



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
Ingeniería Química – Catálisis e Ingeniería de reacciones

Evaluación de catalizadores bimetálicos Au-Ru y Au-Ir en reacciones de oxidación
de propano y formaldehído

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA
Omar Miguel López

TUTOR
Dr. Rodolfo Zanella Specia
Instituto de Ciencia Aplicadas y Tecnología, ICAT, UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, noviembre, 2023



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: Dra. Aguilar Pliego Julia

Secretario: Dr. Cuevas García Rogelio

1^{er.} Vocal: Dr. Zanella Specia Rodolfo

2^{do.} Vocal: Dra. Chavira Martínez Elizabeth

3^{er.} Vocal: Dr. Mendoza Cruz Rubén

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ciencias Aplicadas y tecnología (ICAT), Ciudad Universitaria, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

FIRMA

Agradecimientos

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, con especial gratitud por la oportunidad de incorporarme a su grupo de trabajo, así como por su asesoría, apoyo, respeto y confianza durante la realización de este proyecto.

Al Dr. Roberto Camposeco por compartir su conocimiento, así como por su asesoría, apoyo, confianza y consejos que fueron indispensables para desarrollar este trabajo.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) y a los Laboratorios Universitarios en los que se llevaron a cabo los distintos experimentos:

- Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), por brindar la infraestructura para la síntesis, evaluación catalítica y caracterización de los materiales sintetizados.
- Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), por la caracterización de los materiales.

A los siguientes proyectos por el financiamiento otorgado para realizar este trabajo:

- CONAHCYT-A1-S-18269 de la convocatoria CB2018 “Entendiendo a los catalizadores bimetálicos soportados en condiciones dinámicas de reacción”
- PAPIIT-104022 “Elucidación de los sitios activos en catalizadores bimetálicos soportados para reacciones de oxidación en fase gas”

A los técnicos académicos por la caracterización de los materiales:

- M. en C. Viridiana Maturano Rojas del LUNA del ICAT de la UNAM por el apoyo en la caracterización de los materiales, por su capacitación y apoyo en el uso de los equipos del laboratorio, así como por su asesoría, valiosa para el desarrollo de este trabajo.
- Dra. Selene Rubí Islas Sánchez del LUCE del ICAT de la UNAM por el apoyo en la caracterización de los materiales mediante la técnica por espectroscopía DRIFT.

- Arq. Diego Quiterio Vargas y al Físico Roberto Hernández Reyes del Laboratorio Central de Microscopia del Instituto de Física (IF) de la UNAM por la preparación de las muestras y su análisis por HRTEM y STEM, respectivamente.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por el estímulo económico brindado para el desarrollo de este trabajo (CVU:960892).

Resumen

Los catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos han demostrado una alta actividad catalítica en diversas reacciones de oxidación. Entre estas reacciones, se destaca la oxidación de CO y de compuestos orgánicos volátiles (COVs). Las notables propiedades catalíticas del oro son observadas especialmente cuando presenta alta dispersión y tiene tamaños de partículas nanométricos (<5 nm). Sin embargo, una limitación de los catalizadores basados en oro es que su desempeño catalítico tiende a disminuir bajo las condiciones de reacción, esta desactivación puede tener diferentes causas. Una alternativa para incrementar la actividad y disminuir la desactivación de catalizadores basados en oro es la formación de partículas bimetalicas.

En este trabajo se sinterizaron catalizadores bimetalicos de oro en los que se utilizó rutenio o iridio como segundo metal. La combinación de estos metales con el oro tiene como propósito generar catalizadores con mejores desempeños, ya que mientras que el oro prácticamente no se oxida (no tiene un óxido estable), el rutenio e iridio son reactivos hacia el oxígeno, por lo que lo pueden quimisorber y disociar. Además, el rutenio e iridio tienen una mayor habilidad para donar electrones que el oro. Al combinarlos, pueden modificar mutuamente sus propiedades y presentar efectos sinérgicos en la actividad catalítica.

Se utilizó el depósito-precipitación utilizando urea como agente basificante (DPU) como método de síntesis de los catalizadores. Este método permite producir partículas nanométricas de Au, Ru e Ir y bimetalicas de Au-Ru y Au-Ir con diferentes composiciones. Se sintetizaron catalizadores monometálicos de Au, Ru e Ir con un porcentaje teórico de 2% p/p y catalizadores bimetalicos Au-Ru y Au-Ir con distintas relaciones molares (1-0.75, 1-1, 1-1.25 y 1-1.5), manteniendo fija la carga de Au en 2% p/p. En el caso de los catalizadores bimetalicos se utilizó el depósito secuencial, es decir, primero se depositó un metal y luego el segundo. El soporte utilizado fue dióxido de titanio (P25), el cual es un soporte sintetizado comercialmente.

Tanto los catalizadores monometálicos como los bimetalicos fueron probados en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído, ambos compuestos son contaminantes atmosféricos. Previo a realizar las pruebas catalíticas, se realizó la activación catalítica de los catalizadores en una atmósfera de H₂ o aire a una temperatura entre 300 y 500 °C.

En la reacción de oxidación de propano, los catalizadores más destacados fueron el catalizador monometálico de Ru/TiO₂ y el catalizador bimetalico (1-1) Au-Ru/TiO₂, el que presentó el mayor desempeño catalítico. La carga óptima de Ru en el

catalizador bimetálico fue de 0.80% p/p. El cambio de la atmósfera de activación de aire a H₂ afectó el comportamiento de estos catalizadores, mostrando un mejor desempeño catalítico al realizar la activación en H₂, ya que este gas generó partículas de menor tamaño y distribuciones de tamaño más estrechas que cuando el tratamiento térmico se realizó en aire.

Además, se propone que la interacción entre el Au y el Ru en las nanopartículas influye en la mejora en el desempeño catalítico. Esta interacción se observó de manera indirecta mediante la caracterización por reducción a temperatura programada, donde se observaron diferencias de las temperaturas de reducción entre los catalizadores monometálicos y bimetálicos. Además, se identificaron especies oxidadas de Ru y especies Ti³⁺ en el catalizador monometálico y bimetálico, lo que también podría contribuir a un mejor desempeño en la oxidación de propano. Asimismo, la presencia de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores con Ru también podría estar relacionada con una mayor eficiencia catalítica en comparación con los catalizadores bimetálicos Au-Ir, en los cuales los sitios ácidos desaparecen con el incremento de la temperatura.

En cuanto a la oxidación catalítica de formaldehído, se observó que tanto el catalizador monometálico de Au como el bimetálico Au-Ir (1-0.75) presentaron un buen desempeño catalítico. La presencia de Ir en el catalizador monometálico de Au mejoró significativamente su desempeño catalítico. Las cargas bajas de Ir favorecieron en mayor medida la oxidación de formaldehído. Además, la alta dispersión y por tanto el menor tamaño de partícula en el catalizador de Au se consideraron factores clave para su alto desempeño catalítico en esta reacción. Los catalizadores monometálicos y bimetálicos (Au-Ru y Au-Ir) presentaron una selectividad completa hacia la formación de CO₂, lo que no ocurrió en la reacción de oxidación de propano, donde los catalizadores monometálicos de Au e Ir no fueron completamente selectivos.

De manera general, se muestra que la interacción entre los metales en los catalizadores bimetálicos, la formación de especies oxidadas en la superficie y la presencia de sitios ácidos de Lewis son factores que pueden influir en el desempeño catalítico en la oxidación total de propano y formaldehído. Estos hallazgos contribuyen al entendimiento de las propiedades catalíticas de los sistemas bimetálicos y tienen implicaciones importantes para la optimización de procesos catalíticos de oxidación de contaminantes atmosféricos como el propano y el formaldehído.

Abreviaturas

Au	Oro
Au-Ru	Catalizador bimetálico oro-rutenio
Au-Ir	Catalizador bimetálico oro-iridio
C ₃ H ₈	Propano
CH ₂ O	Formaldehído
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
DP	Depósito Precipitación
DPU	Depósito Precipitación con Urea
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa)
E _a	Energía de activación
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X)
GLP	Gas licuado de petróleo
H ₂ -TPR	Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con Hidrógeno)
HAADF	High-Angle Annular Dark-Field (Detector Anular de Campo Oscuro de Alto Ángulo)
HC	Hidrocarburos
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución)
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agencia Internacional para la investigación del Cáncer)
ICAT	Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología
Ir	Iridio

LUCE	Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica
LUNA	Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental
NO _x	Óxidos de nitrógeno, incluyendo NO y NO ₂
OMS	Organización Mundial de la Salud
PM _{2.5}	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μm
PM ₁₀	Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual a 10 μm
Ru	Rutenio
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido por Transmisión)
TEM	Transmisión Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión)
TiO ₂	Dióxido de titanio
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
XPS	X-ray photoelectron Spectroscopy (Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X)
XRD	X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

Contenido

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abreviaturas	v
Contenido	1
Introducción	3
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 Catálisis	6
1.1.1 Catálisis heterogénea	8
1.2 Contaminación ambiental	11
1.2.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)	12
1.2.2 Propano (C₃H₈)	14
1.2.3 Formaldehído (CH₂O)	14
1.3 Soportes catalíticos	15
1.3.1 Dióxido de titanio (TiO₂)	16
1.4 Catalizadores basados en Au	18
1.5 Catalizadores bimetalicos	19
1.5.1 Catalizadores bimetalicos basados en Au-Ru	21
1.5.2 Catalizadores bimetalicos basados en Au-Ir	22
1.6 Depósito precipitación con urea (DPU)	23
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis	26
2.1 Objetivo principal	27
2.2 Objetivos particulares	27
2.3 Hipótesis	28
Capítulo 3. Desarrollo experimental	29
3.1 Catalizadores monometalicos	30
3.2 Catalizadores bimetalicos	32
3.3 Pruebas catalíticas	33
3.3.1 Activación catalítica	33
3.3.2 Reacción de oxidación de propano (C₃H₈)	34
3.3.3 Reacción de oxidación de formaldehído (CH₂O)	34

3.4 Técnicas de caracterización.....	35
3.4.1 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	35
3.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	36
3.4.3 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H ₂ -TPR)	37
3.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	37
3.4.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFTS).....	38
3.4.6 Determinación de la acidez superficial mediante termodesorción de piridina	39
Capítulo 4. Análisis de resultados y discusión.....	40
4.1 Resultados de la caracterización.....	41
4.1.1 Análisis elemental (EDS).....	41
4.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (HAADF-TEM).....	43
4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂)	46
4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	49
4.1.5 Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS): adsorción de CO como molécula sonda	53
4.1.6 Acidez superficial seguida por FTIR: termodesorción de piridina.....	56
4.2 Resultados de las pruebas de actividad catalítica.....	60
4.2.1 Oxidación catalítica de propano	60
4.2.2 Oxidación catalítica de formaldehído CH ₂ O.....	64
4.3 Discusión.....	68
4.3.1 Oxidación catalítica de propano	68
4.3.2 Oxidación catalítica de formaldehído	71
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas.....	74
5.1 Conclusiones.....	75
5.2 Perspectivas	77
Bibliografía.....	78
ANEXOS	87

Introducción

La contaminación atmosférica representa un problema ambiental importante. El deterioro de la calidad del aire es uno de los más graves problemas que enfrentan numerosas ciudades en todo el mundo y está estrechamente ligado con la creciente demanda de servicios, transportes y energía. En este contexto, la catálisis heterogénea es fundamental, ya que numerosas reacciones de importancia para la industria, la generación de energía y el abatimiento de la contaminación son posibles gracias a procesos catalíticos.

Parte de la investigación y el desarrollo en el campo de la catálisis heterogénea está destinado a mejorar la eficiencia y la capacidad de los catalizadores para la eliminación de contaminantes, contribuyendo de manera significativa a la reducción de la contaminación atmosférica y, en consecuencia, a la mejora de la calidad del aire. Entre los contaminantes generados tanto en ambientes exteriores como interiores se encuentran el material particulado, el monóxido de carbono (CO), los compuestos nitrogenados (NO_x), el SO₂, el O₃ y los compuestos orgánicos volátiles (COVs), como propano y formaldehído. Estos contaminantes causan la prevalencia de enfermedades respiratorias, lo que conlleva a muertes prematuras debido a que agudizan los daños causados, además de contribuir al calentamiento global y el cambio climático.

Esto ha llevado a la implementación de medidas para reducir la contaminación del aire, incluyendo regulaciones más estrictas para las emisiones de los vehículos y fábricas, así como la promoción del uso del transporte público y el uso de fuentes de energía limpias. Dado los efectos adversos que ocasionan los contaminantes presentes en la atmósfera, se han desarrollado alternativas para su eliminación, incluyendo la adsorción en materiales como el carbón activado, la oxidación fotocatalítica, la oxidación térmica y la oxidación catalítica, siendo esta última de las más sobresalientes por su alta eficiencia y versatilidad. La oxidación catalítica a temperaturas bajas, incluso a temperatura ambiente puede lograrse en ciertas reacciones, particularmente con catalizadores de metales nobles (Pt, Au, Pd, Rh, Ru e Ir) soportados en materiales como TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ y zeolitas.

Específicamente, la titania (TiO₂) ha sido ampliamente utilizada como soporte en catalizadores para reacciones de oxidación catalítica, como la oxidación de CO, hollín y metanol. En estas reacciones, la titania ha mostrado actividades catalíticas notables cuando se combina con metales como Au, Rh, Ru, Ir, Cu, Pd, Co, Pt y Ni como fase activa.

En particular, las nanopartículas de Au depositadas preferentemente sobre un óxido metálico reducible han demostrado ser altamente activas en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente o inferiores, así como en la descomposición de COVs. Por ejemplo, en la reacción de oxidación de propeno, se han utilizado nanopartículas de Au soportado en óxidos como el Fe_2O_3 y CeO_2 .

No obstante, la estabilidad térmica de los catalizadores de Au no es particularmente alta. Por esta razón, se ha investigado y reportado que la combinación de Au con otros metales para formar partículas bimetálicas o multimetálicas es un camino eficiente para mejorar no solo la actividad catalítica, sino también la estabilidad de este tipo de catalizadores. Esta combinación de metales puede superar algunas de las limitaciones inherentes a los catalizadores basados en Au, abriendo nuevas posibilidades en diversas reacciones catalíticas.

En este contexto, se ha explorado la combinación de Au con metales como rutenio (Ru) e iridio (Ir), ya que estos metales presentan propiedades complementarias. Mientras que el Au carece de un óxido estable, el Ru e Ir sí lo tienen, y son reactivos hacia el oxígeno, lo que permite quimisorber y disociar eficazmente este gas. Además, tanto el Ru como el Ir son conocidos como catalizadores en reacciones de oxidación y tienen una mayor habilidad para donar electrones que el Au, lo que sugiere que, al combinarlos, se pueden modificar sus propiedades y presentar efectos sinérgicos en la actividad catalítica hacia reacciones de oxidación.

Aunque se ha informado que el Au y el Ru son inmiscibles en forma másica, a nivel nanométrico ambos metales pueden interactuar entre sí, formando partículas bimetálicas. En este sistema bimetálico, el Ru exhibe una mayor habilidad para donar electrones en comparación con el Au, lo que le permite disociar y activar el oxígeno de manera más eficiente. Por otro lado, la incorporación de Ir en catalizadores de Au mejora la estabilidad de las nanopartículas en la superficie de los soportes. Específicamente, se ha informado que las nanopartículas de Ir mejoran la adhesión de las nanopartículas Au-Ir en la superficie de TiO_2 , lo que reduce significativamente la sinterización.

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudió la manera en que la combinación de Au con Ru o Ir puede modificar el desempeño catalítico de los catalizadores en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído. Las propiedades únicas de estos metales y su potencial en aplicaciones catalíticas pudieran apoyar en el reto que significa afrontar los desafíos ambientales y de calidad del aire.

Capítulo 1. Antecedentes

La catálisis desempeña un papel esencial en la sociedad actual, crucial para optimizar procesos industriales, así como en la obtención de energía y la reducción de contaminantes. El término “catálisis” se refiere a procesos en que un “catalizador” modifica la rapidez de reacción, sin sufrir cambios químicos al final del proceso. La catálisis heterogénea, que involucra catalizadores sólidos y reacciones en fase gas, se explora con mayor profundidad en este trabajo.

1.1 Catálisis

La catálisis en la actualidad tiene un rol vital para el desarrollo de la sociedad, ya que tiene aplicaciones en diversos procesos industriales, que hacen al fenómeno catalítico una herramienta indispensable para hacer más eficiente la obtención de ciertos productos, en particular en la industria petroquímica y química, además tiene un papel destacado en los procesos de obtención de energía y en la reducción de contaminantes emitidos a la atmósfera.

El término “catálisis” se reserva para describir procesos en los que la rapidez de reacción es influenciada por una sustancia que permanece químicamente inalterada al final de cierta reacción; tal sustancia se denomina “catalizador” [1]. El catalizador acelera tanto la reacción directa como la inversa en la misma medida. Es decir, si un catalizador acelera la formación de productos a partir de A y B, hará lo mismo con la descomposición de los productos en A y B [2].

Un catalizador modifica la velocidad de una reacción al crear una ruta alternativa más compleja, pero energéticamente favorable, donde la energía de activación es menor que sin la presencia del catalizador, por lo tanto, se fomenta la transformación de reactivos a productos [3]. Es importante destacar que el catalizador modifica la cinética, pero no la termodinámica, por lo tanto, no afecta el equilibrio general de la reacción [1].

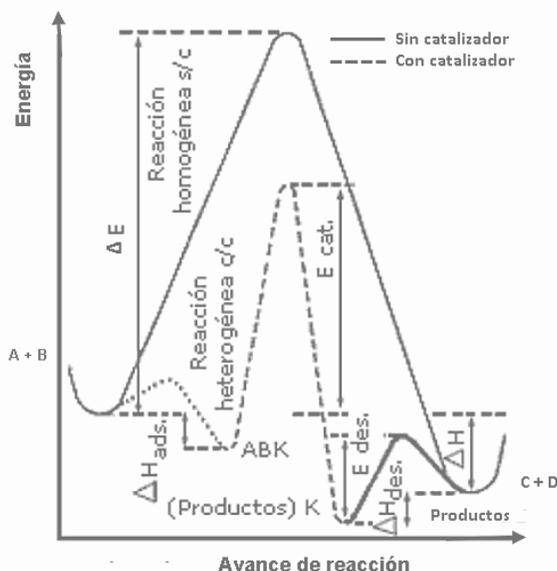


Figura 1.1 Representación del avance de reacción con y sin catalizador. Modificado de [1].

La presencia del catalizador brinda a la reacción un camino distinto compuesto de una serie de reacciones elementales con energía de activación más accesible que la que tendría en su ausencia, además, de cierta energía involucrada en procesos físicos de adsorción y desorción (Figura 1.1) [4,5]. El catalizador al interactuar con

uno o más reactivos, forma un complejo intermedio que es inestable. Este complejo forma parte de reacciones subsecuentes que resultan al final en los productos y el catalizador renovado. Entre mayor sea la disminución de la barrera energética del mecanismo alterno, el catalizador será más efectivo, aunque esto podría afectar algunos factores como el rendimiento o la selectividad [6].

De acuerdo con las fases en las que se llevan a cabo las reacciones químicas de manera general en la catálisis se distinguen tres tipos: homogénea, heterogénea y enzimática.

- Catálisis homogénea: Los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, en fase gaseosa o más comúnmente en fase líquida.

Ej. La descomposición del ozono en la atmosfera a través de una reacción con átomos de cloro que acelera en gran medida la reacción [7].



- Catálisis heterogénea: Los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases. El catalizador sólido y los reactivos en fase gas o líquido. La reacción se lleva a cabo en la superficie del catalizador, en el cual se depositan partículas nanométricas sobre un soporte poroso.

Ej. Oxidación catalítica de CO

Para describir el proceso se supone que la superficie del metal consiste en sitios activos, denotados como “*”. La reacción comienza con la adsorción de CO y O₂ en la superficie del catalizador, donde la molécula de O₂ se disocia.



La oxidación catalítica de CO puede llevarse a cabo en superficies de metales nobles (Pt, Pd, Au, Rh). Los reactivos deben adsorberse en la superficie donde posteriormente reaccionan y el producto se desorbe [2].

- Enzimática: Se lleva a cabo por medio de enzimas (catalizadores naturales), que son proteínas que tienen un sitio activo específico, con el cual se guían las moléculas de los reactivos (sustrato). Al tener formas específicas el sustrato se adapta de manera óptima para la reacción, lo que hace a los enzimas catalizadores altamente específicos y eficientes.

Ej. La descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno mediante la enzima catalasa [2].



Debido a que el enfoque de este trabajo es hacia reacciones en fase gas y el uso de catalizadores en fase sólida a continuación se profundizará en el tema de catálisis heterogénea.

1.1.1 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea es fundamental en diversos procesos industriales; se utiliza en el hidrot ratamiento de petróleo pesado, la generación de hidrógeno, la síntesis de amoníaco, el reformado de naftas, la alquilación, la obtención de biomasa y más recientemente en procesos ambientales de reducción de contaminantes atmosféricos. Sin la catálisis heterogénea, muchas reacciones que son indispensables en la industria química no serían posibles, ya que alrededor del 90% de las transformaciones químicas en la industria hacen uso de procesos catalíticos [8].

Los catalizadores heterogéneos operan en condiciones de reacción severas, por lo cual deben de cumplir con ciertas características que les permitan ser estables en las condiciones de presión y temperatura en las que se trabaja. Existen dos tipos de catalizadores heterogéneos: másicos y soportados.

Los catalizadores másicos son aquellos en los que la fase activa forma parte de catalizador, mientras que en los catalizadores soportados la fase activa se encuentra dispersa sobre un soporte (Figura 1.2). La fase activa suele estar dispersa como partículas nanométricas, siendo este tipo de catalizadores los más utilizados [9].

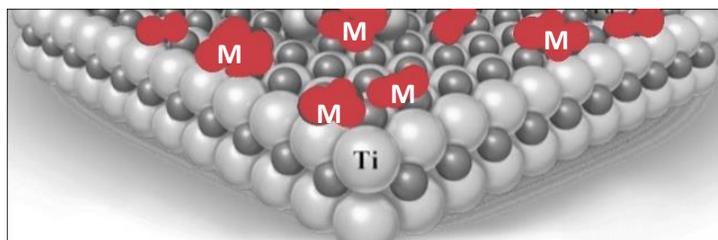


Figura 1.2. Catalizador soportado. Modificado de [10].

En los catalizadores soportados, el soporte es el “esqueleto”, es el componente en mayor proporción. Su función es ligar y dispersar la fase activa, por lo tanto, debe ser estable mecánicamente en un rango amplio de temperaturas, debe tener una elevada área específica, con el fin de evitar la sinterización de la fase activa. Además, debe ser un material poroso que facilite la transferencia de calor [5, 11].

Por sí solo, el soporte catalítico puede o no presentar actividad catalítica para cierta reacción, aunque esta función en particular es de la fase activa. La fase activa es la sustancia que genera el cambio en la velocidad de reacción y se distribuye en partículas pequeñas, ya sea en gránulos o en cristales sobre la superficie del soporte [11]. Además, a la superficie del soporte se podrían agregar promotores, que son sustancias cuya finalidad es aumentar las cualidades del catalizador, como la selectividad, estabilidad o actividad. Los promotores suelen ser de dos tipos:

- Estructurales: Modifican la estructura y composición de la fase activa, favorecen la transferencia de electrones entre reactivos y catalizador, además de fomentar la creación de nuevos sitios activos.
- Texturales: Tiene como objetivo principal estabilizar la fase activa, evitando la sinterización [6].

Como se mencionó previamente la reacción catalítica es una secuencia de pasos elementales, en donde el catalizador adsorbe en su superficie moléculas de los reactivos, posibilitando la ruptura de enlaces y permitiendo que las moléculas adsorbidas reaccionen hacia los productos [11]. Paul Sabatier postuló el “Principio de Sabatier”, en el cual, en una reacción catalítica, las moléculas que reaccionan forman complejos intermedios en la superficie del catalizador (Figura 1.3).

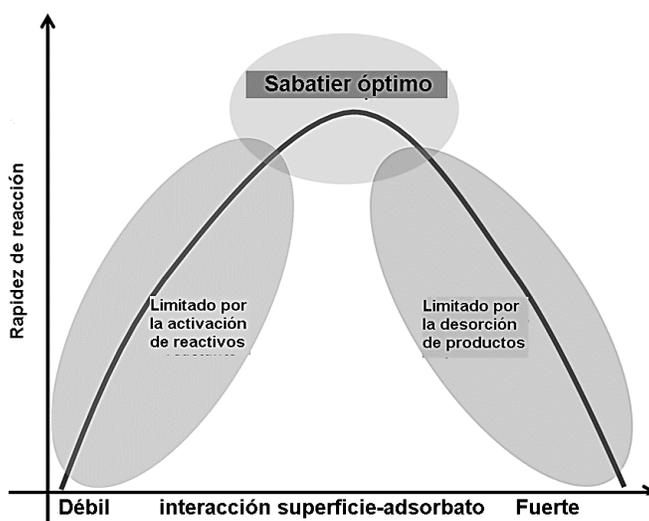


Figura 1.3 Ilustración esquemática del Principio de Sabatier. Modificado de [12].

Estos complejos deben ser de estabilidad intermedia, ya que, si son demasiado estables, no se descompondrán para lograr la formación del producto y si son demasiado inestables, las moléculas de reactivo no se activarán y no se formarán complejos intermedios de reacción en la superficie, lo que resultaría en la falta de formación de productos [7].

Toda reacción catalítica es una secuencia de pasos elementales, en la que las moléculas de los reactivos se unen al catalizador, reaccionan y después de eso, el producto se separa del catalizador, liberando al catalizador para el siguiente ciclo [2].

De manera general, para que un reactivo sea convertido catalíticamente en productos, debe seguir cierto número de etapas:

1. Difusión de los reactivos desde el fluido a la superficie del catalizador (difusión externa).
2. Difusión de los reactivos en la superficie hacia el interior de los poros del catalizador (difusión interna). *
3. Adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador.
4. Reacción química de las especies adsorbidas en los sitios activos del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos del interior de los poros a la superficie del catalizador (difusión interna). *
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador hacia el fluido (difusión externa).

Los pasos de difusión interna (*) se contemplan para reactivos en fase gaseosa, mientras que si un reactivo es sólido estos dos pasos no serán involucrados debido a que las partículas sólidas no penetran fácilmente en la estructura porosa del catalizador (Figura 1.4), ya que, la movilidad y el tamaño de los sólidos son distintos a la de los gases [1].

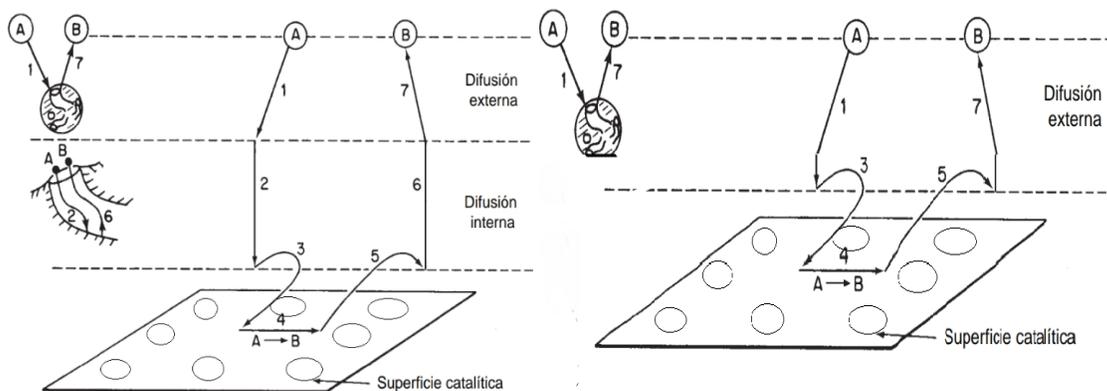


Figura 1.4. Etapas de una reacción catalítica a) Reactivo gaseoso (S-G) b) Reactivo sólido (S-S). Modificado de [1].

Las etapas 1,2, 6 y 7 son físicas, las cuales dependen del grado de porosidad, las dimensiones de los poros y el tamaño de partículas. Mientras que las 3, 4 y 5 son etapas químicas, en las que 3 y 5 son determinadas por las energías requeridas para la adsorción-desorción de los componentes y la etapa 4 vinculada por la dimensión de la superficie y por la energía de activación requerida para que la reacción se realice en la superficie [1, 5, 13]. En los catalizadores heterogéneos estas etapas físicas y químicas se llevan a cabo en la superficie del catalizador, estos catalizadores proporcionan sitios superficiales en los cuales los reactivos se adsorben y reaccionan.

Los catalizadores heterogéneos son ampliamente utilizados en diversos procesos industriales, aunque también destaca su uso en la reducción de la contaminación atmosférica, en particular en sistemas de escapes de vehículos y procesos industriales para transformar los contaminantes en sustancias menos perjudiciales antes de ser liberados a la atmósfera. Parte de la investigación y el desarrollo en el campo de la catálisis heterogénea está destinado a mejorar la eficiencia y la capacidad de los catalizadores para la eliminación de contaminantes, contribuyendo así a la reducción de la contaminación atmosférica y a la mejora de la calidad del aire.

1.2 Contaminación ambiental

La contaminación atmosférica es un problema ambiental significativo, que afecta a muchas ciudades y regiones de México, así como a otros países. La contaminación del aire es causada por diversas fuentes, siendo las principales el transporte vehicular, las industrias, la quema de combustibles fósiles y de residuos, entre otras.

Los contaminantes presentes en el aire, tanto en interiores como en exteriores, modifican la naturaleza de la atmósfera, desde el smog suspendido en las grandes

urbes hasta el humo en los hogares, lo que disminuye la calidad del aire y provoca un incremento de enfermedades respiratorias. Datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) muestran que aproximadamente el 99% de la población mundial respira aire que contiene altos niveles de contaminantes [14].

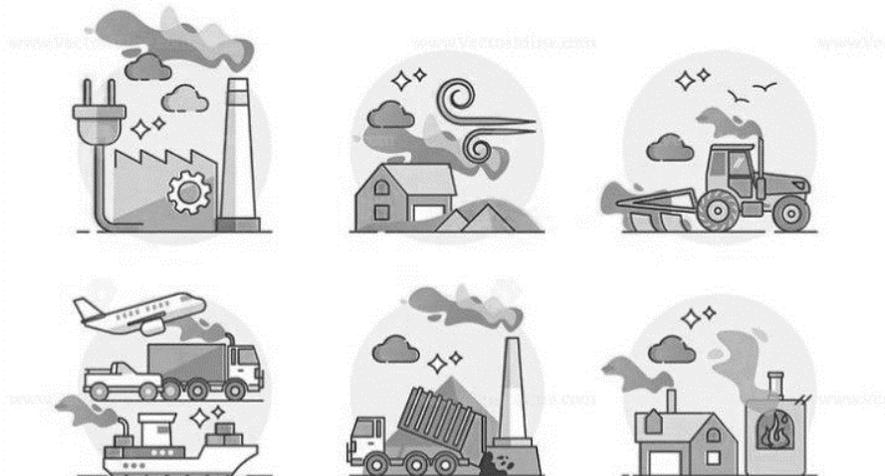


Figura 1.5 Principales fuentes de los contaminantes atmosféricos. Modificado de [15]

Existen distintas fuentes de emisión de contaminantes, tanto las naturales como antropogénicas. Entre las fuentes antropogénicas se encuentran algunos aparatos domésticos de combustión, incineración de residuos, vehículos que funcionan con combustibles fósiles e infraestructura industrial, cada una generadora de diferentes composiciones de contaminantes.

Los contaminantes generados tanto en ambientes exteriores como interiores incluyen partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), monóxido de carbono (CO), compuestos nitrogenados (NO_x), SO_2 , O_3 y los COVs (compuestos orgánicos volátiles) como propano y formaldehído [6, 9]. Estos contaminantes causan la prevalencia de enfermedades respiratorias y cardiovasculares [14], lo que conlleva a muertes prematuras debido a que agudizan los daños previos, además de contribuir al calentamiento global y al cambio climático. Todo esto ha llevado a la implementación de medidas para reducir la contaminación del aire, incluyendo regulaciones más estrictas para las emisiones de los vehículos y fábricas, así como la incentivación a utilizar el transporte público y el uso de energía limpias.

1.2.1 Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs)

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son un grupo amplio de compuestos a base de carbono, que incluyen compuestos aromáticos, olefinas, hidrocarburos halogenados, alcoholes, aldehídos y alcanos, entre otros. Junto con el monóxido de carbono (CO) son los principales contribuyentes de la contaminación del aire, y su naturaleza depende de la fuente de emisión.

Los COVs provienen principalmente de fuentes externas, como la industria química, la refinera de petrleo, la fabricacin de textiles, la produccin de papel, los productos de limpieza y del escape de los automviles (combustin incompleta en los motores). Tambin se originan en fuentes internas, como algunos productos domsticos, pegamentos, aerosoles, pinturas, aislantes y estufas de lea [16].

Debido a que persisten en el aire fcilmente, los COVs suelen tener un alto impacto en la calidad del aire, lo que provoca resultados desfavorables en la salud y el medio ambiente. Adem s, son precursores en la formacin de ozono y smog fotoqumico bajo ciertas condiciones. Las altas concentraciones de COVs pueden causar nuseas, mareos y dolores de cabeza. Adem s, algunos de ellos se han identificado son carcinogenos tanto para los humanos como animales. Por lo tanto, la eliminacin de los COVs del aire es crucial para lograr la sustentabilidad ambiental y proteger la salud [16, 17].

Existen varios mtodos para destruir los COVs, siendo la oxidacin trmica uno de los ms utilizados. Aproximadamente el 99% de los COVs pueden ser quemados mediante este mtodo, aunque normalmente a temperaturas muy altas (800-1200 °C), lo que requiere un alto consumo de energa y de materiales resistentes para llevar a cabo este proceso [16].

Un mtodo ms viable econmicamente y efectivo para la eliminacin de COVs es la oxidacin cataltica. En este mtodo, los COVs se oxidan a CO_2 y H_2O en presencia de un catalizador a temperaturas ms bajas (250-500 °C) que el proceso de oxidacin trmica [16]. Sin embargo, la eliminacin de COVs es sumamente desafiante, ya que estos compuestos son estables y a menudo su destruccin es incompleta [17]. Entre los desafos de la destruccin cataltica se encuentra la seleccin de un catalizador adecuado debido a la amplia variedad de COVs presentes en el aire, que oxide por completo estos contaminantes y minimice la formacin de subproductos no deseados.

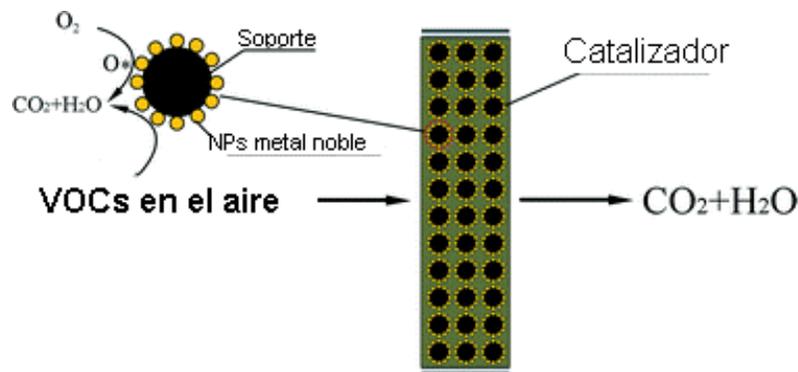


Figura 1.6. Ejemplificacin del proceso de oxidacin cataltica de COVs. Modificado de [18].

Específicamente, para la oxidación catalítica de alcanos ligeros, que son la fracción más grande de hidrocarburos en los escapes de los automóviles, el desafío es la identificación de un catalizador que oxide totalmente a la menor temperatura dichos compuestos, ya que las moléculas de carbono de cadena corta son térmica y químicamente estables, lo que dificulta su eliminación en comparación con moléculas de cadena más larga. Por ejemplo, el propano, un contaminante de cadena corta típico del gas licuado de petróleo (GLP), requiere para ser oxidado de temperaturas de reacción intermedias-altas para su oxidación total, lo que resulta en un desafío para controlar y reducir el impacto de los COVs en el medio ambiente [19].

1.2.2 Propano (C₃H₈)

La liberación de alcanos, en particular los alcanos de cadena corta a la atmósfera entre las emisiones de COVs ha aumentado como consecuencia del uso creciente del gas licuado de petróleo (GLP), compuesto esencialmente de propano y butano, como sustituto en los motores de combustión interna de la gasolina y diésel. Esto se debe a que tiene un octanaje más alto y produce emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), dióxido de carbono (CO₂) y material particulado más bajos en comparación con la gasolina [20,21].

Sin embargo, los alcanos de cadena corta, como el propano, continúan siendo la fracción más grande de hidrocarburos en los gases de escape de los automóviles. Por lo tanto, es imprescindible controlar y reducir las emisiones de alcanos ligeros. Un método potencial de reducción es la oxidación catalítica a temperaturas entre 200-300°C. [21]. La utilización de un catalizador que oxide por completo a los alcanos ligeros, en particular el propano, es fundamental para reducir el impacto sobre el medio ambiente, ya que el propano es el alcano ligero más abundante entre los compuestos orgánicos emitidos por la combustión de GLP [19,21].

El propano es un gas incoloro e inodoro, altamente inflamable. Su uso como combustible en los vehículos de transporte ha aumentado, también se utiliza en la industria y como combustible en los hogares. Se ha informado que los catalizadores soportados de Ru, Rh, Pd y Pt son adecuados para llevar a cabo la oxidación catalítica debido a su alta actividad a temperaturas entre 200-300°C [22]. Para dispersar estos metales de manera adecuada se utilizan soportes que presenten alta área específica y estabilidad térmica, como CeO₂, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, La₂O₃, Co₃O₄ [20].

1.2.3 Formaldehído (CH₂O)

El formaldehído es un COV que a temperatura y presión ambiente se presenta como un gas incoloro de olor fuerte e irritante, es inflamable y altamente reactivo. Las fuentes de emisión incluyen procesos de combustión incompleta de las emisiones

de los vehículos, refinerías, centrales eléctricas entre otros, y también es un contaminante dominante y peligroso en ambientes interiores. Suele ser emitido por materiales de construcción, productos a base de madera, revestimientos de vinilo, adhesivos, pinturas, productos de limpieza, textiles y cosméticos [23].

La exposición al formaldehído puede ocasionar efectos adversos en la salud de los seres humanos, como irritación en los ojos, nariz y garganta, así como dolor de cabeza, fatiga y reacciones alérgicas. En 2006, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) clasificó al formaldehído como carcinógeno para los humanos [14, 23].

Dado los efectos adversos que ocasiona el formaldehído, se han desarrollado alternativas para su eliminación, incluyendo la adsorción en adsorbentes como el carbón activado, la oxidación fotocatalítica, la oxidación térmica y la oxidación catalítica [24]. La oxidación catalítica a temperaturas bajas, incluso a temperatura ambiente podría lograrse, particularmente con catalizadores de metales nobles (Pt, Au, Pd, Rh, Ru, Ir y Ag) soportados en materiales como TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y zeolitas [25, 26].

La oxidación catalítica es el método más efectivo para la purificación del aire, ya que, por este método se podría llevar a cabo la oxidación total de formaldehído a temperatura ambiente y la oxidación total de propano como molécula modelo de alcanos ligeros a temperaturas intermedias.

1.3 Soportes catalíticos

En la catálisis heterogénea la elección de un soporte que cumpla con ciertas propiedades específicas, interactúe de manera adecuada con la fase activa y genere estabilidad en el catalizador es de suma importancia. En principio el soporte catalítico debe ser un material poroso con alta estabilidad térmica y resistencia mecánica [17].

Además, el soporte debe facilitar la dispersión de la fase activa, que generalmente está constituida por nanopartículas de metales nobles, evitando así la sinterización y proporcionando estabilidad a estas. Dado que los metales nobles y sus precursores suelen ser costosos, es importante optimizar la cantidad de fase activa para evitar un mayor costo y asegurar un comportamiento óptimo del catalizador.

Características del soporte como el tamaño de los poros, el área específica, la morfología y las propiedades redox, desempeñan un rol importante en la estabilidad, el rendimiento, la selectividad y la actividad del catalizador [17]. Los óxidos metálicos suelen ser los materiales más utilizados como soportes, ya que varios de ellos suelen presentar propiedades redox debido a que tienen diversos estados de oxidación. Esta propiedad les permite formar complejos que favorecen las

reacciones de óxido-reducción. Además, suelen ser económicos, con buena estabilidad térmica y alta área específica. Algunos óxidos metálicos destacados son TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , MnO_x y zeolitas [18]. Algunos de estos soportes pueden ser inertes, mientras que otros pueden contribuir a la actividad y selectividad total del catalizador. Por lo general, los soportes no reducibles funcionan como soportes inertes (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y ZrO_2) y por lo regular su principal función es estabilizar las partículas metálicas [27].

Una característica clave de estos óxidos metálicos es que los cationes metálicos que lo componen pueden tener una variedad de posibles estados de oxidación. Esto permite que puedan ser reducidos u oxidados durante la reacción, lo que favorece la formación de oxígeno activo de la red del soporte, lo cual es benéfico para las reacciones de oxidación [27]. Además, la formación de vacancias de oxígeno, derivada de la reducción-oxidación de los cationes del soporte, les otorga la capacidad de adsorber especies atómicas, lo que favorece la actividad catalítica [28].

Es importante destacar que la oxidación completa no solo depende del óxido metálico empleado como soporte y de los metales nobles depositados, sino de una combinación de factores que incluyen el área específica, el estado de oxidación del metal, las especies de oxígeno adsorbidas y superficiales, la estructura y la morfología del catalizador. Asimismo, del oxígeno superficial activo (O^*) y las especies de hidroxilo (OH^-) que participan directamente en la oxidación de las moléculas, por lo que cuanto mayor sea la concentración de estas especies activas en la superficie del catalizador, mejor será la capacidad oxidativa [23].

La elección adecuada del soporte catalítico es esencial para mejorar la actividad y estabilidad del catalizador, así como para optimizar los costos y el rendimiento en las reacciones de oxidación. La combinación de óxidos metálicos con metales nobles depositados ofrece un enfoque prometedor en el diseño de catalizadores para aplicaciones industriales y ambientales.

1.3.1 Dióxido de titanio (TiO_2)

El dióxido de titanio se destaca como un soporte adecuado de catalizadores heterogéneos debido a su baja toxicidad, buena resistencia mecánica, estabilidad en ambientes ácidos y oxidativos, y por su bajo costo. La titania se ha utilizado con éxito como soporte de catalizadores metálicos y bimetálicos. En la literatura, se ha reportado que la interacción entre los metales y la titania es alta, que puede incrementar la actividad catalítica, mejorar el rendimiento y la selectividad del catalizador debido a la fuerte interacción metal-soporte [29, 30].

De acuerdo con su morfología física, la titania se puede encontrar en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y la tercera forma es la brookita (Figura 1.7), que rara vez se utiliza y no tiene interés para la mayoría de las aplicaciones. Entre ellas, el rutilo es la fase más abundante y estable térmicamente en la naturaleza [29].

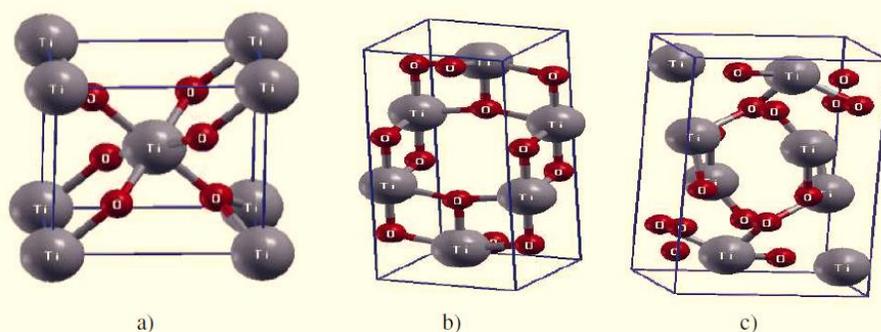


Figura 1.7. Celdas primitivas de a) rutilo, b) anatasa y c) brookita (celda tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbica). Modificado de [31]

La titania, especialmente en su fase anatasa y rutilo, actúa como un semiconductor y tienen una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas. Es utilizada en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, así como en la purificación del aire [31]. Además, la titania ha demostrado mejorar el rendimiento de los catalizadores, permitiendo la modulación de las actividades catalíticas en diversas reacciones, como la deshidrogenación, hidrodesulfuración, desplazamiento de gas de agua y descomposición térmica catalítica [32].

Específicamente, la titania ha sido ampliamente utilizada como soporte en reacciones de producción de hidrógeno a través de la descomposición fotocatalítica de agua [33,34]. También ha sido empleada en la oxidación catalítica de CO, hollín y metanol [35, 36, 37], así como en la hidrogenación selectiva de 1,3 butadieno [38]. En todas estas reacciones, la titania ha mostrado actividades catalíticas notables cuando se combina con metales como Au, Rh, Ru, Ir, Cu, Pd, Co, Pt y Ni como fase activa.

En su forma más común, el TiO_2 tiene un estado oxidado (Ti^{4+}). Sin embargo, en ciertas condiciones y con la presencia de agentes reductores, el TiO_2 puede reducirse a estados de oxidación más bajos (Ti^{3+}), liberando oxígeno en el proceso. La reducibilidad resulta ser importante en las aplicaciones catalíticas, ya que puede influir positivamente en la actividad catalítica hacia reacciones de oxidación.

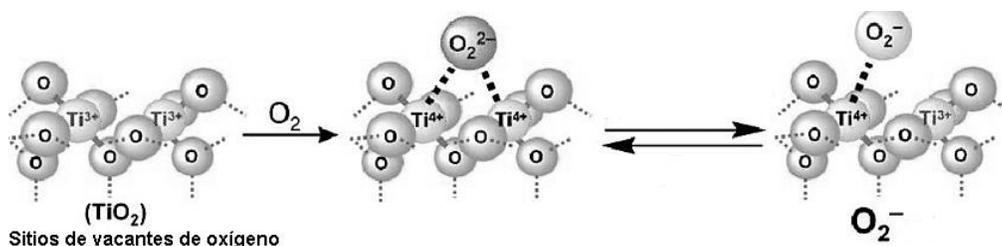


Figura 1.8. Reducibilidad superficial de la titania. Modificado de [39].

La combinación de titania con metales catalíticamente activos abre un amplio panorama de posibilidades para diseñar catalizadores eficientes en diversas aplicaciones industriales y ambientales. La alta interacción metal-soporte, la estabilidad térmica de la titania, su comportamiento semiconductor y la reducibilidad lo convierten en un material valioso para la catálisis heterogénea.

En resumen, la titania (TiO_2) es un soporte con propiedades destacadas, que podría mejorar la actividad catalítica en las reacciones de oxidación propuestas (oxidación de propano y formaldehído). En particular en este estudio se empleó titania P25 como soporte para los catalizadores monometálicos y bimetálicos. La P25 es un material comercial, el cual es un polvo blanco, fino de carácter hidrófilo, con una relación aproximada 4:1 anatasa-rutilo y área específica promedio de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ [33].

1.4 Catalizadores basados en Au

Se ha informado que los catalizadores basados en Au pueden utilizarse en áreas como el control de emisiones y contaminación ambiental. Se han utilizado principalmente en estudios enfocados para la oxidación a baja temperatura de CO, compuestos orgánicos volátiles, la reducción de NO_x y la descomposición de ozono [40].

Las propiedades catalíticas notables del Au fueron observadas por Haruta [41], quien demostró que el Au es catalíticamente activo a baja temperatura en la oxidación de CO, especialmente cuando presenta alta dispersión y tiene tamaños de partícula nanométricos ($<5 \text{ nm}$) soportados sobre óxidos metálicos (Fe, Co y Ni). Entre menor sea este rango de tamaño (1-3 nm), más del 50% de los átomos del Au están expuestos en la superficie de las nanopartículas, lo que provoca cambios en su estructura electrónica y la generación de sitios de baja coordinación en la superficie del Au [42, 43]. Se ha propuesto que estos sitios de baja coordinación, como bordes, esquinas e imperfecciones en la superficie son los responsables de la alta actividad catalítica del Au nanométrico [44, 45].

Para obtener tamaños de partícula nanométricos de Au se pueden controlar las condiciones de síntesis (temperatura, tiempo de contacto, pH) [46, 47], así como el tratamiento térmico utilizado para la reducción de Au^{3+} a Au^0 . Estas son algunas de

las condiciones para obtener tamaños nanométricos, además de la interacción entre el soporte y las nanopartículas [48].

Cuanto menor sea el tamaño de partícula, mayor será la fracción de átomos en contacto directo con el soporte, lo cual favorecerá las interacciones electrónicas metal-soporte. Estas interacciones son favorecidas cuando se emplean soportes de óxidos metálicos que presenten la propiedad de ser reducibles, tales como TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , C_3O_4 , entre otros, favoreciendo el cambio en las propiedades electrónicas del metal, que promoverán un mejor desempeño catalítico [38,49].

Como se mencionó anteriormente las nanopartículas de Au depositadas preferentemente sobre un óxido metálico resultaron altamente activas en la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente o inferiores [42, 50], así como ser activo en la descomposición de COVs. Por ejemplo, en la reacción de oxidación de propeno, se han utilizado nanopartículas de Au soportado en óxidos como el Fe_2O_3 y CeO_2 [49, 50]. Además, Haruta y colaboradores estudiaron la oxidación de metanol a baja temperatura y la oxidación parcial de los intermediarios en catalizadores de Au soportados en óxidos como TiO_2 y Fe_2O_3 [51].

Además, se han estudiado las nanopartículas de Au soportadas en la oxidación catalítica de diferentes moléculas como tolueno, n-hexano, benceno y propano diluidos en aire u oxígeno [52]. Otros estudios recientes han demostrado que el Au soportado cataliza algunas reacciones de hidrogenación, como la de alquenos lineales [53, 54], alquinos, ciclohexano y acetona [54,55, 56].

Sin embargo, se ha informado que una de las limitaciones más importantes en el uso de los catalizadores basados en Au es su desactivación durante las pruebas catalíticas a altas temperaturas debido a su baja resistencia a la sinterización [57, 58,59]. Además, son sensibles a la humedad, lo que puede provocar envenenamiento por vapor de agua o por la formación de carbonatos que se adsorben sobre los sitios activos de las nanopartículas durante la reacción, reduciendo progresivamente el desempeño catalítico [57].

Para mejorar la estabilidad térmica y actividad de los catalizadores de Au, se ha reportado que la combinación de Au con otros metales para formar partículas bimetalicas o multimetalicas es un camino bastante eficiente [60, 61]. Estas combinaciones pueden ayudar a superar algunas de las limitaciones de los catalizadores basados en Au, abriendo nuevas posibilidades para su aplicación en diversas reacciones catalíticas.

1.5 Catalizadores bimetalicos

Una alternativa para evitar el proceso de desactivación de los catalizadores de oro es la síntesis de catalizadores bimetalicos. En este enfoque, las partículas

bimetálicas pueden formar aleaciones o estructuras definidas, lo cual dependerá de la miscibilidad de los metales, el tamaño de las partículas y estructuras basadas en su composición. Estos catalizadores bimetalicos generaran nuevas propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas, lo que resulta en una mayor actividad y eficiencia, evitando así la desactivación [37].

La adición de un segundo metal puede generar efectos positivos, como mejorar la estabilidad térmica de los metales debido al incremento de la dispersión y/o a la interacción con el soporte. Además, proporciona resistencia al envenenamiento, lo que prolonga la vida útil del catalizador [62]. La composición de las partículas metálicas en los catalizadores bimetalicos puede generar diferentes estructuras, dependiendo de las propiedades de los metales, el método de síntesis, la interacción metal-soporte y el tratamiento térmico (atmósfera y temperatura) [38].

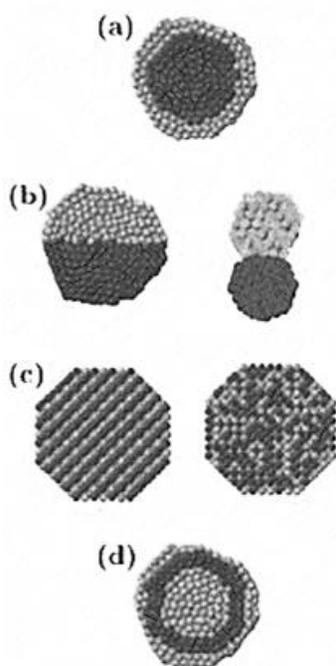


Figura 1.9. Representación esquemática de posibles estructuras bimetalicas a) núcleo-coraza, b) cúmulos segregados, c) aleación o disolución sólida, d) multicapas [64].

En la síntesis de catalizadores bimetalicos, es posible incluir metales que sean miscibles o que presenten miscibilidad limitada o nula. Esto se debe a que las propiedades de los metales suelen ser diferentes cuando se encuentran altamente dispersos en el soporte a escala nanométrica, lo cual implica que pueden darse interacciones entre átomos de ambos metales [37]. En general en sistemas altamente miscibles se espera obtener partículas en forma de aleación, mientras que en sistemas inmiscibles se espera que se generen partículas del tipo núcleo-coraza (core-shell) o en forma de fases segregadas (Figura 1.9) [62, 63].

La combinación de metales también puede resultar en rendimientos catalíticos superiores en comparación con sus contrapartes monometálicas. Además, esta combinación influye en la actividad y selectividad del catalizador, lo que ha suscitado un gran interés en la síntesis de nanopartículas bimetálicas en las últimas décadas. Sin embargo, uno de los principales desafíos es encontrar la composición óptima de los metales en el catalizador que proporcione la máxima eficiencia en la reacción de interés.

En este trabajo, se buscó combinar el Au con otros metales como el rutenio (Ru) e iridio (Ir). Estos metales presentan propiedades complementarias, ya que, mientras que el Au no tiene un óxido estable, el Ru e Ir sí lo tienen, y son reactivos hacia el oxígeno [65], lo que permite quimisorber y disociar este gas. Además de ser conocidos como catalizadores en reacciones de oxidación, el Ru e Ir tienen una mayor habilidad para donar electrones que el Au, lo que sugiere que, al combinarlos, se pueden modificar sus propiedades y presentar efectos sinérgicos en la actividad catalítica.

1.5.1 Catalizadores bimetálicos basados en Au-Ru

Los catalizadores basados en rutenio (Ru) han sido investigados en algunas reacciones de oxidación, entre ellas la oxidación de CO [65, 66], la oxidación preferencial de CO en presencia de H₂ [67] y la oxidación parcial de metano [68]. Además, el Ru se ha implementado en electroquímica como supercondensador o electrocatalizador [69].

Una de las características destacables del Ru es su habilidad única para activar el oxígeno, lo que incrementa significativamente la reactividad de los catalizadores. Se han realizado estudios teóricos y experimentales que han demostrado que la adsorción y activación de especies de oxígeno se realiza en sitios de baja coordinación, como los bordes de los escalones de Ru [65,70] y en la superficie de especies oxidadas (RuO₂) [65,70,71].

A pesar de que, en forma másica se ha informado que el Au y el Ru son inmiscibles [72], a nivel nanoescala, ambos metales pueden interactuar entre sí, formando partículas bimetálicas [73]. En este sistema bimetálico, el Ru exhibe mayor habilidad para donar electrones, en comparación con el Au, lo que le permite disociar y activar el oxígeno [65, 70].

El aumento en la actividad de los catalizadores Au-Ru a nanoescala se atribuye a la fuerte interacción metal-metal y metal-soporte. Investigadores como Sreethawong y colaboradores han estudiado catalizadores Au-Ru a nanoescala soportados en Al₂O₃ y SiO₂, observando que las interacciones entre Au y Ru son benéficas para la oxidación total de metanol debido a la creación de distintos tipos de sitios de

adsorción/desorción [74]. Además, este sistema ha sido evaluado en otras reacciones de oxidación, como la oxidación preferencial de CO en presencia de NH₃ [75], en la oxidación de alcoholes en fase acuosa [76] y en la oxidación de COVs [77, 78], mostrando un mejor desempeño catalítico que sus contrapartes monometálicas.

Por otro lado, estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [79, 80] han revelado detalles interesantes sobre las partículas bimetalicas. Se ha observado que estas partículas bimetalicas no forman partículas de tipo aleación, sino que forman una especie de partícula tipo Janus, es decir, una partícula que contiene fases segregadas de Au-Ru en contacto entre sí o del tipo núcleo-coraza, con Au en el núcleo y Ru cubriendo parcialmente el núcleo [81]. Además, se informó la tendencia a formar partículas pequeñas (~1-3 nm) que son ricas en Ru y partículas de mayor tamaño que son ricas en Au.

La investigación de catalizadores Au-Ru es un campo en desarrollo, por lo que la comprensión de las propiedades de estas partículas bimetalicas a nivel nanométrico es fundamental para el diseño de catalizadores eficientes y selectivos en reacciones de interés medioambiental.

1.5.2 Catalizadores bimetalicos basados en Au-Ir

Los catalizadores basados en iridio (Ir) han sido objeto de estudio en diversas reacciones de oxidación, incluyendo la oxidación de CO en presencia de H₂ [82], la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) [83], la oxidación total de metano y el reformado de gas de síntesis [84].

La incorporación de átomos de Ir en catalizadores bimetalicos mejora la estabilidad de las nanopartículas de Au en la superficie de los soportes. Específicamente, se ha informado que las nanopartículas de Ir mejoran la adhesión de las nanopartículas Au-Ir en la superficie de TiO₂, lo que reduce significativamente la sinterización [85].

Se ha demostrado que en sistemas bimetalicos Au-Ir, sintetizados por el método depósito precipitación, depositando primero Ir sobre TiO₂ y luego llevando a cabo una calcinación bajo aire se conduce a la formación de pilares de IrO₂ anclados sobre la superficie de TiO₂. Luego, al depositar las partículas metálicas de Au se observó que estas partículas de Au se depositan sobre los pilares de IrO₂, y al estar este anclado a la superficie evita la movilidad de las partículas de Au, incrementando la resistencia de las partículas a sinterizar y la estabilidad del catalizador [86].

En un trabajo realizado por Haruta y colaboradores se investigaron catalizadores Au-Ir, observando mediante HRTEM la interacción entre las nanopartículas de Au y el IrO₂ en un catalizador soportado en TiO₂, y reportaron un efecto sinérgico en la actividad para la descomposición de dioxinas a baja temperatura [87]. También, se

ha informado que la presencia de Ir promueve la hidrogenación selectiva de cinamaldehído [88] en catalizadores de Au, así como en la oxidación de CO donde el catalizador bimetálico Au-IrO₂/TiO₂ mostró ser más activo que sus contrapartes monometálicas [89].

El uso de catalizadores bimetálicos basados en Au-Ir es una estrategia prometedora para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores en diversas reacciones. La interacción entre los metales y el soporte juega un papel crucial en la optimización de la actividad y selectividad de estos catalizadores.

1.6 Depósito precipitación con urea (DPU)

El método de preparación de los catalizadores es un factor muy importante para obtener un tamaño de partícula adecuado, que normalmente debe ser menor a 5 nm para lograr el mejor desempeño catalítico, como se ha expuesto en los apartados anteriores. Existen varios métodos de preparación, tales como la impregnación, adsorción iónica (aniones o cationes), depósito precipitación con NaOH y depósito precipitación con urea (DPU) [90].

Tabla 1.1 Comparación de los métodos de depósito de Au soportado en titania (TiO₂) [90].

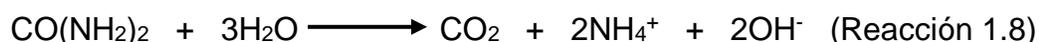
Método	Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo de maduración (h)	Carga máx. experimental depositada (%p/p)	Tamaño promedio partícula (nm)
Impregnación húmeda	HAuCl₄	T_{amb}	1	~1	~5
Adsorción aniónica	HAuCl₄ (AuCl₄⁻)	80	15	~1	~4
Adsorción catiónica	HAuCl₄ Au(en)₂³⁺	80	1	~2	~2
Depósito precipitación con NaOH	HAuCl₄	80	1	~3	2-3
Depósito precipitación con urea	HAuCl₄	80	16	~8	~2

complejo Au(en)₂³⁺ (en= etilendiamina)

Zanella y colaboradores llevaron a cabo un estudio comparativo de distintos métodos para depositar partículas de Au con el objetivo de determinar cuál es el mejor método para obtener partículas nanométricas, obteniendo los resultados que se presentan en la Tabla 1.1. Como se observa en la Tabla 1.1, el método de depósito de las partículas de Au en un soporte de titania influye en la carga máxima depositada y el tamaño de partícula obtenido. El método depósito precipitación (DP) destaca por obtener partículas de menor tamaño y alcanzar una cantidad depositada mayor de Au, también se informó que en el caso del método DP con NaOH, el rendimiento de depósito fue siempre inferior al 100%, mientras que para el método DP con urea fue muy cercano al 100%.

En particular, el método DP es un proceso en el cual un hidróxido u óxido hidratado del precursor metálico se depositan sobre la superficie del soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la disolución en la cual el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos como el NaOH, KOH, los carbonatos y las bases de retardo como la urea [90]. Durante este proceso, los defectos de la superficie del soporte pueden actuar como centros de nucleación para el precipitado, lo que permite ligar la fase activa a la superficie del soporte si se lleva a cabo correctamente [91].

En el método desarrollado por Haruta y colaboradores [92, 93], el DP con NaOH resultó en la formación de zonas de alta concentración de iones OH^- , lo que provocó un aumento no homogéneo del pH, lo que limita la nucleación del precipitado en la superficie del soporte. En cambio, en el método DPU, la urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) provoca un incremento gradual y homogéneo del pH, lo que da como resultado una liberación gradual y homogénea de iones OH^- . Dado que la urea es una base de retardo y se descompone en disolución acuosa a temperaturas mayores a 60°C , como se muestra a continuación:



El aumento gradual y homogéneo del pH facilita la nucleación y dispersión de las partículas. Por lo general, estas partículas se depositan en la superficie del soporte como especies oxidadas, y para obtener nanopartículas metálicas se debe realizar un tratamiento térmico con atmósferas reductoras o en ciertos casos con atmósferas oxidantes [91].

El tamaño y morfología de las partículas soportadas dependen en gran medida de los parámetros utilizados en la síntesis, como la temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, tipo de gas y temperatura utilizada durante el tratamiento térmico, además del soporte utilizado y del precursor metálico [90, 91]. El método DPU ha demostrado ser eficiente para depositar partículas de distintos metales sobre la

superficie del soporte, como Cu, Pt, Pd, Ni, Fe, Ru, Ir, Rh entre otros, obteniendo tamaños de partícula nanométricos [33, 34, 35, 37, 38].

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivo principal

Sintetizar y caracterizar catalizadores bimetálicos (Au-Ru, Au-Ir) soportados en TiO₂ y evaluar los catalizadores en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído.

2.2 Objetivos particulares

- Analizar el efecto de la carga depositada de Ir y Ru manteniendo fija la cantidad depositada de Au en TiO₂ en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído.
- Estudiar el efecto en el desempeño catalítico al variar la temperatura y atmósfera de activación en los catalizadores monometálicos (Au, Ir y Ru) y bimetálicos (Au-Ir y Au-Ru) soportados en TiO₂ en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído.
- Correlacionar las propiedades intrínsecas de los materiales (carga de metal, reducibilidad de los metales, tamaño de las partículas y capacidad de adsorción de la superficie) con los resultados del desempeño catalítico de los catalizadores.

2.3 Hipótesis

Los catalizadores Au-Ru y Au-Ir soportados en TiO_2 presentarán mayores actividades y estabilidades que los catalizadores monometálicos hacia las reacciones de interés, ya que el Ru y el Ir activarán de manera más eficiente al oxígeno que el Au/ TiO_2 . Estas combinaciones bimetálicas permitan controlar la estructura electrónica y geométrica de los sitios catalíticamente activos con lo que se espera mejorar su actividad y estabilidad.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se explica el método por el cual fueron sintetizados los catalizadores monometálicos y bimetálicos, así como las condiciones para llevar a cabo la activación y las pruebas catalíticas de los materiales sintetizados en las reacciones de oxidación de propano y formaldehído. Además, se explica el proceso y las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las técnicas de caracterización y se presenta brevemente el fundamento de cada una de ellas.

En la síntesis de los catalizadores se utilizó como soporte TiO₂ comercial (Degussa P25>99.5%), el cual es un polvo fino de color blanco. Previo a comenzar la síntesis de los catalizadores, el soporte se secó a 100 °C durante 24 h con la finalidad de eliminar el agua y desorber especies que se pudieran encontrar en la superficie. Además, tanto para la síntesis de los catalizadores monometálicos como bimetálicos, se utilizó el método de depósito precipitación con urea (DPU) desarrollado por Zanella y colaboradores [90].

3.1 Catalizadores monometálicos

Para la síntesis de los catalizadores monometálicos, se fijó el porcentaje de los metales depositados en 2% p/p utilizando HAuCl₄·3H₂O, IrCl₄·H₂O y RuCl₃·3H₂O, respectivamente, como precursores metálicos.

En un reactor de doble pared tipo batch, completamente forrado con papel aluminio (debido a que los precursores metálicos son fotosensibles), se agregó una disolución del precursor respectivo con una concentración de 4.2x10⁻³ M. Basándose en esta concentración y utilizando 0.5 g de soporte, se calculó la cantidad de precursor necesaria para obtener la carga del metal requerida (Ecuación 3.2).

La cantidad calculada de precursor metálico se disolvió en un volumen calculado de agua destilada (Ecuación 3.4) y se agregó al reactor. Inmediatamente después se adicionó la cantidad de urea necesaria (Ecuación 3.6), manteniendo una relación molar 1-100 (Mⁿ⁺-urea) donde Mⁿ⁺ es el catión metálico. Finalmente, se agregó el soporte. La disolución se mantuvo con agitación vigorosa a una temperatura constante de 80 °C hasta cumplir con el tiempo de depósito para cada metal. Para mantener la temperatura constante, se conectó un recirculador al reactor.

Tabla 3.1 Precursores, carga y condiciones de depósito.

Metal	Precursor	Carga nominal metal (%p/p)	Condiciones
Au	HAuCl ₄ · 3H ₂ O	2	80°C, 16 h
Ir	IrCl ₄ ·H ₂ O	2	80°C, 16 h
Ru	RuCl ₃ ·3H ₂ O	2	80 °C, 2 h

Cumplido el tiempo correspondiente de depósito para cada metal (Tabla 3.1), el sólido suspendido fue separado mediante centrifugación a 10500 rpm durante 5 minutos, posteriormente el sólido se redispersó en agua destilada (100 mL agua/g

de soporte utilizado) y se colocó nuevamente en el reactor por 10 min a 50 °C. Este proceso de lavado y centrifugado se repitió 4 ocasiones con el fin de eliminar especies residuales derivadas de la síntesis. El sólido final se secó en una estufa a vacío durante 2.5 h a 80 °C, luego fue recuperado y almacenado en un desecador a vacío, protegido de la luz.



Figura 3.1. Reactor Bach para la síntesis de los catalizadores por el método DPU.

Para calcular la cantidad de precursor se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$m_{n^+} = \frac{x * m_{sop}}{1-x} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$m_{prec} = m_{n^+} \left(\frac{PM_{prec}}{PM_{n^+}} \right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

m_{n^+} = masa ion metálico (g)

x = fracción en peso del metal

m_{sop} = masa del soporte (0.5 g)

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

PM_{prec} = peso molecular del precursor del metal ($\frac{g}{mol}$)

PM_n = peso molecular del metal ($\frac{g}{mol}$)

Para el cálculo del volumen de agua:

$$m_{n^+} = \frac{x - m_{sop}}{1 - x} \rightarrow n_{n^+} = \frac{m_{n^+}}{PM_{n^+}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$C = \frac{n_{n^+}}{V} \rightarrow V = C * n_{n^+} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

n_{n^+} = mol de ión metálico

$$C = 4.2 \times 10^{-3} \text{M}$$

V = volumen (L)

Para el cálculo de los gramos de urea, respetando la relación 1:100 (M^{n^+} :urea):

$$C = 4.2 \times 10^{-3} \text{M} \rightarrow 0.42 \text{ M}$$

$$C = \frac{n_u}{V} \rightarrow n_u = C * V \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$g_u = \frac{n_u}{PM_u} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

n_u = mol de urea

g_u = gramos de urea

3.2 Catalizadores bimetálicos

Para realizar la síntesis de los catalizadores bimetálicos se utilizó el método DPU secuencial. Es decir, primero se llevó a cabo el depósito de un metal, cumpliendo con las condiciones necesarias, los procesos de lavado-centrifugado y secado, tal como se explicó en párrafos previos. Posteriormente se depositó el segundo metal (Ru o Ir) según el caso, respetando las condiciones de síntesis respectivas (Tabla 3.1).

Se mantuvo fija la cantidad depositada de oro en un 2 %p/p, y basado en esto, se depositaron diferentes cantidades del segundo metal para cumplir con ciertas relaciones molares (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Relaciones de depósito de los sistemas bimetálicos.

Au (% p/p)	Ru (%p/p)	Relación molar (Au-Ru)
2	0.78	1-0.75
	1.04	1-1
	1.29	1-1.25
	1.55	1-1.5
	Ir (%p/p)	Relación molar (Au-Ir)
	1.47	1-0.75
	1.95	1-1
	2.43	1-1.25
	2.90	1-1.5

En el caso de los catalizadores Au-Ru, primero se depositó el Au. Luego de completar los procesos de lavado-centrifugado y secado, se procedió a depositar el Ru sin realizar algún tratamiento térmico intermedio. Esto se decidió ya que previamente se observó que de esta manera se depositaban de manera eficiente ambos metales [37].

Para los catalizadores Au-Ir, primero se depositó Ir en el soporte. Después de completar los procesos de lavado-centrifugado y secado, el material con Ir se sometió a un proceso de calcinación, con el objetivo de anclar de manera más eficiente el Ir en la superficie del soporte antes de depositar el Au [38,93]. La calcinación se llevó a cabo utilizando una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C manteniendo constante la temperatura final durante 2h.

3.3 Pruebas catalíticas

3.3.1 Activación catalítica

Al finalizar el depósito de los metales en la superficie del soporte, estos metales se encuentran en forma de cationes M^{n+} . Por esta razón, se debe realizar un tratamiento térmico en presencia de un flujo de gas (H_2 o aire). El tratamiento térmico tiene la finalidad de estabilizar el material y favorecer la formación de nanopartículas metálicas, las cuales variaran dependiendo de la atmósfera de tratamiento y de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de activación.

El tratamiento térmico de todas las muestras se realizó en un reactor tubular de cuarzo con plato poroso recubierto con un lecho de lana de cuarzo. En el reactor se agregaron 80 o 100 mg de catalizador para la reacción de propano o formaldehído, respectivamente. A través del reactor, se hizo fluir H₂ o aire a una relación (masa de catalizador/flujo de gas) de 1mg/(1cm³min⁻¹). La activación se realizó incrementando la temperatura con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta una temperatura de activación de interés (300, 400 o 500 °C), la que se mantuvo constante durante 2h.

3.3.2 Reacción de oxidación de propano (C₃H₈)

Luego de la activación del catalizador se llevaron a cabo las pruebas catalíticas para la oxidación de C₃H₈. A los 80 mg de catalizador activados se le hizo fluir un caudal total de 100 mLmin⁻¹. La mezcla gaseosa estaba compuesta por un flujo con 5000 ppm de C₃H₈ diluido en N₂ (20 mLmin⁻¹), otro flujo de 2% O₂ en balance con N₂ (20 mLmin⁻¹) y un último flujo de N₂ (60 mLmin⁻¹). Al fluir la mezcla por el reactor y estabilizado el sistema de reacción, comenzó a incrementar la temperatura de 25 a 500 °C a una razón de 2°C/min.

3.3.3 Reacción de oxidación de formaldehído (CH₂O)

Dado que el formaldehído es un material inestable a temperatura ambiente, no es comercializado en su forma pura, por lo que, se generó in situ a partir de paraformaldehído.

Para producir formaldehído gaseoso, se agregó paraformaldehído en un saturador acoplado al sistema de microreacción. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 35 °C, y se hizo fluir un caudal de 100 mLmin⁻¹ de N₂ para arrastrar el gas producido hacia el cromatógrafo sin ingresarlo al reactor, con el fin de monitorear la producción de formaldehído. La concentración de formaldehído obtenida a partir de la descomposición térmica de paraformaldehído fue de 500 ppm, por lo que la temperatura en el saturador se mantuvo estable.

Para comenzar la reacción catalítica de oxidación, una vez que se alcanzó la estabilidad en la producción de formaldehído, se cambió el flujo de arrastre a N₂ (80 mLmin⁻¹) y otro flujo de 2% O₂ en balance con N₂ (20 mLmin⁻¹), para tener una mezcla de reacción con 500 ppm de formaldehído y 2 % de O₂ en balance de N₂; esta mezcla de reacción se hizo fluir a través del reactor que se fijó previamente a una temperatura de 30 °C. Con la finalidad de estabilizar el sistema a esta temperatura se realizaron al menos 6 inyecciones en el cromatógrafo previo a incrementar la temperatura. Esta se incrementó en 10 °C y se realizaron al menos 3 inyecciones en el cromatógrafo previo a incrementar nuevamente la temperatura, siendo la temperatura máxima alcanzada 120 °C.

Tanto la activación catalítica como la reacción de oxidación de C_3H_8 y CH_2O se llevaron a cabo en un sistema de microreacción acoplado a un equipo in situ Research RIG-150, el análisis de los efluentes se realizó mediante un cromatógrafo de gases en un equipo Agilent Technologies 6090N con detección de CO , CO_2 , C_3H_8 y CH_2O en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) de la UNAM.



Figura 3.2 Cromatógrafo de gases y equipo de microreacción in situ *Research RIG-150* para las reacciones de oxidación

3.4 Técnicas de caracterización

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

El fundamento teórico de la técnica de análisis EDS se basa en irradiar con un haz de electrones a una muestra para desprender un electrón interno de la estructura electrónica de cierto elemento. El electrón desprendido es ocupado por otro de nivel inferior de energía, y esta transición de electrones hacia diferentes niveles de energía emite rayos X característicos. El análisis de la emisión de rayos X permite identificar inequívocamente los elementos presentes en la muestra, ya que cada elemento tiene su propia energía asociada a estas transiciones [94].

Los rayos X característicos emitidos como resultado del bombardeo de electrones a la muestra permite identificar la composición elemental de manera cuantitativa. Un detector genera pulsos de voltaje proporcionales a la energía de los rayos X, estos pulsos son procesados electrónicamente y traducidos en un sistema de almacenamiento. El recuento de los pulsos de energía se muestra como un espectro que refleja la composición cuantitativamente [95].

El análisis EDS se utilizó para conocer la composición elemental de los catalizadores monometálicos y bimetálicos posterior al depósito de las partículas metálicas por el método DPU. El microanálisis EDS se realizó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un detector EDS Oxford Aztec 100, las muestras se trabajaron a 20 kV, analizando 30 zonas de la muestra seleccionadas

al azar. Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Microscopia Electrónica USAII-FQ en el edificio Mario Molina de la UNAM.

3.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Con la microscopia electrónica de transmisión, es posible obtener información sobre la morfología, tamaño, distribución de nanopartículas y cristalinidad, así como nanoanálisis de la composición [96]. La técnica TEM opera con los mismos principios básicos que el microscopio óptico, pero utiliza un haz de electrones en lugar de utilizar luz. Debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz, la resolución que se puede obtener para las imágenes TEM es mucho mayor. En consecuencia, mediante TEM se pueden revelar los detalles más finos de la estructura interna de las muestras, llegando a resoluciones tan pequeñas como átomos individuales [97].

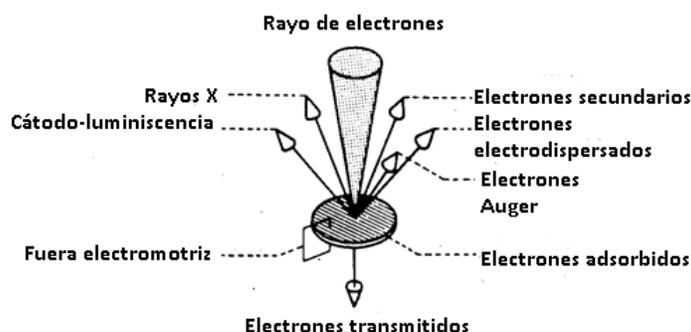


Figura 3.3. Señales producidas en la interacción electrón-muestra. Modificado de [3]

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales que permiten llevar a cabo la caracterización estructural y química. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. En microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), se utilizan los electrones transmitidos y difractados para formar la imagen final. Esta técnica proporciona imágenes que ofrecen información de la estructura y ordenamiento de la muestra a nivel atómico, con una resolución ~ 0.2 nm y una aceleración del haz de electrones superior a 120 keV [97].

En la microscopia electrónica de barrido por transmisión (STEM), el haz de electrones realiza un barrido de la superficie, se captan los electrones transmitidos y difractados. Dependiendo del ángulo de dispersión y del tipo de detector de los electrones las imágenes pueden llamarse BF-STEM, DF-STEM o HAADF-STEM. En particular, la técnica de contraste Z (HAADF-STEM) proporciona información directa de la posición de los átomos en la red cristalina, sin el problema de inversión de contraste debido a los cambios de foco o de grosor en la muestra, que se presenta normalmente en HRTEM. Además, es sensible al número atómico de los elementos químicos y al número de átomos en una columna. De esta forma, el

contraste Z en STEM es un método ideal para investigar la estructura y composición de materiales catalíticos, así como interfaces y defectos a escala atómica [98].

El análisis de los catalizadores tratados térmicamente a 400°C bajo una atmósfera de H₂ o aire se realizaron en un Microscopio Electrónico TEM JEOL 2010 FasTem equipado con detectores GIR (Gatan Image Filter) y HAADF (High Angle Annular Dark Field) en el Instituto de Física de la UNAM.

3.4.3 Reducción a temperatura programada con hidrógeno (H₂-TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada con hidrógeno consiste en hacer fluir a una muestra un gas reductor (comúnmente H₂ diluido en un gas inerte) con un incremento programado de la temperatura. Esta técnica se emplea para determinar la temperatura a la cual se produce la reducción o reducciones de las especies oxidadas presentes en la muestra.

La reducción depende de la composición y estructura del óxido reducible, y puede identificarse por uno o más picos de reducción a diferentes temperaturas. Por lo general, los óxidos con diferentes estados de oxidación exhiben diferentes picos de reducción (reducción en pasos) [99].

Los experimentos de reducción a temperatura programada se realizaron en un analizador Micromeritics AutoChem II, Chemisorption Analyzer utilizando 50 mg de catalizador, al cual se le hizo fluir una mezcla de gases 10% H₂ diluido en Ar (25 mLmin⁻¹). Se utilizó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C, esta técnica se realizó en el laboratorio LUNA del ICAT de la UNAM.

3.4.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica que permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las especies químicas en superficie con una profundidad aproximada de 5 nm. El principio de esta técnica se basa en la irradiación de la superficie de una muestra con un haz de rayos X monocromático. Cuando los fotones de rayos X chocan con la muestra, los electrones se desplazan a las capas internas de los átomos de la superficie del material. Si la energía del fotón es lo suficientemente alta, un electrón del núcleo puede escapar del átomo y ser emitido a la superficie. Este electrón emitido con energía cinética (E_k) es denominado como fotoelectrón. La energía cinética del fotoelectrón se mide mediante un espectrómetro de electrones, que registra el número de electrones emitidos en función de su energía cinética (frecuencia o longitud de onda) [38].

De este modo, conociendo la energía del fotón irradiado y la energía cinética del fotón emitido, se puede calcular la energía de enlace (energía de ligadura) del electrón desprendido. Cada elemento tiene una energía de enlace asociada con

cada orbital atómico del núcleo, lo que resulta en un conjunto característico de señales en el espectro de fotoelectrones a energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y la respectiva energía del enlace.

La energía cinética (E_k) del electrón desprendido de un átomo se relaciona con la energía de enlace del electrón (E_B) y con la energía de los fotones de rayos X incidentes ($h \nu$) mediante el siguiente balance energético [100]:

$$E_k = (h * \nu) - E_B - \Phi \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde Φ representa la función de trabajo del espectroscopio, que, entre otras cosas, depende del nivel de vacío en la cámara de análisis.

Los análisis XPS se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro Thermo VG Scientific Escalab 250 equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de radiación $A1 K\alpha$ (1486.6 eV) alimentada a 20 kV y 30 mA. La energía de enlace se determinó utilizando carbono C (1s) como línea de referencia (284.6 eV). El espectrómetro se operó a una energía de paso de 23.5 eV y la presión base en la cámara de análisis se mantuvo en el orden de 3×10^{-08} mbar.

3.4.5 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (DRIFTS)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa es una técnica utilizada para estudiar la interacción entre la radiación electromagnética y la materia en la región infrarroja. Esta región puede clasificarse en tres zonas: IR-cercano correspondiente a números de onda entre 14000 a 4000 cm^{-1} , IR-medio con un rango entre 4000 a 400 cm^{-1} e IR-lejano entre 400 a 10 cm^{-1} [100].

En la espectroscopia DRIFTS, se envía un haz con longitudes de onda en el rango de IR-medio hacia la superficie de la muestra. Una parte del haz es difundida por reflexión especular, mientras que otra parte se refleja difusamente en todas direcciones. Estas reflexiones difusas son colectadas y proporcionan información sobre la superficie del sólido [33].

Para caracterizar los catalizadores frecuentemente se adsorben moléculas de CO y NO como moléculas sonda para obtener información relacionada sobre los sitios de adsorción presentes en el catalizador. La absorción de CO como molécula sonda permite seguir las modificaciones de las bandas vibracionales del CO y deducir las especies presentes en la superficie del catalizador, con base en los números de onda característicos de las vibraciones del enlace del CO después de la adsorción sobre esos sitios.

Se utilizó la adsorción de CO seguida por espectroscopia DRIFT para caracterizar las especies superficiales (estado de oxidación) de los catalizadores sintetizados. Las pruebas DRIFTS se realizaron empleando un espectrofotómetro de IR Nicolet Nexus IS50R FT-IR equipado con una celda Praying Mantis para espectroscopia de reflectancia difusa y una cámara de reacción Harrick para altas temperaturas.

El procedimiento consistió en colocar la muestra tratada térmicamente a 400 °C durante 2 h bajo una atmósfera de H₂ en el porta muestras de la cámara de reacción. La celda se purgó con un flujo de N₂ (50 mL min⁻¹) durante 10 min y se tomó un espectro de referencia al término de este tiempo. Posteriormente, se hizo fluir CO (50 mLmin⁻¹) para iniciar la adsorción a temperatura ambiente sobre el catalizador. El tiempo que se hizo fluir CO fue aproximadamente de 1h, una vez transcurrido este tiempo se observó un estado estable en las bandas presentes, durante este tiempo se tomaron varios espectros (cada 5 min) para observar la evolución de las bandas.

Las pruebas DRIFTS se realizaron en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT de la UNAM.

3.4.6 Determinación de la acidez superficial mediante termodesorción de piridina

La desorción de piridina en función de la temperatura se utiliza como una técnica para caracterizar los sitios ácidos superficiales en los catalizadores. Informes sobre acidez han demostrado que las bandas entre 1600 a 1630 cm⁻¹ y de 1440 a 1445 cm⁻¹ se asignan a la piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis, mientras que las bandas en 1640 y 1540 cm⁻¹ son características de la piridina adsorbida en sitios ácidos de Brønsted [101]. Además, la banda ubicada en 1490 cm⁻¹ está relacionada con los sitios ácidos totales, que incluyen tanto los sitios Brønsted como los sitios Lewis [102].

El procedimiento de desorción de piridina se llevó a cabo en una celda específica, donde se introdujo una pastilla delgada con un peso de ~25 mg de muestra. La muestra fue tratada al vacío a 300 °C durante 1h bajo un flujo de N₂ para eliminar cualquier contaminante o adsorbato previo. Posteriormente, se admitió y adsorbió la piridina a 100 °C, y se realizaron mediciones desde temperatura ambiente hasta 300 °C. La termodesorción de piridina fue seguida mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mediante reflectancia difusa (in situ DRIFTS) que se llevó a cabo en un espectrofotómetro Nicolet 8700 con una resolución de 4cm⁻¹, acumulando 50 escaneos.

Capítulo 4. Análisis de resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización, destacando los catalizadores con mayor desempeño catalítico. Además, se muestran los resultados obtenidos de las evaluaciones catalíticas para la oxidación total de propano y formaldehído tanto para los catalizadores monometálicos Au, Ru, Ir como para los catalizadores bimetálicos Au-Ru, Au-Ir y se relaciona las propiedades intrínsecas de los catalizadores con el desempeño catalítico.

4.1 Resultados de la caracterización

4.1.1 Análisis elemental (EDS)

Con el objetivo de conocer la cantidad real de los metales depositados en los catalizadores monometálicos (Au, Ru e Ir) y bimetálicos (Au-Ru, Au-Ir) sintetizados por el método DPU, se realizó el análisis elemental mediante espectroscopía por dispersión de energía de rayos X. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados del análisis elemental, reportando los valores teóricos y experimentales de la cantidad de Au y Ru depositados. En el caso del catalizador bimetálico Au-Ru/TiO₂, se muestran las relaciones atómicas teóricas, así como la relación real.

Tabla 4.1 Análisis elemental de los catalizadores Au-Ru.

Catalizador	Teórica			Experimental		
	%Au peso	%Ru peso	Ru/Au atómico	%Au peso	%Ru peso	Ru/Au atómico
Au	2	-	-	2.08	-	-
Ru	-	2	-	-	1.67	-
1-0.75	2	0.78	0.75	1.95	0.67	0.67
1-1.0	2	1.04	1.0	2.04	0.80	0.73
1-1.25	2	1.29	1.25	1.80	1.02	1.10
1-1.5	2	1.55	1.5	1.94	1.12	1.13

Como se puede observar en la Tabla 4.1 y 4.2, la cantidad de Au depositada fue muy cercana a los valores teóricos tanto en el catalizador monometálico como en los catalizadores bimetálicos, lo que confirma la eficiencia del método DPU para depositar Au sobre la superficie de TiO₂, como se ha demostrado en trabajos previos que emplearon este método [37,38]. Además, se observó la estabilidad de depósito de Au en TiO₂, ya que, aunque se depositó primero el Au en los catalizadores bimetálicos Au-Ru, el tratamiento y lavados correspondientes al depósito de Ru no perjudican la carga de Au depositada, que en todos los casos fue >90% de lo esperado teóricamente.

Mientras que para el catalizador monometálico de Ru (Tabla 4.1), la carga depositada tiende al valor teórico, aunque con menor eficiencia de depósito (~83.5%) en comparación con el catalizador de Au. En el caso de los catalizadores

bimetálicos, se confirma el incremento de la carga de Ru; sin embargo, al aumentar la carga de Ru disminuye la eficiencia de depósito de un ~85.9% a ~72.3% para los catalizadores bimetálicos de la menor a la mayor carga, respectivamente. Además, la relación atómica disminuye a valores entre 0.67-1.13 con respecto a los valores teóricos esperados (0.75-1.5).

Por otro lado, en la Tabla 4.2 se presentan los resultados del análisis elemental del catalizador de Ir y del sistema Au-Ir. En el caso del catalizador de Ir, se observó que el depósito del metal en la superficie del soporte fue >90% de lo esperado teóricamente, al igual que en catalizador de Au. En el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ir, se confirma el incremento de la carga de Ir depositada, aunque con valores por debajo de lo esperado teóricamente. Esta disminución de la carga de Ir es un poco más pronunciada que para Ru en los catalizadores bimetálicos Au-Ru, esto podría deberse a que, siendo el Ir el primer metal depositado, el tratamiento y proceso de lavado del depósito del segundo metal (Au) estarían influenciando en la pérdida de Ir en los catalizadores bimetálicos, a pesar de la calcinación que se realizó antes de depositar Au, que tenía como fin anclar de mejor manera al Ir en la superficie del soporte.

A pesar de ser menos eficiente el depósito de Ir, este mantuvo eficiencias constantes de depósito, de 76 y 79%. Por último, realizando la corrección en la relación atómica se tuvo un intervalo entre 0.61-1.16, el cual está ligeramente por debajo de lo esperado (0.75-1.5).

Tabla 4.2 Análisis elemental de los catalizadores Au-Ir.

Catalizador	Teórica			Experimental		
	%Au peso	%Ir peso	Ir/Au atómico	%Au peso	%Ir peso	Ir/Au atómico
Ir	-	2	-	-	1.86	-
1-0.75	2	1.47	0.75	2.04	1.15	0.61
1-1.0	2	1.95	1.0	1.91	1.48	0.80
1-1.25	2	2.43	1.25	1.90	1.86	1.00
1-1.5	2	2.9	1.5	2.04	2.31	1.16

En general, los resultados sugieren que el método DPU es eficiente para depositar partículas metálicas en la superficie del soporte, aunque se observó cierta dependencia del orden de depósito de los metales en el caso de los catalizadores bimetálicos, ya que la eficiencia de depósito de Ru e Ir mostró cambios en función de la cantidad de metal depositada y del orden, mientras que para Au se corroboró que el método es eficiente para depositar partículas sobre TiO₂ independientemente del orden de depósito de los metales.

4.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (HAADF-TEM)

Se realizó la caracterización por microscopia electrónica de transmisión en modo de contraste Z de alta resolución (HAADF-STEM), para obtener el tamaño promedio de partícula (\bar{d}) y observar la dispersión de las nanopartículas metálicas depositadas en los catalizadores monometálicos y bimetálicos después de haber realizado la activación a 400 °C bajo una atmósfera de H₂ y aire en el caso de los catalizadores bimetálicos.

En las imágenes de microscopia electrónica (Figura 4.1) se observa una alta dispersión de las nanopartículas en los catalizadores monometálicos. Las nanopartículas de Au presentan una forma más definida, tendiendo a ser esféricas, mientras que las partículas de Ru e Ir se observan más amorfas. Por otro lado, en el caso del catalizador de Ru se observaron partículas de tamaño más homogéneo, comparado con el catalizador de Au y de Ir.

En particular, para el catalizador de Au las nanopartículas tuvieron tamaño promedio de 2.7 nm y una desviación estándar (σ) mayor que en caso de los catalizadores de Ru e Ir. En el caso del catalizador de Ru, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 2.02 nm y la menor desviación estándar, lo que confirmó un tamaño de partícula más homogéneo. Por otra parte, para el catalizador de Ir, se obtuvo un tamaño promedio de 1.9 nm siendo el tamaño promedio de partícula más bajo obtenido en el caso de los catalizadores monometálicos.

Además, en los histogramas se observa que en los catalizadores de Ru e Ir del total de partículas contabilizadas (n), el porcentaje de partículas entre 1-2 nm fue de 21% y 27% respectivamente, mientras que para el catalizador de Au fue solo de 5%.

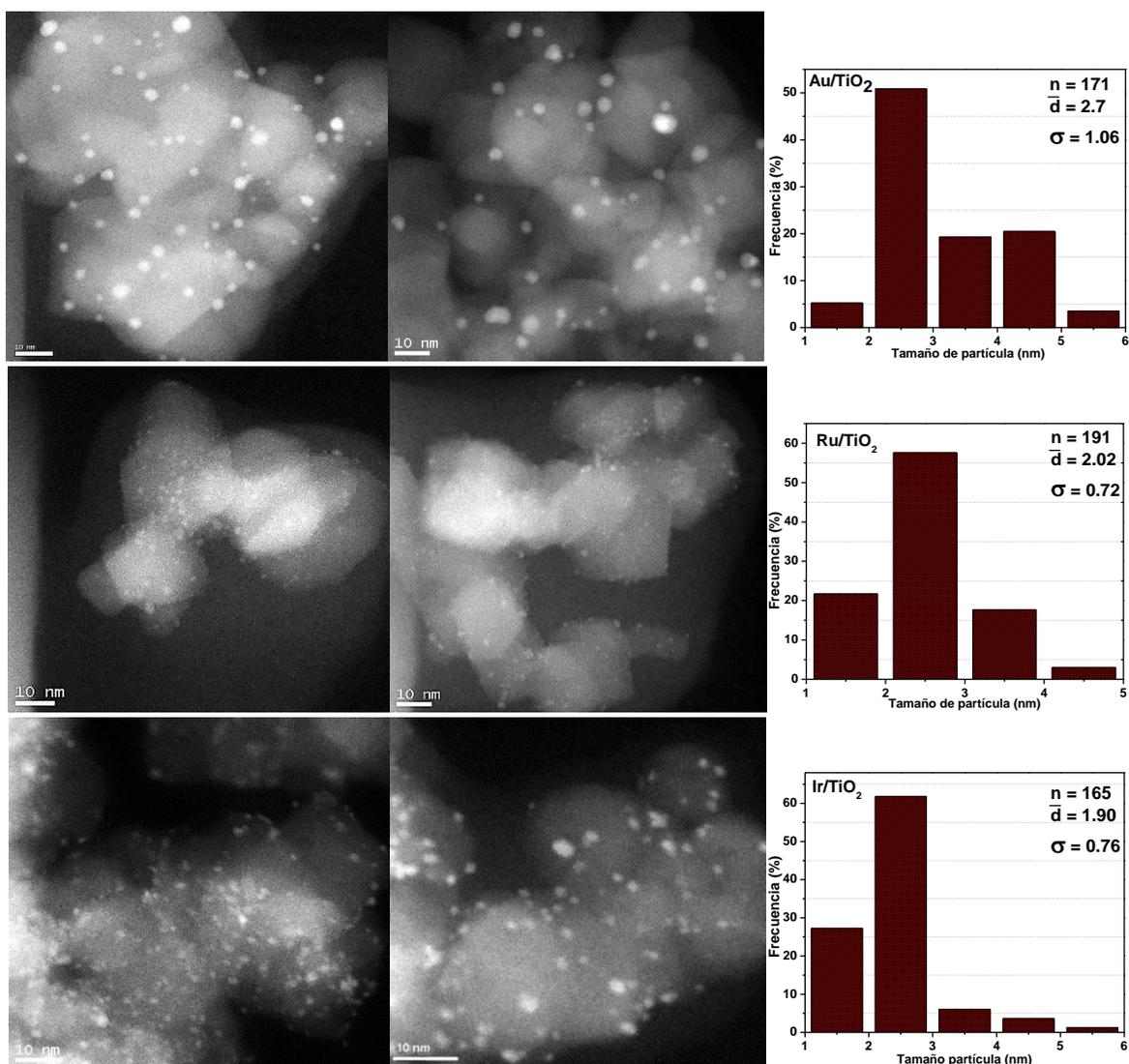


Figura 4.1. Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF e histogramas de los catalizadores monometálicos a, b) Au/TiO₂, c, d) Ru/TiO₂ y e, f) Ir/TiO₂ tratados a 400 °C con H₂.

En las imágenes de la Figura 4.2 se observa la diferencia obtenida al cambiar la atmósfera de activación para el catalizador Au-Ru, donde al activar con aire es menos recurrente apreciar partículas de menor tamaño en las micrografías. En cuanto al tamaño promedio de las nanopartículas, el valor no varía considerablemente con el cambio en la atmósfera de tratamiento, ya que los valores son 3.14 y 3.35 nm activando con H₂ y aire respectivamente. Estos valores promedio de partícula se encuentran por encima del tamaño obtenido en los catalizadores monometálicos de Au (2.7 nm) y Ru (2.02 nm). En este sentido, se ha informado que las partículas de menor tamaño podrían ser ricas en Ru mientras que las partículas de mayor tamaño podrían ser ricas en Au [81].

Además, de los histogramas de frecuencia se obtuvo que activar con aire no generó partículas entre 1-2 nm, respecto al mismo catalizador tratado con H₂, en el cual se generó ~9% de partículas entre 1-2 nm.

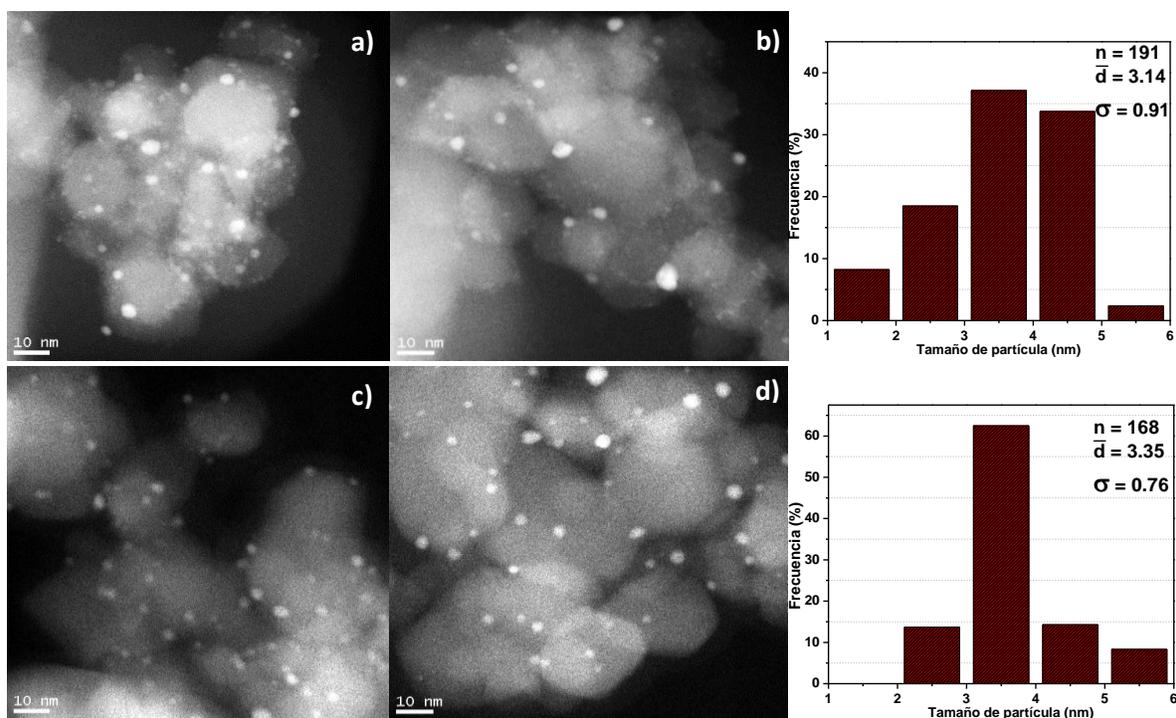


Figura 4.2. Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF e histogramas del catalizador bimetalico Au-Ru/TiO₂ activado a 400°C con a, b) H₂ y c, d) aire.

En el caso del catalizador bimetalico Au-Ir en las micrografías se observó que al cambiar de atmósfera de activación de H₂ a aire no se apreciaron partículas menores a 2 nm (Figura 4.3), mientras que al activar con H₂ se aprecia una mayor proporción de partículas de entre 1 y 2 nm en las micrografías. Además, se observó una mayor densidad de partículas en ciertos cristales de TiO₂. Esto podría deberse a la formación de IrO₂ debido al proceso de calcinación tras depositar el Ir. Se ha informado que el iridio se oxida formando IrO₂ con estructura cristalina de tipo rutilo, lo que genera una mayor compatibilidad de las estructuras cristalinas con los cristales de rutilo del TiO₂. Debido a esta compatibilidad de las estructuras cristalinas rutilo-IrO₂, el depósito de Ir estará favorecido en los cristales de TiO₂ en fase rutilo, y, en consecuencia, las partículas crecerán y quedarán fijadas preferentemente en los cristales de rutilo. En este aspecto, al llevar a cabo la activación del catalizador bimetalico Au-Ir en un ambiente reductor (H₂), las nanopartículas serían de iridio metálico y sufrirían cierta deformación estructural en comparación con las partículas de IrO₂ generadas por la calcinación [93, 103].

Además, se observó un cambio en el tamaño promedio de partícula (>1 nm), siendo menor para el catalizador tratado con H₂ (2.31 nm) y mayor para el tratado en aire

(3.62 nm). También de los histogramas se obtuvo que activar con aire no generó partículas entre 1-2 nm, mientras que al activar con H₂ generó ~11% de partículas entre 1-2 nm.

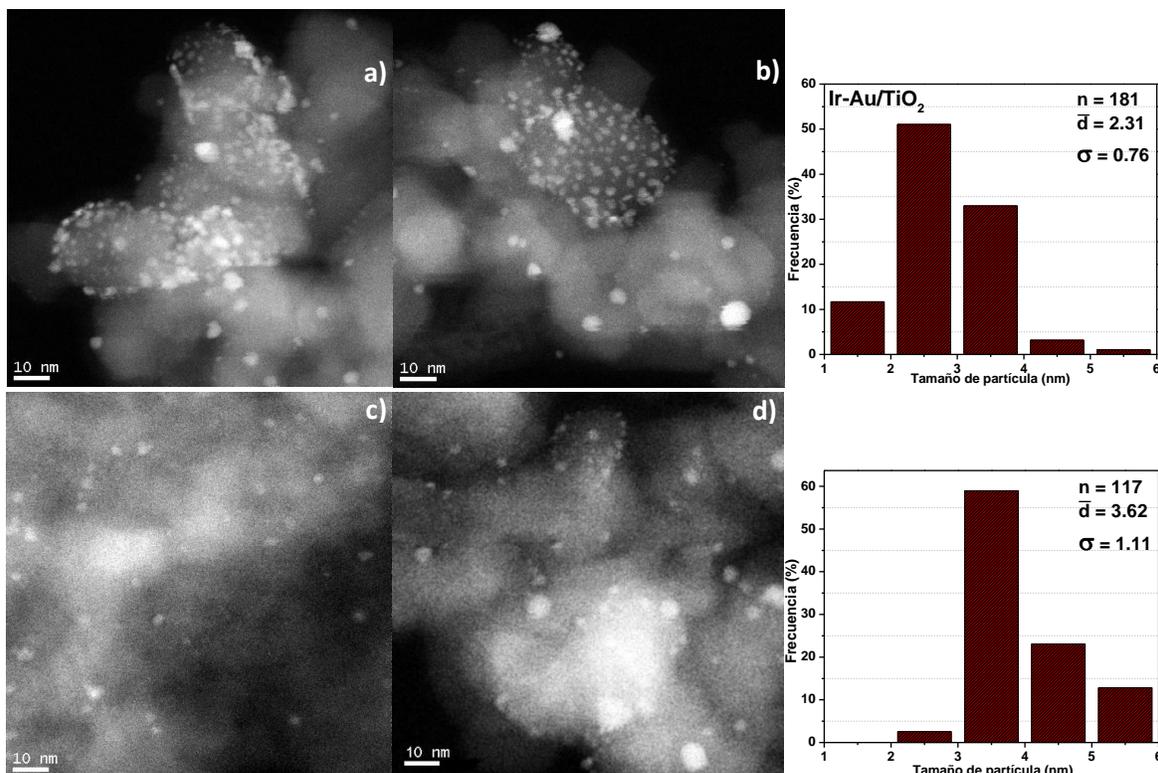


Figura 4.3. Imágenes de microscopía electrónica en modo HAADF e histogramas del catalizador bimetalico Au-Ir/TiO₂ activados a 400 °C con a, b) H₂ y c, d) aire.

En los catalizadores bimetalicos Au-Ru y Au-Ir el activar con una atmósfera de H₂ fomentó la tendencia para formar nanopartículas de menor tamaño (1-2 nm). Sintetizar partículas de menor tamaño podría tener un efecto favorable en las reacciones de oxidación, mismo que se discutirá más adelante.

4.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

La reducibilidad de los materiales fue estudiada mediante reducción a temperatura programada en presencia de H₂. Los termogramas de los catalizadores monometálicos y bimetalicos se muestran a continuación. En la Figura 4.4 se presentan las temperaturas de reducción para el caso del soporte y de los catalizadores monometálicos, para el soporte (TiO₂) se observó un pico de baja intensidad entre 250-300°C, el cual podría atribuirse a la reducción parcial de la superficie de TiO₂ de acuerdo con reportes previos [104].

El catalizador de Au/TiO₂ mostró un pico de reducción con un máximo en 100 °C, el cual representa la reducción de Au³⁺ a Au⁰ como se ha informado [105, 106]. Por otro lado, para el catalizador de Ru/TiO₂ se presentó un pico de reducción con un máximo en 89°C, el cual es asignado a la reducción de especies Ru (RuO_x, RuO₂ amorfo o Ru(OH)_x) hacia Ru⁰, mientras el segundo pico de baja intensidad se atribuye a la reducción de RuO_x a Ru⁰ de partículas de mayor tamaño [37, 39].

En el caso del catalizador de Ir/TiO₂ se observaron dos etapas de reducción, el primer pico de reducción con máximo en 119 °C atribuido a la reducción de partículas de mayor tamaño de IrO₂, mientras que la segunda etapa de reducción con máximo en 338 °C es asignada a la reducción de partículas de IrO₂ a Ir⁰ con alta dispersión en la superficie del soporte, lo cual ha sido reportado debido a la fuerte interacción metal-soporte (Ir-TiO₂) [38, 93].

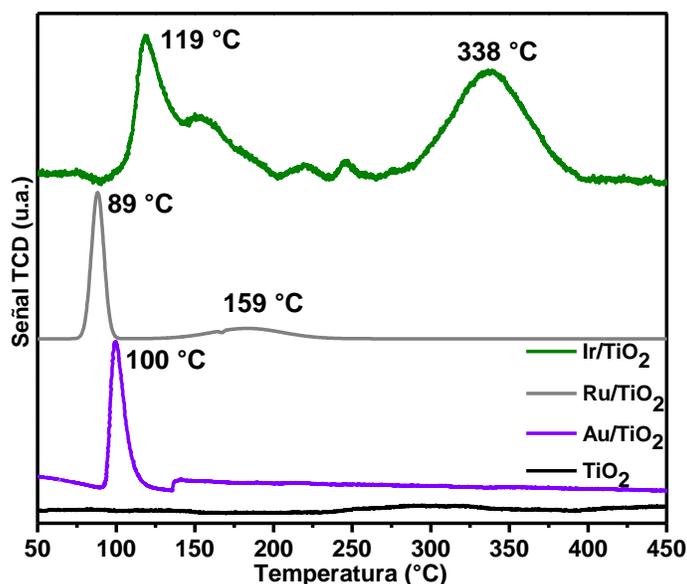


Figura 4.4. Termograma de los catalizadores monometálicos Au, Ru, Ir y del soporte catalítico (TiO₂).

Los catalizadores bimetálicos Au-Ru presentaron un pico de reducción con un máximo ubicado en 86, 85, 92 y 85 °C para las relaciones atómicas Au-Ru, 1-0.75, 1-1, 1-1.25 y 1-1.5, respectivamente (Figura 4.5). Se observó que el máximo del primer pico de reducción de los catalizadores bimetálicos se encuentra desplazado hacia temperaturas más cercanas a la reducción del catalizador monometálico de Ru, este pico de reducción está relacionado con la reducción de especies de RuO_x y Au³⁺. La presencia de un solo pico de reducción en los catalizadores bimetálicos y, el hecho de que este esté desplazado a temperaturas menores que las de los catalizadores monometálicos, podría indicar algún tipo de interacción entre el Au y Ru. Además, se observó un ligero incremento de la temperatura del pico de

reducción que aparece entre 150-250 °C para los catalizadores con Ru, lo que podría indicar la reducción de partículas grandes de Ru [38].

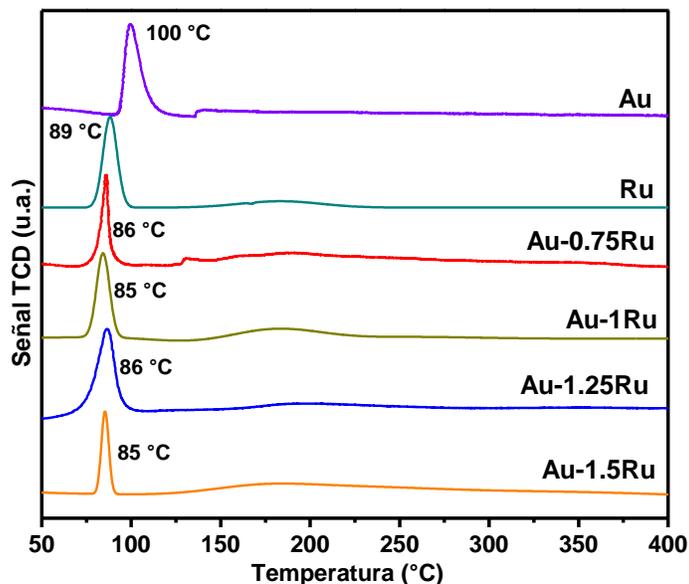


Figura 4.5. Termograma de los catalizadores monometálicos Au, Ru y bimetalicos Au-Ru con diferentes cargas de Ru.

En el caso de los catalizadores bimetalicos Au-Ir se presentaron dos picos de reducción, el primero con un máximo ubicado en 117, 105, 126 y 119 °C para las relaciones atómicas Au-Ir, 1-0.75, 1-1, 1-1.25 y 1-1.5, respectivamente (Figura 4.6), el máximo de temperatura del primer pico de reducción se encuentra más cercano al pico de reducción del catalizador monometálico de Ir. Este primer pico está relacionado con la reducción de especies de IrO_2 y de Au^{3+} , el cambio del máximo de reducción con respecto a los catalizadores monometálicos se puede atribuir a la interacción entre Au e Ir. Un segundo pico de reducción está presente en el catalizador monometálico, el cual se asoció previamente a la reducción de partículas IrO_2 altamente disperso [38, 93]. En el caso de los catalizadores bimetalicos se observó un pico de baja intensidad en el intervalo de 200 a 350°C, el cual está desplazado hacia menores temperaturas comparado con la temperatura obtenida en el catalizador monometálico de Ir. En el caso del catalizador Au-Ir (1-1) se observa el máximo bien definido a 275°C, mientras que para los catalizadores 1-0.75, 1-1.25 y 1-1.5 se observan dos ligeros máximos entre 200-350°C. El de menor temperatura podría asignarse a la reducción de IrO_2 a Ir^0 mientras el segundo a la reducción parcial de la superficie del soporte [35, 36, 40].

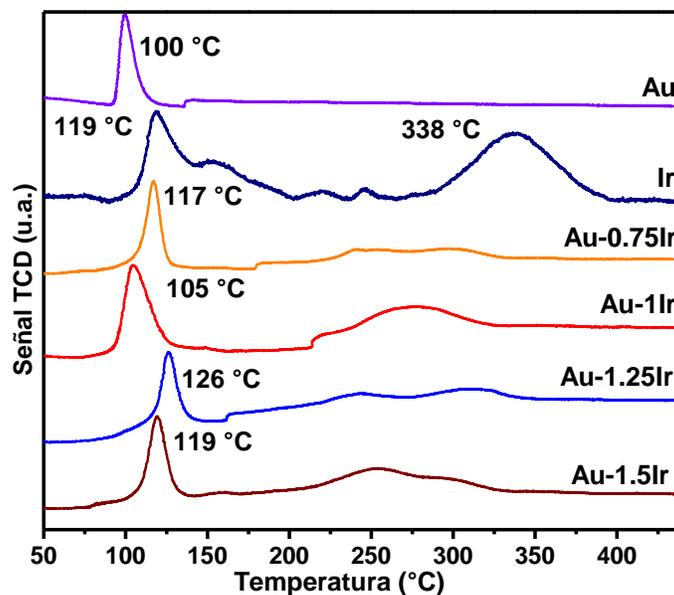


Figura 4.6. Termograma de los catalizadores monometálicos Au, Ir y bimetalicos Au-Ir con diferentes cargas de Ir.

El análisis de la reducción en función de la temperatura de los catalizadores demostró que al tener catalizadores bimetalicos se obtuvieron distintas temperaturas de reducción en comparación con las observadas en los catalizadores monometálicos. Estos resultados sugieren que existe cierta interacción entre Au-Ru y Au-Ir, lo que provoca cambios en las temperaturas de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador.

4.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Las especies superficiales de los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En la Figura 4.7 se observan los picos de Ti $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ para los catalizadores monometálicos, donde se obtuvieron energías de enlace en 457.3 eV para las especies Ti^{3+} y 458.4 eV para especies Ti^{4+} , lo cual es consistente con los valores típicos para TiO_2 [41, 42]. Para el catalizador de Au, las energías de enlace de Au $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$ obtenidas sugieren la presencia de especies de Au^0 , específicamente en energías de enlace en 37.8 eV, además un ligero pico en 85.3 eV sugiere la presencia de especies Au^{1+} en la superficie del catalizador de Au/ TiO_2 [7, 43].

En el caso del catalizador monometálico de Ru los espectros para Ru $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ (Figura 4.7) revelaron la presencia de dos especies químicas diferentes en la superficie del catalizador de Ru, las energías de enlace indican la presencia de especies de Ru^0 (280.3 eV) y RuO_x (281.4 eV), la presencia de especies oxidadas podría ser debido a la presencia de Ru^{4+} (RuO_2) [107, 108].

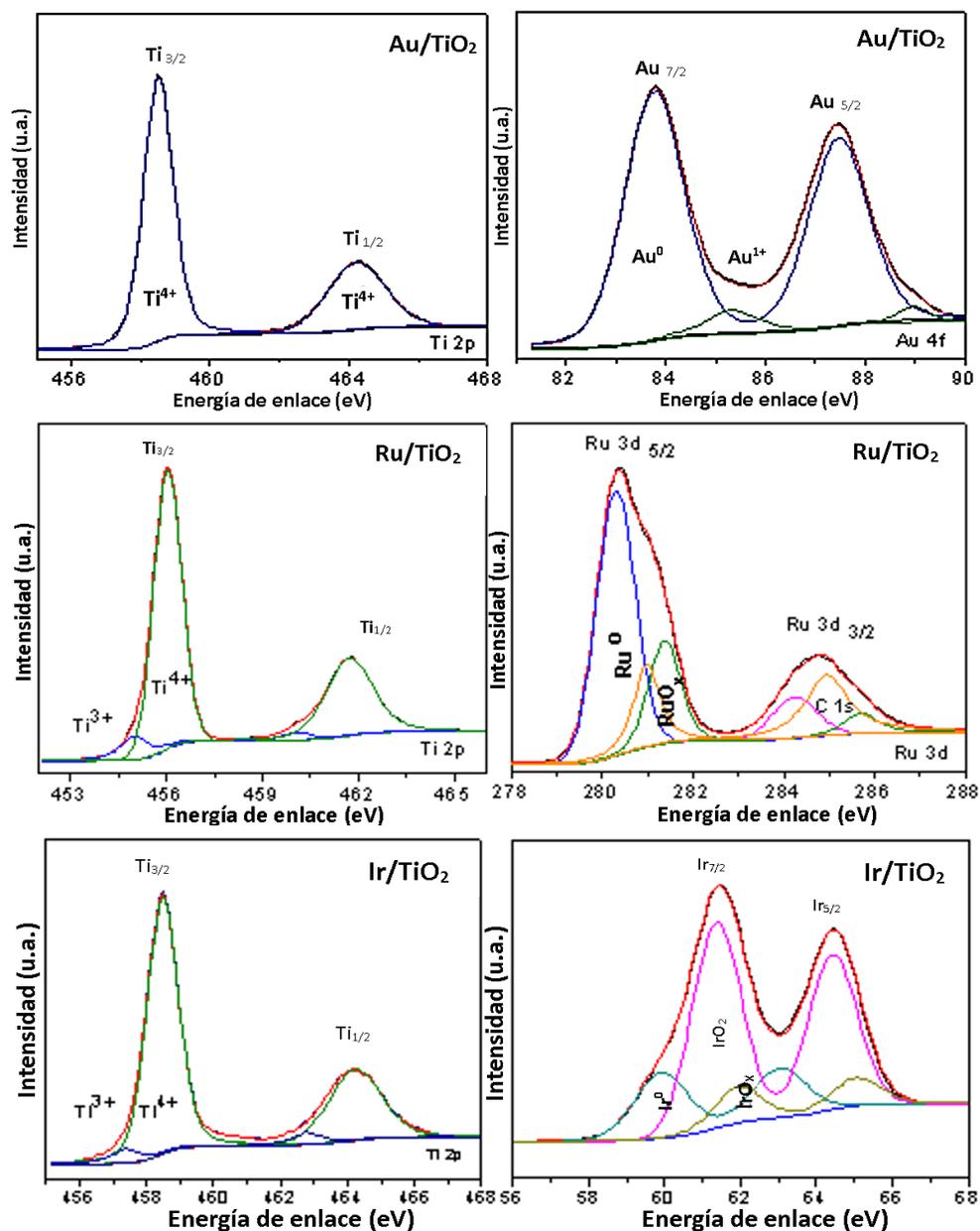


Figura 4.7. Espectros XPS de la deconvolución de Ti 2p, Au 4f, Ru 3d e Ir 2p para los catalizadores monometálicos activados a 400°C con H₂.

De manera similar que, para el catalizador de Ru, en la superficie del catalizador de Ir (Figura 4.7) se registró la presencia de especies Ti⁴⁺ (458.4 eV) y Ti³⁺ (457.4 eV), mientras que para Ir se reveló la presencia de tres especies de Ir. Se obtuvo un pico con energía de enlace en 60 eV que indica la presencia de especies Ir⁰, así como la presencia de especies oxidadas IrO₂ (61.3 eV) e IrO_x (61.9 eV) [16, 36].

Tabla 4.3 Energía de enlace de las especies superficiales Ti, Au, Ru e Ir de los catalizadores monometálicos y bimetálicos (1-1).

Catalizador	Especies superficiales								
	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Au ⁰	Au ¹⁺	Ru ⁰	RuO _x	Ir ⁰	IrO ₂	IrO _x
	Energía de enlace (eV)								
TiO ₂	-	456.8	-	-	-	-	-	-	-
Au/TiO ₂	-	458.9	83.4	85.3	-	-	-	-	-
Ru/TiO ₂	454.4	456.1	-	-	280.3	281.4	-	-	-
Ir/TiO ₂	457.4	458.4	-	-	-	-	60	61.3	61.9
Au-Ru/TiO ₂	457.1	458.3	83.1	85.4	281.1	283.5	-	-	-
Au-Ir/TiO ₂	457.2	458.3	83.2	84.6	-	-	60	61.4	-

En la Figura 4.8 se observan los espectros de energía de enlace para las especies superficiales presentes en los catalizadores bimetálicos. Al tener catalizadores bimetálicos, se obtuvieron energías de enlace correspondientes a especies Ti³⁺ y Ti⁴⁺. Además, en ambos catalizadores (Au-Ru y Au-Ir) se detectaron picos Au 4f con energías de enlace relacionadas con especies Au⁰ y Au¹⁺.

En particular, para el catalizador Au-Ru, la energía de enlace de Ru 3d_{5/2} obtenida en 282.1 eV indica la presencia de especies de Ru⁰, mientras que también se detectó la presencia de especies superficiales de RuO_x (283.5 eV). En el catalizador Au-Ir, se obtuvieron energías de enlace de Ir 4f_{7/2} para especies de Ir⁰ (60 eV) y especies de Ir⁴⁺ (61.4 eV). Comparado con el catalizador monometálico de Ir en el catalizador Au-Ir no se detectó la presencia de alguna otra especie oxidada de Ir (IrO_x).

A excepción del catalizador de Au, que no mostró especies Ti³⁺ superficiales, los catalizadores de Ru e Ir, así como los bimetálicos, sí lo hicieron (Tabla 4.3). La formación de especies superficiales de Ti³⁺ podría fomentar que la superficie presente mejores propiedades redox, incrementado así la actividad catalítica superficial del catalizador.

Es interesante notar que las energía de enlace de los picos de Au, Ru e Ir en los catalizadores bimetálicos fueron distintos a los de los catalizadores monometálicos (Tabla 4.3). Este hecho sugiere una interacción electrónica entre los átomos Au-Ru

y Au-Ir que podría generar cambios en la interacción con la superficie. Además, el aumento en la cantidad de especies Ti^{3+} podría relacionarse con el desempeño que presenten los catalizadores en las reacciones de oxidación.

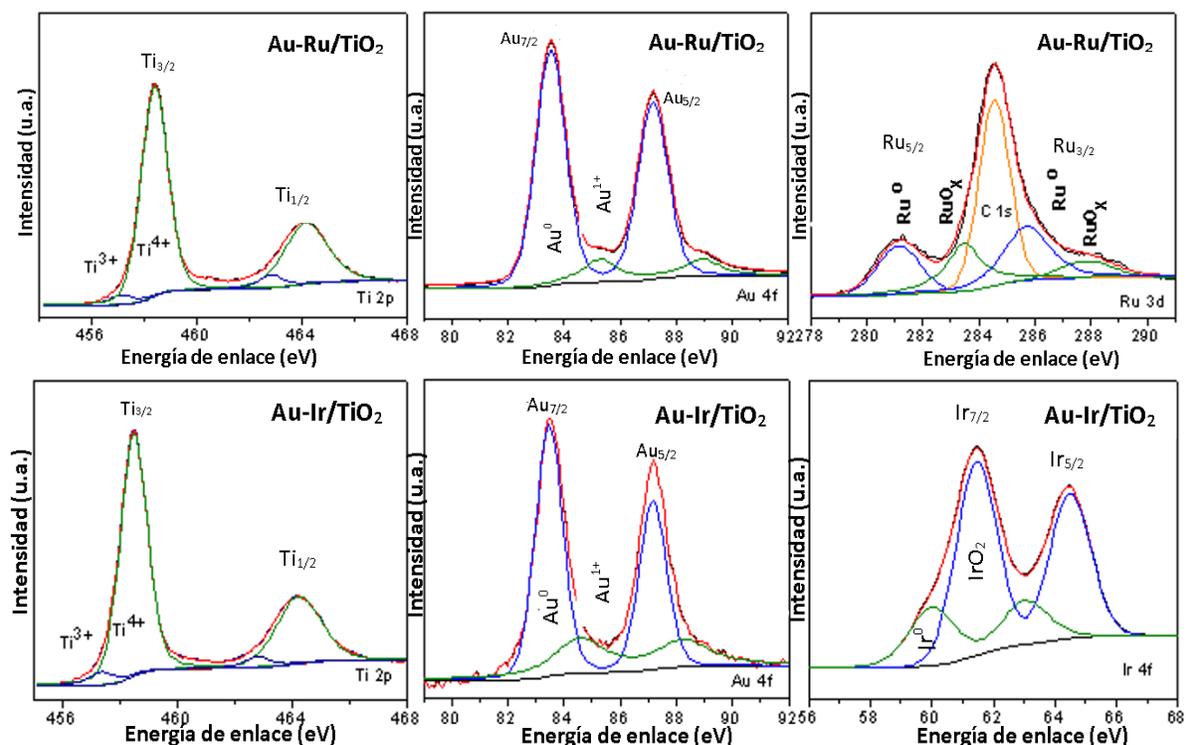


Figura 4.8. Espectros XPS de la deconvolución de Ti 2p, Au 4f, Ru 3d e Ir 4f para los catalizadores bimetalicos activados a 400°C con H₂.

La intensidad de las bandas en los espectros XPS brinda una idea cualitativa de la cantidad de especies presentes en la superficie del catalizador, para confirmar esta información se realizó la cuantificación de las especies de Ti, Au, Ru e Ir de los catalizadores (Tabla 4.4). En el caso del soporte solo se detectaron especies de Ti^{4+} , al igual que en el catalizador de Au. En este catalizador los resultados indican presencia mayoritaria de Au^0 (85 %), así como una pequeña proporción de Au^{1+} (15%), el cual podría deberse a la interacción con el soporte, lo que genera modificación en el entorno electrónico del Au.

En el caso del catalizador monometálico de Ru y bimetalico Au-Ru se cuantificó la presencia de especies Ti^{4+} y Ti^{3+} , así como la presencia de especies Ru^0 , en ambos catalizadores, además de la cuantificación de especies RuO_x . En estos catalizadores dominó la presencia de especies Ru^0 .

Para el catalizador de Ir y bimetalico Au-Ir también se observó la presencia de especies Ti^{3+} , aunque en menor proporción comparado con los catalizadores de Ru, mientras que en el catalizador monometálico de Ir se detectó la presencia de Ir^0 ,

IrO₂ y IrO_x. Las especies IrO_x no se presentaron en el catalizador bimetálico Au-Ir y destacó la presencia de una mayor cantidad de especies IrO₂ en los catalizadores con Ir.

Tabla 4.4 Resultados de la deconvolución de las energías de enlace para Ti 2p, Au 4f, Ru 3d e Ir 4f de los catalizadores monometálicos y bimetálicos (1-1).

Catalizador	Ti ³⁺ (% Atom)	Ti ⁴⁺ (% Atom)	Au ⁰ (% Atom)	Au ¹⁺ (%Atom)	Ru ⁰ (%Atom)	RuO _x (%Atom)	Ir ⁰ (%Atom)	IrO ₂ (%Atom)	IrO _x (%Atom)
TiO ₂	0	100	0	0	-	-	-	-	-
Au/TiO ₂	0	100	85	15	-	-	-	-	-
Ru/TiO ₂	16	84	-	-	75	25	-	-	-
Ir/TiO ₂	12	88	-	-	-	-	24	56	20
Au-Ru/TiO ₂	11	89	87	13	56	44	-	-	-
Au-Ir/TiO ₂	8	92	74	26	-	-	26	74	0

La creación de especies de Ti³⁺ en los catalizadores Ru, Ir y bimetálicos, además de la presencia de especies oxidadas (RuO_x y IrO_x) podría favorecer el ciclo redox necesario en la superficie de estos catalizadores, lo que impactaría positivamente en el desempeño catalítico en las reacciones de oxidación. Además, se obtuvo que en los catalizadores con Ru la proporción de especies metálicas es mayor que en los catalizadores con Ir. La disociación de O₂ se favorece en especies metálicas, ya sean de Ru⁰ o Ir⁰, por lo que si en los catalizadores de Ru existe una mayor proporción de especies metálicas se aumentaría la disociación de O₂, generando más oxígeno activo disponible para las reacciones de oxidación.

4.1.5 Espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa (DRIFTS): adsorción de CO como molécula sonda

La frecuencia de vibración de estiramiento de $\nu(\text{CO})$ es sensible a la fuerza de enlace que se forma en la superficie metálica. Se utilizó la adsorción de CO seguida por espectroscopia DRIFT para caracterizar las especies superficiales (estado de oxidación) y los cambios en las bandas de adsorción de los catalizadores bimetálicos respecto a los catalizadores monometálicos. A continuación, se presentan los espectros de los catalizadores sintetizados después de ser activados a 400 °C bajo una atmósfera de H₂.

Al realizar la adsorción de CO en los catalizadores se presenta en todos los materiales una banda $\sim 2170\text{ cm}^{-1}$ la cual es asignada a la presencia de CO gas [109]. En la Figura 4.9 se observa durante el proceso de adsorción una banda intensa en 2107 cm^{-1} la cual representa la molécula de CO adsorbida linealmente en sitios $\text{Au}^0\text{-CO}$ de baja coordinación (bordes de las nanopartículas) [33, 37, 38], además con el incremento del tiempo de adsorción se observó la formación de dos bandas pequeñas (2051 y 2071 cm^{-1}) las cuales están asociadas a sitios $\text{Au}^{\delta-}$, estos sitios con carga parcial negativa podrían ser debido a la interacción de las nanopartículas con las vacancias de oxígeno del soporte [33].

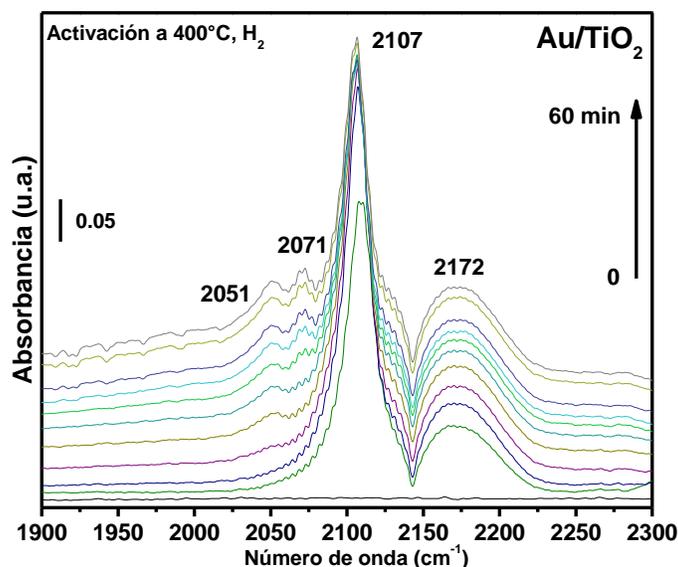


Figura 4.9. Espectro DRIFT del catalizador Au/TiO₂ activado a 400 °C en H₂, evolución de la adsorción de CO (0 a 60 min).

En la Figura 4.10 se presentan los espectros DRIFTS para el catalizador monometálico de Ru y bimetálico Au-Ru. En el caso del catalizador de Ru, además de la banda correspondiente a CO gas (2170 cm^{-1}) se observan tres bandas adicionales, la primera banda en 2128 cm^{-1} la cual es asignada a la adsorción lineal de CO en sitios $\text{Ru}^0\text{-CO}$, la banda en 2067 cm^{-1} asignada a especies de Ru parcialmente oxidadas $\text{Ru}^{n+}\text{-(CO)}_x$ y una última banda de adsorción en 1996 cm^{-1} la cual es causada por la adsorción de CO en sitios $\text{Ru}^0\text{-(CO)}_2$ [37, 107]. Estas bandas también están presentes en el catalizador bimetálico Au-Ru, aunque con un pequeño desplazamiento a menor número de onda, este cambio podría indicar cambios en los sitios de adsorción disponibles en la superficie del catalizador Au-Ru en comparación con el catalizador de Ru.

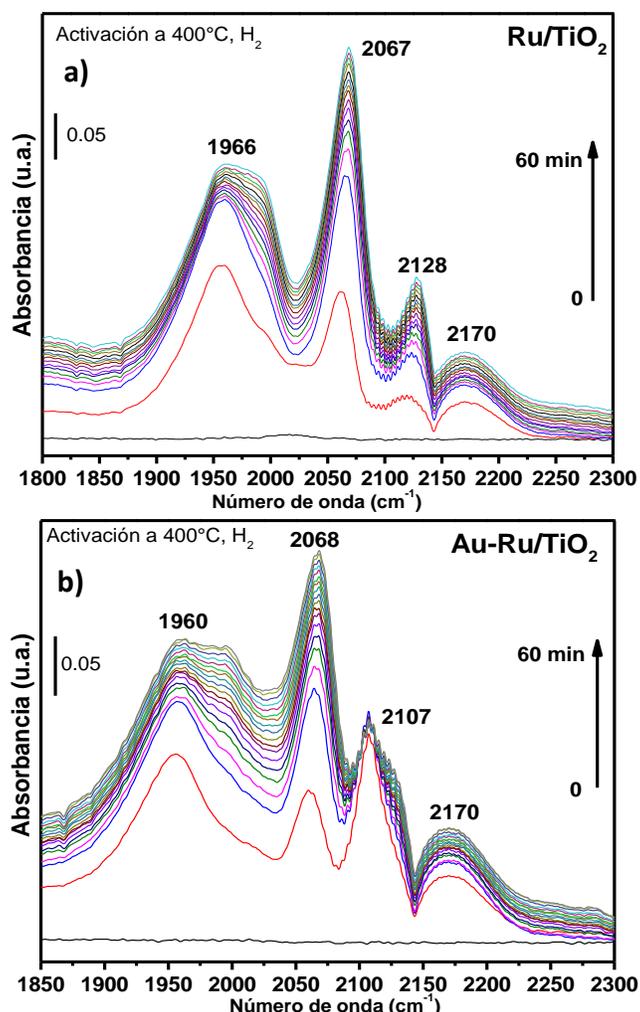


Figura 4.10. Espectro DRIFT del catalizador monometálico a) Ru/TiO₂ y b) Au-Ru/TiO₂ activado a 400 °C en H₂, evolución de la adsorción de CO (0 a 60 min).

En la Figura 4.11 se presentan los resultados obtenidos de la adsorción de CO para el caso los catalizadores de Ir y bimetalico Au-Ir. En el espectro obtenido para el catalizador de Ir, se observa además de la banda asignada a CO gas (2170 cm⁻¹), una banda intensa en 2059 cm⁻¹, la cual, se asigna a la adsorción lineal de Ir⁰-CO [38], un pequeño hombro en 2004 cm⁻¹ se aprecia en esta banda, el cual disminuye con el tiempo de adsorción y puede asignarse a CO adsorbido de manera puenteada sobre dos sitios Ir⁰-(CO) [38, 104].

En el caso del catalizador bimetalico Au-Ir se observa una banda de baja intensidad en 2110 cm⁻¹ que es asignada a CO adsorbido linealmente en sitios Au⁰, además se observa una banda en 2081 cm⁻¹ asignada a la adsorción de CO en sitios oxidados de Ir, probablemente IrO₂ [44] y una última banda en 2057 cm⁻¹ la cual, se asigna a la adsorción lineal de Ir⁰-CO. Esta banda se desplazó ligeramente a un menor número de onda, esta modificación y la aparición de especies oxidadas en el

catalizador bimetalico Au-Ir podrían indicar un cambio en la interacción de Ir con el soporte, además de cambios en los sitios de adsorción.

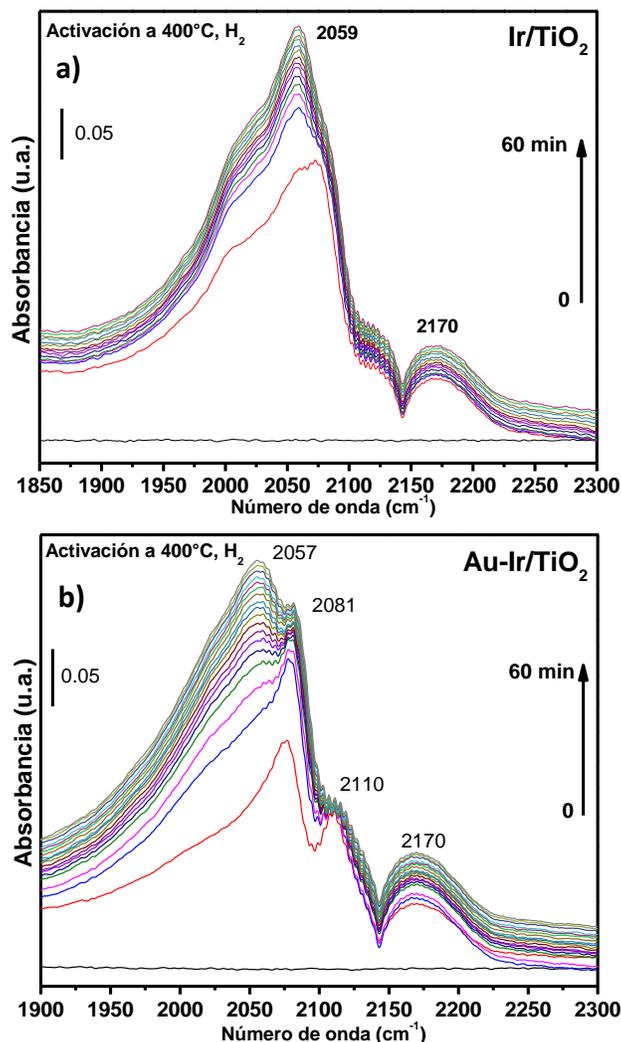


Figura 4.11. Espectro DRIFT de los catalizadores a) Ir/TiO₂ y b) Au-Ir/TiO₂ activados a 400 °C en H₂, evolución de la adsorción de CO (0 a 60 min).

La espectroscopia DRIFT junto con lo obtenido por la caracterización XPS, permitió caracterizar las especies superficiales y los estados de oxidación en los catalizadores. En particular el análisis de los espectros DRIFT reveló información valiosa sobre sitios de adsorción específicos de las superficies metálicas, que pueden modificarse debido a la interacción con el entorno, sobre todo con otros metales, como se observó en los catalizadores bimetalicos.

4.1.6 Acidez superficial seguida por FTIR: termodesorción de piridina

La termodesorción de piridina se empleó para caracterizar la acidez superficial de los catalizadores. Los sitios ácidos de Lewis (L) y Brönsted (B) en función de la

temperatura de desorción de piridina se muestra en las Figuras 4.12 a 4.14. Las bandas entre 1600 a 1630 cm^{-1} y de 1440 a 1445 cm^{-1} se asignan a la piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis, mientras que las bandas en 1640 y 1540 cm^{-1} son características de la piridina adsorbida en sitios ácidos de Brönsted [101]. Además, la banda ubicada en 1490 cm^{-1} está relacionada con los sitios ácidos totales (Brönsted y Lewis) [102].

Como se observa en la Figura 4.12, las bandas situadas en ~ 1445 y 1600 cm^{-1} están asignadas a la piridina adsorbida en sitios Lewis, tales bandas están presentes tanto en el soporte como en los catalizadores monometálicos. El incremento de la temperatura disminuye la intensidad de dichas bandas, lo cual indica la disminución de los sitios Lewis, sitios con capacidad de aceptar electrones. Este efecto es notorio en el catalizador de Ir, que a 300 $^{\circ}\text{C}$ prácticamente pierde los sitios ácidos. Asimismo, para los catalizadores Au y Ru se observa una banda de baja intensidad en 1641 cm^{-1} la cual esta asignada a la adsorción de piridina en sitios ácidos de Brönsted, sitios que pueden intercambiar un protón y que igualmente disminuyen al incrementar la temperatura de desorción.

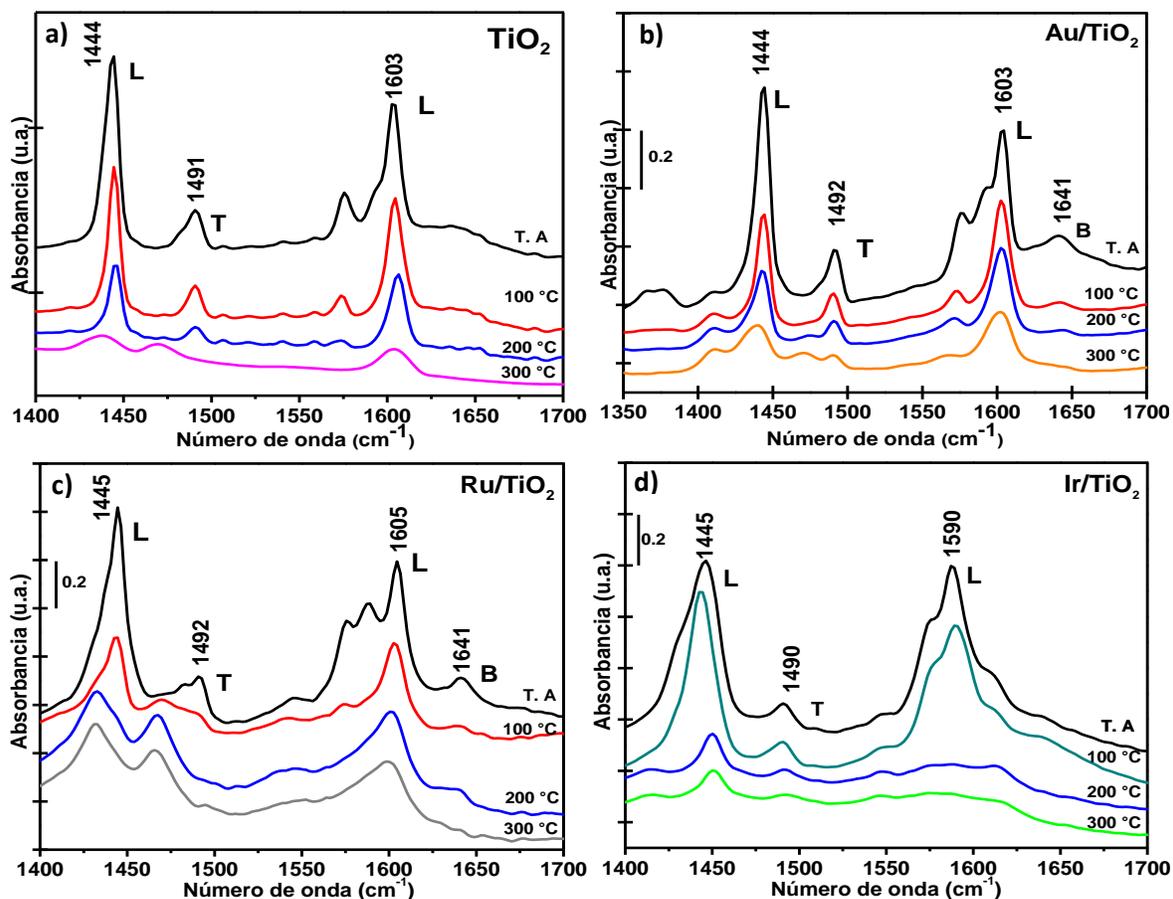


Figura 4.12. Espectros FTIR de la termodesorción de piridina para el soporte a) TiO_2 y los catalizadores monometálicos b) Au/TiO_2 , c) Ru/TiO_2 , d) Ir/TiO_2 .

La temperatura de desorción de piridina para los catalizadores bimetalicos Au-Ru con respecto al cambio de composición se presentan en la Figura 4.13. Se observan bandas asignadas a sitios Lewis (~ 1445 y ~ 1600 cm^{-1}) presentes en todos los catalizadores Au-Ru y en el monometálico de Ru. Los sitios Lewis disminuyen al incrementar la temperatura, este efecto es más notorio en el catalizador Au-Ru (1-0.75) donde la intensidad de las bandas es casi nula a 300 °C. Por otro lado, el catalizador Au-Ru (1-1), Figura 4.13 (inciso c), presenta mayor persistencia para conservar los sitios de Lewis con el aumento de la temperatura. Además, en todos los catalizadores Au-Ru se observó la presencia de sitios Brönsted asignados a la banda de baja intensidad en ~ 1640 cm^{-1} , mismos que desaparecen al incrementar la temperatura.

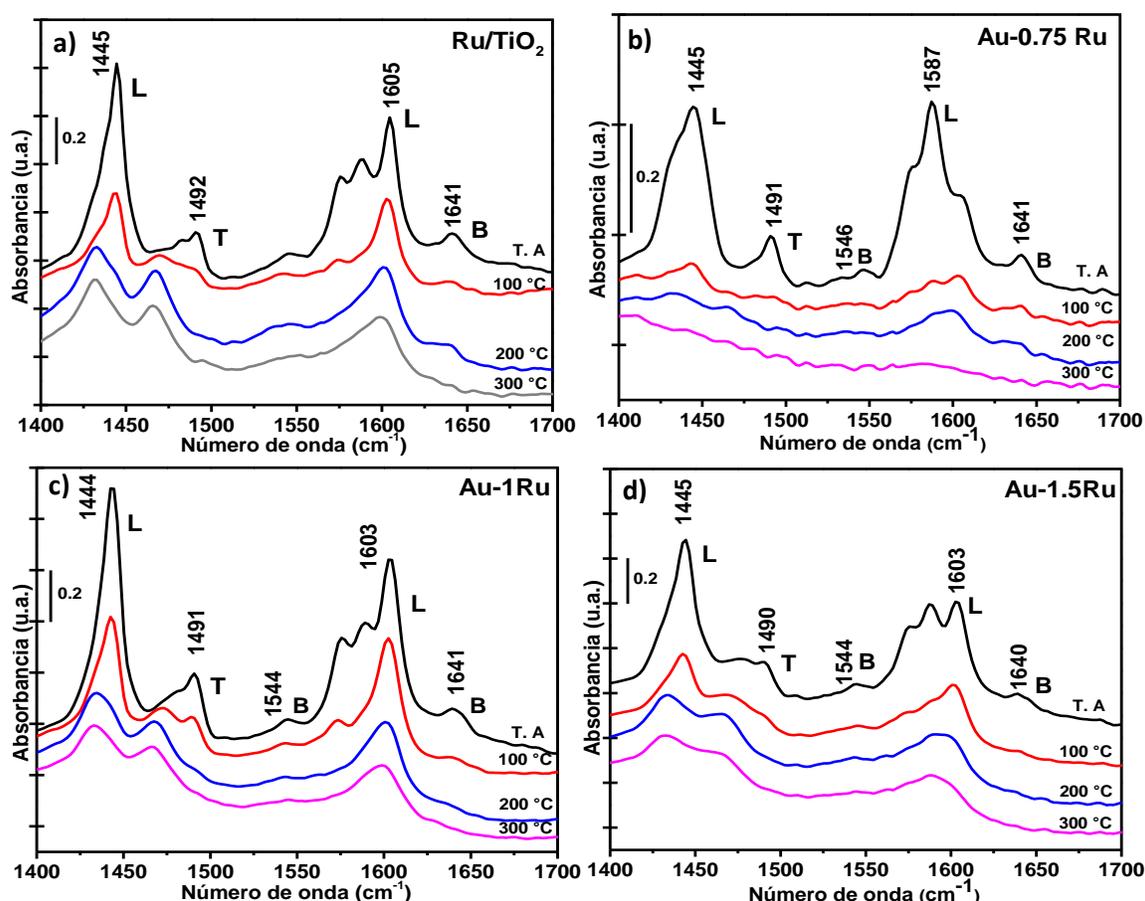


Figura 4.13. Espectros FTIR de la termodesorción de piridina para a) Ru/TiO₂, b) Au-0.75Ru/TiO₂, c) Au-1Ru/TiO₂, d) Au-1.5Ru/TiO₂.

Para el sistema Au-Ir (Figura 4.14) se observaron bandas de alta intensidad en ~ 1445 y ~ 1600 cm^{-1} asignadas a la adsorción de piridina en sitios ácidos de Lewis, la intensidad de estas bandas disminuyó significativamente en los catalizadores cuando la temperatura de desorción fue mayor a 200 °C. El catalizador Au-Ir (1-1), Figura 4.14 (inciso c), presentó el menor decremento de los sitios de Lewis con

respecto a la temperatura, siendo el único que aún a 300 °C manifestó la presencia de las bandas relacionadas a este tipo de sitios. También se observó en todos los catalizadores Au-Ir la presencia de sitios de Brönsted (~1640 cm^{-1}), esta banda de baja intensidad es imperceptible a más de 100 °C en los catalizadores bimetalicos y no se observó en el catalizador de Ir.

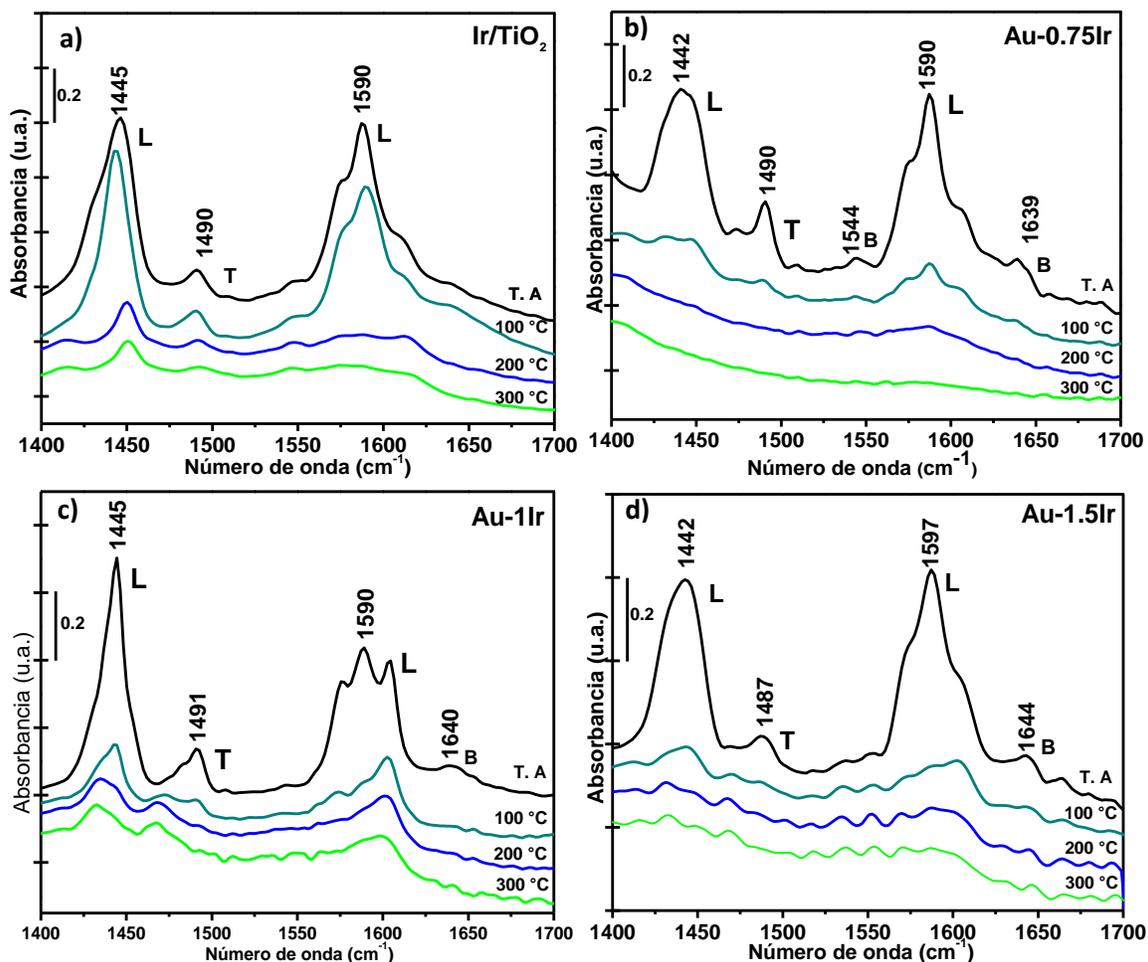


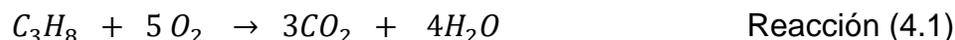
Figura 4.14. Espectros FTIR de la termodesorción de piridina para a) Ir/TiO₂, b) Au-0.75Ir/TiO₂, c) Au-1Ir/TiO₂, d) Au-1.5Ir/TiO₂.

La termodesorción de piridina permitió la caracterización de los sitios ácidos superficiales en los catalizadores. Los resultados indicaron cómo la temperatura y la composición influyen en la acidez de los sitios de Lewis y Brönsted. Estos resultados ayudaran a comprender el desempeño catalítico de los catalizadores en las reacciones de oxidación, lo que se discutirá en las siguientes secciones de este trabajo.

4.2 Resultados de las pruebas de actividad catalítica

4.2.1 Oxidación catalítica de propano

En las pruebas catalíticas para la oxidación total de propano se emplearon 80 mg de catalizador, llevando la reacción desde temperatura ambiente hasta 500 °C. La reacción de oxidación es la siguiente:



A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores monometálicos y bimetálicos sintetizados por DPU. Tomando como criterio de comparación la temperatura a la cual se alcanza el 50% de la conversión. Obteniendo la conversión de propano de la siguiente forma:

$$x_{C_3H_8} = \frac{[C_3H_8]_E - [C_3H_8]_S}{[C_3H_8]_E} \times 100$$

Al observar los perfiles de conversión de propano (Figura 4.15) el desempeño catalítico del soporte es bajo, ya que, hasta altas temperaturas (>300 °C) presenta actividad catalítica. En el caso del catalizador de Au a una temperatura de reacción de 500 °C apenas se acercó al 100 % de conversión, mientras que alcanzó una T_{50} a 363 °C. Destaca el desempeño de los catalizadores de Ru ($T_{50} = 168$ °C) e Ir ($T_{50} = 202$ °C), siendo el catalizador monometálico de Ru el que presentó el mejor desempeño catalítico.

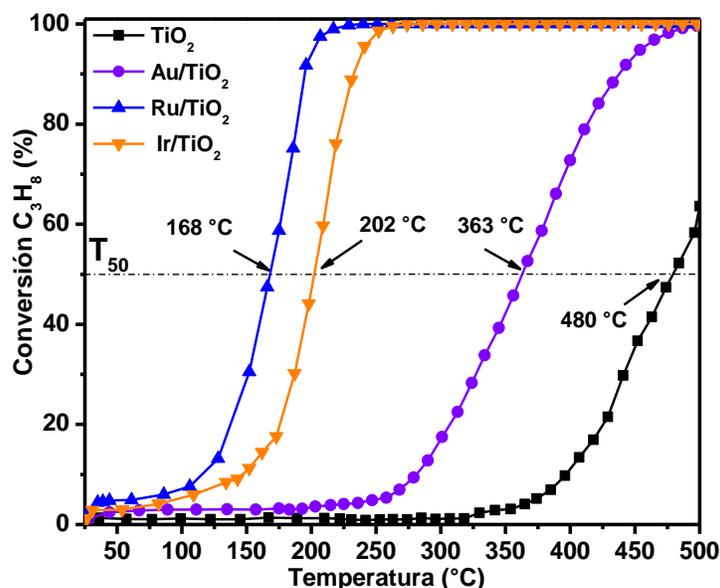


Figura 4.15. Perfiles de conversión de C₃H₈ en función de la temperatura de reacción del soporte y catalizadores monometálicos activados a 400 °C con H₂.

En la Figura 4.16 se presentan los resultados obtenidos al variar la composición de los catalizadores bimetálicos Au-Ru, además se compara con sus contrapartes monometálicas. Se obtuvo que a menor cantidad de Ru en los catalizadores bimetálicos el desempeño catalítico fue menor ($T_{50}=202^{\circ}\text{C}$), mientras que al tener relaciones molares 1-1 y 1-1.25 (Au-Ru) se obtuvieron los valores de T_{50} menores (141°C y 142°C). Asimismo, al incrementar aún más la carga depositada de Ru (1-1.5) se generó un desempeño similar al obtenido para el catalizador monometálico de Ru.

Las distintas composiciones bimetálicas Au-Ru generaron un aumento considerable del desempeño catalítico comparado con el catalizador monometálico de Au. Sin embargo, si se comparan con el catalizador monometálico de Ru, solo los bimetálicos con relaciones 1-1 y 1-1.25 (Au-Ru) presentaron una mayor disminución de la T_{50} , y por tanto una mayor actividad catalítica. El catalizador 1-1 alcanzó el 100% de conversión de propano a la menor temperatura (229°C), siendo el más destacado en esta serie de catalizadores.

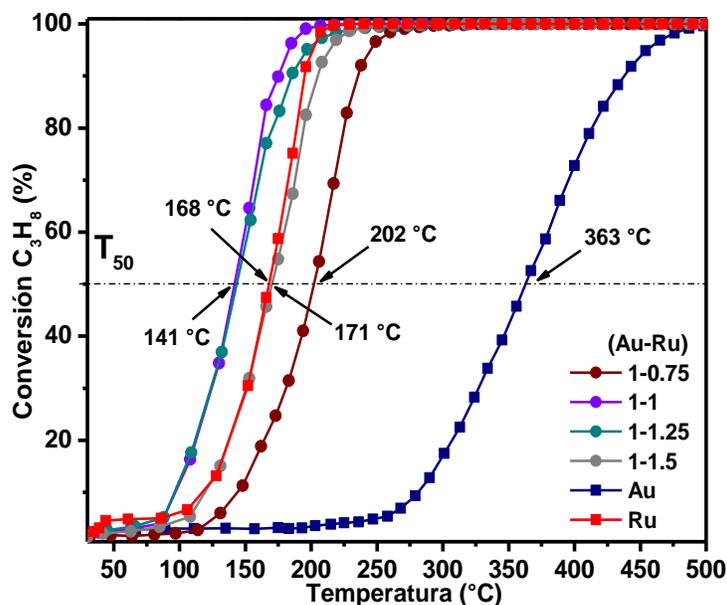


Figura 4.16. Perfiles de conversión de C_3H_8 en función de la temperatura de reacción de los catalizadores bimetálicos Au-Ru/ TiO_2 activados a 400°C con H_2 , variando la cantidad de rutenio.

Mientras que en el sistema Au-Ru se generó un ligero aumento en el desempeño catalítico en comparación con el catalizador monometálico de Ru, en el caso de los catalizadores bimetálicos Au-Ir, estos no promueven una mejora en el desempeño catalítico (Figura 4.17). Aunque se haya variado la carga de Ir ningún catalizador bimetálico Au-Ir mostró un desempeño superior al catalizador monometálico de Ir,

que presentó la menor T_{50} (202 °C) y 100% de conversión a 280°C. Aunque en comparación con el catalizador de Au, los catalizadores Au-Ru y Au-Ir si presentaron un aumento considerable del desempeño catalítico.

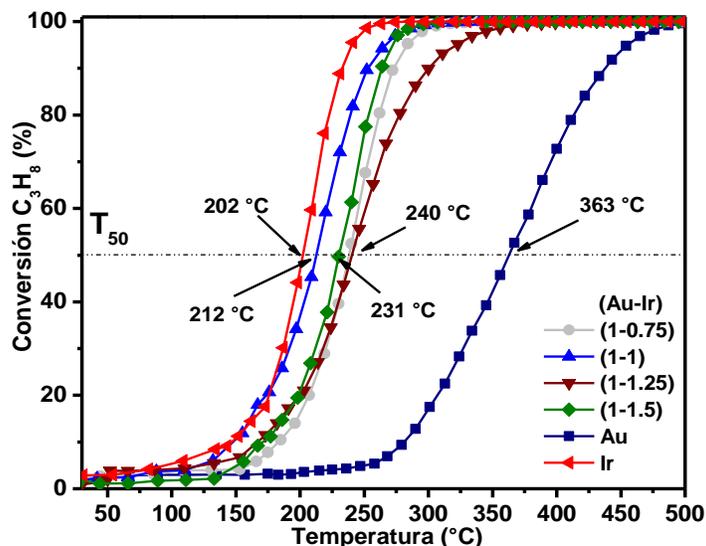


Figura 4.17. Perfiles de conversión de C_3H_8 en función de la temperatura de reacción de los catalizadores bimetalicos Au-Ir/ TiO_2 activados a 400 °C con H_2 , variando la cantidad de iridio.

Ya que el catalizador de Ru y bimetalico Au-Ru (1-1) presentaron un desempeño catalítico superior se modificaron las condiciones de la activación catalítica de estos catalizadores con el fin de optimizar el tratamiento térmico. En la Figura 4.18 se presenta el efecto generado en el desempeño catalítico debido al cambio en las condiciones del tratamiento térmico. Se obtuvo para el catalizador monometalico de Ru que, al ser menor la temperatura de activación (300°C), la T_{50} tendió a disminuir, aunque el 100% de conversión se alcanzó a una temperatura similar en comparación con el mismo catalizador tratado térmicamente a 400 y 500 °C.

En el caso del catalizador Au-Ru el activar a 400 °C generó un mayor efecto catalítico, disminuyendo en mayor medida la T_{50} (142 °C). Mientras que al realizar la activación con aire se obtuvo en ambos catalizadores una disminución considerable del desempeño catalítico, incrementando la T_{50} a valores por arriba de 200°C, lo que no se presentó en ningún catalizador tratado con H_2 . Estos cambios en el desempeño catalítico estarían relacionados al cambio en el tamaño de partícula y de las especies que se generan, que son dependientes de la atmósfera y temperatura del tratamiento térmico.

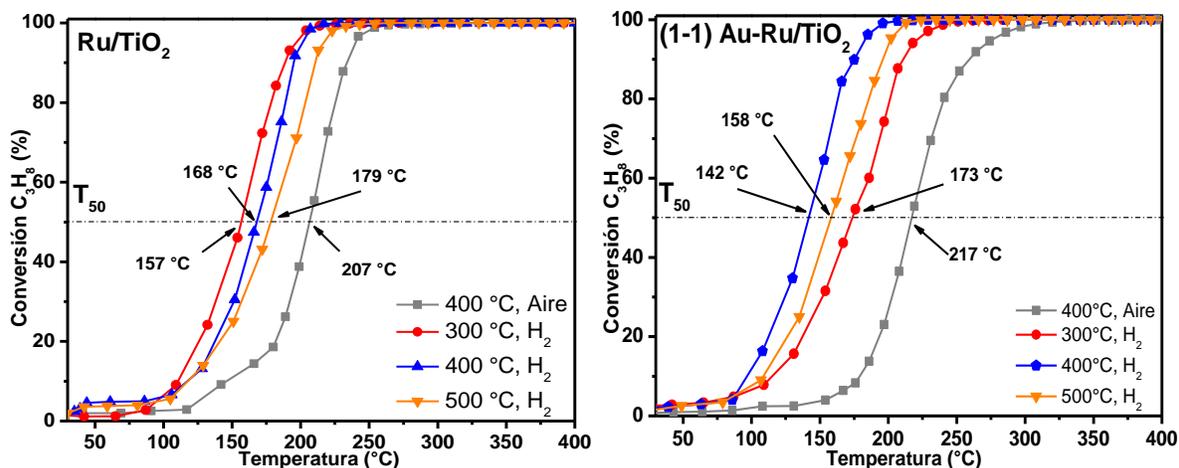


Figura 4.18. Perfiles de conversión de C_3H_8 en función de la temperatura de reacción del catalizador monometálico Ru/TiO_2 y bimetálico $Au-Ru/TiO_2$ variando la temperatura de activación y la atmósfera de tratamiento térmico.

Con el fin de determinar la estabilidad de los catalizadores Au , Ru y bimetálico $Au-Ru$ (1-1) se realizaron pruebas de desactivación a temperatura constante. En la Figura 4.19 (inciso a), se presentan los resultados obtenidos después de 300 min de reacción. Estos resultados indican la desactivación de los catalizadores evaluados, en el caso del catalizador de Au la conversión de propano disminuyó de 58 a 40%, para el catalizador de Ru del 81 a 67% y para el catalizador $Au-Ru$ de 85 a 77%. Mientras que los catalizadores monometálicos Au y Ru mostraron mayor disminución de la conversión a lo largo del tiempo, el catalizador bimetálico demostró la capacidad de mantener la conversión más estable. En el caso del catalizador de Au se observó una pronunciada disminución de la conversión en los primeros 100 minutos de reacción, esta desactivación podría indicar sinterización de las nanopartículas debido al efecto de la temperatura de reacción.

Adicionalmente, se llevaron a cabo ciclos de reacción para el catalizador $Au-Ru$ (1-1), Figura 4.19 (inciso b). Tras completar cada reacción, se observó un aumento en la temperatura a la cual el catalizador alcanzó el 100% de conversión de propano, llegando a ser estable tras realizar la sexta reacción, generando un cambio de la T_{100} de 106°C entre la primer y la sexta reacción. Esta desactivación con el tiempo y tras cada ciclo de reacción podría ser debida al envenenamiento de la superficie del catalizador a causa de la acumulación de especies no reactivas que pueden bloquear los sitios activos, reduciendo su capacidad para interactuar con los reactivos. También podría deberse a sinterización de las nanopartículas o cambios en la estructura del catalizador.

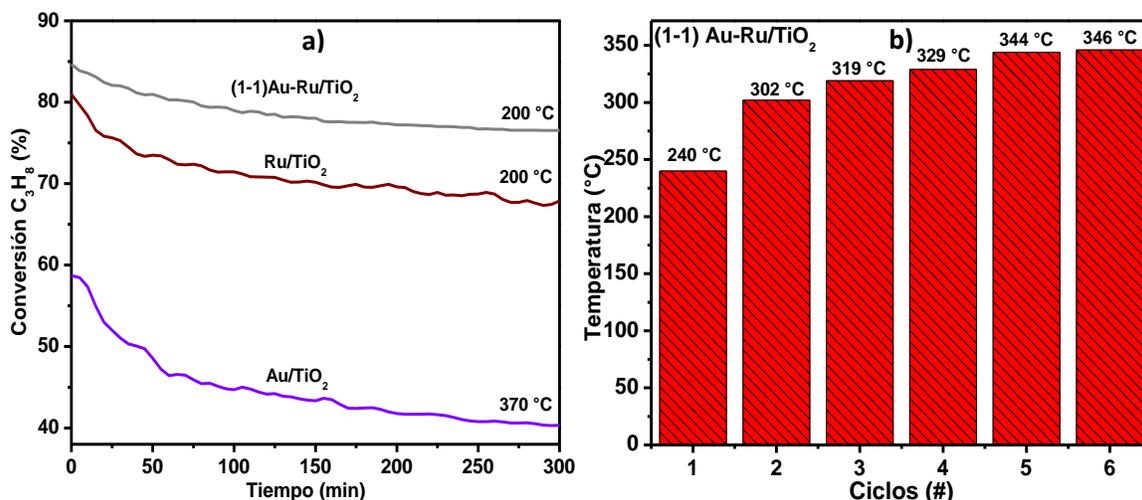
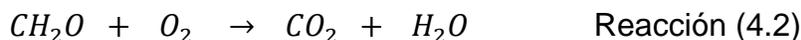


Figura 4.19. Pruebas de desactivación catalítica con respecto al tiempo de reacción a temperatura constante (a) de los catalizadores que presentaron mayor desempeño catalítico en la oxidación de propano y ciclos de uso de reacción (b).

4.2.2 Oxidación catalítica de formaldehído CH₂O

En las pruebas catalíticas para la oxidación total de formaldehído se emplearon 100 mg de catalizador, la oxidación catalítica se realizó desde 30 °C hasta 120 °C. La reacción de oxidación es la siguiente:



Obteniendo la conversión de formaldehído de la siguiente forma:

$$x_{CH_2O} = \frac{[CH_2O]_E - [CH_2O]_S}{[CH_2O]_E} \times 100$$

En la Figura 4.20 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de oxidación de formaldehído del soporte en los catalizadores monometálicos. El soporte (TiO₂) prácticamente presentó nula conversión de formaldehído, mientras que el catalizador de Ru no logró alcanzar el 100% de conversión a 120°C, solamente llegó al 79%.

Por otro lado, destaca el comportamiento de los catalizadores de Au e Ir, donde el catalizador de Ir logró llegar al 100% de conversión a 90°C, mientras el catalizador de Au mostró el mayor desempeño catalítico entre los catalizadores monometálicos para la oxidación total de formaldehído, siendo el que a menor temperatura (70°C) alcanzó el 100% de conversión y siendo más activo desde temperatura ambiente.

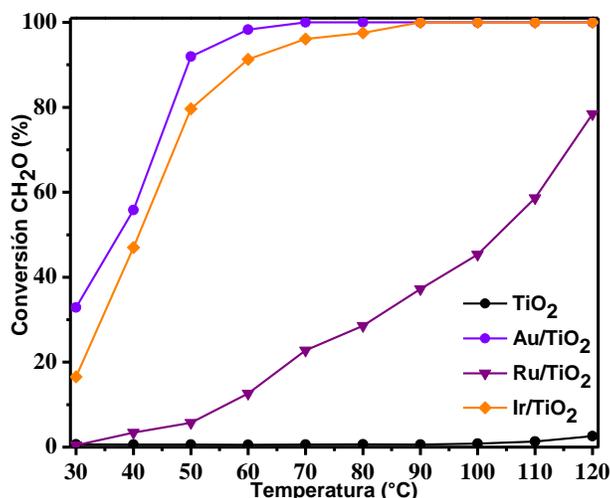


Figura 4.20. Perfiles de conversión de CH₂O en función de la temperatura de reacción del soporte (TiO₂) y catalizadores monometálicos activados a 400 °C con H₂.

Como se observa en la Figura 4.21 el desempeño catalítico de los catalizadores bimetalicos Au-Ru es notablemente superior al catalizador de Ru, al incrementar la cantidad depositada de Ru los catalizadores Au-Ru aumentaron la conversión de formaldehído. A cargas bajas de Ru (1-0.75 y 1-1) aún a 120°C no se logró obtener 100% de conversión mientras que el catalizador Au-Ru (1-1.5) alcanzó el 100% a 90 °C y fue el que presentó la mayor conversión a bajas temperaturas (< 50 °C) entre los catalizadores bimetalicos Au-Ru. A temperaturas por debajo de 45 °C todos los catalizadores bimetalicos presentaron mayor conversión en comparación con el catalizador de Au, superando esta temperatura la tendencia se invierte, el catalizador de Au presenta un mejor desempeño catalítico, es decir, el desempeño catalítico que presentó el catalizador de Au se vio desfavorecido con la presencia de Ru a temperaturas por encima de 50 °C.

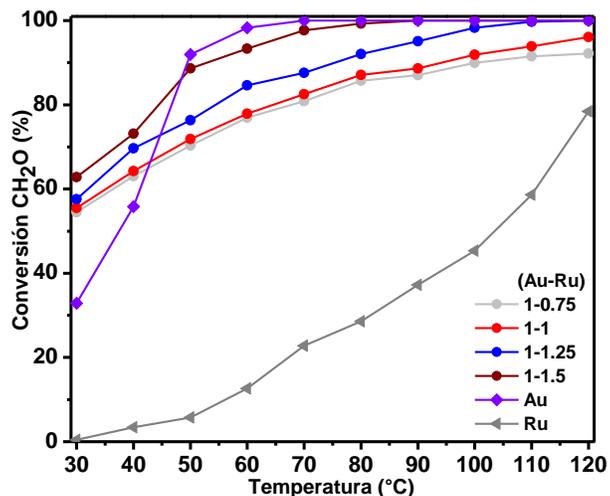


Figura 4.21. Perfiles de conversión de CH₂O en función de la composición de los catalizadores bimetalicos Au-Ru/TiO₂ activados a 400 °C con H₂, variando la cantidad de rutenio.

En el caso de los catalizadores bimetalicos Au-Ir (Figura 4.22) se presentó un comportamiento contrario al del sistema Au-Ru, ya que, la combinación de ambos metales generó un efecto sinérgico en la oxidación total de CH₂O a temperaturas por debajo de 40 °C. La adición de Ir generó una mejora en la actividad catalítica, aumentando la conversión de CH₂O desde baja temperatura (30°C). Además, se demostró que se necesitan pequeñas cantidades de Ir para favorecer un efecto sinérgico. Los catalizadores Au-Ir presentaron ~80% de conversión desde 30 °C, siendo el catalizador con menor relación Au-Ir (1-0.75) el que presentó la mayor actividad, logrando 100% de conversión de CH₂O desde 60 °C.

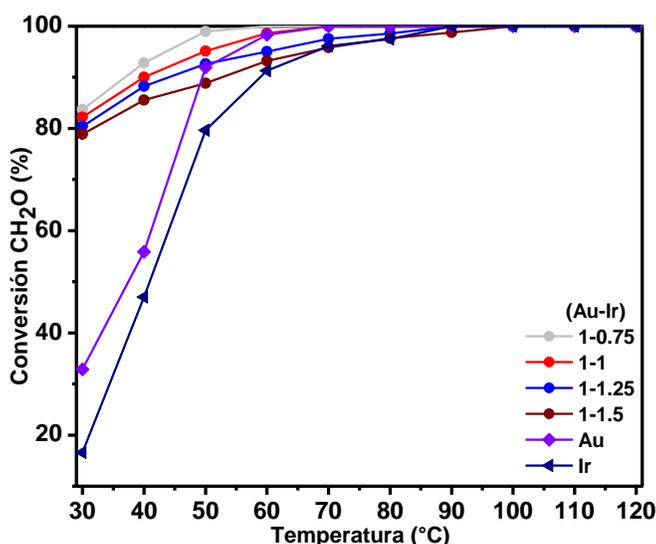


Figura 4.22. Perfiles de conversión de CH₂O en función de la composición de los catalizadores bimetalicos Au-Ir/TiO₂ activado a 400 °C con H₂, variando la cantidad de iridio.

Ya que el catalizador monometálico de Au y el bimetalico Au-Ir (1-0.75) presentaron un desempeño catalítico superior en la reacción de oxidación de formaldehído, se modificaron las condiciones de la activación catalítica para optimizar las condiciones del tratamiento térmico. Como se observa en la Figura 4.23 a menor temperatura de activación (300°C) disminuye significativamente el desempeño catalítico de ambos catalizadores (Au y Au-Ir), siendo la temperatura óptima de activación en ambos casos 400°C en H₂, mientras que a 500°C también se registró una disminución en la conversión de formaldehído y, por lo tanto, un menor desempeño de los catalizadores.

Además, se observó que, al cambiar el tratamiento térmico de una atmósfera de H₂ a una de aire, el desempeño catalítico de los catalizadores se redujo notoriamente, teniendo mayor impacto en el catalizador de Au, el cual sólo alcanzo 30% de conversión a 120 °C, mientras que el catalizador bimetalico Au-Ir a tal temperatura logró casi el 100% de conversión de formaldehído. Este cambio en el desempeño de los catalizadores podría relacionarse con el incremento de tamaño de partícula,

generado debido al cambio de la atmósfera de tratamiento, como se observó en lo obtenido mediante microscopía electrónica (TEM).

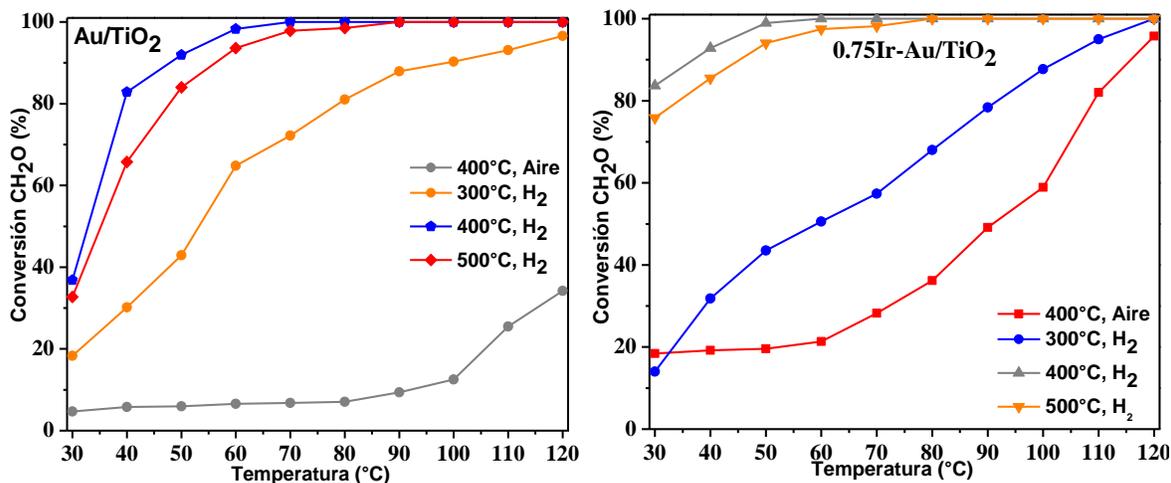


Figura 4.23. Perfiles de conversión de CH₂O en función de la temperatura de reacción del catalizador monometálico Au/TiO₂ y bimetalico Au-Ir/TiO₂ variando la temperatura de activación y la atmósfera de tratamiento térmico.

Con el fin de determinar la estabilidad de los catalizadores Au, Ir y bimetalico Au-Ir (1-0.75) se realizaron pruebas de desactivación a temperatura constante (30°C). En la Figura 4.24 (inciso a), se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de estos catalizadores. Para el catalizador de Au la conversión de formaldehído disminuyó de 38 a 32%, mientras que para el catalizador de Ir disminuyó de 18 a 13% y en el caso del catalizador Au-Ir la disminución en la conversión fue de 83 a 78%, tras un tiempo de reacción de 300 minutos. Estos resultados indican la desactivación de los catalizadores evaluados, debido a la disminución de la conversión. Adicionalmente para el catalizador Au-Ir (1-0.75) se realizaron ciclos de reacción Figura 4.24 (inciso b), se obtuvo que al terminó de cada reacción aumentó la temperatura a la cual el catalizador alcanzó el 100% de conversión, incrementando de 60 a 100°C de la primera reacción hasta el cuarto ciclo de reacción en el que el catalizador se estabilizó.

Al igual que en el caso de los catalizadores de Au-Ru esta desactivación con el tiempo y tras cada ciclo de reacción podría ser debida al envenenamiento de la superficie del catalizador debido a la acumulación de especies no reactivas que pueden bloquear los sitios activos y reducir su capacidad para interactuar con los reactivos.

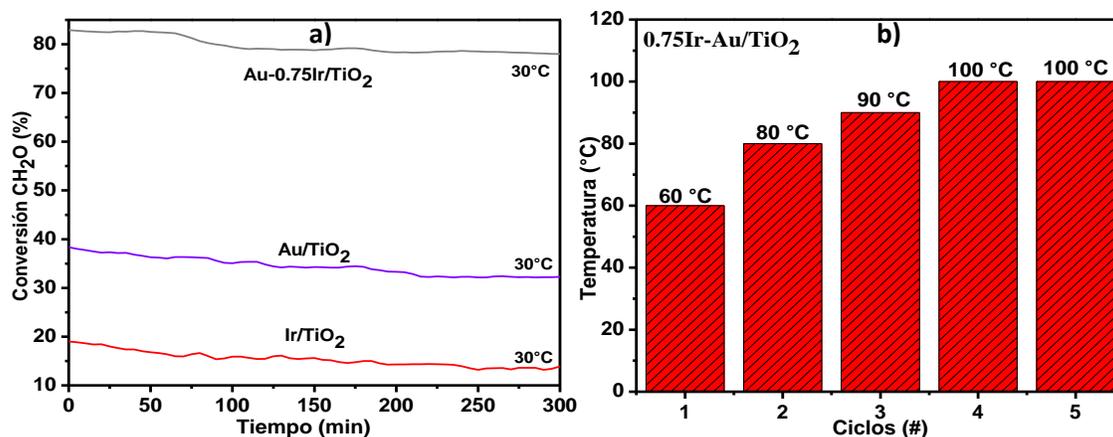


Figura 4.24. Pruebas de desactivación catalítica con respecto al tiempo de reacción a temperatura constante (a) de los catalizadores que presentaron mayor desempeño catalítico en la oxidación de formaldehído y ciclos de uso de reacción (b).

4.3 Discusión

4.3.1 Oxidación catalítica de propano

Para la oxidación de propano, tanto el catalizador monometálico de Ru como el catalizador bimetalico Au-Ru (1-1) presentaron la mayor actividad catalítica. En cuanto a la composición de estos catalizadores mediante EDS, se obtuvo una carga real depositada de Ru de 1.76% p/p, valor menor en comparación con la carga de los catalizadores de Au e Ir. En este aspecto, no se observó una tendencia clara en cuanto a la carga depositada de cada metal. Esto sugiere que el Ru debe poseer otras propiedades que resaltan su mayor desempeño catalítico. Respecto al catalizador bimetalico Au-Ru (1-1), la carga real de cada metal fue de 2.08 y 0.80% p/p, respectivamente. En este sentido, esta fue la carga óptima de Ru en el catalizador bimetalico, ya que al aumentar o disminuir la carga de Ru en el catalizador bimetalico Au-Ru, el desempeño catalítico tendió a disminuir.

Mediante microscopia TEM se determinó que al modificar la atmósfera de activación del catalizador Au-Ru, el tamaño promedio de partícula no cambió significativamente, manteniéndose en 3.14 nm y 3.35 nm para la activación con H₂ y aire, respectivamente. Por lo tanto, en este aspecto el tamaño promedio de las nanopartículas no parece ser el factor principal que modifica el desempeño catalítico en la oxidación de propano del catalizador Au-Ru (1-1). Es posible que el cambio en el desempeño esté relacionado con las especies que se forman después de la activación catalítica. Además, se observó que el cambio en la atmósfera de tratamiento afectó la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas. Al tratar esta muestra con H₂, se observó una tendencia a formar partículas de menor tamaño (1-2 nm). Un tamaño de partícula menor implica una mayor cantidad de átomos superficiales, lo que proporciona más sitios disponibles para la adsorción y

reacción de las moléculas reactantes. Este cambio podría ser un factor importante en el desempeño del catalizador, que mostró ser mejor cuando se activó con H_2 .

Otro factor que puede ser responsable del destacado desempeño del catalizador Au-Ru es la interacción entre ambos metales. Mediante TPR, se observó un desplazamiento de los picos de reducción del catalizador Au-Ru en comparación con los picos mostrados por los catalizadores monometálicos Au y Ru. En este sentido, el desplazamiento de los picos de reducción podría deberse a cambios electrónicos o geométricos generados por la interacción entre Au-Ru o por cambios en la interacción entre los metales con el soporte.

Por otro lado, mediante espectroscopía DRITF y XPS se identificaron especies Au^0 y Au^{1+} , especies de Ru^0 y especies RuO_x en el catalizador bimetálico Au-Ru. La formación de especies oxidadas Ru^{n+} podría favorecer el proceso de óxido-reducción en la superficie del catalizador. Además, la caracterización por XPS confirmó la formación de especies Ti^{3+} en este catalizador incluso en mayor proporción que los catalizadores con Ir. Esto podría indicar que el soporte libera oxígeno durante la reacción, debido a la reducción del titanio por la interacción con Au y Ru, generando vacancias en la superficie del soporte. Estas vacancias podrían proporcionar sitios activos adicionales para que la reacción ocurra a temperatura más baja en comparación con los catalizadores de Ir, debido a que facilitarían la adsorción de moléculas reactivas favoreciendo el proceso de oxidación.

La cuantificación XPS arrojó mayor cantidad de especies Ru^0 en comparación con las especies RuO_x en la superficie de los catalizadores de Ru y Au-Ru. Al estar presente un mayor número de especies Ru^0 la disociación de O_2 incrementará, generando mayor disponibilidad de oxígeno activo para la reacción, lo cual es fundamental para la oxidación de propano, ya que existe una gran demanda de oxígeno (ver Reacción 4.1). Esta podría ser la causa principal por la cual los catalizadores de Ru llevan a cabo la oxidación de propano de manera más eficiente en comparación con los catalizadores de Ir, donde las especies metálicas estuvieron presentes en menor proporción. Además, estas especies activas de oxígeno podrían ocupar las vacancias en la superficie del catalizador, favoreciendo el ciclo Ti^{3+} a Ti^{4+} y manteniendo la estabilidad del catalizador.

Por otro lado, otro factor importante a considerar es la acidez superficial. Aunque en todos los catalizadores, al incrementar la temperatura, los sitios ácidos de Lewis y Brönsted tendieron a disminuir, este efecto es más pronunciado en los catalizadores de Ir, que perdieron los sitios ácidos después de 200 °C. Esto podría explicar por qué los catalizadores de Ir no promovieron la oxidación de propano, debido a la falta de sitios aceptores de electrones que fomenten cambios en los estados de oxidación. La capacidad de los catalizadores de Ru para mantener sitios ácidos

activos a temperaturas más altas podría estar relacionado con su mayor eficiencia catalítica.

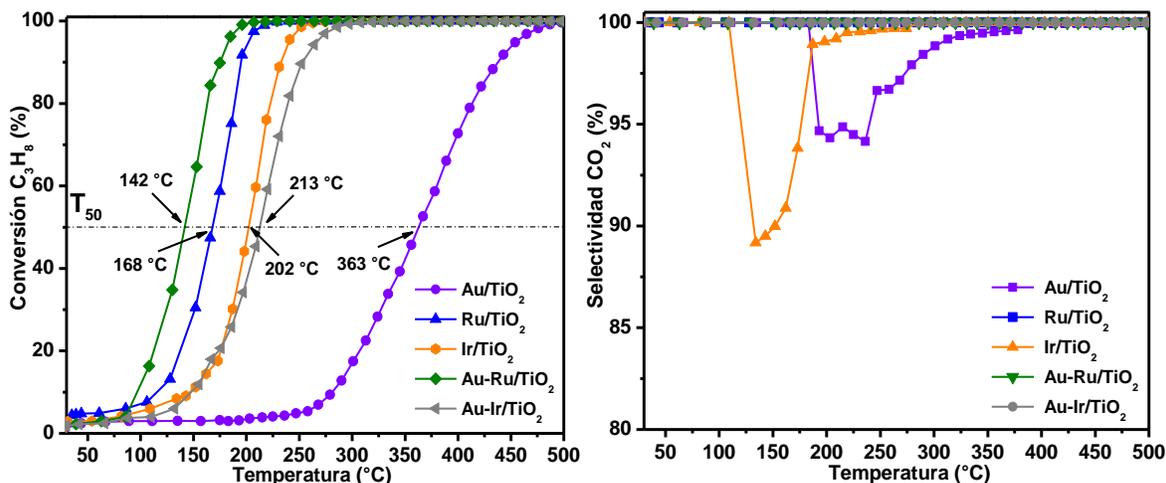


Figura 4.25. Resumen del desempeño catalítico de los catalizadores destacados en la oxidación de propano y selectividad hacia la formación de CO₂.

En cuanto a la selectividad, tanto el catalizador monometálico de Ru como los bimetalógicos Au-Ru y Au-Ir (Figura 4.25) mostraron ser completamente selectivos hacia la formación de CO₂. Por otra parte, los catalizadores monometalógicos de Au e Ir no presentaron selectividad completa en un intervalo de temperatura durante la reacción, los posibles subproductos podrían ser alquenos, CO o enoles. En cuanto a las pruebas de desactivación, se observó que el uso de un catalizador bimetalógico promovió una mayor estabilidad en el catalizador en comparación con sus contrapartes monometalógicas.

El Ru destaca por activar de manera más eficiente el oxígeno, lo que favorece la oxidación total de propano y la formación de CO₂. En la Tabla 4.5 se presenta el cálculo de la rapidez de reacción y energía de activación de algunos de los catalizadores estudiados. Entre los catalizadores monometalógicos se obtuvo para el catalizador Ru/TiO₂ una mayor rapidez de reacción y una menor energía de activación, por lo que con estos resultados se confirmó que el catalizador de Ru presenta mayor actividad catalítica en la oxidación de propano en comparación con los catalizadores monometalógicos de Au e Ir. Por otra parte, entre los catalizadores bimetalógicos se obtuvo mayor rapidez de reacción y menor energía de activación para el catalizador bimetalógico Au-Ru (1-1), este catalizador presentó la mayor actividad catalítica en la oxidación de propano y la menor energía de activación entre todos los catalizadores sintetizados, lo que confirma mayor actividad catalítica de los catalizadores bimetalógicos en este tipo de reacciones.

Tabla 4.5 Rapidez de reacción y energía de activación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos con mejor desempeño catalítico en la oxidación de propano.

Catalizador	Rapidez C ₃ H ₈	E _a C ₃ H ₈
	mol*(g _{metal} *s) ⁻¹ _{110°C}	(kJ·mol ⁻¹)
TiO ₂	1.2*10 ⁻⁶	115
Au/TiO ₂	3.7*10 ⁻⁶	106
Ru/TiO ₂	1.6*10 ⁻⁴	71
Ir/TiO ₂	1.1*10 ⁻⁴	84
(1-1) Au-Ru/TiO ₂	2.9*10 ⁻⁴	68
(1-1) Au-Ir/TiO ₂	1.05*10 ⁻⁴	83

4.3.2 Oxidación catalítica de formaldehído

En el caso de la oxidación de formaldehído, tanto el catalizador monometálico de Au como el bimetálico Au-Ir (1-0.75) presentaron un buen desempeño catalítico, siendo mejor el del catalizador bimetálico. Mediante el análisis EDS se confirmó que la carga real de Au/TiO₂ fue de 2% p/p. Para el catalizador bimetálico Au-Ir (1-0.75), la carga real depositada de Au e Ir fue de 2.04 y 1.15% p/p, respectivamente. En este sentido el catalizador bimetálico mostró la tendencia a favorecer la oxidación de formaldehído a baja carga de Ir. Se observó que una pequeña cantidad de Ir en el catalizador de Au logró incrementar significativamente el desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos Au-Ir. Sin embargo, en este sistema no se puede asegurar que esta sea la carga óptima de Ir en el catalizador bimetálico, ya que es posible que una cantidad aún menor de Ir aumente el desempeño catalítico.

Por otra parte, el notable desempeño del catalizador de Au en la oxidación de formaldehído podría ser debido a la alta dispersión de las nanopartículas, las que presentan un tamaño promedio de partícula de 2.7 nm. Se ha informado que, en este rango de tamaño, más del 50% de los átomos de Au están expuestos en la superficie de las nanopartículas, lo que genera mayor número de sitios de baja coordinación, como bordes, esquinas e imperfecciones. Este

efecto podría ser responsable de la alta actividad catalítica del Au en la oxidación de formaldehído.

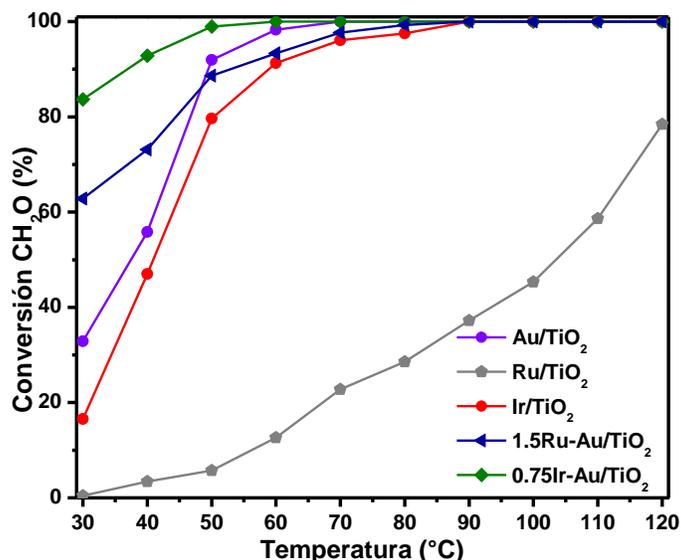


Figura 4.26. Resumen del desempeño catalítico de los catalizadores destacados en la oxidación de formaldehído.

Mediante microscopía TEM, se observó que el cambio en la atmósfera de tratamiento para la activación del catalizador Au-Ir generó partículas de tamaño promedio de 2.31 nm y 3.62 nm en el caso de la activación con H₂ y aire, respectivamente. En las pruebas catalíticas, el cambio de la atmósfera de tratamiento de aire a H₂ incrementó sustancialmente el desempeño catalítico de este catalizador en la oxidación de formaldehído. Esto sugiere que el cambio en el desempeño podría estar relacionado con la disminución del tamaño de partícula. Además, el cambio en la atmósfera de tratamiento alteró la distribución de tamaños de las nanopartículas obtenidas. Al tratar la muestra con H₂, se observó una tendencia a formar partículas de menor tamaño (1-2 nm), lo que resulta en una mayor cantidad de átomos superficiales, por lo tanto, una mayor cantidad de sitios disponibles para la adsorción y reacción de las moléculas reactantes. Este cambio podría ser un factor importante en la mejora del desempeño del catalizador al activarlo con H₂.

Del análisis TPR se observó que las temperaturas de reducción del catalizador Au-Ir (1-0.75) no coincidieron con las de sus contrapartes monometálicas (Au e Ir), lo que podría indicar una interacción entre ambos metales, afectando las propiedades electrónicas y geométricas, por tanto, modificando la temperatura de reducción de los catalizadores y consigo el desempeño catalítico.

Por otra parte, mediante espectroscopía DRITF y XPS se identificaron en los catalizadores bimetálicos Au-Ir especies Au^0 y Au^{1+} , especies de Ir^0 y especies oxidadas de Ir^{4+} , la cuantificación de estas especies indicó que se encontraban en mayor proporción en la superficie especies de Ir^{4+} en comparación con las especies Ir^0 y IrO_x . La formación de especies de Ir^{4+} podría estar favoreciendo el proceso óxido-reducción en la superficie del catalizador, lo que sería fundamental para llevar a cabo la oxidación de formaldehído a menor temperatura.

Además, a través de la caracterización por XPS también se confirmó la formación de especies Ti^{3+} en este catalizador, lo cual podría indicar que el soporte libera oxígeno durante la reacción debido a la reducción del titanio por la interacción con Au y Ir, generando vacancias en la superficie del soporte. Estas vacancias podrían proporcionar sitios activos adicionales para que la reacción ocurra a temperatura más baja, debido a que facilitaría la adsorción de moléculas reactivas, favoreciendo el proceso de oxidación.

En cuanto a la acidez superficial, para la oxidación de formaldehído no se encontró una relación clara con el desempeño catalítico. Finalmente, las pruebas de desactivación demostraron una mayor estabilidad para el catalizador Au-Ir (1-0.75) en comparación con sus contrapartes monometálicas (Au e Ir). Esto confirma que la presencia de un catalizador bimetálico mejora la estabilidad del catalizador en comparación con los catalizadores monometálicos.

Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

A continuación, se presentan las conclusiones de este trabajo, destacando las propiedades de los catalizadores que promovieron un incremento en la actividad catalítica en la oxidación de propano y formaldehído, así mismo, se plantean las perspectivas de este.

5.1 Conclusiones

El método de depósito-precipitación con urea (DPU) es un método eficiente para preparar catalizadores monometálicos de Au, Ru e Ir y bimetálicos basados en Au-Ru y Au-Ir. En estos últimos se observó cierta dependencia del orden de depósito de los metales y de la carga de los metales en la eficiencia catalítica.

En la reacción de oxidación de propano el catalizador monometálico Ru/TiO₂ alcanzó el 100% de conversión de propano a 240 °C, mientras que el catalizador monometálico Ir/TiO₂ también presentó una actividad adecuada, alcanzando el 100% de conversión a 280 °C. El catalizador bimetálico Au-Ru/TiO₂ (1-1) alcanzó el 100% de conversión a 229 °C y se demostró que una carga de Ru de 0.80% p/p fue la óptima en los catalizadores Au-Ru. El catalizador bimetálico Au-Ru/TiO₂ (1-1) presentó la mayor actividad catalítica en la oxidación de propano, lo que se confirmó por medio de su rapidez de reacción y de su energía de activación. Para esta reacción el catalizador monometálico de Au presentó la más baja actividad catalítica.

Se mostró que la modificación de la atmósfera de activación del catalizador Au-Ru no afectó significativamente el tamaño promedio de las partículas, lo que indica que otros factores pudieran generar la mejora en el desempeño catalítico observado, como la interacción entre los metales Au y Ru. Esta interacción podría desempeñar un papel importante en el incremento de la actividad. Además, la presencia de especies metálicas de Ru e Ir, que fomentan la disociación de O₂ y la formación de especies Ti³⁺ en la superficie del catalizador, son factores importantes para lograr una mayor actividad catalítica en la oxidación de propano.

El catalizador monometálico de Ru y los catalizadores bimetálicos Au-Ru presentaron sitios ácidos de Lewis incluso a 300 °C, mientras que en el catalizador de Ir y bimetálicos Au-Ir estos sitios ya no fueron visibles desde 200 °C. Los sitios ácidos de Lewis, que son capaces de aceptar electrones y que prevalecen con el incremento de la temperatura, son necesarios para llevar a cabo la oxidación de propano. Esto es relevante ya que para los catalizadores Au-Ir, la pérdida de acidez superficial desde 200°C podría ser la causa de que promueven en menor medida la oxidación de propano, debido a la falta de sitios aceptores de electrones que fomenten cambios en los estados de oxidación.

En cuanto a la selectividad, tanto el catalizador monometálico de Ru como los bimetálicos Au-Ru y Au-Ir fueron altamente selectivos hacia la formación de CO₂, mientras que el catalizador monometálico de Au no mostró una selectividad

completa hacia CO₂ entre 200-400 °C. Asimismo, el catalizador de Ir no fue selectivo hacia CO₂ entre 100-300 °C.

En lo que respecta a la oxidación catalítica de formaldehído, se obtuvo que el catalizador de Au/TiO₂ logró el 100% de conversión de formaldehído a 70°C. La alta dispersión y el tamaño promedio de partícula de Au podría ser el factor clave detrás del sobresaliente desempeño de este catalizador en la reacción de oxidación de formaldehído, ya que la alta exposición de átomos superficiales y sitios de baja coordinación favorece la actividad catalítica. El catalizador monometálico Ru presentó una baja actividad respecto al catalizador de Au y al de Ir. En lo que respecta a los sistemas bimetálicos, el sistema Au-Ir presentó una mayor actividad que el sistema Au-Ru, siendo ambos sistemas más activos que el catalizador de Au a temperaturas por debajo de 50 °C. El catalizador que presentó el mejor desempeño catalítico en esta reacción fue el bimetálico Au-Ir (1-0.75), alcanzando el 100% de conversión a 60 °C. En esta reacción la actividad se favoreció a bajas cargas de Ir.

La modificación de la atmósfera de tratamiento para los catalizadores Au-Ir influyó en el tamaño de las partículas, siendo menor cuando se utilizó H₂ en lugar de aire. Esta variable juega un papel importante en la mejora del desempeño catalítico. A menor tamaño de partícula mejor desempeño catalítico en la oxidación de formaldehído. Por otra parte, para esta reacción no se encontró una relación clara entre la acidez superficial y el desempeño catalítico. Los factores clave para llevar a cabo la oxidación de formaldehído son el tamaño de partícula, la presencia de especies que fomenten la adsorción de formaldehído en la superficie del catalizador y especies que favorezcan el ciclo redox (IrO₂).

Tanto en la oxidación de propano como en la oxidación de formaldehído, destaca el papel clave de los catalizadores bimetálicos Au-Ru y Au-Ir en la mejora de la actividad, selectividad y estabilidad catalítica en comparación con sus contrapartes monometálicas. Estos hallazgos contribuyen al entendimiento de las propiedades catalíticas de los sistemas bimetálicos y tienen implicaciones importantes en la optimización de procesos de oxidación de contaminantes atmosféricos.

5.2 Perspectivas

En este trabajo se determinó la carga óptima de Ru en los catalizadores bimetálicos Au-Ru para la reacción de oxidación de propano. Sin embargo, en el caso de la reacción de oxidación de formaldehído, se observó una tendencia creciente en la actividad a medida que disminuye la carga de Ir en los catalizadores Au-Ir. Por lo tanto, sería necesario realizar la síntesis de catalizadores bimetálicos Au-Ir con una menor carga de Ir para determinar la cantidad óptima de este metal en dicha reacción. En la reacción de oxidación de propano, se calcularon la rapidez de reacción y la energía de activación, gracias a que a las conversiones obtenidas a ciertas temperaturas fueron bajas, lo que permitió la determinación de la rapidez. En contraste, en la oxidación de formaldehído no se pudieron realizar estos cálculos debido a las altas conversiones obtenidas desde bajas temperaturas. Para lograr la comparación adecuada entre los catalizadores y comprobar cuál es más activo catalíticamente, sería necesario realizar diluciones, utilizando menores cantidades de catalizador. Esto permitiría obtener las conversiones necesarias (menores del 15 %) para calcular tanto la rapidez de reacción como la energía de activación.

Para ambas reacciones estudiadas sería necesario optimizar la cantidad de Au en los catalizadores bimetálicos, ya que en este estudio se fijó en un 2 % en peso para todos los catalizadores.

Los resultados obtenidos en este estudio para los catalizadores bimetálicos sugieren varias posibles investigaciones futuras. Por ejemplo, sería interesante explorar las propiedades de estos catalizadores bimetálicos en reacciones de oxidación de otros contaminantes atmosféricos. Además, es fundamental realizar pruebas en condiciones más realistas de uso.

Asimismo, sería necesario caracterizar los catalizadores al final de las pruebas de actividad catalítica, para comprender los cambios que ocurren en las propiedades del catalizador a medida que se lleva a cabo cada reacción.

Estas perspectivas pueden ayudar a guiar a futuras investigaciones en el campo de la catálisis y en particular en reacciones de oxidación catalítica utilizando catalizadores bimetálicos. Asimismo, los resultados de este trabajo podrían considerarse para ser publicados en una revista indizada.

Bibliografía

- [1] H. S. Fogler. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 2da ed. México. Pearson educación.
- [2] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet. (2003). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Alemania. Wiley-VCH.
- [3] M. Bowker. (1998). The basis and applications of heterogeneous catalysis. Oxford University Press. New York.
- [4] G.W. Castellan. (1998). Fisicoquímica. México. Pearson Educación.
- [5] C. Alberto, S. R. Mario. (2014). Catálisis heterogénea, UNL, México.
- [6] O. Miguel. (2020). Síntesis y caracterización de catalizadores de CeO_2 , MnO_x y Co_3O_4 para la reacción de oxidación de hollín. UNAM. México.
- [7] R. A. van Santen. (2017). Modern Heterogeneous Catalysis. Alemania. Wiley-VCH
- [8] M. Schmal. (2014) Chemical Reaction Engineering. Inglaterra. Taylor & Francis Group.
- [9] S. U. Mariana Paola. (2019). Síntesis y caracterización de nanocatalizadores bimetalicos Au-Pd soportados en TiO_2 : y su desempeño catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono y combustión de hollín. México. UNAM.
- [10] L. Kuai, Z. Chen, S. Liu, et. al. (2020). Titania supported synergistic palladium single atoms and nanoparticles for room temperature ketone and aldehydes hydrogenation. Nature Communications. China. 11. 48.
- [11] S. E. Droguett. (1983). Elementos de catálisis heterogénea. USA. OAE.
- [12] A. Kakekhani. (2016) Using ferroelectrics to tackle fundamental challenges in catalysis. USA. Unisersidad Yale.
- [13] Y. Wang, H. Arandiyan, J. Scott, A. Bagheri, H. Dai y R. Arnal. (2017). Recent advances in ordered meso/microporous metal oxides for heterogeneous catalysis: a review. Journal of Materials Chemistry A. 5. 8825-8846.
- [14] Organización Mundial de la Salud. (2023). Contaminación atmosférica. Recuperado el 10 agosto a partir de. Contaminación atmosférica (who.int).

- [15] Causes of air pollution. (2023). Causes of air pollution. Recuperado el 10 de agosto a partir de Causes of air pollution in 2023 | Causes of air pollution, Air pollution project, Air pollution poster (pinterest.com).
- [16] M. Drobek, A. Figoli, S. Santoro, et al. (2015) PVDF-MFI mixed matrix membranes as VOCs adsorbers. *Microporous Mesoporous Mater.* 207. 126-133.
- [17] S. Bagheri, N. M. Julkapli, S. B. Hamid. (2014). Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis. *Hindawi.* 727496.
- [18] H. Huang Y. Xu, Q. Feng y D Y. C. Leung. (2015). Low temperature catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review. *Catalysis Science & Technology.* 5. 2649.
- [19] Z. Zhu, G. Lu, Y. Guo, et. al. (2013). High Performance and Stability of the Pt-W/ZSM-5. Catalyst for the Total Oxidation of Propane: The Role of Tungsten. *Chem. Cat. Chem.*5. 2495–2503.
- [20] Z. Zhu, G. Lu, Z. Zhang, et. al. (2013). Highly Active and Stable $\text{Co}_2\text{O}_4/\text{ZSM-5}$ Catalyst for Propane Oxidation: Effect to the Preparation Method. *ACS Catalysis.* 3. 1154-1164.
- [21] R. Camposeco, A. E. Torres, R. Zanella. (2022). Catalytic oxidation of propane over Pt-Pd bimetallic nanoparticles supported on TiO_2 . *Molecular Catalysis.* 532. 112738.
- [22] B. Solsona, T. E. Davies, T. García. et. at. (2008). Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental.* 84. 176-184.
- [23] A. Yusuf, C. Snape, J. He, (2017). Advances on transition metal oxides catalysts for formaldehyde oxidation. A review. *Catalysis Reviews.* 59.3.189-233.
- [24] R. Chen, Z. Sun, C. Hardacre, et. al. (2022). The current status of research on the catalytic oxidation of formaldehyde. *Catalysis Reviews.* 2107785.
- [25] L. Nie, Y Jiaguo, L. Xinyang, et. al. (2013). Enhanced performance of NaOH-modified Pt/ TiO_2 toward room temperature selective oxidation of formaldehyde. *Environ. Sci. Technol.* 47.6. 2777–2783.
- [26] Z. Qu, S. Shen, D. Chen, Y. Wang. (2012). Highly active Ag/SBA-15 catalyst using post-grafting method for formaldehyde oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 356. 171–177.

- [27] J. R. H. Ross. (2012). Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications. UK. Elsevier.
- [28] N. M. Julkapli, S. Bagheri, S. B. Abd Hamid. (2014). Recent advances in heterogeneous photocatalytic decolorization of synthetic dyes." The Scientific World Journal. 692307. 25.
- [29] Y. Huang, B. Zhao, Y. Xie. (1998). A novel way to prepare silica supported sulfated titania. Appl. Catal. A: Gen. 171. 65.
- [30] L. A. R. Gutiérrez, G. V. Hernandez. (2016). Determinación de las propiedades ácidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatadas. México. IPN.
- [31] D. Pacheco, J. Rico, J.H. Díaz, et. al. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. Colombiana de Materiales. 5. 179-185.
- [32] R. Kun, S. Tarjan, A. Oszko, M. Busse. (2011). Preparation and characterization of mesoporous N-doped and Sulfuric acid treated anatase TiO_2 catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination. Journal of Solid State Chemistry. 182.3076-3084.
- [33] I. S. Rojas. (2020). Síntesis y evaluación de los sistemas bimetalicos de nanopartículas Rh-Au y Rh-Sn depositados en TiO_2 para producir H_2 a través de la descomposición fotocatalítica de agua. UNAM. México.
- [34] E. G. Gaona. (2019). Estudio de la influencia de la modificación superficial de catalizadores Au/ TiO_2 con Ga, Co, Fe y Ni para la producción fotocatalítica de H_2 . UNAM. México.
- [35] H. R. Mendoza. (2019). Síntesis de nanopartículas de Au y Cu soportados en TiO_2 dopados con K para la oxidación de CO y hollín. UNAM. México.
- [36] R. Pool. (2019). Síntesis, evaluación y caracterización de catalizadores de La-Co/ TiO_2 dopados con K y Au para la combustión de hollín y oxidación de CO. UNAM. México.
- [37] L. A. Calzada. (2017). Síntesis y caracterización de catalizadores Au-Ru/ TiO_2 para reacciones de oxidación. UNAM. México.
- [38] A. Aguilar. (2015). Estudio fisicoquímico de nanopartículas Au-Ir y Au-Ni soportadas para su uso en reacciones de oxidación e hidrogenación. UNAM. México.

- [39] S. Jayashree, M. Ashokkumar. (2018). Switchable Intrinsic Defect Chemistry of Titania for Catalytic Applications. *Catalysts*. 8. 601.
- [40] A. Mohamed. (1987). Frontiers in gold chemistry. *Inorganics*. 3. 3. 370-373.
- [41] M. Haruta. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.* 16. 2. 405-408.
- [42] M. Haruta. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH*. 6. 102-115.
- [43] M. Haruta. (2003). When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *Chem. Lett.* 3. 75.
- [44] G. C. Bond, D. T. Thompson. (2011). Catalysis by gold. *Catalysis Reviews, Sci. Eng.* 41. 319-388.
- [45] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J.K. Norskov. (2000). Making gold less noble. *Catal. Lett.* 64. 101-106.
- [46] R. Zanella. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *MundoNano*. 7. 12. 66-82.
- [47] D. Kim. (2004). Synergism between Pt/Al₂O₃ and Au/TiO₂ in the low temperature oxidation of propene. *Catal. Lett.* 98. 11-15.
- [48] R. Zanella. (2011). Actividad y estabilidad temporal en la reacción de oxidación de CO. *Nano Mex.* 11-13.
- [49] S. Minico, S. Scire, C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvagno. (2000). Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/iron oxide catalysts. *Appl. Catal. B. Environ.* 28. 245-251.
- [50] S. Scire, S. Minico, C. Crisafulli, S. Galvagno. (2001). Catalytic combustion of volatile organic compounds over group IB metal catalysts on Fe₂O₃. *Catal. Commun.* 2. 229-232
- [51] M. Haruta, A. Ueda, S. Tsubota, R. M. T. Sanchez, (1996). Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalyst. *Catal. Today*. 29. 443-447.
- [52] A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, C. Calers, et. al. (2015). Synergistic effects of Ir–Au/TiO₂ catalysts in the total oxidation of propene: influence of the activation conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17. 28022-28032.

- [53] S. Naito, M. Tanimoto. (1999). Mechanistic study of the hydrogen exchange and hydrogenation of propene over alumina supported rhodium and ruthenium carbonyl cluster complexes. *J. Molecular Catalysis A*. 141. 205-214.
- [54] P. A. Sermon, G. C. Bond, P. B. Wells. (1979). Hydrogenation of alkenes over supported gold. *J. Am. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75. 385-394.
- [55] R. P. Chambers, M. Bourdat. (1996). *J. Catal.* 5. 517.
- [56] C. T. H. Stoddart, C. Kemball, (1956). The catalytic hydrogenation of acetone on evaporated metallic films. *J. of Colloid Science*. 11. 532-542.
- [57] R. Zanella. (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catal. Today*. 107. 768-777.
- [58] T. V. Choudhary, D. W. Goodman. (2002). Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters. *Topics in Catalysis*, 21, 25-34.
- [59] D. Andreeva. (2002). Low temperature water gas shift over gold catalysts. *Gold Bulletin*. 35. 82-88.
- [60] X. Liu, A. Wang, L. Li, et. al. (2011). Structural changes of Au-Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES and FT-IR characterizations. *J. Catal.* 278. 288-296.
- [61] A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ Catalyst Prepared by Deposition-Precipitation. High Activity and Stability in CO Oxidation. *J. Catal.* 281.40-49.
- [62] A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak, E. Grabowska. (2015). Noble metal based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Adv. Coll. Int. Sci.* 229. 80-107.
- [63] L. Piccolo. (2012). Surface studies of catalysis by metals: Nanosize and alloying effects. Londres. Springer-Verlag.
- [64] R. Zanella. (2018). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *MundoNano*. 19. 72-92.
- [65] Y. K. Kim, G. A. Morgan, Jr. J. Y. Yates. (2007). Role of Atomic Step Defect Sites on the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide: Comparison between Ru (001) and Ru (109) Single-Crystal Surfaces. *J. Phys. Chem. C*. 111. 3366–3368.

- [66] R. Blume, M. Hävecker, S. Zafeiratos, et. al. (2006). Catalytically active states of Ru (0001) catalyst in CO oxidation reaction. *J. Catal.* 239. 354-361.
- [67] C. Xirong, Z. Hanbo, C. Shengzhou, et. al. (2007). Selective Oxidation of CO in Excess H₂ over Ru/Al₂O₃ Catalysts Modified with Metal Oxide. *J. Nat. Gas Chem.* 16. 409-414.
- [68] T. P. Maniecki, K. Bawolak, P. Mierczynski, P. Kaczorowski. W. K. Jozwiak. (2011). *Kinect. Catal.* 52. 711.
- [69] H. Over. (2012). Surface chemistry of ruthenium dioxide in heterogeneous catalysis and electrocatalysis: from fundamental to applied research. *Chem. Reviews*, 112, 3356-3426.
- [70] B. Hammer. (2000). Adsorption, diffusion, and dissociation of NO, N and O on flat and stepped Ru (0001). *Surface Science.* 459. 323-348.
- [71] Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, et. al. (2001). Characterization of Various Oxygen Species on an Oxide Surface: RuO₂(110). *J. Phys. Chem. B.* 105. 3752-3758.
- [72] Schwank, J. (1985). Gold in bimetallic catalysts. *Gold Bulletin.* 18. 2-10.
- [73] T. Sreethawong, D. Sukjit, P. Ouraipryvan, et al. (2010). Oxidation of Oxygenated Volatile Organic Compound Over Monometallic and Bimetallic Ru–Au Catalysts. *Catalysis letters.* 138. 160-170.
- [74] O. A. Kirichenko, E. A. Redina, N. A. Davshan, et al. (2013). Preparation of alumina-supported gold-ruthenium bimetallic catalysts by redox reactions and their activity in preferential CO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 134.123-129.
- [75] L. Prati, F. Porta, D. Wang y A. Villa. (2011). Ru modified Au catalysts for the selective oxidation of aliphatic alcohols. *Catalysis Science & Technology.* 1. 624-1629.
- [76] F. W. Chang, L. S. Roselin y T. C. (2008). Hydrogen production by partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Ru/Fe₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 334(1-2), 147-155.
- [77] O. Bezkravnyy, M. Vorokhta, M. Pawlyta, et al. (2022). In situ observation of highly oxidized Ru species in Ru/CeO₂ catalyst under propane oxidation. *J. Materials Chem. A.* 31.

- [78] L. Prati, F. Porta, D. Wang y A. Villa. (2011). Ru modified Au catalysts for the selective oxidation of aliphatic alcohols. *Catalysis Science & Technology*. 1(9). 1624-1629.
- [79] A. Villa, C. E. Chan-Thaw, S. Campisi, C. L. Bianchi, et al. (2015). AuRu/AC as an effective catalyst for hydrogenation reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17(42). 28171-28176.
- [80] L. A. Calzada, C. Louis, C. W. Han, et al. (2020). Au-Ru/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea: Relevant synthesis parameters to obtain bimetallic particles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 264. 118503.
- [81] M. Okumura, N. Masuyama, E. Konishi, et. al. (2002). CO oxidation below room temperature over Ir/TiO₂ catalyst prepared by deposition precipitation method. *Journal of Catalysis*. 208(2). 485-489.
- [82] R. Burch. (1997). Low NO_x options in catalytic combustion and emission control. *Catalysis Today*. 35(1-2), 27-36.
- [83] A. Berko y F. Solymosi. (1998). CO-induced changes of Ir nanoparticles supported on TiO₂ (110) -(1× 2) surface. *Surface science*. 411(3). L900-L903.
- [84] C. Wan, P. Majumdar, E. Marinero, et. al. (2015). Highly stable bimetallic AuIr/TiO₂ Catalyst: physical origins of the intrinsic high stability against sintering, *Nano Lett*. 2015, 15, 8141–8147.
- [85] J. L. Murray y A. J. McAlister. (1984). *Bull. Alloy Phase Diagrams*. Alloy Phase Diagrams, 5(1), 74.
- [86] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, X. Wang, et. al. (2003). Multi-component noble metal catalysts prepared by sequential deposition precipitation for low temperature decomposition of dioxin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 41(1-2), 43-52.
- [87] A. Aguirre, C. E. Barrios, A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, et. al. (2016). In-Situ DRIFT study of Au–Ir/ceria catalysts: activity and stability for CO oxidation. *Topics in Catalysis*, 59, 347-356.
- [88] H. A. Rojas, C. P. Castañeda, J. J. Martínez. (2011). Hidrogenación de cinamaldehído y benzalacetona sobre catalizadores de Au, Ir y Au-Ir soportados en SiO₂. *Facultad de Ciencias Básicas*. 9. 73-77
- [89] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry y C. Louis. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(31), 7634-7642.

- [90] R. Zanella. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando tamaño y forma. *MundoNano*. 5 (1).
- [91] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, y N. Yamada. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 C. *Chemistry Letters*, 16(2), 405-408.
- [92] M. Haruta, K. Saika, T. Kobayashi, S. Tsubota y Y. Nakahara. (1988). Preparation and Catalytic Properties of Gold Finely Dispersed on Beryllium Oxide. *ChemInform*, 19(20),
- [93] G. C. Antonio, G. Díaz, R. Zanella (2009). Au-Ir/TiO₂ Prepared by Deposition Precipitation with Urea: Improved Activity and Stability in CO Oxidation. *J. Phys. Chem.* 113. 9710–9720
- [94] Díaz B, Enrique B. (2014). Síntesis y caracterización de nanoalambres con composiciones y propiedades microestructurales y magnéticas. Facultad Ciencias Físico Matemáticas UANL.
- [95] A. M. Hellmer. (2020). Síntesis de catalizadores metálicos de Au y Pd soportados en óxidos mixtos basado en Co-Ce para la combustión de hollín y monóxido de carbono. UNAM. México.
- [96] Revista Digital Universitaria. (2013). Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Recuperado el 30 de julio de 2023, a partir de www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/.
- [97] P. Goodhew. (2011). General introduction to transmission electron microscopy (TEM). *ResearchGate*. 1-19.
- [98] Z. L. Wang. (2000). Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *The Journal of Physical Chemistry*. 104. 1153-1175.
- [99] R. M. Rodríguez. (2018). Catalizadores bimetálicos basado en oro y soportados en óxidos metálicos para la combustión de hollín. UNAM. México.
- [100] M. Faraldos, C. Goberna. (2011). Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid. 2 ed. CSIC.
- [101] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti. (1998). Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: A review, *Appl. Catal. B Medio ambiente*. 18. 1–36.

- [102] G. Busca. (1998). Caracterización espectroscópica de las propiedades ácidas de catalizadores de óxido metálico, *Catal. Hoy.* 41. 191–206.
- [103] X. Bokhimi, R. Zanella y Carlos A. S. (2010). Rutile-Supported Ir, Au, and Ir-Au Catalysts for CO Oxidation. *J. Phys. Chem.* 114. 14101–14109.
- [104] O. Hernández-Cristóbal, G. Díaz y A. Gómez-Cortés. (2014). Effect of the Reduction Temperature on the Activity and Selectivity of Titania-Supported Iridium Nanoparticles for Methylcyclopentane Reaction. *Eng. Chem. Res.* 53. 24. 10097-10104.
- [105] R. Camposeco. R. Zanella. (2022). Catalytic behavior of gold nanoparticles supported on a $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixed oxide for CO oxidation at low temperature. *Environmental. Sci. Pollution Research.* 29. 76992-77006.
- [106] P. Pérez, M. A. Soria, Carabinerio S. A. C., et. al. (2016). Application of Au/TiO₂ catalysts in the low temperatura water-gas shift reaction. *Inter. J. Hydrogen Energy.* 41. 4670-4681.
- [107] A. L. Calzada, E. S. Collins, W. C. Han, et al. (2017). Synergetic effect of bimetallic Au-Ru/TiO₂ catalysts for complete oxidation of methanol. *Appl. Catal. B. Environmental.* 207. 79-92.
- [108] R. Camposeco, O. Miguel, R. Zanella, et. al. (2023). Highly active Ru/TiO₂ nanostructures for total catalytic oxidation of propane. *Environmental Sci. Pollution Research.* 29153.
- [109] W. W. Weare, S. M. Redd, M. G. Warner, et al. (2000). Improved synthesis of small ($d_{\text{core}} = 1.5$ nm) phosphine-stabilized gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 122. 12890.
- [110] E. Selli., L. Forni. (1999). Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. *Microporous Mesoporous Mat.* 31.129-140.

ANEXOS

Anexo 1. Dióxido de titanio-P25

En este trabajo se utilizó como soporte el dióxido de titanio (TiO_2), P25, el cual es un material sintetizado comercialmente por lo que sus propiedades han sido reportadas. Con la finalidad de confirmar estas propiedades se presenta la caracterización de este soporte.

Mediante adsorción física de N_2 se obtuvo el área específica, volumen de poro (V_p) y tamaño de poro promedio (d_p). Además, mediante Difracción de Rayos X se obtuvieron las fases cristalinas presentes en el TiO_2 -P25.

Tabla 1. Resultados de la caracterización por adsorción de N_2 y XRD.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Vol. de poro ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Tamaño de poro promedio (\AA)	Fase presente	Estructura cristalina	Tamaño de cristal (nm)
TiO_2 (P25)	51.80	0.016	12.58	Anatasa	TCC	20.27
				Rutilo	TP	28.58

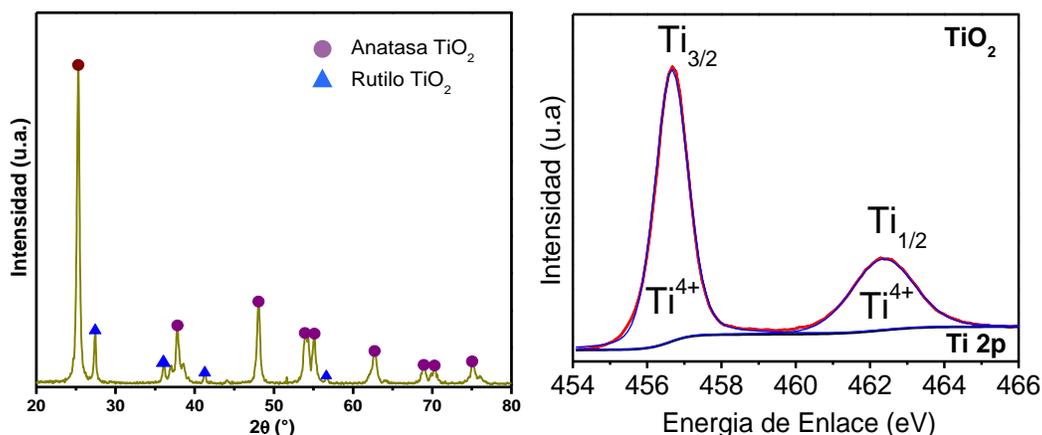


Figura 1. Difractograma de rayos X del TiO_2 (P25) y espectro XPS de la deconvolución de Ti 2p.

Se obtuvo para TiO_2 (P25) un área específica de $51.8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mediante XRD se confirmó la presencia de la fase anatasa con estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (TCC) y la fase rutilo con estructura cristalina tetragonal simple (TP). Además, del espectro XPS para Ti 2p se confirmó sólo la presencia de especies Ti^{4+} .

Anexo 2. Cuantificación acidez superficial

La concentración de los sitios ácidos de Lewis o Brönsted se realizó utilizando un método desarrollado por Selli y Forni [110]., en el cuál se relacionan las características de la pastilla (masa, área) y los coeficientes de extinción para cada tipo de sitio. La información de los espectros DRITFS de la adsorción de piridina es cualitativa, a continuación, se muestra la cuantificación de estos sitios con respecto al incremento de la temperatura de los catalizadores estudiados.

Tabla 2.1 Composición de los sitios ácidos del soporte y catalizadores monometálicos.

Catalizador	Temperatura (°C)	C _{Lewis} (μmol/m ²)	C _{Brönsted} (μmol/m ²)
TiO ₂	T _A	13.46	0.40
	100	7.56	0.30
	200	3.55	0.10
	300	1.46	0.10
Au/TiO ₂	T _A	18.35	0.05
	100	8.38	0.01
	200	6.06	0.00
	300	3.57	0.00
Ru/TiO ₂	T _A	25.13	0.77
	100	9.37	0.52
	200	8.57	0.33
	300	7.18	0.21
Ir/TiO ₂	T _A	32.70	0.05
	100	8.32	0.01
	200	3.59	0.00
	300	2.39	0.00

Tabla 2.2 Composición de los sitios ácidos catalizador bimetálico Ru-Au/TiO₂.

Catalizador	Temperatura (°C)	C _{Lewis} (μmol/m ²)	C _{Brönsted} (μmol/m ²)
(0.75-1) Ru-Au/TiO ₂	T _A	14.76	0.08
	100	1.54	0.02
	200	0.70	0.02
	300	0.11	0.01
(1-1) Ru-Au/TiO ₂	T _A	28.12	0.54
	100	12.96	0.31
	200	7.18	0.21
	300	4.99	0.16
(1.5-1) Ru-Au/TiO ₂	T _A	21.34	0.56
	100	7.58	0.33
	200	5.18	0.21
	300	4.19	0.16

Tabla 2.3 Composición de los sitios ácidos catalizador bimetálico Ir-Au/TiO₂.

Catalizador	Temperatura (°C)	C _{Lewis} (μmol/m ²)	C _{Brönsted} (μmol/m ²)
(0.75-1) Ir-Au/TiO ₂	T _A	20.34	0.54
	100	3.53	0.30
	200	0.15	0.12
	300	0.01	0.01
(1-1) Ir-Au/TiO ₂	T _A	24.17	0.08
	100	6.02	0.04
	200	3.51	0.02
	300	3.07	0.00
(1.5-1) Ir-Au/TiO ₂	T _A	22.33	0.16
	100	2.85	0.00
	200	1.34	0.00
	300	0.94	0.00

La información de las Tablas 2.1, 2.2 y 2.3 confirma que con el incremento de la temperatura la cantidad de sitios ácidos de Lewis y Brönsted disminuye e incluso es nula para los sitios Brönsted, sitios poco estables con el aumento de la temperatura. Respecto a los sitios Lewis la concentración, aunque también disminuyo se conservó incluso a 300 °C como en el catalizador (1-1) Ru-Au/TiO₂. En la oxidación catalítica de propano este catalizador presentó la mayor actividad catalítica, se propone que esto sitios ácidos de Lewis son importantes en la actividad catalítica para la oxidación de propano, ya que si estos son sitios aceptores de electrones facilitarían su movimiento y con ello los procesos óxido-reducción.