



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**NANOPARTÍCULAS DE TITANIO Y ORO SOPORTADAS EN MORDENITA PARA
LA OXIDACIÓN DE CO**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

CARLOS ALEJANDRO BERBER GARCÍA



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS

VOCAL: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

SECRETARIO: NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

1er. SUPLENTE: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

2° SUPLENTE: YAMILETH YAZMÍN MARTÍNEZ VEGA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE **C**IENCIAS **A**PLICADAS Y **T**ECNOLOGÍA (ICAT)

ASESOR DEL TEMA: DRA. NORMA ANGÉLICA SÁNCHEZ FLORES

SUPERVISOR TÉCNICO: M. EN C. VIRIDIANA MATURANO ROJAS

SUSTENTANTE: CARLOS ALEJANDRO BERBER GARCÍA

Contenido

RESUMEN	5
INTRODUCCIÓN	6
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	9
1.1 ¿Que son las zeolitas?	9
1.1.1 Clasificación	11
1.1.2 Estructura	12
1.1.3 Aplicaciones	15
1.1.4 Mordenita	18
1.2 Catalizadores de oro soportados	19
1.2.1 Métodos de preparación	20
1.2.2 Tipos de soporte	22
1.2.3 Nanopartículas de oro soportadas en zeolitas	23
1.2.4 Reacción de oxidación de CO	26
OBJETIVO	27
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	28
2.1 Preparación del soporte	28
2.1.1 Tratamiento térmico para obtener la H-Mordenita	28
2.1.2 Combinación de la mordenita con TiO ₂	28
2.2 Síntesis de catalizadores	29
2.3 Evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO	30
2.4 Técnicas de caracterización	32
2.4.1 Potencial zeta	32
2.4.2 Área superficial específica	34
2.4.3 Espectroscopia por Dispersión de Rayos X	34

2.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa.....	34
2.4.5 Reducción a Temperatura Programada.....	35
2.4.6 Espectroscopia UV-Visible.....	35
2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión	36
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	37
3.1 Actividad catalítica en la oxidación de CO	37
3.1.1 Efecto del tratamiento térmico	39
3.2 Potencial Zeta	40
3.3 Área Superficial Específica	41
3.4 Espectroscopia por Dispersión de Rayos X	42
3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa	43
3.6 Reducción a Temperatura Programada	45
3.7 Espectroscopía UV-Visible.....	46
3.8 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	49
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	52
CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFIA.....	53
ANEXO A	62

RESUMEN

En esta tesis se estudió la combinación de un soporte Mordenita-TiO₂ para la síntesis de catalizadores con nanopartículas de oro, además se investigó el efecto del porcentaje de TiO₂ incorporado a la mordenita sobre la eficiencia del catalizador para la oxidación de CO. El método deposito-precipitación con urea se utilizó para preparar los catalizadores de oro, primero se hizo un catalizador con cada soporte de manera independiente, es decir, los catalizadores Au/HMOR y Au/TiO₂.

El catalizador de Au/TiO₂ tuvo la mayor actividad catalítica, consiguió un 97.4% de conversión de CO a temperatura ambiente, por el contrario, el catalizador Au/HMOR apenas tiene un 5.6% de conversión a 100 °C. Este gran contraste en la actividad se debe a las características que tiene cada uno, como el tipo de soporte, la cantidad de oro y el tamaño de las nanopartículas.

Debido al comportamiento completamente opuesto de los catalizadores Au/TiO₂ y Au/HMOR se prepararon los catalizadores de los soportes HMOR-TiO₂. Los resultados muestran que el catalizador con 28% de TiO₂ tuvo la mayor eficiencia, con un 87.9% de conversión a temperatura ambiente, después le siguen los catalizadores con 21% y 7% de TiO₂, con una eficiencia del 71.9% y 13.4% respectivamente, lo que significa que mientras mayor sea el porcentaje de TiO₂ en el soporte, el catalizador tiene una mejor actividad.

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica se ha convertido en un grave problema a nivel mundial debido a los daños que puede provocar en nuestra salud. Según cifras de la Organización Mundial de la Salud, se estima que la contaminación del aire es causa de 4,2 millones de muertes cada año en ciudades y zonas rurales de todo el planeta [1].

Existe una gran cantidad de sustancias tóxicas que se pueden encontrar en el aire, sin embargo, dentro de todas estas hay algunas que debido a su gran emisión a la atmósfera y el riesgo que representan para la salud se denominan contaminantes criterio, estos son: monóxido de carbono (CO), plomo (Pb), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃), dióxido de azufre (SO₂) y material particulado (PM10, partículas con diámetro menor a 10 µm, o PM2.5, partículas con diámetro menor a 2.5 µm) [2].

El monóxido de carbono es uno de los contaminantes criterio y es producto de una combustión incompleta en autos, camiones y varios procesos industriales, pero sin duda su principal fuente de emisión son los vehículos, por ejemplo, en la Ciudad de México estos representan cerca de un 98% del total de CO emitido [3]. Estar expuesto a una elevada concentración de CO resulta peligroso para la salud, debido principalmente a su gran afinidad con la hemoglobina de la sangre –su afinidad es de 200 a 300 veces mayor que la del oxígeno–, provocando que se forme la carboxihemoglobina (COHb) que es la causante de problemas cardiovasculares, neurológicos, intoxicación y hasta la muerte [4].

Por lo anterior, desde hace muchos años se están desarrollando catalizadores eficientes para llevar a cabo la reacción de oxidación de CO. Fue al comenzar la década de los 90's cuando las propiedades catalíticas del oro –antes desconocidas– atraparón la atención de muchos investigadores, principalmente por los prometedores resultados obtenidos por Haruta *et al.* [5] al probar diferentes óxidos metálicos como soportes de partículas de oro nanométricas para oxidar CO a temperaturas bajas.

El tamaño de las partículas de oro, el método de preparación y el soporte son algunos de los principales factores que determinan cuan eficiente será la oxidación de CO, por esta razón se han probado diferentes métodos para obtener nanopartículas de oro soportadas, algunos de ellos son la impregnación, la adsorción iónica, el depósito-precipitación y la coprecipitación [6]. Además de variar las condiciones de preparación, otra estrategia frecuente para aumentar la actividad y estabilidad de los catalizadores con nanopartículas de oro es incorporar un segundo metal en el soporte, por ejemplo, con la plata [7, 8], el cobre [9, 10] o el iridio [11] se han logrado resultados favorables en ambos aspectos.

Por otro lado, se están investigando diferentes tipos de soporte además de los óxidos metálicos. Las zeolitas por su estructura microporosa se convierten en una alternativa de soporte, ya que el encapsular las nanopartículas dentro de sus poros es una forma de prevenir que estas se aglomeren y por consecuencia el catalizador pierda su actividad [12], además, las zeolitas por sí mismas ya poseen propiedades que las convierten en excelentes catalizadores de reacciones en la industria del petróleo [13], entonces, el depositar dentro de sus poros nanopartículas metálicas las convierte en catalizadores con una doble función [14].

El depósito-precipitación con urea es uno de los mejores métodos para la síntesis de catalizadores de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos, porque además de obtener partículas de oro con un diámetro entre 2-3 nm, se puede depositar hasta un 8% de oro [15]. Este método funciona en soportes como el TiO_2 , porque tiene un punto isoeléctrico cercano a 6, esto significa que su superficie tiene una carga positiva cuando el pH es ácido, por lo tanto, al momento de la precipitación existe una mayor atracción con las especies de oro $[\text{AuCl}_4]^-$ o $[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$.

Los métodos como el depósito precipitación que son excelentes para obtener nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos, no funcionan de la misma manera en las zeolitas, porque su punto isoeléctrico se encuentra cercano a 2 [16], por esto, se busca aumentar el punto isoeléctrico de las zeolitas al introducir un metal dentro de su estructura, por ejemplo, la mordenita se ha modificado con diferentes metales como cobre [17], cerio [18] y manganeso [19] mediante impregnación o adsorción

iónica. La combinación Mordenita-TiO₂ puede ser una alternativa para aumentar el punto isoeléctrico de la zeolita y ocupar el método de depósito por precipitación con urea para obtener un catalizador con una mejor distribución de las nanopartículas de oro y con mayor estabilidad debido a la estructura de la zeolita.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 ¿Que son las zeolitas?

Zeolita –viene de las palabras griegas *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra)– significa “piedra que está hirviendo” y recibe este nombre porque al momento de calentarla Axel Fredrik Cronstedt –un mineralogista sueco– observó que se liberaba tal cantidad de vapor de agua que parecía estar en ebullición [20].

a. Zeolitas naturales

Las zeolitas pertenecen al grupo de los silicatos, que son el tipo de mineral más abundante en el planeta, ya que constituyen alrededor del 90% de la corteza terrestre [21]. Desde su hallazgo –realizado por Cronstedt en 1756– y durante cerca de 200 años las zeolitas fueron consideradas como simples minerales, por lo tanto, su estudio se enfocó en descubrir nuevos tipos de zeolitas naturales y describir sus características. En esta etapa se conocieron las primeras propiedades importantes de las zeolitas, por ejemplo, G. Friedel, F. Grandjean, O. Weigel y E. Steinhoff –en diferentes trabajos– observaron que las zeolitas deshidratadas tenían la capacidad de adsorber fácilmente moléculas de dióxido de carbono, metanol, etanol, benceno, entre otras [22].

Tabla 1.1-1 Zeolitas naturales y el año de su descubrimiento

Zeolita	Año
Estilbita	1756
Chabasita	1772
Analcima	1784
Phillipsita	1824
Faujasita	1842
Mordenita	1864
Clinoptilolita	1890
Erionita	1890

Al terminar el siglo XIX solamente se habían encontrado 25 tipos de zeolitas, este número poco a poco ha ido creciendo hasta hoy, donde ya se han identificado 67

especies de zeolitas naturales según *The International Natural Zeolite Association*, algunas de ellas y su año de descubrimiento se enlistan en la Tabla 1.1-1 [23]. La característica esencial de las zeolitas hasta mediados del siglo XX era su capacidad para adsorber gases, por esta razón se comenzaron a sintetizar zeolitas para su uso comercial como adsorbentes en la purificación de aire.

b. Zeolitas sintéticas

La síntesis de zeolitas empezó durante los años de 1940's con R. M. Barrer y R. M. Milton, quienes –aunque no trabajaron juntos– se pueden considerar como los fundadores de esta área de investigación. Barrer obtuvo las zeolitas tipo P y Q al tratar muestras de analcima en un medio fuertemente básico con altas temperaturas [24]. Por otra parte, Milton –trabajando para Union Carbide Corporation– logró preparar las zeolitas A, B, C y un poco después la tipo X, mediante la formación de un gel con aluminosilicatos, del cual cristalizaban las zeolitas después de unas pocas horas de reacción a una temperatura cercana a los 100 °C [25].

La síntesis hidrotérmica –técnica utilizada por Milton– era un método sencillo para fabricar zeolitas en el laboratorio, debido a la baja temperatura requerida y por ocupar agua como solvente, sin embargo, restringió el uso de reactivos orgánicos en la síntesis de zeolitas hasta inicios de la década de los 60's, cuando nuevamente R. M. Barrer y P. J. Denny experimentaron con añadir cationes tetrametilamonio (TMA⁺) para obtener las zeolitas N-A y N-X, cuya principal característica era su relación Si/Al mayor a uno [26].

Barrer y Denny no fueron los únicos, por ejemplo, Kerr y Kokotailo –investigadores de Mobil Oil Corporation– también comenzaron a ocupar este tipo de cationes para su síntesis de zeolitas y obtuvieron la ZK-4, que igualmente tenía una relación Si/Al superior a uno (Si/Al=1.7). Sin realmente saberlo, ellos serían el antecedente para que se obtuvieran muchos nuevos tipos de zeolitas al ocupar distintas moléculas orgánicas como agentes directores de estructura (SDA, Structure Directing Agent), la zeolitas β – con una relación Si/Al de 5 a 100– y la ZSM-5 –con una versión de solamente Si, denominada silicalita-1– son el mayor ejemplo del beneficio de usar

SDA's durante la síntesis, ya que una menor proporción de aluminio en la estructura implica una mayor estabilidad térmica de la zeolita [22].

El próximo reto para la síntesis de zeolitas es integrarse por completo a la química verde, es decir, desarrollar métodos que eviten el uso de sustancias tóxicas, requieran menor consumo de energía, ocupen materias primas renovables y que tengan un menor impacto ambiental, para lograrlo se están investigando técnicas de síntesis libres de SDA's orgánicos –o que mínimo permitan usarlos más de una vez–, asimismo se han buscado nuevas materias primas como la cascara de arroz o la ceniza volante [27]. Algunas de estas nuevas opciones incluyen también el uso de líquidos iónicos (como solvente y SDA a la vez) o la síntesis asistida por microondas [28].

1.1.1 Clasificación

Las zeolitas pueden clasificarse inicialmente por su tipo, es decir, zeolitas naturales o zeolitas sintéticas. La cantidad de zeolitas sintéticas es tan grande que se necesita de un sistema para poder identificar y ordenar a todas las zeolitas que se han descubierto y también para aquellas que se logren producir en el futuro. En 1978, W. M. Mier & D. H. Olson publican el primer *Atlas of Zeolite Structure Types*, en donde recopilaron y organizaron a las zeolitas conforme a su tipo de estructura, para esto le asignaron a cada estructura un código formado por 3 letras mayúsculas.

El *Atlas of Zeolite Framework Types* – edición más reciente del atlas de zeolitas– contiene todos los tipos de estructura aprobados por la “*International Zeolite Association*” (IZA), no obstante, la última edición se publicó en 2007 y desde entonces ya se han encontrado nuevos tipos de estructuras, por lo tanto, para tener la información más actual lo recomendable es visitar directamente la base de datos perteneciente a la IZA [29], en donde hasta hoy están reportados 248 códigos.

Un punto muy importante es que varias zeolitas pueden pertenecer a un mismo código, en otras palabras, significa que el tipo de estructura no depende de la composición o la distribución de los átomos de Si, Al, O, P, Ga, etc. que conforman a una zeolita, solamente describe la forma en como estos están conectados [30].

Por ejemplo, si se revisa el código ABW en el “*Atlas of Zeolite Framework Types*”, al final de la primera página se encuentra la lista de zeolitas que poseen esta estructura, algunas se muestran en la Tabla 1.1-2. Para su nomenclatura –de acuerdo con la IUPAC– primero se debe colocar entre | | los elementos que se encuentran como invitados (por ejemplo, Na⁺, Li⁺, Cs⁺, Rb⁺), después se colocan entre [] aquellos elementos que están enlazados para formar la estructura y por último se escribe el código.

Tabla 1.1-2 Nomenclatura de las zeolitas

Nomenclatura	Especie invitada	Elementos estructurales	Tipo de Estructura
[Be-As-O] -ABW		Be-As-O	ABW
[Zn-P-O] -ABW		Zn-P-O	ABW
Cs- [Mg-P-O] -ABW	Cs	Mg-P-O	ABW
Na- [Zn-P-O] -ABW	Na	Zn-P-O	ABW
Rb- [Al-Si-O] -ABW	Rb	Al-Si-O	ABW

1.1.2 Estructura

Las zeolitas esencialmente están formadas por aluminosilicatos, sus “*unidades estructurales primarias*” (PBU, Primary Building Units) son: (SiO₄)⁴⁻ y (AlO₄)⁵⁻, estos tienen un arreglo tetraédrico en el cuál un ion [Al³⁺] o [Si⁴⁺] está rodeado por cuatro aniones [O²⁻] donde cada uno de ellos sirve de enlace entre los [Al³⁺] o [Si⁴⁺] (T-átomos), las PBU de las zeolitas se muestran en la Figura 1.1-1 [20]. Como las zeolitas tienen iones [Al³⁺], estos generan una carga negativa que normalmente es compensada por iones como Na⁺, K⁺, Ca²⁺, entre otros.

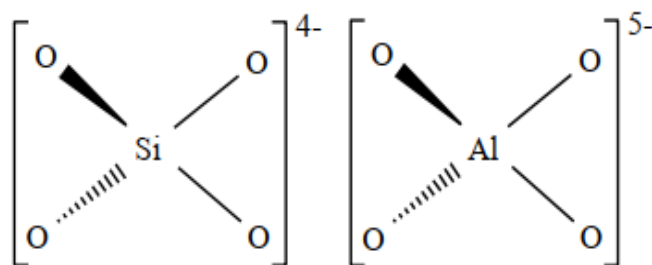


Figura 1.1-1 Unidades estructurales básicas (PBU)

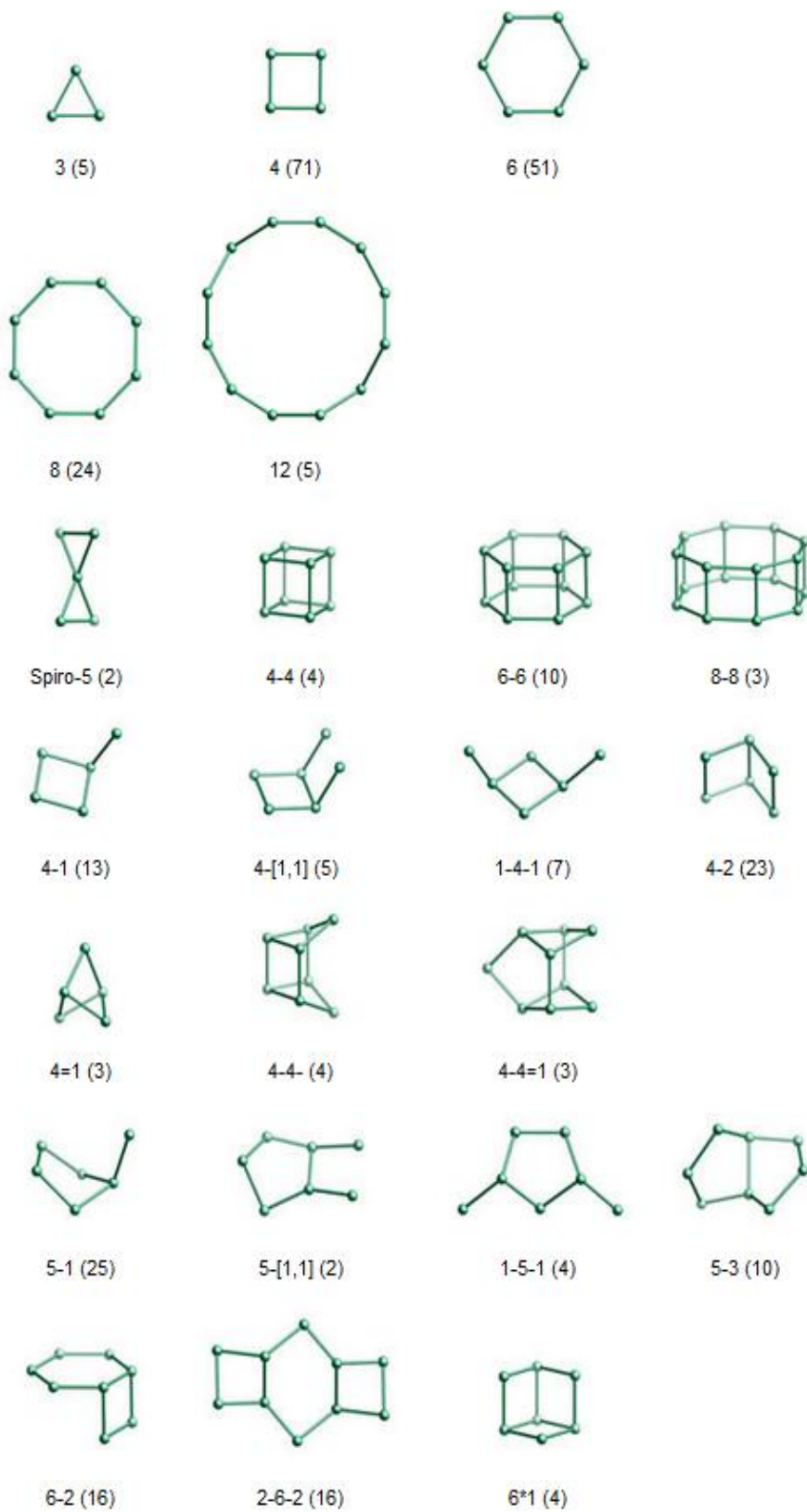


Figura 1.1-2 Unidades estructurales secundarias (SBU)

Las “*unidades estructurales secundarias*” (SBU, por sus siglas en inglés) son la combinación de las PBU en distintas formas, como anillos, dobles anillos y otras estructuras un poco más complicadas. La Figura 1.1-2 muestra las SBU que existen y el numero entre paréntesis indica su frecuencia, sin embargo, con la síntesis de las nuevas zeolitas es muy complicado construir la estructura de una zeolita con SBU, por lo tanto, en su lugar se usan las CBU's. [31].

Las CBU's (unidades de construcción compuestas) representan una característica estructural común a varios tipos de zeolitas, como puede ser una cadena, un canal o una cavidad, y a diferencia de las SBU's estas se pueden superponer y no necesariamente deben formar toda la estructura, por lo tanto, se vuelve más practico utilizarlas. Para identificar las CBU's se decidió darle a cada una un código de 3 letras asociado a un tipo de zeolita en el cual se encuentra presente junto con su número de T-átomos (Si, Al, P, etc.), algunos ejemplos de CBU's se pueden ver en la Figura 1.1-3 [32].

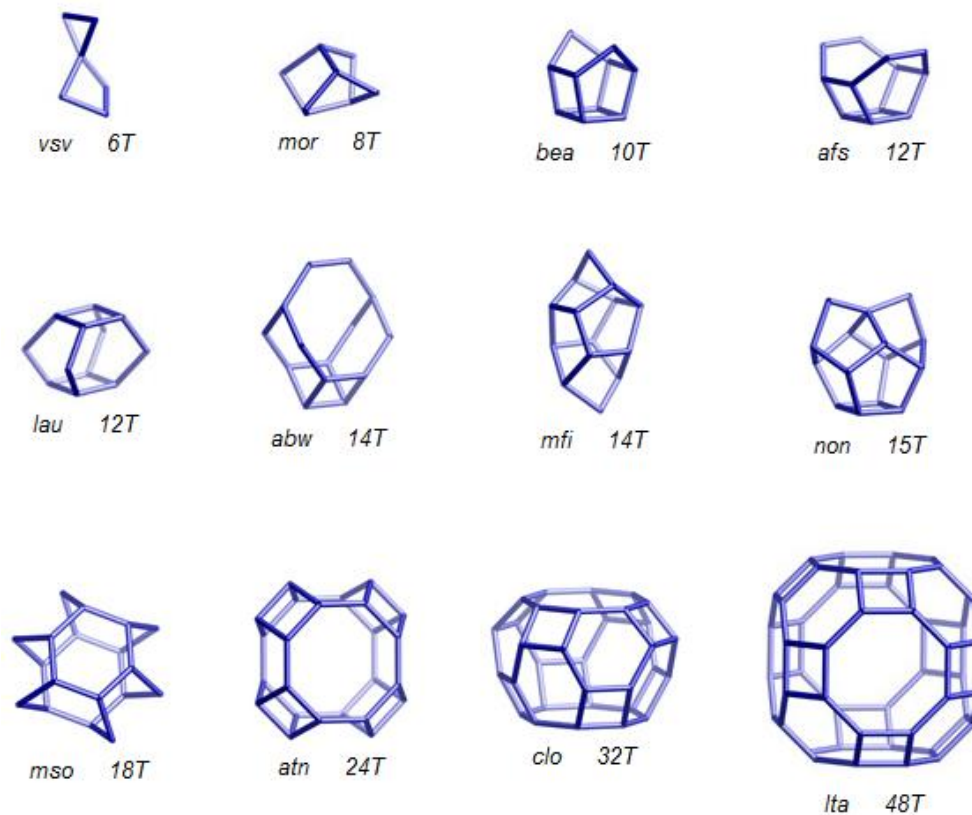


Figura 1.1-3 Algunos tipos de unidades estructurales compuestas (CBU)

1.1.3 Aplicaciones

En estos tiempos, las zeolitas tienen muy diversas aplicaciones debido a ciertas propiedades que las hacen ideales para resolver determinados problemas, por ejemplo, se utilizan en el tratamiento de agua por su capacidad de intercambio iónico o como catalizadores heterogéneos por su gran área superficial y estabilidad térmica. También se ocupan como adsorbentes, en detergentes, en la horticultura, como alimento para animales de granja o arena para mascotas, y la lista seguirá creciendo porque cada día se están encontrando nuevas aplicaciones en diversas áreas, por ejemplo, en medicina. Se estima que el mercado de zeolitas para 2024 alcance un valor de \$4.9 billones de dólares con una tasa compuesta de crecimiento anual de 5.3% en el periodo 2019-2024 [33].

a. Adsorbentes

Por su estructura microporosa las zeolitas son excelentes adsorbentes, porque funcionan como “tamices moleculares”, es decir, solamente las moléculas que son lo suficientemente pequeñas para difundirse dentro de sus poros serán las que se adsorban, por lo tanto, el tamaño de poro es un factor determinante [22, 34]. Este varía evidentemente según el tipo de zeolita, pero depende igualmente de los cationes que estén como invitados en la estructura, así las zeolitas utilizadas como adsorbentes se clasifican comercialmente de acuerdo con su tamaño de poro, esta clasificación se muestra en la Tabla 1.1-3 [35].

Tabla 1.1-3 Clasificación de las zeolitas según su tamaño de poro

Tipo	Tamaño de poro	Zeolita	Catión
3 A	3Å	A	K ⁺
4 A	4Å	A	Na ⁺
5 A	5Å	A	Ca ²⁺
13 X	10Å	X	Na ⁺

Su función primordial es separar ciertos componentes de una mezcla, como sucede en el procesamiento del gas natural, donde las zeolitas se ocupan para adsorber

H₂O, CO₂, H₂S y otros contaminantes. Es muy importante remover el vapor de agua del gas natural para evitar la formación de hidratos, los cuales pueden obstruir válvulas o tuberías, además, si el gas natural contiene agua condensada, este se vuelve corrosivo y reduce su eficiencia energética [36].

También son útiles en varias áreas dentro de una refinería, por ejemplo, para la deshidratación de etileno y propileno. En la purificación de hidrogeno vía PSA (Pressure Swing Adsorption) se encargan de eliminar impurezas como H₂O, CO, CO₂, metano y etanol. Igualmente se usan como adsorbentes de H₂O y CO₂ antes de la separación criogénica del aire para obtener nitrógeno y oxígeno [37].

b. Catalizadores heterogéneos

El uso comercial de las zeolitas en esta área empezó a inicios de los 60's, cuando la síntesis de la zeolita Y consiguió revolucionar la industria de refinación del petróleo por su gran desempeño como catalizador en el craqueo catalítico (FCC). Su éxito fue producto de varios factores, por ejemplo, su gran área superficial, sus grandes poros, su excelente estabilidad térmica e hidrotérmica, pero sobre todo por la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted en su estructura.

Un sitio ácido tipo Brønsted se genera cuando la carga negativa producida por el [Al³⁺] es compensada por un H⁺ [38] como se muestra en la Figura 1.1-4. Para obtener esta forma ácida, la zeolita con iones NH₄⁺ se calcina hasta 500 °C con el fin de remover NH₃ y así formar los sitios tipo Brønsted [39].

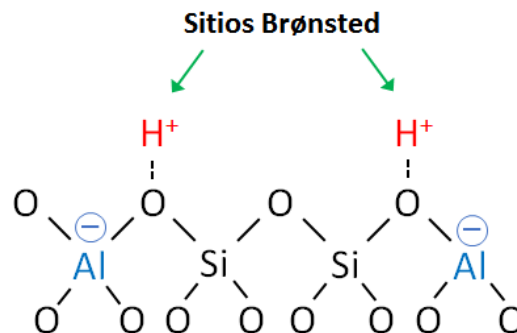


Figura 1.1-4 Sitios ácidos tipo Brønsted de una zeolita

Se pueden sustituir los $[Al^{3+}]$ en la estructura de la zeolita por algún otro elemento con la misma carga, como lo son Ga, B o Fe. Los sitios de Brønsted producto de esta sustitución tienen distinta fuerza, por ejemplo, el $[B^{3+}]$ crea sitios ácidos más débiles que el $[Ga^{3+}]$, pero el $[Al^{3+}]$ produce sitios con mayor fuerza que ambos [40]. Ante esta situación es importante mencionar que no necesariamente mayor acidez en una zeolita conlleva a que sea un mejor catalizador, ya que la fuerza de los sitios también afecta la selectividad [41].

Aparte de la presencia de sitios ácidos las zeolitas tienen otra cualidad, su estructura microporosa les da la capacidad de ser un catalizador selectivo, P. B. Weisz y V. J. Frillette fueron los primeros en introducir esta idea en 1960 [42] y años después fue organizada por Csicsery [43] en tres tipos de catálisis con selectividad de forma:

- *Catálisis selectiva por reactivo*

Este tipo de catálisis ocurre cuando la zeolita se comporta primero como un tamiz molecular, permitiendo solo la adsorción de las moléculas con un tamaño menor al diámetro de sus poros para que puedan reaccionar en los sitios activos, como se muestra en la Figura 1.1-5 (a).

- *Catálisis selectiva por producto*

Después de que los reactivos son adsorbidos por la zeolita y llegan a los sitios activos, solamente los productos que cumplan con la forma y el tamaño necesario para poder difundirse entre los poros serán aquellos que se liberen, así se puede ver en la Figura 1.1-5 (b).

- *Catálisis selectiva por estado de transición:*

Una reacción puede tener diferentes mecanismos para convertir los reactivos en productos, en este caso solo aquel que involucre un estado de transición compatible con el tamaño de los poros se llevará a cabo, mientras que los demás serán inhibidos, ver Figura 1.1-5 (c).

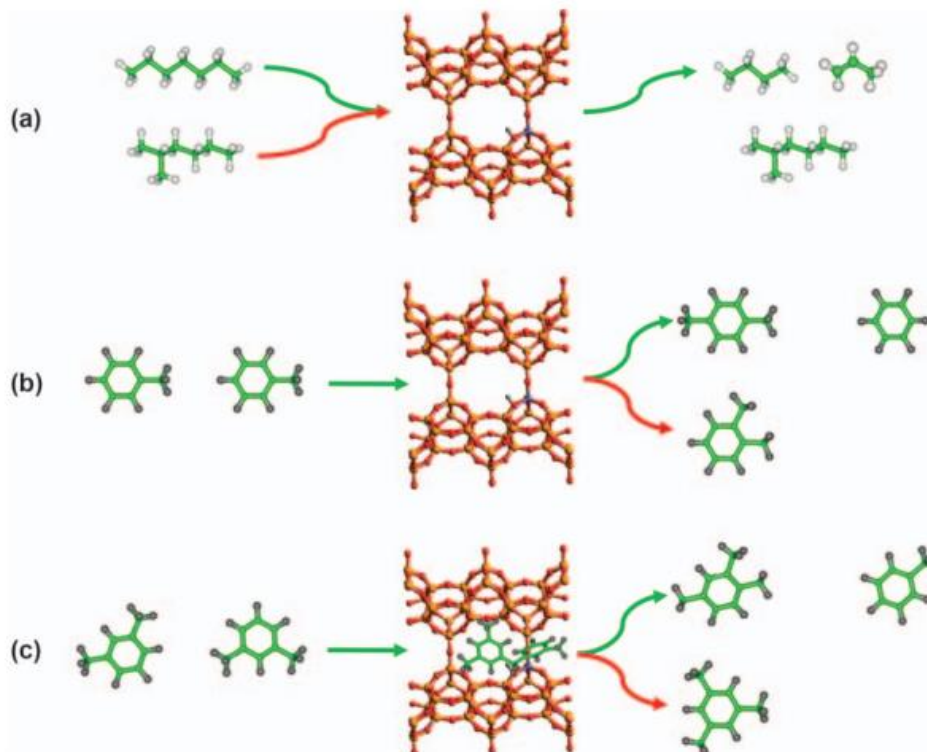


Figura 1.1-5 Selectividad de forma: (a) por reactivo (b) por producto (c) por estado de transición

1.1.4 Mordenita

La mordenita natural fue descubierta en 1864 sobre las costas de la Bahía de Fundy, en el Condado de King, Nueva Escocia, Canadá [44]. La mordenita es una de las zeolitas más abundantes en la naturaleza y se ha utilizado principalmente como catalizador para las reacciones de hidrocrackeo, hidroisomerización, alquilación y producción de dimetilaminas, aunque también se ocupa comúnmente en la adsorción y separación de gases.

La fórmula química de la mordenita es $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}] [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]$ -MOR y tiene un sistema de poros formado por anillos de 12 átomos de $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$ conectados por anillos de 8 átomos de $2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$ como se muestra en la Figura 1.1-6, su celda unidad es ortorrómbica con $a=18.3 \text{ \AA}$, $b=20.5 \text{ \AA}$ y $c=7.5 \text{ \AA}$ y tiene una densidad estructural de $17.2\text{T}/1000 \text{ \AA}^3$ [30].

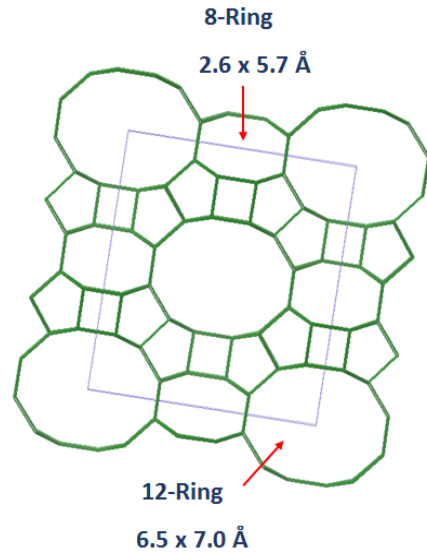


Figura 1.1-6 Estructura de la mordenita

1.2 Catalizadores de oro soportados

Hoy más que nunca los catalizadores heterogéneos son fundamentales para el éxito de la industria química, sin ellos muchos procesos no serían viables técnicamente, su costo aumentaría en gran medida y tendrían un mayor impacto ambiental. Hay varios tipos de catalizadores heterogéneos, pero uno de los más importantes son los catalizadores metálicos (platino, paladio, iridio, plata, oro, etc.), estos consisten en pequeñas partículas metálicas soportadas en otro material, ya que la base para lograr una excelente actividad catalítica es el tamaño nanométrico de estas partículas.

Este es el caso del oro, por mucho tiempo se consideró catalíticamente inerte porque no se tenía en escala nanométrica, fue hasta que terminaba la década de los 80's –cuando Haruta *et al.* [5] publicaron sus resultados sobre nanopartículas de oro soportadas en diferentes óxidos metálicos para la oxidación de CO a baja temperatura–, que este paradigma del oro como material sin propiedades como catalizador cambió, y desde entonces las investigaciones sobre el tema han aumentado drásticamente.

Sin duda, la oxidación de CO es la reacción más conocida para los catalizadores de oro, no obstante, existe una cantidad importante de aplicaciones del oro en catálisis

que también se han desarrollado y otras que aún se están investigando [45], por ejemplo, Graham Hutchings descubrió que el oro soportado en carbón podía funcionar para reemplazar al HgCl_2 como catalizador en la hidroclicación de acetileno para producir cloruro de vinilo, el cual es la materia prima para fabricar el policloruro de vinilo (PVC), uno de los polímeros de mayor consumo global [46].

Otras reacciones para las que se emplean catalizadores de oro son la oxidación de alcoholes a aldehídos y cetonas, la oxidación de hidrocarburos, la hidrogenación selectiva de alquinos y dienos, entre muchas más.

1.2.1 Métodos de preparación

Un factor muy importante para conseguir partículas de oro con un tamaño menor a los 10 nm, condición para que el catalizador presente actividad [47], es seleccionar el método adecuado para el tipo de soporte que se pretende utilizar, por esta razón se describirán brevemente algunos de los métodos más comúnmente empleados.

a. Impregnación

El método más tradicional para preparar catalizadores metálicos soportados es la impregnación, el primer paso de este método consiste en humedecer el soporte con una solución de la sal precursora del metal, después se elimina el exceso de agua por evaporación (secado) y finalmente el material resultante es sometido a un tratamiento térmico (calcinación, reducción) para tener las partículas metálicas [48].

Sin embargo, cuando se usa el ácido cloroáurico (HAuCl_4) como precursor del oro, el tamaño de las partículas crece considerablemente debido a la presencia de cloruros, dando como resultado una baja o nula actividad catalítica [6].

b. Adsorción iónica

Es un método similar a la impregnación, pero en lugar de solo utilizar el volumen requerido para humedecer el soporte, se ocupa una cantidad mucho mayor de la solución precursora del metal para dispersar –durante determinado tiempo– el

soporte, después se centrifuga, se lava con agua y se pone a secar, para proceder a la activación mediante un tratamiento térmico.

La especie precursora del oro puede tener carga positiva o negativa en solución, en otras palabras, la adsorción es aniónica o catiónica. En la adsorción aniónica también se hace uso del HAuCl_4 , la justificación es que a un pH ácido la superficie del TiO_2 tiene una carga positiva, la cual interactúa favorablemente con los iones $[\text{AuCl}_4]^-$ provocando su adsorción, no obstante, el método no fue muy eficiente, ya que solamente se logró un depósito máximo del 1.5% de oro y el tamaño promedio de las nanopartículas fue de 4 nm [49].

Para la adsorción catiónica se emplea el complejo $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ (en: etilendiamina), cuya síntesis fue descrita por Block & Bailar [50], este método fue desarrollado originalmente para introducir partículas de oro en la zeolita Y [51], posteriormente se experimentó en otro tipo de soportes como el TiO_2 y el SiO_2 , consiguiendo partículas entre 2-4 nm y de 2-3 nm, respectivamente.

El pH de la solución de $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ es un factor importante para el porcentaje de oro que se deposita en el soporte, conforme se aumenta el pH –añadiendo unas gotas de etilendiamina– se consigue una mayor cantidad de oro soportado, pero esto también ocasiona que las partículas de oro aumenten su tamaño alrededor de 2 nm, ahora bien, la segunda alternativa para incrementar el porcentaje de oro consiste en dejar más tiempo en agitación la solución junto con el soporte, aunque igualmente provoca partículas más grandes, este comportamiento prevalece en ambos soportes, en el TiO_2 [49] y para el SiO_2 [52].

c. Depósito-precipitación

El depósito-precipitación es una de las mejores opciones para tener nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos, al igual que en la adsorción iónica se coloca el soporte en una solución precursora del metal –normalmente se ocupa el HAuCl_4 –, después se ajusta a un pH entre 7-8 agregando NaOH , provocando la formación de especies como $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$ que precipitan como $\text{Au}(\text{OH})_3$ sobre

la superficie del soporte, para concluir, el soporte se lava con el fin de quitar los cloruros, se seca en vacío y recibe un tratamiento térmico para su activación [6, 53].

El depósito-precipitación con NaOH (DPNaOH) desarrollado por Haruta y col. [54] permite obtener partículas de oro con un diámetro entre 2-3 nm, pero solamente se puede depositar hasta un 3% en peso de oro. Para superar este inconveniente Zanella *et al.* [49] decidieron ocupar urea en lugar de NaOH. En este método, la descomposición de la urea incrementa gradualmente el pH de la solución y sus productos reaccionan con las especies precursoras de oro para formar un compuesto amorfo color naranja que precipita sobre la superficie del soporte.

La formación de este compuesto amorfo de oro, carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrogeno –en lugar del $\text{Au}(\text{OH})_3$ – permite el depósito de hasta un 8% en peso de oro, la precipitación casi total del oro sucede cuando el pH de la solución todavía es ácido, es decir, durante la primera hora de reacción. Por otra parte, el tamaño de partícula decrece conforme se aumenta el tiempo para el depósito, se necesitan 16 horas para obtener partículas con un diámetro entre los 2-3 nm, parecido al resultante del DPNaOH [15].

1.2.2 Tipos de soporte

El soporte para las nanopartículas de oro es otro factor por considerar en la oxidación de CO, porque aparte de que influye en la eficiencia del método de preparación y en el tamaño de partícula, también es determinante para el mecanismo de reacción y por tanto en la actividad catalítica.

Existen diferentes tipos de soporte, aunque los más habituales son los óxidos metálicos, estos se dividen en óxidos reducibles (Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, TiO_2 , ZnO, etc.) y en óxidos no reducibles (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, etc.) [55]. La característica más relevante de un óxido reducible es su capacidad para almacenar y crear vacancias de oxígeno, principalmente por este motivo el oro depositado en óxidos reducibles tiene una mejor actividad y menor dependencia del tamaño de partícula. Mientras que, con los óxidos no reducibles, donde su baja capacidad de almacenar oxígeno

provoca que solo partículas muy pequeñas (diámetro menor a 2 nm), tengan actividad [56].

Además de los óxidos metálicos, se han investigado otros tipos de soporte para el oro, por ejemplo, están los hidróxidos de metales alcalinotérreos, como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que sorprendentemente a temperaturas por debajo de los 0 °C presentó una mejor actividad que el Au/TiO_2 . La explicación a este hecho fue la débil interacción entre el CO_2 y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, es decir, el CO_2 formado esta menos tiempo adsorbido en el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que en el TiO_2 [57]. El $\text{La}(\text{OH})_3$ también funciona bien como soporte, por coprecipitación se consiguieron nanopartículas de oro con un diámetro promedio de 1.5 nm, las cuales presentaron actividad para la oxidación de CO a -80 °C [58].

Finalmente, se pueden encontrar reportes con nuevas alternativas de soportes, uno de ellos pertenece a Jiang *et al.* [59], quienes ocuparon una clase de MOF (ZIF-8) para depositar el oro; sin embargo, apenas lograron un 50% de conversión de CO con una temperatura alrededor de 200 °C, dependiendo del porcentaje de oro. La hidroxiapatita es una opción más de soporte; por depósito precipitación con NaOH, Phonthammachai *et al.* [60] consiguieron depositar hasta un 4.8% de oro con nanopartículas entre 5-11 nm, logrando convertir el 100% de CO a una temperatura superior a 150 °C.

1.2.3 Nanopartículas de oro soportadas en zeolitas

Las investigaciones sobre zeolitas con nanopartículas de oro como catalizadores se iniciaron hace bastantes años, por supuesto después del descubrimiento de las propiedades catalíticas del oro para la oxidación de CO [5]. Una de las publicaciones más antiguas pertenece a Yih-Ming Kang y Ben-Zu Wan [61], quienes ocuparon el depósito-precipitación con NaOH para obtener partículas de oro sobre la zeolita Y, aunque su diámetro promedio más pequeño fue de 10 nm y solo lograron depositar un bajo porcentaje de oro –menos del 2%–, obtuvieron una conversión inicial de CO mayor al 90% a una temperatura de 30 °C, sin embargo, la actividad de sus catalizadores decayó hasta un 65% después de 48 horas, según ellos esta pérdida

de actividad se debe a la transformación de las especies Au³⁺ en partículas oro que tienen poca actividad.

A partir de este momento se buscaron distintos métodos de preparación para obtener mejores catalizadores con nanopartículas de oro en zeolitas, por ejemplo, Ichikawa *et al.* incorporaron iones Au(I) en la zeolita NaY mediante una reacción sólido-vapor usando Au₂Cl₆ [62]. Tiempo después este método sería utilizado para estudiar la oxidación de CO ocupando como catalizador el sistema Au/H-Mordenita [63]. Sin embargo, trabajos posteriores se enfocaron principalmente en integrar en las zeolitas otro metal además del oro, algunos de estos artículos se listan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Tabla 1.2-1.

Tabla 1.2-1 Zeolitas con nanopartículas de oro

Zeolita	Metales	Métodos	Tamaño	% Conversión	Temperatura	Referencia
Y	Au Fe	AC Imp	11 nm	50 %	250 °C	[64]
Y	Au Na	DP NaOH AC	1.7 nm	30%	25 °C	[65]
Mordenita	Au Cu	AC AC	8.2 nm	30 %	200 °C	[17]
Mordenita	Au Ce	DP NaOH Imp	5 nm	100 %	125 °C	[18]
Mordenita	Au Mn	DP NaOH AC	2-15 nm	90%	100 °C	[19]
ZSM5	Au Mn	DP NaOH AC	40-90 nm	85%	250 °C	[19]

Nota: AC: Adsorción Catiónica AA: Adsorción Aniónica
 Imp: Impregnación DP NaOH: Depósito-precipitación NaOH

Bogdanchikova et al. [64] depositaron nanopartículas de oro por intercambio iónico a partir de una solución de $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$ sobre la zeolita Y, la cual previamente fue modificada con hierro por impregnación. El catalizador se calcinó a 500 °C por 1 h, se obtuvieron nanopartículas de oro de 11 nm y se logró una conversión menor al 50% a 250 °C en la reacción de oxidación de CO.

De acuerdo con Smoletseva et al. [17], el catalizador Au/Cu/Mordenita da lugar a partículas de oro con un tamaño de 8.2 nm, no obstante, se observa un bajo porcentaje de oxidación de CO incluso a 200 °C, alcanzándose un máximo de 30% de conversión. Aunque este catalizador no tuvo un gran desempeño, los autores hicieron la comparación respecto al catalizador Au/Mordenita preparado con el mismo proceso, y observaron que el porcentaje de conversión de CO alcanzado por este catalizador fue solamente del 10% a la misma temperatura, por lo tanto, el cobre tiene un efecto positivo en la reacción de oxidación de CO.

Por otro lado, la presencia de cerio en el catalizador Au/Ce/Mordenita preparado por depósito precipitación con NaOH incrementó notablemente la oxidación de CO, la cual alcanzó un 100% de conversión a los 125 °C [18]. Este aumento puede ser consecuencia de un mayor porcentaje de oro depositado en la mordenita con cerio, así como del tamaño de las partículas de oro en el catalizador Au/Ce/Mordenita, las cuales son más pequeñas en comparación a las partículas de oro presentes en el catalizador Au/Mordenita sintetizado de la misma manera.

Además, se ha observado que el manganeso provoca un efecto similar en el catalizador Mn/Au/Mordenita, es decir, incrementa la cantidad de oro depositado de 0.6% a un 2.6% y disminuye el tamaño de las partículas de oro (2-15 nm) en comparación con las del catalizador sin manganeso (7-50 nm) y lo más importante hubo un considerable aumento en la oxidación de CO [19].

Hasta este momento, los catalizadores con nanopartículas de oro soportadas en zeolitas para la oxidación de CO todavía no tienen buenos resultados. El tamaño promedio de las nanopartículas de oro es mayor a los 5 nm, por consecuencia, se necesita de una mayor temperatura para conseguir la conversión total de CO.

1.2.4 Reacción de oxidación de CO

El método de preparación, el tipo de soporte y el tamaño de las nanopartículas de oro son factores determinantes para la eficiencia de un catalizador en la oxidación de CO, sin embargo, otro aspecto fundamental que aún no se ha mencionado, es como se lleva a cabo la reacción. Existen diversas propuestas de mecanismo, pero la mayoría coincide en ciertos puntos, como que la adsorción de CO se da preferentemente sobre las nanopartículas de oro y que el perímetro interfacial entre oro y soporte es un sitio activo para la reacción [66].

Cuando el soporte es un óxido reducible se presenta un mecanismo Mars Van Krevelen. Primero se adsorbe el CO sobre la partícula metálica cerca de la interfase con el soporte, después reacciona con un oxígeno de la red para formar el CO₂ y deja una vacante de oxígeno, Figura 1.2-1 (a). En un segundo paso, la vacante se puede llenar por la adsorción disociativa de otra molécula de O₂, Figura 1.2-1 (b) [67].

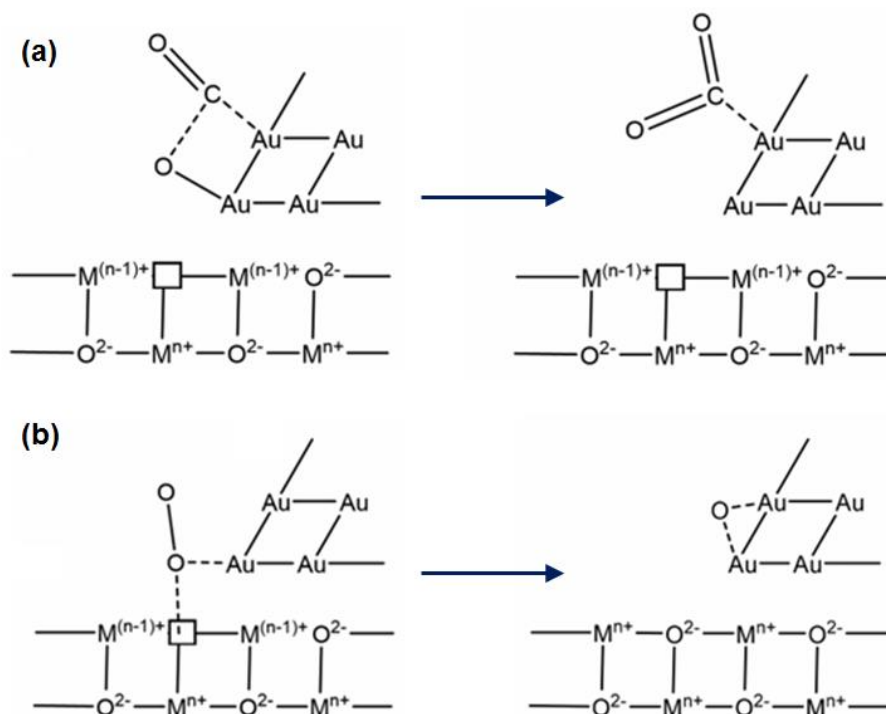


Figura 1.2-1 Mecanismo Mars van Krevelen para la oxidación de CO

OBJETIVO

Sintetizar catalizadores heterogéneos con nanopartículas de oro soportadas en MOR/TiO₂ mediante el método depósito precipitación con urea para evaluar su eficiencia en la reacción oxidación de CO.

Objetivos particulares.

- Determinar el efecto que tiene el porcentaje de TiO₂ combinado físicamente con la mordenita sobre el depósito de oro y la oxidación de CO.
- Depositar nanopartículas de oro sobre mordenita-TiO₂ a través del método de depósito precipitación con urea.
- Evaluar el desempeño de los catalizadores Au/MOR/TiO₂ sintetizados en la oxidación de CO

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del soporte

2.1.1 Tratamiento térmico para obtener la H-Mordenita

La mordenita CBV 20A, la cual está en forma amónica y tiene una relación Si/Al de 20, se utilizó para obtener la H-Mordenita. La calcinación de la mordenita se realizó siguiendo el programa mostrado en la Tabla 2.1-1.

Tabla 2.1-1 Programa de temperatura para obtener la H-Mordenita

Etapa	Temperatura	Tiempo
1	50 °C	140 min
2	100 °C	140 min
3	150 °C	210 min
4	200 °C	20 min
5	250 °C	20 min
6	300 °C	20 min
7	350 °C	180 min
8	400 °C	45 min
9	450 °C	45 min
10	520 °C	80 min
11	580 °C	180 min

2.1.2 Combinación de la mordenita con TiO₂

Las muestras Mordenita-TiO₂ se prepararon por el método de dispersión en estado sólido. Inicialmente, se combina el TiO₂ (Degussa P25) con etanol y se coloca en ultrasonido por 5 minutos. Posteriormente se vierte la solución a un mortero y se añade la mordenita, se mezcla vigorosamente durante 5 minutos para después vaciarla a un crisol en donde se deja secar toda la noche a 110 °C. Por último, el material es calcinado a 450 °C por 6 horas [68].

Se prepararon 3 muestras con diferente porcentaje en masa; se utilizaron 7%, 21% y 28% de TiO₂ en las muestras con mordenita ácida, las cuales se denominaron HMOR-TiO₂ (7), HMOR-TiO₂ (21) y HMOR-TiO₂ (28), los detalles de las cantidades utilizadas se muestran en la Tabla 2.1-2

Tabla 2.1-2 Síntesis de la mordenita con TiO₂

Nombre de la muestra	Mordenita (mg)	TiO ₂ (mg)
HMOR-TiO ₂ (7)	930	70
HMOR-TiO ₂ (21)	790	210
HMOR-TiO ₂ (28)	720	280

2.2 Síntesis de catalizadores

El método utilizado para depositar las nanopartículas de oro fue el DPU [49], para este se requiere una solución de ácido cloroáurico (HAuCl₄ · 3H₂O) a una concentración de 4.2x10⁻³ M y otra de urea a 0.42 M, con la finalidad de mantener una relación molar 1:100 de Au³⁺:urea. Los cálculos requeridos para determinar la cantidad de ácido cloroáurico y de urea en función de la masa de soporte se encuentran en el Anexo A.

La síntesis se realizó en un reactor de vidrio de doble pared, el cual previamente fue forrado con papel aluminio, debido a que el precursor de oro es sensible a la luz. El procedimiento consistió en verter en el reactor primero el ácido cloroáurico, después la urea y finalmente el soporte, esta mezcla se deja en agitación durante 16 horas a 80°C para conseguir un menor tamaño de las nanopartículas de oro.

Una vez finalizado el tiempo de agitación, la solución se centrifuga a 10,500 rpm por 5 minutos para separar el sólido, después se dispersa nuevamente con un volumen de 100 ml de agua destilada por cada gramo de catalizador preparado, se vierte al reactor y se deja en agitación por 10 minutos a 50 °C para lavarlo –se repitió el proceso de lavado en 4 ocasiones más–, finalmente el material obtenido se seca a vacío por 2.5 horas a 80 °C y se guarda en oscuridad dentro de un desecador.

Se prepararon 5 catalizadores heterogéneos de oro con una carga metálica del 5%. La nomenclatura ocupada para identificar cada muestra consiste en el símbolo Au seguido del nombre del soporte utilizado, esta nomenclatura y un resumen de las características de cada material se encuentran en la Tabla 2.2-1 Tabla 2.2-1.

Tabla 2.2-1 Catalizadores para la oxidación de CO

Nombre de la muestra	Soporte	% TiO ₂	% Au
Au / HMOR-TiO ₂ (7)	HMOR-TiO ₂ (7)	7	5
Au / HMOR-TiO ₂ (21)	HMOR-TiO ₂ (21)	21	5
Au / HMOR-TiO ₂ (28)	HMOR-TiO ₂ (28)	28	5
Au / HMOR	HMOR	-	5
Au / TiO ₂	TiO ₂	100	5

2.3 Evaluación catalítica en la reacción de oxidación de CO

La evaluación del desempeño catalítico en la oxidación de CO de cada uno de los catalizadores preparados se realizó en un sistema de reacción (RIG-150), el cual está compuesto principalmente por un horno y su controlador de temperatura, además de un sistema de válvulas y controladores de flujo para fijar la composición de los gases a la entrada de un reactor tubular de vidrio que tiene un plato poroso para sostener el catalizador. Este sistema está acoplado a un cromatógrafo Agilent modelo 7820A equipado con una columna Agilent CP-Sil de 0.32 mm x 50 m, donde cada 5 minutos se inyecta un volumen de 1mL para medir la cantidad de CO a la salida del reactor, para esto se utiliza un detector de ionización de flama.

Previo a la reacción, se realizó la activación in situ del catalizador. Este proceso consistió en colocar en el reactor 40 mg de la muestra sintetizada por DPU, posteriormente fue tratada térmicamente en presencia de un flujo de 40 mL/min de H₂. El tratamiento térmico se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 300 °C usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min, una vez que la muestra alcanzó los 300 °C se mantuvo a esta temperatura por 2 horas más y finalmente se dejó

enfriar. Después de la activación se hizo pasar la mezcla de reacción compuesta por 98% N₂, 1% O₂ y 1% CO con un flujo total de 100 mL/min. Durante la reacción, la temperatura se aumenta 2°C/min desde la temperatura ambiente hasta llegar a los 300 °C, con el objetivo de conocer la eficiencia del catalizador en función de la temperatura.

Para conocer la eficiencia del catalizador primero se determina la cantidad inicial de CO, esta fue medida directamente desde la alimentación a través de una línea alterna que no va hacia el reactor, como se observa en la Figura 2.3-1. Después esta línea se cierra para dirigir la mezcla de reacción hacia el reactor y medir la cantidad final de CO en la salida del reactor, el porcentaje de conversión de CO se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\%CO = \left(\frac{CO_i - CO_f}{CO_i} \right) \times 100\%$$

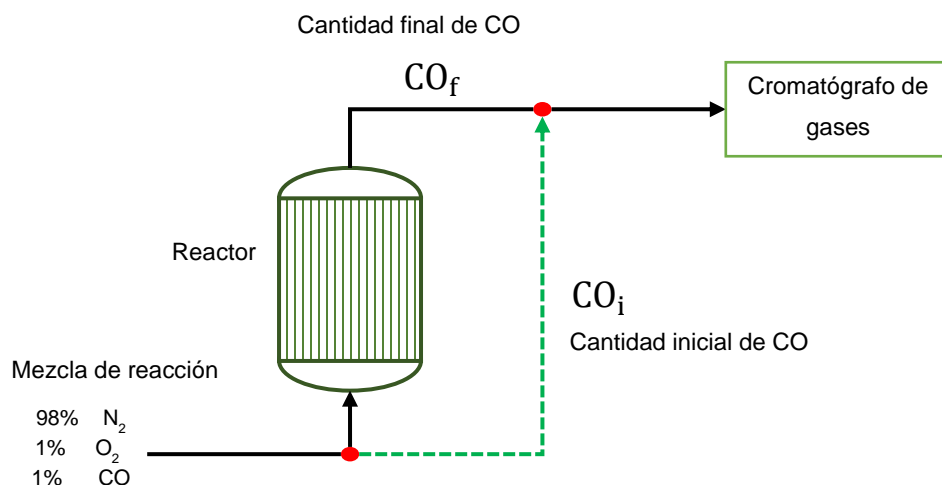


Figura 2.3-1 Diagrama de flujo de la reacción de CO

Debido a que las condiciones de activación del catalizador, como la temperatura y el gas de tratamiento, pueden cambiar la estructura e influir directamente sobre el tamaño de las partículas de oro [69], se probaron diferentes gases de tratamiento y varias temperaturas de activación en el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (28), acorde a la Tabla 2.3-1. El tratamiento térmico para la activación ocupa siempre un flujo de 40 mL/min del gas de tratamiento correspondiente y consiste en calentar el

catalizador con una rapidez de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de activación, la cual finalmente se mantiene por 2 horas y después se deja enfriar.

Tabla 2.3-1 Condiciones de tratamiento térmico para activación de Au / HMOR-TiO₂ (28)

Catalizador	Gas	Temperatura de activación
Au / HMOR-TiO ₂ (28)	H ₂	250 °C
Au / HMOR-TiO ₂ (28)	H ₂	300 °C
Au / HMOR-TiO ₂ (28)	H ₂	400 °C
Au / HMOR-TiO ₂ (28)	Aire	300 °C

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Potencial zeta

El potencial zeta es una propiedad que determina cuan estable será un sistema coloidal, si el valor del potencial zeta se encuentra en el intervalo (-30mV, 30mV) el sistema será inestable, es decir, las partículas terminarán por aglomerarse. Por otro lado, si el potencial zeta esta fuera de ese intervalo significa que las partículas tienen la suficiente carga para mantenerse separadas unas de otras y por lo tanto el sistema será estable. El pH es uno de los principales factores que afectan el potencial zeta, al valor de pH cuando el potencial zeta es igual a cero se le conoce como punto isoeléctrico y representa las condiciones de mayor inestabilidad del sistema.

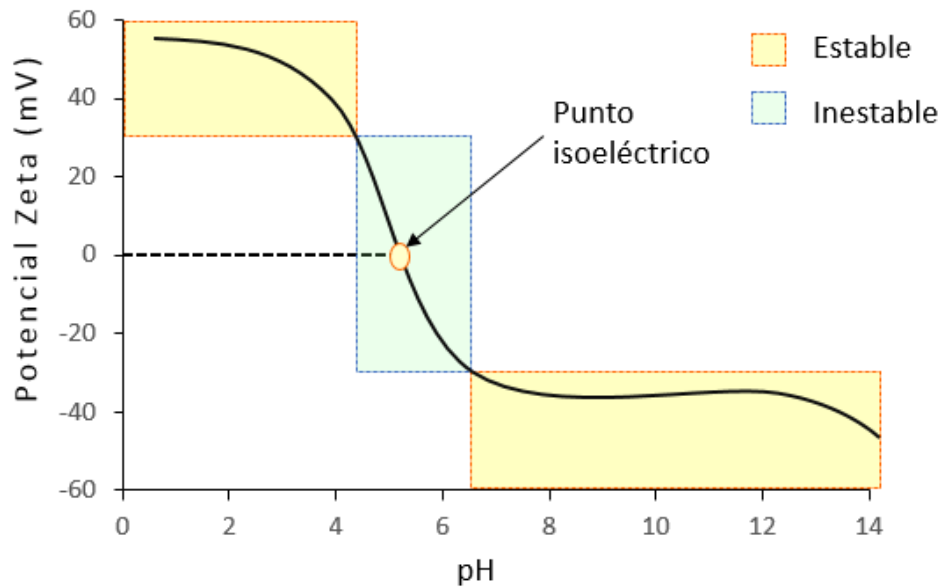


Figura 2.4-1 Potencial Zeta como función del pH

El punto isoelectrico del soporte es una propiedad fundamental en la síntesis de los catalizadores con nanopartículas de oro mediante el depósito precipitación con urea, ya que este método tiene mejores resultados cuando el punto isoelectrico del soporte es mayor a 5 [70]. Si se clasificaran los soportes únicamente por su punto isoelectrico, el TiO_2 sería una excelente opción porque su punto isoelectrico se encuentra alrededor de 6.2 [71], en cambio, el punto isoelectrico para muchas zeolitas todavía es un valor desconocido, solo en algunos casos se ha reportado como inferior a 2 [16].

El depósito precipitación con urea funciona mejor con el TiO_2 , porque a un pH cercano a 3, cuando se deposita casi totalmente el oro, la superficie del TiO_2 tiene una carga positiva ya que el pH es menor a su punto isoelectrico, por lo tanto, existe una mejor interacción con las especies $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{(4-x)}]^-$, por el contrario, como las zeolitas tienen un punto isoelectrico menor a 2, tienen una superficie con carga negativa cuando se lleva a cabo el depósito del oro, por esta razón, la cantidad de oro depositada en las zeolitas debe ser menor y las nanopartículas de oro de mayor tamaño.

El potencial zeta fue determinado por dispersión de luz dinámica haciendo uso del equipo Zetasizer Nano ZS90 de la marca Malvern Panalytical –el cual utiliza un láser de 633 nm con un detector a 90°. Para llevar a cabo la medición, se preparó una solución de 0.2 mg/mL con cada uno de los soportes y se utilizó una celda modelo DTS1070.

2.4.2 Área superficial específica

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [72] es la forma más común para determinar el área superficial específica de materiales porosos. La idea fundamental de su teoría es la adsorción en multicapas de moléculas gaseosas sobre la superficie de un sólido. El equipo utilizado para determinar el área superficial es un Autosorb-1 de la marca Quantachrome Instruments.

2.4.3 Espectroscopia por Dispersión de Rayos X

La espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (EDS) es una técnica que permite conocer cuantitativamente la composición química de un material con un porcentaje de error de $\pm 10\%$. El análisis químico elemental de los catalizadores se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5900-LV y un aditamento de microanálisis EDS marca Oxford modelo ISIS, dentro del Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la UNAM. Cada muestra se analizó en 25 puntos para obtener el promedio de oro depositado.

2.4.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización que ha sido utilizada para identificar las especies de oro presentes en los catalizadores durante la reacción de oxidación de CO. La posición de la banda de las distintas especies de carbonilos depende de varios parámetros, principalmente del estado de oxidación de las nanopartículas de oro donde se adsorbe el CO. Las bandas localizadas a 2140–2120 cm^{-1} han sido asignadas al CO adsorbido en sitios cargados

positivamente $\text{Au}^{\delta+}$, las bandas en la región de $2120\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$ son normalmente asociadas con la adsorción de CO en Au^0 , mientras las bandas ubicadas debajo de 2080 cm^{-1} representan la adsorción de CO en sitios con una carga parcialmente negativa $\text{Au}^{\delta-}$ [73].

2.4.5 Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es utilizada para identificar un cambio en el estado de oxidación de los sólidos, particularmente de catalizadores metálicos soportados. La técnica consiste en aumentar linealmente la temperatura mientras se pasa a través del catalizador un flujo de H_2 diluido con un gas inerte (Ar o N_2), donde el consumo de hidrogeno se monitorea con un detector de conductividad térmica (TCD).

Para determinar la temperatura de reducción se utilizó un equipo de caracterización de catalizadores automatizado AutoChem II 2920, de la marca Micromeritics. Se pesaron y colocaron 50 mg de muestra en un reactor en U, posteriormente, en presencia de un flujo de 25 mL/min de una mezcla H_2/Ar al 10%, el catalizador fue sometido a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500°C usando una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4.6 Espectroscopia UV-Visible

Los metales se pueden considerar como una red de iones positivos fijos que están inmersos en una nube de electrones, por lo tanto, la interacción de la luz visible con una nanopartícula metálica provoca que la nube de electrones se desplace respecto a su posición original, entonces una fuerza resultante de la atracción con la carga positiva del núcleo restaura el equilibrio y ocasiona que la nube de electrones comience a oscilar. Un plasmón es el conjunto de estas oscilaciones y corresponde a una banda del espectro dependiendo del metal; las nanopartículas de oro tienen una banda de resonancia plasmónica alrededor de 540 nm [74].

La caracterización por esta técnica se realizó en un espectrómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR de la marca Agilent Technologies. Las muestras fueron empaquetadas

en un porta muestra para solidos (40 mg aproximadamente) y enseguida activadas in-situ en H₂/Ar a 300°C, lo que permitió monitorear la formación del plasmón. Los espectros fueron colectados cada 5 minutos.

2.4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica utilizada para estudiar la estructura y composición de muestras a escala nanométrica. Un microscopio electrónico genera un haz de electrones que desciende desde la parte superior a través de una serie de lentes electromagnéticas hasta llegar a la muestra, en la zonas donde los electrones atraviesan la muestra se obtiene una imagen brillante, por el contrario, en los lugares donde los electrones son dispersados se obtiene una imagen oscura.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Actividad catalítica en la oxidación de CO

La Figura 3.1-1 muestra la capacidad de oxidación de CO de los catalizadores Au/HMOR y Au/TiO₂, ambos activados en H₂ a 300°C. El catalizador de Au/TiO₂ presenta una mayor actividad catalítica, alcanzando casi un 100% de conversión de CO a temperatura ambiente. En contraste, la muestra Au/HMOR tiene apenas un 9.5% de conversión a los 200 °C y se necesitan más de 300 °C para conseguir la oxidación total de CO.

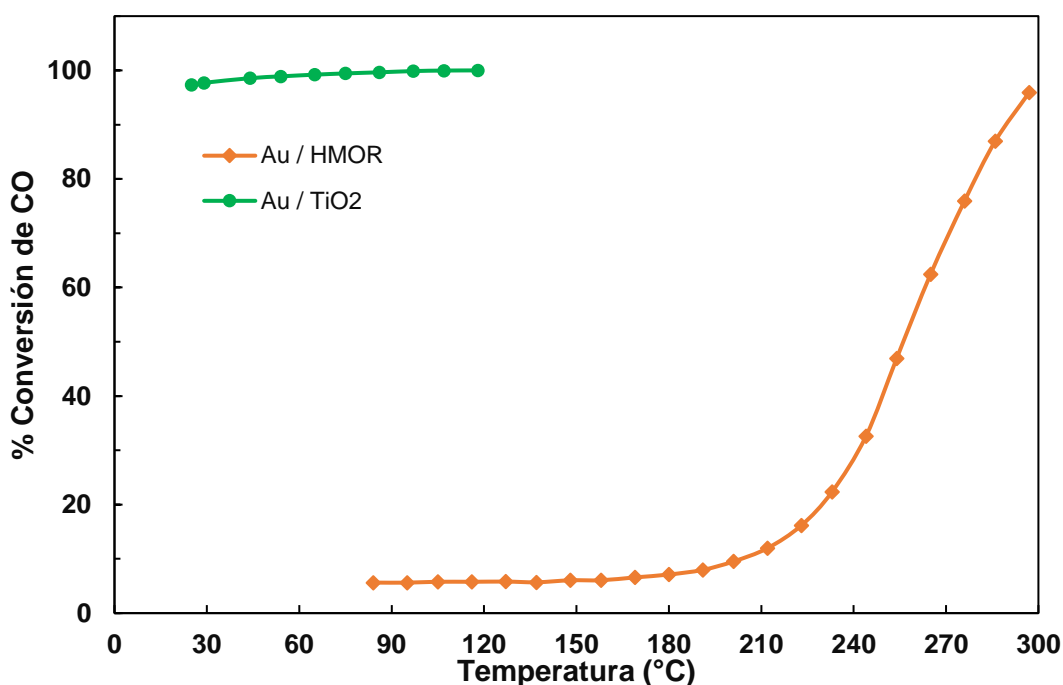


Figura 3.1-1 Actividad en la reacción de oxidación de CO de los catalizadores Au /HMOR y Au / TiO₂ activados con H₂ a 300°C

La gran diferencia en la actividad de ambas muestras se debe principalmente al tipo de soporte, mientras el TiO₂ es un óxido reducible y tiene una mayor capacidad para adsorber y crear vacancias de oxígeno, las cuales son clave en el mecanismo de oxidación de CO, la estructura de la mordenita es semejante a un óxido no reducible.

Por otra parte, en la Figura 3.1-2, la curva de oxidación de CO para el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (7), demuestra que añadir un pequeño porcentaje de TiO₂ a la mordenita incrementa notablemente su actividad. En este sentido, el catalizador

Au/HMOR tiene menos del 6% de conversión a los 100 °C, mientras que el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (7) alcanza un 55% de conversión a la misma temperatura. Sin embargo, su eficiencia aún es inferior a la presentada por el catalizador Au/TiO₂.

Al evaluar los catalizadores con mayor porcentaje de TiO₂ en el soporte, se observa que el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (28) presenta una mayor eficiencia a temperatura ambiente, logrando 87.9% de conversión, seguido del catalizador Au/HMOR-TiO₂ (21) con 71.9% de conversión. Finalmente, con una eficiencia muy por debajo está el Au/HMOR-TiO₂ (7), que solamente presenta un 13.4% de conversión de CO. Por lo tanto, existe una relación positiva entre la cantidad de TiO₂ en el soporte y la eficiencia en la reacción de oxidación de CO. En general, mientras mayor sea el porcentaje de TiO₂ agregado a la mordenita, mejor es el desempeño del catalizador.

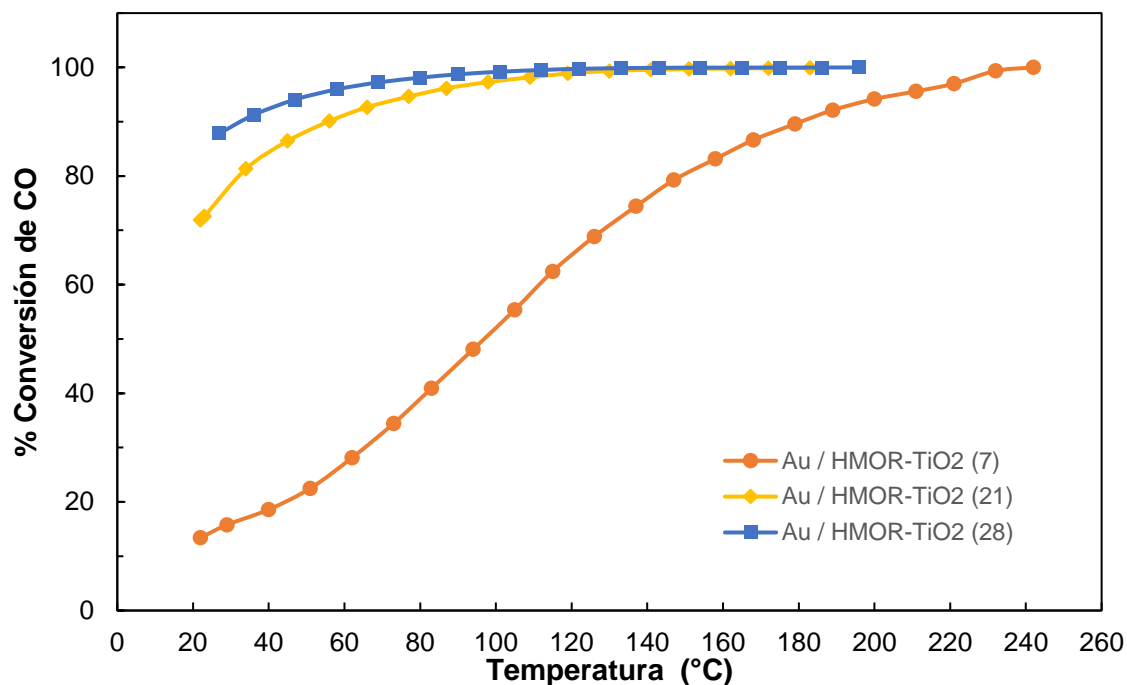


Figura 3.1-2 Efecto del %TiO₂ en el soporte sobre la oxidación de CO

3.1.1 Efecto del tratamiento térmico

El tratamiento térmico en la activación de un catalizador es una variable que también afecta su desempeño catalítico. Los resultados de la oxidación de CO para la muestra Au/HMOR-TiO₂ (28) activada bajo diferentes condiciones de temperatura y gas de tratamiento se muestran en la Figura 3.1-3.

La muestra Au/HMOR-TiO₂ (28) tratada con hidrógeno a 300°C fue el catalizador que mostró mayor conversión de CO, por esto se decidió activar el material a la misma temperatura, pero utilizando aire, no obstante, los resultados no fueron positivos, ya que este catalizador tuvo una menor conversión a temperatura ambiente, con solamente un 33.1%, aunque después de los 70 °C alcanza una eficiencia similar a la de catalizador activado con H₂.

Una vez que se determinó que la activación del catalizador se vio favorecida con hidrógeno, el siguiente paso consistió en activar el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (28) a diferentes temperaturas, observándose que cuando se activó con H₂ a una temperatura mayor, es decir, a 400 °C y a una temperatura menor, 250 °C; en ambos casos su actividad catalítica a temperatura ambiente disminuyó a 79% y 44.4% respectivamente, en comparación con el 88% de conversión alcanzado por el catalizador Au/HMOR-TiO₂ (28) TT H₂ 300. Además, también se aprecia que los catalizadores activados a 400 °C y 250 °C no solo bajaron su actividad a temperatura ambiente, sino que también requieren una mayor temperatura para llegar al 100% de conversión, por lo tanto, se puede asumir que la mejor temperatura de activación fue 300 °C.

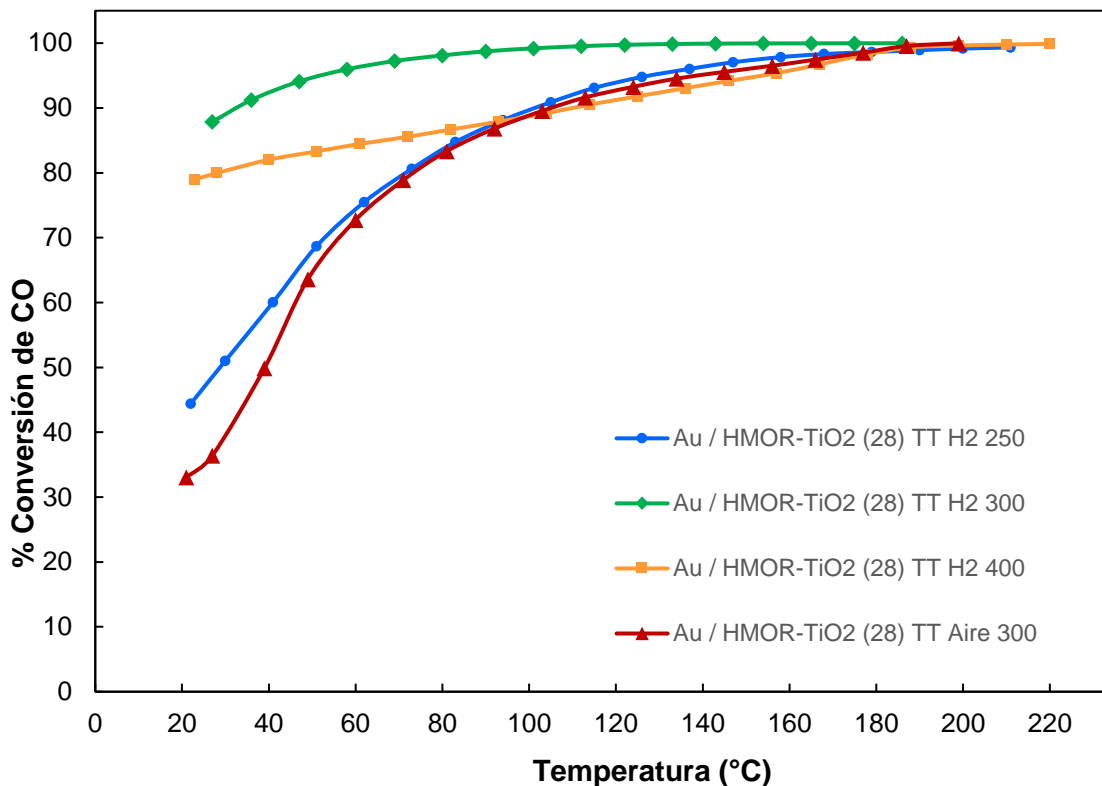


Figura 3.1-3 Tratamiento térmico óptimo de activación del catalizador Au / HMOR-TiO₂ (28)

3.2 Potencial Zeta

Se realizaron mediciones de potencial zeta para cada uno de los soportes, esto con la finalidad de determinar su influencia durante el depósito-precipitación. Los resultados se reportan en la Tabla 3.2-1.

Tabla 3.2-1 Potencial zeta de los soportes

Soporte	pH	Potencial Zeta (mV)
HMOR	3.6	-40.97
HMOR-TiO ₂ (7)	3.9	-17.75
HMOR-TiO ₂ (21)	4.1	-12.51
HMOR-TiO ₂ (28)	4.2	-5.13

Al evaluar el potencial zeta de la zeolita HMOR en solución, se observa que a pH de 3.6 es el soporte con el menor potencial zeta (-40.97 mV). Considerando lo

anterior, probablemente el punto isoeléctrico de la HMOR se encuentre a un pH aún menor, además, esto coincidiría con lo reportado en la literatura, la cual establece que el punto isoeléctrico de las zeolitas está cercano a 2.

Por otro lado, el soporte HMOR-TiO₂ (7) tiene un potencial zeta de -17.75 mV a un pH de 3.9, es decir, aumentó en comparación con valor de la HMOR; por lo tanto, su punto isoeléctrico también debe ser mayor. Este resultado era de esperarse, ya que al combinar un soporte con un bajo punto isoeléctrico como la mordenita con el TiO₂ que tiene un punto isoeléctrico mayor, es lógico que el punto isoeléctrico del soporte HMOR-TiO₂ (7) se encuentre entre el punto isoeléctrico de ambos materiales, en tal caso, se espera que esto tenga consecuencias positivas durante la síntesis del catalizador preparado por depósito precipitación con urea.

Después están los soportes HMOR-TiO₂ (21) y HMOR-TiO₂ (28) que tienen un potencial zeta de -12.51 mV y -5.13 mV respectivamente, estos valores comprueban que el punto isoeléctrico aumenta con el incremento del porcentaje de TiO₂, la tendencia es que mientras mayor porcentaje de TiO₂ tenga el soporte su punto isoeléctrico estará más cercano al punto isoeléctrico del TiO₂.

3.3 Área Superficial Específica

La Tabla 3.3-1 muestra los resultados del área superficial específica de cada uno de los soportes, esta se obtuvo mediante el método de BET. La tendencia en el área superficial de los soportes es inversa al porcentaje de TiO₂, es decir, mientras mayor cantidad de titanio tiene el soporte su área superficial disminuye.

La HMOR presenta la mayor área (445.43 m²/g), mientras que el soporte HMOR-TiO₂ (28) tiene la menor área superficial (313.9 m²/g), lo que indica que el óxido de titanio se deposita sobre la superficie de la zeolita tapando parte de los canales estructurales.

Tabla 3.3-1 Área BET de los soportes

Soporte	Área BET (m ² /g)
HMOR	445.3
HMOR-TiO ₂ (7)	409.9
HMOR-TiO ₂ (21)	375.0
HMOR-TiO ₂ (28)	313.9

3.4 Espectroscopia por Dispersión de Rayos X

Conocer la cantidad de oro depositada es fundamental porque permite evaluar la efectividad del proceso DPU en cada soporte. La composición de los catalizadores obtenida por el análisis de EDS se muestra en la Tabla 3.4-1.

Tabla 3.4-1 Composición de los catalizadores por EDS

Catalizador	%Au	%Ti	%O	% Si/Al
Au/TiO ₂	4.1	51.1	44.8	-
Au/HMOR	4.1	-	55.4	40.5
Au/HMOR-TiO ₂ (7)	4.6	4.3	51.5	39.6
Au/HMOR-TiO ₂ (21)	4.8	12.2	50.3	32.7
Au/HMOR-TiO ₂ (28)	4.7	15.8	50.5	29.0

En los catalizadores Au/TiO₂ y Au/HMOR se depositó un 4.1% de oro, esta cantidad es ligeramente menor a la depositada sobre los catalizadores con un soporte formado por HMOR-TiO₂. Probablemente, esta pequeña diferencia pueda deberse a una mejor dispersión del oro, sobre la superficie de la zeolita.

Las muestras Au/HMOR-TiO₂ (7), Au/HMOR-TiO₂ (21) y Au/HMOR-TiO₂ (28) tienen prácticamente la misma cantidad de oro, en promedio se depositó un 4.7%. Sin embargo, la actividad en la oxidación de CO fue muy diferente en los 3 catalizadores, por lo tanto, la eficiencia del catalizador no depende únicamente de la cantidad de oro depositada, también influye el porcentaje de TiO₂ que tiene el

soporte y su papel en el mecanismo de reacción, así como el tamaño de las nanopartículas de oro.

3.5 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa

Se analizaron 3 muestras, por espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier mediante Reflectancia Difusa (DRIFT) para monitorear el tipo de interacción CO-Au, durante el proceso de adsorción continua de CO a temperatura constante.

Se pudo observar que en la muestra con soporte de óxido de titanio (Figura 3.5-1) se forman dos bandas características de la interacción Au-CO a 2103 y 2047 cm^{-1} . La primera banda, asociada a la interacción $\text{Au}^0\text{-CO}$ y la segunda a la interacción $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$, se ha sugerido que las nanopartículas de Au enriquecidas con electrones ($\text{Au}^{\delta-}$) juegan un papel importante en la oxidación de CO incrementando su actividad [75, 76].

Mientras que en la muestra con soporte de TiO_2 -Mordenita (Figura 3.5-2) se observa la presencia de las mismas bandas, a 2107 y 2050 cm^{-1} . Observándose, de manera cualitativa, que la banda presente a 2107 cm^{-1} se muestra con una intensidad similar, mientras que la banda a 2050 cm^{-1} aparece con una intensidad menor conforme se incrementa la temperatura; lo que es indicativo de la menor formación de nanopartículas de Au enriquecidas con electrones y, probablemente, de su menor actividad catalítica.

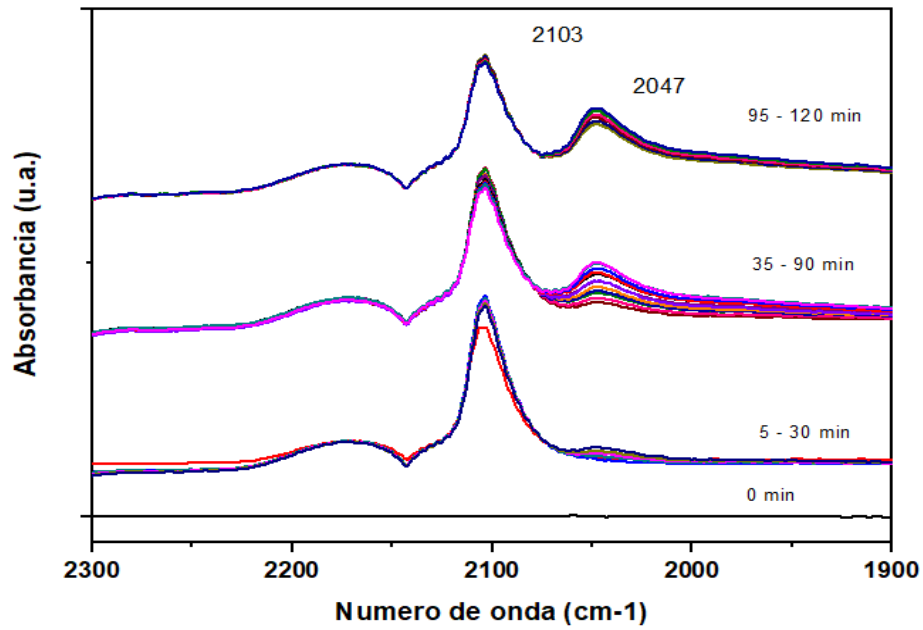


Figura 3.5-1 Espectro DRIFT de adsorción de CO para el catalizador Au / TiO₂ tratado térmicamente con H₂ a 300 °C

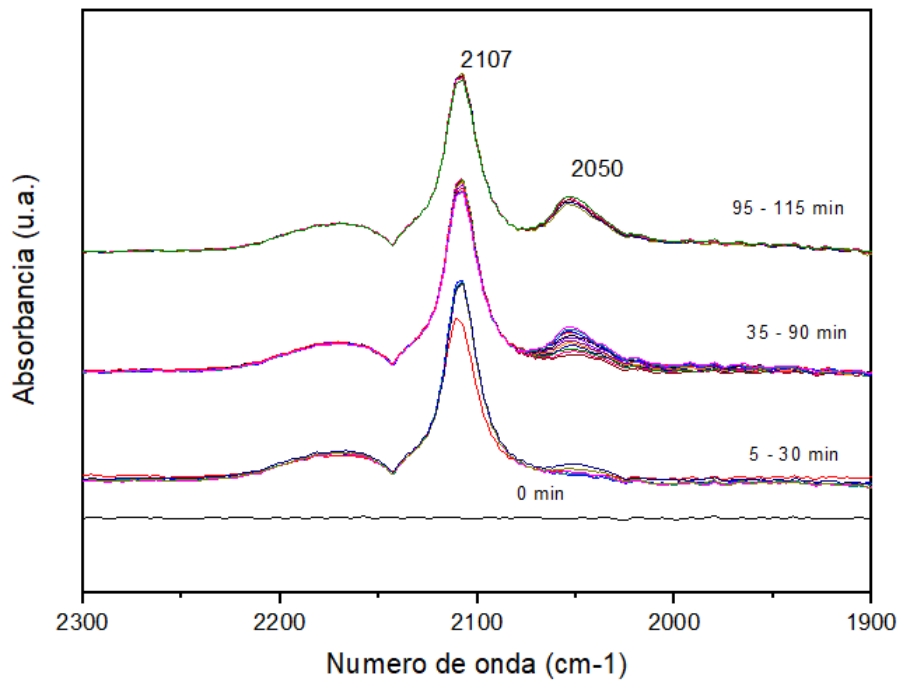


Figura 3.5-2 Espectro DRIFT de adsorción de CO para el catalizador Au / HMOR-TiO₂ (28) tratado térmicamente con H₂ a 300 °C

Mientras que, en la muestra con soporte de zeolita, sin titanio, se observan dos bandas características de la vibración de alargamiento de la molécula de CO en fase gas, a 2118 y 2170 cm^{-1} (Figura 3.5-3). Overbury *et al.* [77] reportan que el oro soportado en sílice mesoporosa, muestra una banda característica a 2130 cm^{-1} asignada al CO linealmente enlazado al oro y de 2117 cm^{-1} para un soporte de titanio mesoporoso.

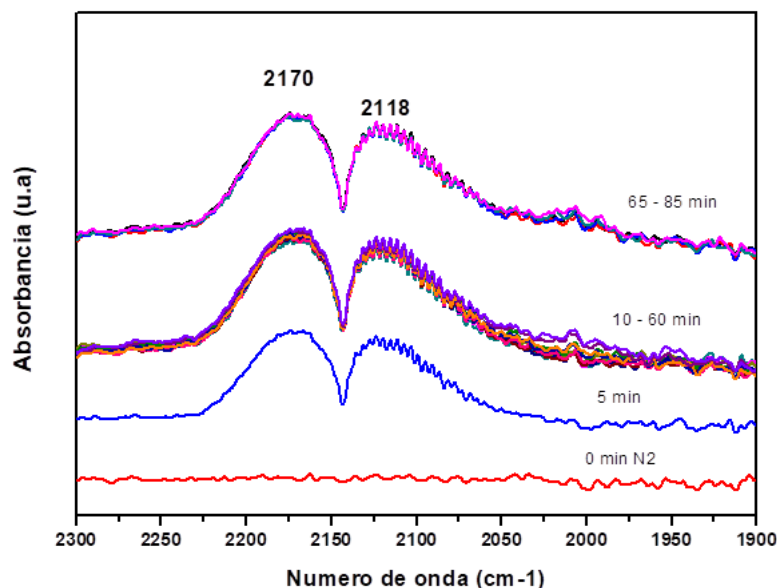


Figura 3.5-3 Espectro DRIFT de adsorción de CO para el catalizador Au / HMOR tratado térmicamente con H_2 a 300 $^{\circ}\text{C}$

3.6 Reducción a Temperatura Programada

En la Tabla 3.6-1 se muestran los resultados de los análisis de reducción a temperatura programada de las 5 muestras sintetizadas. Se observa que la muestra Au/ TiO_2 tiene la menor temperatura de reducción y el mayor consumo de H_2 , mientras que la muestra Au/HMOR tiene la mayor temperatura de reducción y el menor consumo de H_2 . De acuerdo con la Tabla 3.4-1 sabemos que ambas muestras tienen la misma cantidad de oro, por lo que podemos atribuir la diferencia en el consumo de hidrógeno al tamaño de las nanopartículas de oro; en el caso del soporte de titanio, se tiene un tamaño promedio de 3 nm, mientras que, en el soporte de modernita, el tamaño es de 7.2 nm.

Conforme se incrementa el porcentaje de TiO₂ incorporado en los soportes de mordenita, disminuye la temperatura máxima de reducción y aumenta el consumo de H₂, el incremento en el contenido de titanio incrementa el consumo de hidrógeno y el comportamiento de las muestras se va haciendo similar a la muestra del soporte de titanio, lo cual se ve reflejado en su actividad catalítica en la oxidación de CO (Figura 3.1-2).

Tabla 3.6-1 Temperatura de reducción y consumo de H₂ del TPR

Catalizador	Temperatura Máxima de Reducción (°C)	Cantidad H ₂ (cm ³ /g)
Au/HMOR	174.6	4.84
Au/HMOR-TiO ₂ (7)	170.0	6.05
Au/HMOR-TiO ₂ (21)	147.5	6.98
Au/HMOR-TiO ₂ (28)	149.3	7.99
Au/TiO ₂	102.8	8.17

3.7 Espectroscopía UV-Visible

En la región UV-visible del espectro de luz se puede observar una banda de absorción cercana a los 520 nm asociada al plasmón de las nanopartículas de oro. Daniel and Astruc [74] refieren nanopartículas de oro de diámetro promedio de 9, 15, 22, 48, y 99 nm con bandas a una longitud de onda de 517, 520, 521, 533, y 575 nm, respectivamente, en medio acuoso.

Después de un análisis por espectroscopía UV-vis podemos apreciar que la muestra de oro depositado sobre un soporte de TiO₂ muestra la presencia de una banda a 525 nm que comienza a mostrarse claramente a los 170°C (Figura 3.7-1). Mientras que las nanopartículas de oro depositadas sobre la mordenita muestran una banda a 540 nm que comienza a formarse a los 260°C (Figura 3.7-2). Por otra parte, podemos apreciar la formación de una banda intermedia, a 535 nm que aparece a los 180°C para la muestra con oro depositado en un soporte de mordenita rico en titanio (28%) (Figura 3.7-3). Lo que nos indica que el diámetro promedio de las

nanopartículas de oro se incrementa conforme disminuye el contenido de titanio, es decir, la mordenita favorece la formación de nanopartículas de oro de diámetro mayor que las de titanio.

Respecto a la temperatura, podemos ver que la temperatura a la que comienza la formación de las bandas del plasmón superficial de las nanopartículas esféricas del oro (Au^0), está relacionada con la temperatura de reducción de las muestras sometidas al proceso de reducción a temperatura programada; se incrementa conforme se disminuye el contenido de titanio en la muestra (Tabla 3.6-1).

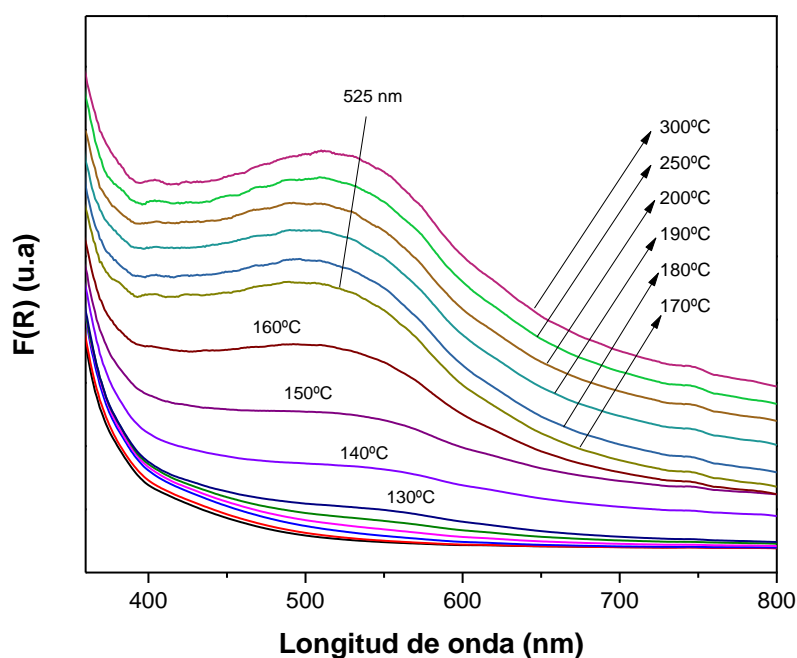


Figura 3.7-1 Espectro UV-Visible del catalizador Au/TiO₂ tratado térmicamente con H₂ a 300°C

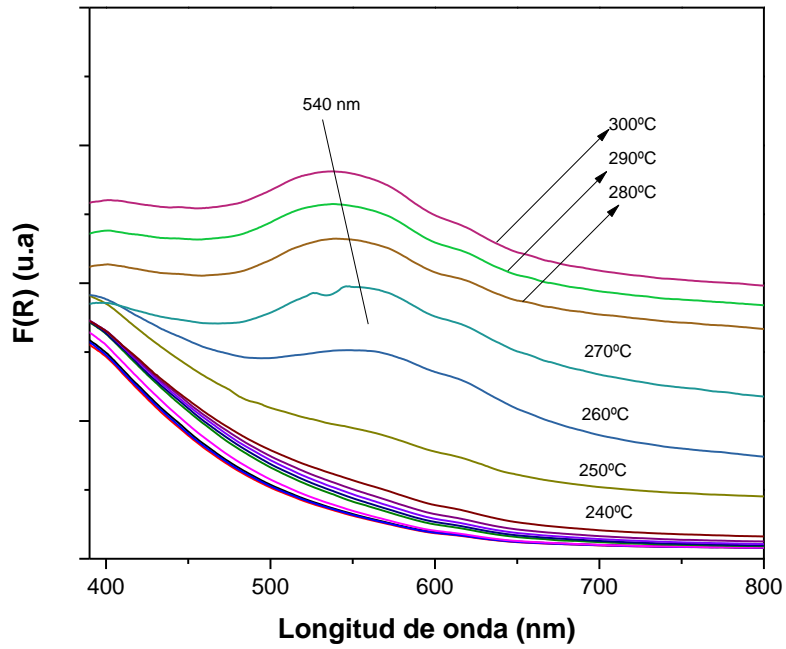


Figura 3.7-2 Espectro UV-Visible del catalizador Au / HMOR tratado térmicamente con H_2 a $300^\circ C$

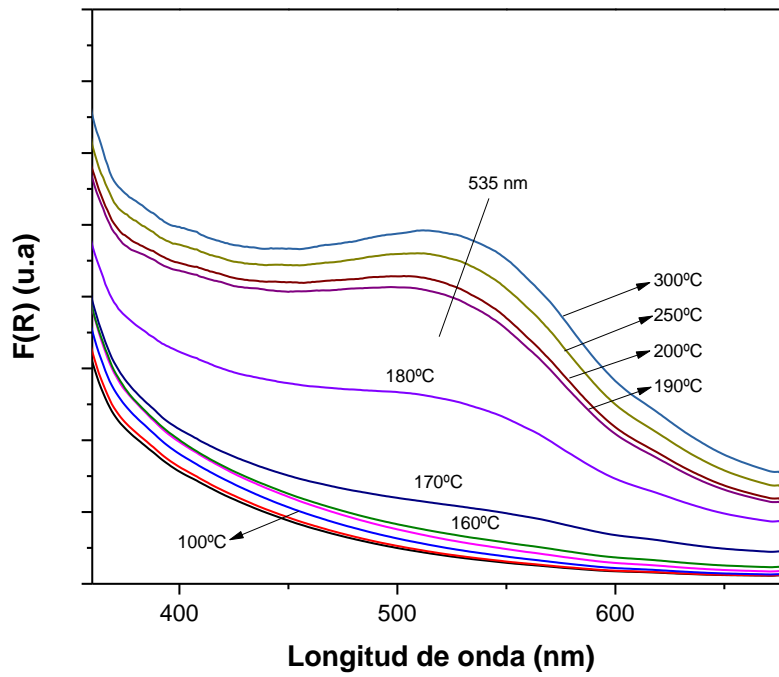


Figura 3.7-3 Espectro UV-Visible del catalizador Au / HMOR-TiO₂ (28) tratado térmicamente con H_2 a $300^\circ C$

3.8 Microscopia Electrónica de Transmisión

Mediante microscopia electrónica de transmisión empleando contraste Z es posible determinar el tamaño promedio de las nanopartículas de oro depositadas en las muestras. De las micrografías obtenidas se midieron aproximadamente 1000 nanopartículas por muestra para estimar el tamaño promedio, observándose que el catalizador de Au/TiO₂ presenta nanopartículas de 3 nm, mientras que las nanopartículas de oro depositado en la zeolita mordenita, mostraron un diámetro promedio de 7.2 nm y la presencia de nanopartículas de tamaño superior a 10 nm.

El tamaño de las nanopartículas tiene una relación directa con la actividad del catalizador, la muestra Au/TiO₂ tiene el menor tamaño de nanopartículas y la mayor eficiencia en la oxidación de CO, después la muestra Au/HMOR-TiO₂ (28) también tiene nanopartículas cercanas a los 3 nm de tamaño, por eso su eficiencia es muy similar a la de la muestra Au/TiO₂, finalmente, la muestra de oro depositado en mordenita fue el catalizador con el mayor tamaño de nanopartículas de oro, por lo tanto esto explica su muy baja eficiencia en la oxidación de CO.

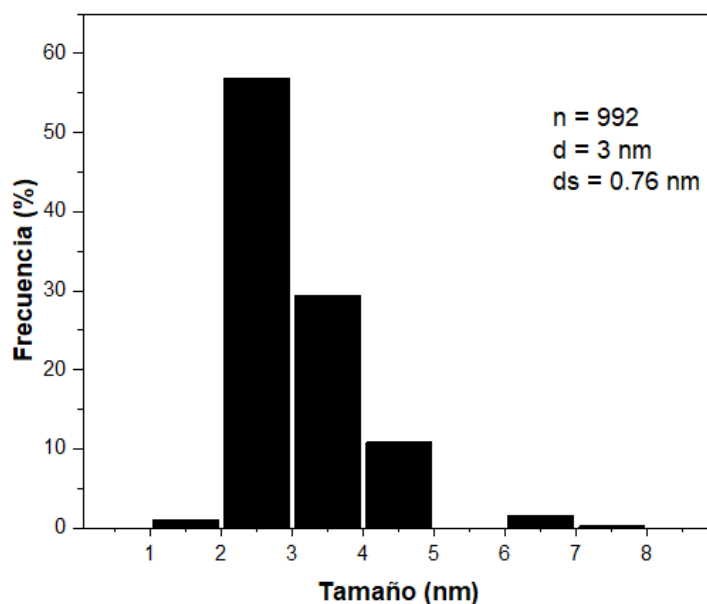


Figura 3.8-1 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Au/TiO₂

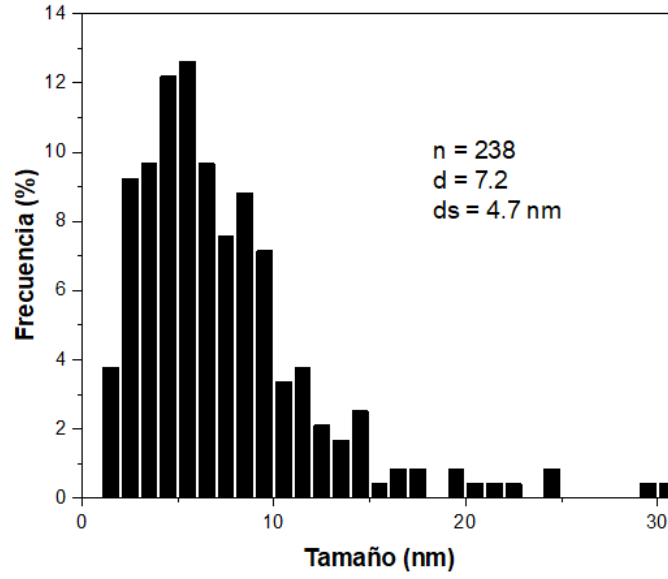


Figura 3.8-2 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Au/HMOR

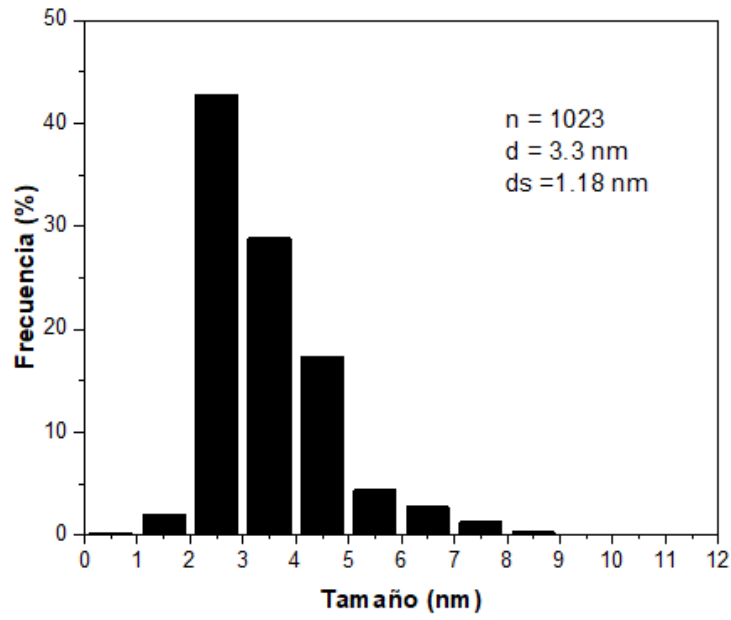


Figura 3.8-3 Distribución del tamaño de partícula del catalizador Au/HMOR-TiO₂(28)

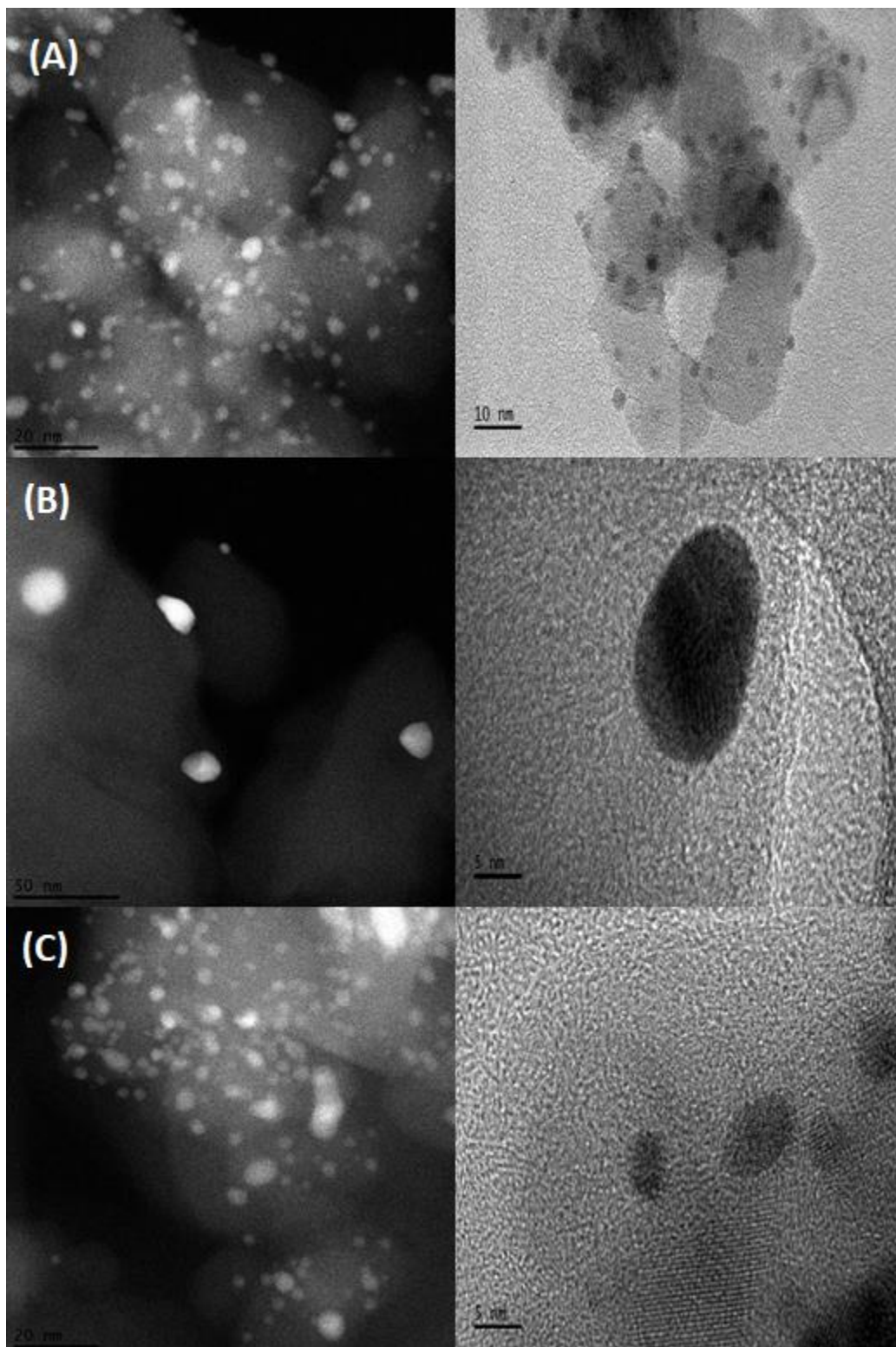


Figura 3.8-4 Imágenes de microscopía electrónica de los catalizadores:
(A) Au/TiO₂, (B) Au/HMOR y (C) Au/HMOR-TiO₂ (28)

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

La mordenita por sus propiedades es de gran utilidad en varios procesos, sin embargo, particularmente como soporte para las nanopartículas de oro tiene la desventaja que su punto isoeléctrico es menor comparado con el TiO_2 , por lo tanto, el método depósito precipitación con urea es poco efectivo para la síntesis del catalizador Au/HMOR, que tiene en promedio nanopartículas de oro de 7 nm de diámetro y esto es uno de los motivos de su baja actividad en la reacción de oxidación de CO.

La incorporación del óxido de titanio en la mordenita incrementa el punto isoeléctrico del soporte, esto permite que el proceso de depósito precipitación se favorezca y se obtengan nanopartículas de oro con una mejor distribución y más pequeñas. Mientras que el decremento del área superficial del soporte, conforme se incrementa el contenido de óxido de titanio, nos indica que el óxido de titanio cubre parte de los canales estructurales de la zeolita.

Además, se observa una mayor eficiencia en el proceso de oxidación de CO a temperatura ambiente, conforme se incrementa el contenido de óxido de titanio en el soporte; desde el 13.4% para el soporte HMOR- TiO_2 (7), 71.9% para el soporte HMOR- TiO_2 (21) hasta un 87.9% para el soporte HMOR- TiO_2 (28). Considerando que el soporte TiO_2 muestra una eficiencia de 97.4% a temperatura ambiente, podemos suponer que un soporte preparado con un 35% de TiO_2 mostraría una eficiencia muy cercana y como la mordenita es un material más económico que el TiO_2 , la preparación de este catalizador disminuye los costos.

CAPÍTULO V. BIBLIOGRAFIA

- [1] Organización Mundial de la Salud, «Calidad del aire y salud,» 2 Mayo 2018. [En línea]. Available: [https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- [2] J. A. García Reynoso, Protección Ambiental del Aire, Facultad de Química, UNAM, 2016.
- [3] SEMARNAT, «Inventario Nacional de Emisiones,» 2016. [En línea]. Available: <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/documentos-del-inventario-nacional-de-emisiones>.
- [4] R. F. Phalen y R. N. Phalen, Introduction to Air Pollution Science: a public health perspective, Jones & Bartlett Learning, 2013, pp. 205-206.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano y N. Yamada, «Novel Gold Catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C,» *Chem. Lett.*, vol. 16, nº 2, pp. 405-408, 1987.
- [6] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida y M. Haruta, «Heterogeneous Catalysis by Gold,» *Advances in Catalysis*, vol. 55, pp. 1-126, 2012.
- [7] A. Sandoval, L. Dalannoy, C. Methivier, C. Louis y R. Zanella, «Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidation: New insights from in situ characterization,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, pp. 287-294, 2015.
- [8] X. Liu, A. Wang, X. Yang, T. Zhang, C. Y. Mou, D. S. Su y J. Li, «Synthesis of Thermally Stable and Highly Active Bimetallic Au-Ag Nanoparticles on Inert Supports,» *Chemistry of Materials*, vol. 21, nº 2, pp. 410-418, 2009.

- [9] R. Zanella, X. Bokhimi, V. Maturano y A. Morales , «Comparison of the activity and the stability in CO oxidation of Au-Cu catalysts supported on TiO₂ in anatase or rutile phase,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 15, nº 9, pp. 7002-7009, 2015.
- [10] X. Liu, A. Wang, T. Zhang, D. S. Su y C. Y. Mou, «Au–Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios,» *Catalysis Today*, vol. 160, nº 1, pp. 103-108, 2011.
- [11] C. Han, P. Majumdar, E. Marinero, A. Aguilar-Tapia, R. Zanella, J. Greeley y V. Ortalan , «Highly Stable Bimetallic Au_r/TiO₂ Catalyst: Physical Origins of the Intrinsic High Stability against Sintering,» *Nano Letters*, vol. 15, nº 12, pp. 8141-8147, 2015.
- [12] D. Farrusseng y A. Tuel, «Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis,» *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 3933-3949, 2016.
- [13] W. Vermeiren y J. P. Gilson, «Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry,» *Topics in Catalysis*, vol. 52, nº 9, pp. 1131-1161, 2009.
- [14] P. Babaro, F. Liguori, N. Linares y C. Moreno Marrodan, «Heterogeneous Bifunctional Metal/Acid Catalysts for Selective Chemical Processes,» *European Journal of Inorganic Chemistry*, nº 24, p. 3807–3823, 2012.
- [15] R. Zanella, L. Delannoy y C. Louis, «Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea,» *Applied Catalysis A: General* , vol. 291, pp. 62-72, 2005.
- [16] M. Kosmulski, «The pH dependent surface charging and points of zero charge. VIII. Update,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 275, 2020.

- [17] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, I. Tusovskaya, M. Avalos, M. H. Farías, J. A. Díaz y V. Gurin, «Influence of copper modifying additive on state of gold in zeolites,» *Surface Science*, vol. 600, p. 4256–4259, 2006.
- [18] L. Qi, C. Tang, L. Zhang, X. Yao, Y. Cao, L. Liu, F. Gao, L. Dong y Y. Chen, «Influence of cerium modification methods on catalytic performance of Au/mordenite catalysts in CO oxidation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 127, pp. 234-245, 2012.
- [19] J. M. Zamaro, A. B. Boix y A. Martínez-Hernández, «CO oxidation over Au supported on Mn–ZSM5 and Mn–MOR,» *Catalysis Communications*, vol. 69, pp. 212-216, 2015.
- [20] M. Moshoeshe, M. Silas Nadiye-Tabbiruka y V. Obuseng, «A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites,» *American Journal of Materials Science*, vol. 7, nº 5, pp. 196-221, 2017.
- [21] G. Hagler, «Minerals,» de *Salem Press Encyclopedia of Science*, 2019.
- [22] R. Millini y G. Bellussi, «Zeolite science and perspectives,» de *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, 2017, pp. 1-36.
- [23] V. J. Inglezakis y A. A. Zorpas, *Handbook of Natural Zeolites*, Bentham Science Publishers, 2012.
- [24] R. M. Barrer , «Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties,» *Journal of the Chemical Society*, pp. 127-132, 1948.
- [25] R. R. Milton, «Molecular Sieve Science and Technology A historical Perspective,» de *Zeolite Synthesis*, 1989, pp. 1-10.

- [26] P. A. Cox y C. S. Cundy, «The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time,» *Chemical Reviews*, vol. 103, nº 3, pp. 663-702, 2003.
- [27] H. E. Mgbemere, I. C. Ekpe y G. I. Lawal, «Zeolite Synthesis, Characterization and Application Areas: A Review,» *International Research Journal of Environmental Sciences*, vol. 6, nº 10, pp. 45-59, 2017.
- [28] J. Yu y J. Liu, «Toward Greener and Designed Synthesis of Zeolite Materials,» de *Zeolites and zeolite-like materials*, 2016, pp. 1-32.
- [29] International Zeolite Association , «Database of Zeolite Structures,» [En línea]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [30] C. Baerlocher, L. B. McCusker y D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework, 2007.
- [31] International Zeolite Association, «Secondary Building Units,» [En línea]. Available: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/SBUList.html>.
- [32] Database of zeolite structures, «Composite Building Units,» 2019. [En línea]. Available: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/CBUList.html>.
- [33] Research ad Markets, «Zeolite Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2019-2024,» 2019.
- [34] J. de Zeeuw, «CHROMATOGRAPHY: GAS | Gas–Solid Gas Chromatography,» de *Encyclopedia of Separation Science*, 2000, pp. 481-489.
- [35] W. L. Armarego, «Common Physical Techniques Used in Purification: Molecular sieves,» de *Purification of Laboratory Chemicals*, 2017, pp. 1-70.
- [36] E. N. Aguilera, J. M. Ortiz y M. E. Sánchez, «Adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce: avances y tendencias,» *Tecnología Química*, vol. 33, pp. 59-78, 2013.

- [37] E. Pérez Botella , S. Valencia y F. Rey, «Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects,» *Chemical Reviews*, vol. 122, nº 24, pp. 17241-17696, 2022.
- [38] M. Shamzhy, M. Opanasenko, P. Concepcioón y A. Martínez, «New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, pp. 1095-1149, 2019.
- [39] P. Lanzafame, K. Barbera, G. Papanikolaou, S. Perathoner, G. Centi y M. Migliori, «Comparison of H⁺ and NH₄⁺ forms of zeolites as acid catalysts for HMF etherification,» *Catalysis Today*, vol. 304, pp. 97-102, 2018.
- [40] J. Meeprasert, S. Jungstittiwong y S. Namuangruk, «Location and acidity of Brønsted acid sites in isomorphously substituted LTL zeolite: A periodic density functional study,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 175, pp. 99-106, 2013.
- [41] A. Corma, «State of the art and future challenges of zeolites as catalysts,» *Journal of Catalysis*, vol. 216, nº 1-2, pp. 298-312, 2003.
- [42] P. B. Weisz y V. J. Frillette, «Intracrystalline and molecular-shape-selective catalysis by zeolite salts,» *J. Phys. Chem.*, vol. 64, p. 382, 1960.
- [43] S. M. Csicsery, «Catalysis by shape selective zeolites-science and technology,» *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, nº 6, pp. 841-856, 1986.
- [44] International Zeolite Association, «Mordenite,» [En línea]. Available: <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/Mordenite.html>.
- [45] R. Ciriminna, E. Falletta, C. Della Pina, J. Henrique Teles y M. Pagliaro, «Industrial Applications of Gold Catalysis,» *Angew. Chem. Int. Ed.* , vol. 55, nº 46, pp. 14210-14217, 2016.

- [46] P. Johnston, N. Carthey y G. J. Hutchings, «Discovery, Development, and Commercialization of Gold Catalysts for Acetylene Hydrochlorination,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, nº 46, pp. 14548-14557, 2015.
- [47] T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi y M. Haruta, «Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes,» *Chem. Rev.*, vol. 120, pp. 464-525, 2020.
- [48] P. Munnik, P. E. de Jongh y K. P. de Jong, «Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts,» *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 6687-6718, 2015.
- [49] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry y C. Louis, «Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 31, nº 106, pp. 7634-7642, 2002.
- [50] B. P. Block y J. C. Bailar, «The Reaction of Gold(III) with Some Bidentate Coördinating Groups,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 4722-4725, 1951.
- [51] D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin y J. Fraissard, «Preparation of nanometric gold particles on NaHY,» *Catalysis Letters*, vol. 41, pp. 143-148, 1996.
- [52] R. Zanella, A. Sandoval, P. Santiago, V. A. Basiuk y J. M. Saniger, «New Preparation Method of Gold Nanoparticles on SiO₂,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 8559-8565, 2006.
- [53] G. C. Bond, C. Louis y D. T. Thompson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, 2006.
- [54] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando y M. Haruta, «Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO,» *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 91, pp. 227-235, 1995.

- [55] X. Y. Liu, A. Wang, T. Zhang y C.-Y. Mou, «Catalysis by gold: New insights into the support effect,» *Nano Today*, vol. 8, nº 4, pp. 403-416, 2013.
- [56] D. Widmann, Y. Liu, F. Schüth y R. J. Behm, «Support effects in the Au-catalyzed CO oxidation – Correlation between activity, oxygen storage capacity, and support reducibility,» *J. Catal.*, vol. 276, pp. 292-305, 2010.
- [57] Y. Wang, D. Widmann, M. Wittmann, F. Lehnert, D. Gu, F. Schüth y J. Behm, «High activity and negative apparent activation energy in low-temperature CO oxidation – present on Au/Mg(OH)₂, absent on Au/TiO₂,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, pp. 4145-4161, 2017.
- [58] T. Takei, I. Okuda, K. Bando, T. Akita y M. Haruta, «Gold clusters supported on La(OH)₃ for CO oxidation at 193 K,» *Chem. Phys. Lett.*, vol. 493, pp. 207-211, 2010.
- [59] H. L. Jiang, B. Liu, T. Akita, H. Sakurai, Q. Xu y M. Haruta, «Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal-Organic Framework,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 11302-11303, 2009.
- [60] N. Phonthammachai, Z. Ziyi, G. Jun, H. Y. Fan y T. J. White, «Synthesis of High Performance Hydroxyapatite-Gold Catalysts for CO oxidation,» *Gold Bull.*, vol. 41, pp. 42-50, 2008.
- [61] Y.-M. Kang y B.-Z. Wan, «Preparation of gold in Y-type zeolite for carbon monoxide oxidation,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 128, nº 1, pp. 53-60, 1995.
- [62] T. Salama, T. Shido, H. Minagawa y M. Ichikawa, «Characterization of Gold(I) in NaY Zeolite and Acidity Generation,» *Journal of Catalysis*, vol. 152, nº 2, pp. 322-330, 1995.
- [63] M. M. Mohamed y M. Ichikawa, «Spectroscopic and Kinetic Studies of the Reaction of CO C H₂O and CO C O₂ and Decomposition of HCOOH on Au/H-

Mordenite Catalysts,» *Journal of Colloid and Interface Science* , vol. 232, nº 2, p. 381–388 , 2000.

- [64] N. Bogdanchikova, A. Simakov, E. Smolentseva, A. Pestryakov, M. Farias, J. Díaz, A. Tompos y M. Avalos, «Stabilization of catalytically active gold species in Fe-modified zeolites,» *Applied Surface Science* , vol. 254, nº 13, pp. 4075-4083, 2008.
- [65] Y.-H. Chen, C.-Y. Mou y . B.-Z. Wan, «Ultrasmall gold nanoparticles confined in zeolite Y: Preparation and activity in CO oxidation,» *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 218, pp. 506-514, 2017.
- [66] D. Widmann y R. J. Behm, «Activation of Molecular Oxygen and the Nature of the Active Oxygen Species for CO Oxidation on Oxide Supported Au Catalysts,» *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 740-749, 2014.
- [67] M. Sankar, Q. He, R. Engel, M. Sainna, A. Logsdail, A. Roldan, D. Willock, N. Agarwal, C. Kiely y G. Hutchings, «Role of the Support in Gold-Containing Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts,» *Chem. Rev.*, vol. 120, pp. 3890-3938, 2020.
- [68] Z. Pan, . E. A. Stemmler, H. J. Cho, W. Fan, L. A. LeBlanc, H. H. Patterson y A. Amirbahman, «Photocatalytic degradation of 17-ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 279, pp. 17-25, 2014.
- [69] R. Zanella y C. Louis, «Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples,» *Catalysis Today*, Vols. %1 de %2107-108, pp. 768-777, 2005.
- [70] M. Haruta, «Gold as a Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications,» *Gold Bulletin*, vol. 37, pp. 27-36, 2004.

- [71] K. Suttiaponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul y P. Biswas, «Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties,» *Nanoscale Res Lett.*, vol. 6, nº 27, 2011.
- [72] ISO 9277:2010, *Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method*, 2010.
- [73] R. Atwi, T. Elgayyar, F. J. Cadete Santos Aires, A. Tuel y F. C. Meunier, «Revisiting the Evolution of IR Spectra of CO Adsorbed on Au Nanoparticles Supported on Non-reducible Supports,» *Topics in Catalysis*, vol. 63, p. 1596–1605, 2020.
- [74] M.-C. Daniel y D. Astruc, «Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,» *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 293-346, 2004.
- [75] X. Feng, D. Meng, Y. Yang, Z. Tan, J. Liang y C. Xiao, «Au/SBA-15 catalyst prepared by ozone treatment and importance of negatively charged gold in CO oxidation by DRIFTS,» *Chemosphere*, vol. 250, nº 126274, 2020.
- [76] V. M. Camacho Valle, «Estudio de nanoparticulas de oro soportadas en TiO₂ dopadas con Co para la oxidación de CO a temperaturas subambientales.,» *TESIS*, 2018.
- [77] S. H. Overbury, L. Ortiz Soto, H. Zhu, B. Lee, M. Amiridis y S. Dai, «Comparison of Au catalysts supported on mesoporous titania and silica: investigation of Au particle size effects and metal-support interactions,» *Catalysis Letters*, vol. 95, nº 3-4, pp. 99-106, 2004.

ANEXO A

Cálculos para la síntesis de los catalizadores con 5% Au mediante DPU

Usando la relación de un 5% oro en el soporte

$$\frac{\text{Au}}{\text{Au} + \text{Z}} = 0.05$$

se despeja la masa de oro

$$\text{Au} = \frac{0.05 \text{ Z}}{0.95}$$

si la masa de soporte $Z = 0.5 \text{ g}$, entonces

$$\text{Au} = 0.02632 \text{ g}$$

por lo tanto, la cantidad de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ requerida es

$$(0.02632 \text{ g Au}) \left(\frac{393.83 \text{ g HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{196.96 \text{ g Au}} \right) = 0.05262 \text{ g} \approx 52.62 \text{ mg}$$

Se convierte en [mol] la cantidad de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$$(0.05262 \text{ g HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{393.83 \text{ g}} \right) = 1.34 \times 10^{-4} \text{ mol HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

si la concentración del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, entonces

$$V = \frac{1.34 \times 10^{-4} \text{ mol}}{4.2 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}} = 0.0318 \text{ L} = 31.8 \text{ ml}$$

Por último, la proporción 1:100 de Au^{3+} :urea es

$$1.34 \times 10^{-4} \text{ mol HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \left(\frac{100 \text{ mol Urea}}{1 \text{ mol HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \right) = 1.34 \times 10^{-2} \text{ mol Urea}$$

y la cantidad de urea necesaria

$$1.34 \times 10^{-2} \text{ mol Urea} \left(\frac{60.06 \text{ g Urea}}{1 \text{ mol Urea}} \right) = 0.80246 \text{ g} \approx 80.25 \text{ mg}$$