambiente, "Calidad del aire en lugares cerrados," 2013, 2013. [Online]. Available: <http://www.eea.europa.eu/es/senales/senales-2013/articulos/calidad-del-aire-en-lugares-cerrados>.
- [6] I. Marta Morales, V. Blanco Acevedo, and A. García Nieto, "Calidad del Aire Interior en Edificios de uso Público.," *Dir. Gen. Ord. e Inspección. Conserjería Sanid. la Comunidad Madrid.*, pp. 1–98, 2010.
- [7] J. Wisniak, "The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes," *Educ. Química*, vol. 21, no. 1, pp. 60–69, 2010.
- [8] I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Segunda. Wiley-VCH, 2003.
- [9] G. C. Bond and D. T. Thompson, "Catalysis by Gold," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 41, no. 3–4, pp. 319–388, 1999.
- [10] R. Zanella, "Aplicación de los nanomateriales en catálisis," *MundoNano*, vol. 7, no. 12, pp. 66–82, 2014.
- [11] Ed., C. Trust, *"Recent advances in environmentally compatible polymers."*, 2da ed. Reverté, S. A, 1987.
- [12] J. Piera and J.-E. Bäckvall, "Catalytic Oxidation of Organic Substrates by Molecular Oxygen and Hydrogen Peroxide by Multistep Electron Transfer—A Biomimetic Approach," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 19, pp. 3506–3523, 2008.
- [13] G.-F. Shao, M. Zhu, Y.-L. Shangguan, W.-R. Li, Zhang, C. "Structural optimization of Au-Pd bimetallic nanoparticles with improved particle swarm optimization method," *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 6, 2017.
- [14] A. Kraynov and T. Müller, "Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids," *Appl. Ion. Liq. Sci. Technol.*, pp. 1–27, 2011.
- [15] M. Haruta, "Size- and support-dependency in the catalysis of gold," *Catal. Today*, vol. 36, no. 1, pp. 153–166, 1997.
- [16] X. Y. Liu, A. Wang, T. Zhang, and C. Y. Mou, "Catalysis by gold: New insights into the support effect," *Nano Today*, vol. 8, no. 4, pp. 403–416, 2013.
- [17] L. Gucci *et al.*, "AuPd bimetallic nanoparticles on TiO₂: XRD, TEM, in situ EXAFS studies and catalytic activity in CO oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 204–205,

- no. April 2014, pp. 545–552, 2003.
- [18] T. Takei *et al.*, *Heterogeneous Catalysis by Gold*, 1st ed., vol. 55. Elsevier Inc., 2012.
- [19] D. Widmann, Y. Liu, F. Schüth, and R. J. Behm, “Support effects in the Au-catalyzed CO oxidation - Correlation between activity, oxygen storage capacity, and support reducibility,” *J. Catal.*, vol. 276, no. 2, pp. 292–305, 2010.
- [20] B. Schumacher, V. Plzak, J. Cai, and R. J. Behm, “Reproducibility of highly active Au/TiO₂ catalyst preparation and conditioning,” *Catal. Letters*, vol. 101, no. 3–4, pp. 215–224, 2005.
- [21] J. J. Martínez, H. Rojas, and P. Reyes, “Kinetic study of the hydrogenation of citral on ir promoted Au/TiO₂ catalyst,” *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 58, no. 3, pp. 1799–1804, 2013.
- [22] B. Hammer and J. K. Norskov, “Why gold is the noblest of all the metals,” *Nature*, vol. 376, no. 6537. pp. 238–240, 1995.
- [23] F. J. Liu wenjun, Sun Dengrong, “RSC Advances,” *R. Soc. Chemistry*, vol. 4, no. 11003–11011, pp. 1–27, 2014.
- [24] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, “Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C,” *Chem. Lett.*, vol. 16, no. 2, pp. 405–408, 1987.
- [25] A. A. Mohamed, “Frontiers in Gold Chemistry,” *inorganics*, vol. 3, no. 3, pp. 370–373, 2016.
- [26] E. Mizushima, T. Hayashi, and M. Tanaka, “Au (I) -Catalyzed Highly Efficient Intermolecular Hydroamination of Alkynes,” *Org. Lett.*, vol. 5, no. 18, pp. 0–3, 2003.
- [27] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, and B. Delmon, “Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, and Co₃O₄,” *Journal of Catalysis*, vol. 144, no. 1. pp. 175–192, 1993.
- [28] J. Kim, E. Samano, and B. E. Koel, “Oxygen adsorption and oxidation reactions on Au (2 1 1) surfaces : Exposures using O₂ at high pressures and ozone (O₃) in UHV,” *Surf. Sci.*, vol. 600, pp. 4622–4632, 2006.
- [29] T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, and C. H. Christensen, “Catalytic activity of Au nanoparticles Au is usually viewed as an inert metal , but surprisingly it has been found,” *Nanotoday*, vol. 2, no. 4, pp. 14–18, 2007.
- [30] X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, and C. Mou, “Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au - Ag Nanoparticles on Inert Supports,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 410–418, 2009.
- [31] T. S. Kim, J. D. Stiehl, C. T. Reeves, R. J. Meyer, and C. B. Mullins, “Cryogenic CO Oxidation on TiO₂ -Supported Gold Nanoclusters Precovered with Atomic Oxygen,” *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 125, pp. 2018–2019, 2003.
- [32] D. H. Kim, M. C. Kung, A. Kozlova, S. D. Yuan, and H. H. Kung, “Synergism between Pt / Al₂O₃ and Au /TiO₂ in the low temperature oxidation of propene,” *Catal. Lett. Vol.*, vol. 98, no. october, pp. 11–15, 2004.

- [33] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C. Mou, and T. Zhang, "Au – Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation w," *ChemComm*, vol. 27, pp. 3187–3189, 2008.
- [34] A. I. Kozlov, A. P. Kozlova, H. Liu, and Y. Iwasawa, "A new approach to active supported Au catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 182, pp. 9–28, 1999.
- [35] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, and C. Louis, "Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 31, pp. 7634–7642, 2002.
- [36] R. Zanella, V. Maturano, V. Rodríguez-, Y. Arzola, and A. Moreno-Rodriguez, "Actividad y estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO .," *Nano Mex´11*, pp. 11–13.
- [37] R. Zanella and C. Louis, "Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples," *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 768–777, 2005.
- [38] M. Valden, "Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties," *Science (80-.)*, vol. 1647, no. 1998, 2012.
- [39] P. Konova, A. Naydenov, C. Venkov, D. Mehandjiev, D. Andreeva, and T. Tabakova, "Activity and deactivation of Au/TiO₂catalyst in CO oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 213, no. 2, pp. 235–240, 2004.
- [40] X. Bokhimi and R. Zanella, "Crystallite size and morphology of the phases in Au/TiO₂ and Au/Ce-TiO₂ catalysts," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 6, pp. 2525–2532, 2007.
- [41] J. Gong and C. B. Mullins, "Surface science investigations of oxidative chemistry on gold," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 8, pp. 1063–1073, 2009.
- [42] A. Ueda and M. Haruta, "Nitric Oxide Reduction with Hydrogen, Carbon Monoxide, and Hydrocarbons over Gold Catalysts," *Gold Bull.*, vol. 32, no. 1, pp. 3–11, 1999.
- [43] J. Carreras and A. M. Echavarren, "Catálisis homogénea con oro: desde los primeros pasos hasta la fi ebre del oro," vol. 110, no. 2, pp. 140–143, 2014.
- [44] H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, and M. Studer, "Supported palladium catalysts for fine chemicals synthesis," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 173, no. 1–2, pp. 3–18, 2001.
- [45] G. M. Á. González Velasco J., "Catálisis, automóvil y medio ambiente," 2002.
- [46] J. X. Liu, Y. Su, I. A. W. Filot, and E. J. M. Hensen, "A Linear Scaling Relation for CO Oxidation on CeO₂-Supported Pd," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 13, pp. 4580–4587, 2018.
- [47] N. Labhassetwar *et al.*, "Perovskite-type catalytic materials for environmental applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 1–13, 2015.
- [48] S. H. Overbury, L. Ortiz-Soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, and S. Dai, "Comparison of Au catalysts supported on mesoporous titania and silica: investigation of Au particle size e ects and metal-support interactions," *Catal. Letters*, vol. 95, no. June, pp. 99–106, 2004.

- [49] X. Wei *et al.*, "Bimetallic Au-Pd alloy catalysts for N₂O decomposition: Effects of surface structures on catalytic activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6222–6232, 2012.
- [50] W. L. Yu, H. W. Zuo, C. H. Lu, Y. Li, Y. F. Zhang, and W. K. Chen, "Nitrous oxide decomposition catalyzed by Au₁₉Pd and Au₁₉Pt clusters," *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Phys. - Chim. Sin.*, vol. 31, no. 3, pp. 425–434, 2015.
- [51] R. Arreola-Sánchez, S. I. Fierro-Mosco, and J. A. García-Macedo, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂," *Rev. Mex. Física*, vol. 63, no. February, pp. 65–70, 2017.
- [52] G. X. Pei *et al.*, "Promotional effect of Pd single atoms on Au nanoparticles supported on silica for the selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene," *New J. Chem.*, vol. 38, no. 5, pp. 2043–2051, 2014.
- [53] S. Marx and A. Baiker, "Beneficial Interaction of Gold and Palladium in Bimetallic Catalysts for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 6191–6201, 2009.
- [54] G. Bond and D. Thompson, "Gold-Catalysed Oxidation of carbon monoxide," *Gold Bull.*, vol. 33, no. 2, pp. 41–50, 2000.
- [55] P. Bodnariuk, B. Coq, G. Ferrat, and F. Figueras, "Carbon-chlorine hydrogenolysis over PdRh and PdSn bimetallic catalysts," *J. Catal.*, vol. 116, no. 2, pp. 459–466, 1989.
- [56] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundonano*, vol. 5, no. 1, pp. 69–81, 2012.
- [57] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, "Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 62–72, 2005.
- [58] A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, "Gold Catalysis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 45, no. 47, pp. 7896–7936, 2006.
- [59] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, and C. Louis, "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea," *J. Catal.*, vol. 222, no. 2, pp. 357–367, 2004.
- [60] G. C. Bond, "Gold: A relatively new catalyst," *Catal. Today*, vol. 72, no. 1–2, pp. 5–9, 2002.
- [61] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, and M. Haruta, "Preparation of Catalysis VI - Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Proceedings of the Sixth International Symposium," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 91, pp. 227–235, 1995.
- [62] S. R. Bare, M. C. Kung, H. S. Oh, J. H. Yang, and C. K. Costello, "Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts," *J. Catal.*, vol. 210, no. 2, pp. 375–386, 2002.
- [63] R. Venkatachalapathy, C. W. Lee, W. Lu, and J. Prakash, "Thermal investigations of

- transitional metal oxide cathodes in Li-ion cells," *Electrochem. commun.*, vol. 2, no. 2, pp. 104–107, 2000.
- [64] A. I. Kozlov *et al.*, "Supported gold catalysts prepared from a gold phosphine precursor and as-precipitated metal-hydroxide precursors: Effect of preparation conditions on the catalytic performance," *J. Catal.*, vol. 196, no. 1, pp. 56–65, 2000.
- [65] J. A. Moma, T. A. Ntho, and M. Scurrall, "Gold-Catalysed Reactions." <http://dx.doi.org/10.5772/64103>
- [66] J. A. Anderson and M. F. García, "Supported Metals in Catalysis," *Imperial College Press*, vol. 5, pp. 83–176, 2011.
- [67] A. Wang, X. Y. Liu, C. Y. Mou, and T. Zhang, "Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts," *J. Catal.*, vol. 308, pp. 258–271, 2013.
- [68] T. Ward *et al.*, "Effects of Pd on catalysis by Au: CO adsorption, CO oxidation, and cyclohexene hydrogenation by supported Au and Pd-Au catalysts," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 11, pp. 2644–2653, 2013.
- [69] J. H. Carter *et al.*, "Synergy and Anti-Synergy between Palladium and Gold in Nanoparticles Dispersed on a Reducible Support," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 10, pp. 6623–6633, 2016.
- [70] L. A. Calzada and R. Zanella, "Nanopartículas bimetálicas Au-Ag / TiO₂ para la reacción de oxidación de CO," *Nano Mex´11*, Mérida, Yucatán, México, pp. 15–17.
- [71] K. Qian, W. Huang, Z. Jiang, and H. Sun, "Anchoring highly active gold nanoparticles on SiO₂ by CoOx additive," *J. Catal.*, vol. 248, no. 1, pp. 137–141, 2007.
- [72] C. E. Barrios, E. Albitar, J. M. Gracia y Jimenez, H. Tiznado, J. Romo-Herrera, and R. Zanella, "Photocatalytic hydrogen production over titania modified by gold – Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 48, pp. 23287–23300, 2016.
- [73] S. Devarajan, P. Bera, and S. Sampath, "Bimetallic nanoparticles: A single step synthesis, stabilization, and characterization of Au-Ag, Au-Pd, and Au-Pt in sol-gel derived silicates," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, no. 1, pp. 117–129, 2005.
- [74] L. Liu, X. Guan, Z. Li, X. Zi, H. Dai, and H. He, "Supported bimetallic AuRh/ γ -Al₂O₃ nanocatalyst for the selective catalytic reduction of NO by propylene," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 90, no. 1–2, pp. 1–9, 2009.
- [75] J. J. Martínez Zambrano, "Catalizadores de Au-Ir soportados en óxidos reducibles para hidrogenación de aldehídos α , β -insaturados," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [76] M. Chen and D. W. Goodman, "Promotional Effects of Au in Pd-Au Catalysts for Vinyl Acetate Synthesis," *Chinese J. Catal.*, vol. 29, no. 11, pp. 1178–1186, 2008.
- [77] J. H. Sinfelt, "Catalysis by Alloys and Bimetallic Clusters," *Acc. Chem. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 15–20, 1977.
- [78] D. I. Enache, "Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts," *Science (80-.)*, vol. 311, no. 5759, pp. 362–365, 2006.

- [79] R. N. Dhital *et al.*, "Low-temperature carbon-chlorine bond activation by bimetallic gold/palladium alloy nanoclusters: An application to Ullmann coupling," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 50, pp. 20250–20253, 2012.
- [80] M. Chen, D. Kumar, and C. Yi, "The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold," *Science (80-.)*, vol. 310, no. October, pp. 291–294, 2005.
- [81] L. M. Molina and B. Hammer, "Some recent theoretical advances in the understanding of the catalytic activity of Au," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 291, no. 1–2, pp. 21–31, 2005.
- [82] N. El Kolli, L. Delannoy, and C. Louis, "Bimetallic Au-Pd catalysts for selective hydrogenation of butadiene: Influence of the preparation method on catalytic properties," *J. Catal.*, vol. 297, pp. 79–92, 2013.
- [83] R. Arreola-Sánchez, S. I. Fierro-Mosco, and J. A. García-Macedo, "Síntesis y caracterización de nanopartículas de paladio, depositadas sobre un soporte modificado de TiO₂ y su estudio en la reacción de oxidación de CO a CO₂," *Rev. Mex. Fis.*, vol. 63, no. 1, pp. 65–70, 2017.
- [84] P. Fageria *et al.*, "Synthesis of Monometallic (Au and Pd) and Bimetallic (AuPd) Nanoparticles Using Carbon Nitride (C₃N₄) Quantum Dots via the Photochemical Route for Nitrophenol Reduction," *Langmuir, Am. Chem. Soc.*, vol. 32, no. 39, pp. 10054–10064, 2016.
- [85] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, and Z. Wang, "Atomic structure of Au–Pd bimetallic alloyed nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, no. 16, pp. 12480–12486, 2010.
- [86] J. K. Edwards, A. Thomas, A. F. Carley, A. A. Herzing, C. J. Kiely, and G. J. Hutchings, "Au–Pd supported nanocrystals as catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂," *Green Chem.*, vol. 10, no. 4, pp. 388–394, 2008.
- [87] B. Predel, "Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys," *Numer. Data Funct. Relationships Sci. Technol. Phys. Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 1–286, 2012.
- [88] M. H. Ab Rahim *et al.*, "Oxidation of methane to methanol with hydrogen peroxide using supported gold-palladium alloy nanoparticles," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 4, pp. 1280–1284, 2013.
- [89] F. Gao, Y. Wang, and D. W. Goodman, "CO Oxidation over AuPd (100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures : The Critical Role of Contiguous Pd Atoms CO Oxidation over AuPd (100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures : The Critical Role of Contiguous," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 100, pp. 5734–5735, 2009.
- [90] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, and Y. Nakahara, "Preparation of highly dispersed gold on Titanium and Magnesium Oxide," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 63, pp. 695–704, 1991.
- [91] I. V. Yudanov and K. M. Neyman, "Stabilization of Au at edges of bimetallic PdAu nanocrystallites," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 19, pp. 5094–5100, 2010.
- [92]. "S. Environmental Protection Agency. Terms of Environment: Glossary, Abbreviations and Acronyms," 2007. [Online]. Available:

<https://www.epa.gov/environmental>.

- [93] J. Lodgejr, "Air quality guidelines. Global update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 3, no. 91, pp. 23–23, 1996.
- [94] "World Health Organization. Air Quality Guidelines, Global Update," 2005. .
- [95] R. P. Davies R, Buss DC, *Monóxido de Carbono. En: Manual de Toxicología Básica*. Madrid: Editorial Díaz de Santos, 2000.
- [96] J. Téllez, A. Rodríguez li, and Á. Fajardo lii, "Contaminación por Monóxido de Carbono: un Problema de Salud Ambiental Ensayo," *Rev. salud pública*, vol. 8, no. 1, pp. 108–117, 2006.
- [97] J. Gómez and F. Valcarce, *Tóxicos detectados en muertes relacionadas con fuegos e intoxicaciones por monóxido de carbono*, vol. 20, no. 1. 2003.
- [98] "Environmental Protection Agency. Particulate matter (PM) pollution.," *EPA.gov.*, 2017. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>.
- [99] C. A. P. I. & D. W. Dockery, "Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, p. 56:6, 709-742, 2006.
- [100] "Integrated Science Assessment (ISA) of Ozone and Related Photochemical Oxidants .," *U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.*, .
- [101] WHO, "Global Health Risks: Mortality and burden of disease attributable to selected major risks," *Bull. World Health Organ.*, vol. 87, pp. 646–646, 2009.
- [102] H Knozinger and K Kochloef, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," *Ulmann's Encycl. Ind Chem.* pp. 2–110, 2009.
- [103] M.Haruta, "Nanoparticles gold catalysis for low temperature CO oxidation," *J. New Mater Electrochem*, pp. 163–172, 2004.
- [104] V. Ramanathan, "Global Dimming by Air Pollution and Global Warming by Greenhouse Gases: Global and Regional Perspectives," no. 2006, pp. 1–10, 2007.
- [105] R. Prasad and V. R. Bella, "A Review on Diesel Soot Emission, its Effect and Control," *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 5, no. 2, pp. 69–86, 2011.
- [106] F. M. Zarazaga, "Interacción de distintos tipos de hollín con co 2," 2010.
- [107] B. R. Stanmore, J. F. Brillhac, and P. Gilot, "The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 15, pp. 2247–2268, 2001.
- [108] O. Deutschmann and A. G. Konstandopoulos, *Handbook of Combustion: Catalytic Technology for Soot and Gaseous Pollution Control*, vol. 2, no. x. 2010.
- [109] I. Glassman, "Soot Formation in Combustion Processes," *Combust. Explos. Shock Waves*, vol. 41, no. 6, pp. 727–744, 2005.
- [110] John Heywood, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, Illustrate. the University of Michigan: McGraw-Hill Education, 1988, 1988.

- [111] M. A. Peralta, "Eliminación de contaminantes de gases de escape de motores diesel: Estabilidad de catalizadores," Universidad Nacional del Litoral (UNL), 2008.
- [112] L. F. Nascimento, R. F. Martins, R. F. Silva, and O. A. Serra, "Catalytic combustion of soot over ceria-zinc mixed oxides catalysts supported onto cordierite," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 26, no. 3, pp. 694–701, 2014.
- [113] C. P. Fenimore and G. W. Jones, "Coagulation of soot to smoke in hydrocarbon flames," *Gen. Electr. Res. Dev. Center*, vol. 13, no. 3, pp. 303–310, 1960.
- [114] J. P. A. Neeft, O. P. van Pruissen, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Catalytic oxidation of diesel soot: Catalyst development," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 96, no. C, pp. 549–561, 1995.
- [115] B. A. A. L. Van Setten, J. M. Schouten, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Realistic contact for soot with an oxidation catalyst for laboratory studies," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 28, no. 3–4, pp. 253–257, 2000.
- [116] D. Gardini, J. M. Christensen, C. D. Damsgaard, A. D. Jensen, and J. B. Wagner, "Visualizing the mobility of silver during catalytic soot oxidation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 183, pp. 28–36, 2016.
- [117] B. A. A. L. van Setten, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Science and technology of catalytic diesel particulate filters," *Catal. Rev.*, vol. 43, no. 4, pp. 489–564, 2001.
- [118] H. Hardenberg, "Urban Bus Application of a Ceramic Fiber Coil Particulate Trap SAE," *Tech. Pap. 870011*, 1987.
- [119] W. F. Shangguan, Y. Teraoka, and S. Kagawa, "Kinetics of soot-O₂, soot-NO and soot-O₂-NO reactions over spinel-type CuFe₂O₄ catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 12, no. 2–3, pp. 237–247, 1997.
- [120] E. del Río *et al.*, "CeO₂-modified Au/TiO₂ catalysts with outstanding stability under harsh CO oxidation conditions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 197, pp. 86–94, 2016.
- [121] J. P. A. Neeft, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot," *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 64, no. 2, pp. 295–302, 1996.
- [122] J. P. A. Neeft, M. Makkee, and J. A. Moulijn, "Catalytic oxidation of carbon black - I. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles," *Fuel*, vol. 77, no. 3, pp. 111–119, 1998.
- [123] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, and W. F. Shangguan, "Simultaneous removal of nitrogen oxides and diesel soot particulates catalyzed by perovskite-type oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 5, no. 3, pp. L181–L185, 1995.
- [124] P. A. Campbell and R. E. Mitchell, "The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction," *Combust. Flame*, vol. 154, no. 1–2, pp. 47–66, 2008.
- [125] K. ichi Shimizu, H. Kawachi, and A. Satsuma, "Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 96, no. 1–2, pp. 169–175, 2010.
- [126] P. A. Kumar, M. D. Tanwar, N. Russo, R. Pirone, and D. Fino, "Synthesis and

- catalytic properties of CeO₂ and Co/CeO₂ nanofibres for diesel soot combustion,” *Catal. Today*, vol. 184, no. 1, pp. 279–287, 2012.
- [127] H. Hirata, K. Kishita, Y. Nagai, K. Dohmae, H. Shinjoh, and S. Matsumoto, “Characterization and dynamic behavior of precious metals in automotive exhaust gas purification catalysts,” *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 467–473, 2011.
- [128] M. I. Iván, “Influencia del cerio y lantano sobre la titania como soporte de nanopartículas de oro en la reacción de oxidación de CO,” UNAM, 2013, Tesis maestría.
- [129] L. G. E. Tajonar Barajas, “Síntesis y caracterización de partículas bimetálicas Au-Pd y su evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO,” UNAM, 2018 Tesis de maestría.
- [130] G. Agostini, E. Groppo, A. Piovano, R. Pellegrini, G. Leofanti, and C. Lamberti, “Preparation of supported Pd catalysts: From the Pd precursor solution to the deposited Pd²⁺ phase,” *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 11204–11211, 2010.
- [131] D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 4ta ed. USA, 1995.
- [132] L. Prati, A. Villa, F. Porta, D. Wang, and D. Su, “Single-phase gold / palladium catalyst: The nature of synergistic effect,” *Catal. Today*, vol. 122, pp. 386–390, 2007.
- [133] L. Chen, D. Ma, B. Pietruszka, and X. Bao, “Carbon- Supported Silver Catalysts for CO Selective Oxidation in Excess Hydrogen,” *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 15, pp. 181–190, 2006.
- [134] G. B. Hoflund, S. D. Gardner, D. R. Schryer, B. T. Upchurch, and E. J. Kielin, “Au / MnO₂, catalytic performance characteristics for low-temperature carbon monoxide oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 6, no. 95, pp. 117–126, 1995.
- [135] T. Inui, T. Otowa, and F. Okazumi, “gasification of active carbon by iron-based composite catalysts for obtaining directly a gas of optional h₂/co ratio time,” *Carbon N. Y.*, vol. 23, pp. 193–208, 1984.
- [136] K. Qian and W. Huang, “Au-Pd alloying-promoted thermal decomposition of PdO supported on SiO₂ and its effect on the catalytic performance in CO oxidation,” *Catal. Today*, vol. 164, no. 1, pp. 320–324, 2011.
- [137] B. J. Cooper and J. E. Thoss, “Role of NO in Diesel Particulate Emission Control,” vol. 890404, pp. 171–183, 2018.
- [138] J. Soria *et al.*, “FTIR and NMR study of the adsorbed water on nanocrystalline anatase,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 28, pp. 10590–10596, 2007.
- [139] E. Collins, M. A. Baltana, and A. L. Bonivardi, “Infrared Spectroscopic Study of the Carbon Dioxide Adsorption on the Surface of Ga₂O₃ Polymorphs,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 54, no. 342, pp. 5498–5507, 2006.
- [140] L. M. Esteves, M. H. Brijaldo, and F. B. Passos, “Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Decomposition of acetic acid for hydrogen production over Pd / Al₂O₃ and Pd /TiO₂: Influence of metal precursor,” *Journal Mol. Catal. A, Chem.*, vol. 422, pp. 275–288, 2016.

- [141] M. Ousmane, G. Perrussel, Z. Yan, J. M. Clacens, F. De Campo, and M. Pera-Titus, "Highly selective direct amination of primary alcohols over a Pd/K-OMS₂ catalyst," *J. Catal.*, vol. 309, pp. 439–452, 2014.
- [142] M. L. Á, Z. Hou, X. Yuan, and X. Zheng, "Characterization study of CeO₂ supported Pd catalyst for low-temperature carbon monoxide oxidation," vol. 50, pp. 205–209, 1998.
- [143] S. Hosseini M., Siffert S., Tidahy H., Cousin R., Lamonier J., Aboukais A., Vantomme A., Roussel M., "Oscillatory Behavior of Pd-Au Catalysts in Toluene Total Oxidation," *Catal. Today*, vol. 122, p. 391–396., 2007.
- [144] N. S. Babu, N. Lingaiah, R. Gopinath, P. S. S. Reddy, and P. S. S. Prasad, "Characterization and reactivity of alumina-supported Pd catalysts for the room-temperature hydrodechlorination of chlorobenzene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 17, pp. 6447–6453, 2007.
- [145] R. D. Gonzalez, T. Lopez, and R. Gomez, "Sol-Gel preparation of supported metal catalysts," *Catal. Today*, vol. 35, pp. 293–317, 1997.
- [146] M. W. Tew, J. T. Miller, and J. A. Van Bokhoven, "Particle Size Effect of Hydride Formation and Surface Hydrogen Adsorption of Nanosized Palladium Catalysts : L 3 Edge vs K Edge X-ray Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 15140–15147, 2009.
- [147] S. Link and M. A. El-sayed, "Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles," vol. 1, pp. 4212–4217, 1999.
- [148] M. C. Daniel and D. Astruc, "Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology.," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293–346, 2004.
- [149] S. Mukherjee *et al.*, "Hot Electrons Do the Impossible: Plasmon-Induced Dissociation of H₂ on Au," *NanoLett*, vol. 40, p. 30, 2012.
- [150] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 668–677, 2003.
- [151] K. H. Leong, H. Y. Chu, S. Ibrahim, and P. Saravanan, "Palladium nanoparticles anchored to anatase TiO₂ for enhanced surface plasmon resonance-stimulated , visible-light-driven photocatalytic activity," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, pp. 428–437, 2015.
- [152] M. A. Nadeem, M. Al-oufi, A. K. Wahab, and D. Anjum, "Hydrogen Production on Ag-Pd / TiO₂ Bimetallic Catalysts : Is there a Combined Effect of Surface Plasmon Resonance with Schottky Mechanism on the Photo-Catalytic Activity?," *ChemistrySelect*, vol. 2, pp. 2754–2762, 2017.
- [153] R. Liu *et al.*, "Physically and chemically mixed TiO₂-supported Pd and Au catalysts: unexpected synergistic effects on selective hydrogenation of citral in supercritical CO₂," *J. Catal.*, vol. 269, no. 1, pp. 191–200, 2010.
- [154] A. N. A. Arias, "Caracterización de catalizadores 0,8% Pd/TiO₂ sol-gel usados en reacciones de hidrodecloración catalítica en fase líquida," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 164–180, 2010.

- [155] R. W. J. Scott, C. Sivadinarayana, O. M. Wilson, Z. Yan, D. W. Goodman, and R. M. Crooks, "Titania-supported PdAu bimetallic catalysts prepared from dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 5, pp. 1380–1381, 2005.
- [156] K. Qian, L. Luo, Z. Jiang, and W. Huang, "Alloying Au surface with Pd reduces the intrinsic activity in catalyzing CO oxidation," *Catal. Today*, vol. 280, pp. 253–258, 2017.
- [157] K. Chakarova, M. Mihaylov, S. Ivanova, M. A. Centeno, and K. Hadjiivanov, "Well-defined negatively charged gold carbonyls on Au/SiO₂," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 43, pp. 21273–21282, 2011.
- [158] S. Marx, F. Krumeich, and A. Baiker, "Surface Properties of Supported , Colloid-Derived Gold / Palladium Mono- and Bimetallic Nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 8195–8205, 2011.
- [159] B. Zhu *et al.*, "Evidence of Pd segregation and stabilization at edges of AuPd nano-clusters in the presence of CO : A combined DFT and DRIFTS study," *J. Catal.*, vol. 30, p. 30, 2013.
- [160] L. Wang, S. Huang, B. Zhu, S. Zhang, and W. Huang, "Preparation and characterization of mesoporous TiO₂-sphere-supported Au-nanoparticle catalysts with high activity for CO oxidation at ambient temperature," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 18, no. 11, 2016.
- [161] F. Boccuzzi, A. Chiorino, and M. Manzoli, "FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania," *Surf. Sci.*, vol. 456, pp. 942–946, 2000.
- [162] E. Roze, P. Gravejat, E. Quinet, J. L. Rousset, and D. Bianchi, "Impact of the Reconstruction of Gold Particles on the Heats of Adsorption of Linear CO Species Adsorbed on the Au Sites of a 1 % Au / Al₂O₃ Catalyst," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 1037–1045, 2009.
- [163] C. P. and V. M. Albert, "Heat of Adsorption Measurements on Palladium," *J. Catal.*, vol. 104, pp. 1–16, 1987.
- [164] K. Qian, L. Luo, Z. Jiang, and W. Huang, "Alloying Au surface with Pd reduces the intrinsic activity in catalyzing CO oxidation," *Catal. Today*, vol. 280, pp. 253–258, 2017.
- [165] C. Yi, K. Luo, T. Wei, and D. W. Goodman, "The Composition and Structure of Pd - Au Surfaces," *J. Phys. Chem. B 2005*, vol. 3012, no. 110, pp. 18535–18540, 2005.