

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

CATALIZADORES BIMETÁLICOS A BASE DE NANOPARTÍCULAS DE AUCU SOPORTADAS EN TIO2 PARA LA OXIDACIÓN TOTAL DE PROPANO

# TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

IRMA RAMÍREZ CRUZ

TUTOR:

DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CDMX, CIUDAD UNIVERSITARIA, 2025





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.





Vniver4dad NacionaL AvFnºma de Mexico

#### PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL (Titulación o Graduación con trabajo escrito)

De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la Institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado **Catalizadores bimetálicos a base de nanopartículas de AuCu soportadas en TiO**<sub>2</sub> **para la oxidación total de propano** que presenté para obtener el título/grado de **Ingeniera química**, es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por la Facultad de Química, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación/graduación.

Atentamente

Irma Ramírez Cruz 316019031

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Profesor: Rogelio Cuevas García
VOCAL	Profesor: Juan Arturo Mendoza Nieto
SECRETARIO	Profesor: Rodolfo Zanella Specia
1er. SUPLENTE	Profesora: Aline Villarreal Medina
2° SUPLENTE	Profesor: Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA (ICAT), UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Rodolfo Zanella Specia

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Diego Daniel González Araiza

SUSTENTANTE:

Irma Ramírez Cruz

# Índice

RESUM	EN 1
PLANT	EAMIENTO DEL PROBLEMA 4
1. ANTE	ECEDENTES
1.1	Compuestos orgánicos volátiles (COVs) 5
1.1.1	Propano ( $C_3H_8$ )
1.2	Catálisis heterogénea 8
1.2.1	Generalidades 8
1.3	Sistemas bimetálicos del tipo Au-M/TiO <sub>2</sub> 10
1.3.1	Generalidades10
1.3.2	Catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> , Cu/TiO <sub>2</sub> y AuCu/TiO <sub>2</sub> en diferentes reacciones11
1.4	Síntesis de catalizadores12
1.4.1	Método de depósito precipitación13
1.5	Generalidades sobre oxidación total de propano en catalizadores a base de oro
НІРО́ТЕ	
OBJETT	VOS
Objetiv	o general
Objetiv	os específicos 15
2. DESA	ARROLLO EXPERIMENTAL
2.1	Síntesis de catalizadores monometálicos y bimetálicos17
2.2	Tratamiento térmico previo a la reacción18
2.3	Evaluación catalítica de la reacción de oxidación total de propano18
2.4	Estudio de la propiedades estructurales y fisicoquímicas19
2.4.1	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X19
2.4.2	Microscopía electrónica de transmisión19

2.4.3	Reducción a temperatura programada20
2.4.4 reflectar	Adsorción de CO monitoreada por espectroscopía infrarroja mediante ncia difusa
2.4.5	Activación de los catalizadores monitoreada por espectroscopia UV-Vis22
3. RESL	JLTADOS 23
3.1	Actividad catalítica en la oxidación total de propano23
3.1.1 activacio	Estudio de la actividad catalítica respecto a la atmósfera y la temperatura de ón24
3.1.2 de AuCu	Estudio de la actividad catalítica respecto al efecto de la composición bimetálica 25
3.1.3 bimetáli	Estudio de la actividad catalítica respecto a los sistemas monometálicos y cos27
3.1.4	Estudio de la actividad catalítica en función del tipo de soporte catalítico29
3.1.5	Estabilidad catalítica en función del tiempo32
3.2	Propiedades estructurales y fisicoquímicas35
3.2.1	Espectroscopía de rayos X de energía dispersa35
3.2.2 3.2.3	Microscopia electrónica de transmisión (TEM)
3.2.4	Adsorción de CO monitoreada por espectroscopia DRIFT46
3.2.5	Activación monitoreada por espectroscopia UV-Vis56
4. CON	CLUSIÓN
Anexo 1	
5. BIBL	IOGRAFÍA

# Índice de tablas

Tabla 1.	Clasificación d	de los diferentes	compuestos	orgánicos v	volátiles (A	daptado	de
E. David	y colaborador	es [2])				7	

# Índice de figuras

Figura 1. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) del catalizador bimetálico 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> activado bajo diferentes temperaturas en atmósfera de (a) aire y (b) H<sub>2</sub>..... 25 Figura 2. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de los catalizadores bimetálicos XAuYCu/TiO<sub>2</sub> activados bajo dos condiciones distintas: (a) en aire a 300 °C y (b) en H<sub>2</sub> a 400°C..... 27 Figura 3. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de catalizadores monometálicos y bimetálicos: (a) sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C y (b) sistema 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub> a Figura 4. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) sistema 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado en aire a 300 °C y (b) sistema 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C..... 31 Figura 5. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de catalizadores bimetálicos soportados en TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...... 32 Figura 6. Conversión de propano (%) en función del tiempo de reacción (24 h) a una temperatura de 350 °C: (a) sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C y (b) sistema 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C..... 34 Figura 7. Imagen por microscopia electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en atmósfera de aire a 300°C y distribución de los Figura 8. Imagen por microscopia electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en atmósfera de H<sub>2</sub> a 400°C y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas..... 40 Figura 9. Imagen por microscopia electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> después de la prueba de estabilidad catalítica (350 °C, 24 h) y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas...... 40

**Figura 11.** Perfiles de reducción de los catalizadores frescos bimetálicos XAuYCu/TiO<sub>2</sub> y sus contrapartes monometálicas 1Au/TiO<sub>2</sub> y YCu/TiO<sub>2</sub>: (a) sistema 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub>, (b) sistema 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub>, (c) sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>, (d) sistema 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub> 43

**Figura 20.** Espectros de absorción UV-Vis (reflectancia difusa) durante el proceso de activación de los catalizadores mono y bimetálicos: (a) 3Cu/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (b) 2Cu/TiO<sub>2</sub> (H2, 400 °C), (c) 1Au/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (d) 1Au/TiO<sub>2</sub> (H2, 400 °C),

(e) 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (f) 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>, 400 °C). ..... 58

## AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), por ofrecer los recursos necesarios para la síntesis, evaluación catalítica y caracterización de los materiales.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE), por proporcionar los recursos y equipos indispensables para la caracterización de los materiales.

A los siguientes proyectos por el presupuesto otorgado para la realización de la tesis:

- PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN104925 "Catalizadores bimetálicos para reacciones de oxidación total o de producción de hidrógeno, ¿es posible sustituir parcial o totalmente los metales nobles?".
- PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN104022 "Elucidación de los sitios activos en catalizadores bimetálicos soportados para reacciones de oxidación en fase gas".
- CONAHCYT, Convocatoria Ciencia Básica 2017-2018, A1-S-18269 "Entendiendo a los catalizadores bimetálicos soportados en condiciones dinámicas de reacción".

#### RESUMEN

Una de las consecuencias del crecimiento poblacional es el aumento en la demanda energética, teniendo como efecto negativo el incremento en la contaminación atmosférica. Entre los contaminantes ambientales con mayor impacto en la salud y el medioambiente están los compuestos orgánicos volátiles (COVs): benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), xileno (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>), tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) y propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Este último compuesto es uno de los COVs más problemáticos, ya que puede actuar como precursor para la generación de ozono (O<sub>3</sub>) troposférico, cuya inhalación es altamente tóxica para los seres vivos.

Por lo anterior, encontrar rutas efectivas para la disminución del propano atmosférico es de vital importancia, como por ejemplo a través del proceso catalítico de oxidación total. Sin embargo, esta alternativa es viable si el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo soportado, ayudando a reducir significativamente la demanda energética del proceso.

En este contexto, el presente trabajo busca evaluar el rendimiento catalítico de catalizadores heterogéneos elaborados a partir del método de depósitoprecipitación con urea conformados por nanopartículas (NPs) de oro (Au), cobre (Cu); bimetálicas AuCu, depositadas sobre dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para la reacción de oxidación total de propano.

La elección de ambos metales como fases activas se fundamenta en dos hechos: (i) los catalizadores soportados a base de NPs de oro y cobre se han destacado por sus excelentes rendimientos en reacciones de oxidación; y (ii) las propiedades estructurales de ambos metales son similares, propiciando la formación de nanopartículas bimetálicas con diferentes patrones de mezclado (heterodímeros, aleaciones, estructuras núcleo-coraza, etc.). Finalmente, utilizar óxidos reducibles (TiO<sub>2</sub>) como soportes catalíticos en reacciones de oxidación promueve la presencia de especies oxígeno reactivas, mejorando de este modo el rendimiento de la reacción catalítica.

La investigación se centró en evaluar tanto el efecto de la composición bimetálica de las NPs de AuCu como el tipo de tratamiento térmico de activación (diferentes temperaturas y atmósferas), sobre el rendimiento de los catalizadores en la reacción de oxidación total de propano. Además, un análisis similar se extendió hacia NPs bimetálicas de AuCu soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el objetivo de elucidar el efecto del soporte catalítico.

Para entender el funcionamiento de los catalizadores, se estudiaron sus propiedades fisicoquímicas por medio de las siguientes técnicas: EDS, TEM, H<sub>2</sub>-TPR y espectroscopías FTIR y UV-Vis. Estos resultados permitieron determinar las siguientes características: (i) el tamaño y la dispersión de la NPs bimetálicas, (ii) el tipo de interacción entre los dos metales y (iii) el efecto de la reducibilidad del soporte. Además, estas propiedades ayudaron a explicar los rendimientos catalíticos de los materiales.

Los catalizadores Au-Cu/TiO<sub>2</sub> presentaron una alta estabilidad en función del tiempo de reacción (24 h) y una temperatura de conversión al 50% menor en comparación con sus contrapartes monometálicas soportadas. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que el catalizador cuya composición atómica de Au:Cu es de 1.0:3.0, soportado en TiO<sub>2</sub>, con un tratamiento térmico en aire a una temperatura de 300 °C, presenta los mejores rendimientos en la oxidación total de propano, demostrando la acción conjunta de dichos metales y la efectividad del soporte. Mientras que la activación del catalizador en atmósfera de H<sub>2</sub>, demostró una distribución de tamaños de partícula similar.

El tamaño promedio de partícula de este catalizador fue de 3.1 nm y los resultados de las pruebas de TPR, UV- Vis y DRIFTS mostraron que existe

interacción entre el oro y el cobre, los cuales se encuentran principalmente en forma de Au<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup>/Cu<sup> $\delta+$ </sup> en su superficie, siendo probablemente las especies responsables de la mejor actividad y estabilidad.

#### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs) hacia la atmósfera se originan a través de diferentes fuentes, por ejemplo, la quema de combustibles fósiles con el uso de vehículos, la fabricación de productos industriales como adhesivos y pinturas, la industria farmacéutica, la explotación, almacenamiento y transporte de petróleo, además de las quemas agrícolas. Para el caso del propano ( $C_3H_8$ ), este se produce durante el proceso de refinación del petróleo, al separarlo del gas natural, además de diversas fuentes antropogénicas. A pesar de que el efecto negativo de los diferentes COVs es específico para cada caso, el daño que crean al medio ambiente y a la salud del ser humano es innegable. En específico, la mitigación del propano es crucial, ya que este compuesto es un precursor de contaminantes ambientales, tal como el ozono ( $O_3$ ), además de contribuir al calentamiento global y al cambio climático.

La oxidación total de compuestos orgánicos volátiles, utilizando catalizadores heterogéneos soportados, es una estrategia altamente efectiva para la mitigación de dichos contaminantes. En específico, para la reacción de oxidación total de propano, esta metodología puede generar porcentajes altos de conversión. Con base en ello, y con la intención de obtener catalizadores más eficientes (activos y estables) para esta reacción, en este trabajo se plantea el estudio de catalizadores bimetálicos de Au-Cu y la comparación con sus contrapartes monometálicas. Las siguientes variables serán estudiadas: (i) el tipo de soporte catalítico, a través de un soporte reducible (TiO<sub>2</sub>) y uno no reducible (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (ii) diferentes temperaturas y atmósferas durante el proceso de activación de los catalizadores, y (iii) la variación en la composición de los catalizadores de AuCu, con el fin de determinar cuáles son las variables que generen una mayor actividad y estabilidad. Además, se determinarán los estados de oxidación del cobre y del oro más favorables para catalizar la reacción.

### **1. ANTECEDENTES**

### **1.1** Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

La clasificación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) agrupa a diversas sustancias químicas presentes en el medio ambiente, generalmente liberadas en fase gaseosa a temperatura y presión ambiente, que se caracterizan por presentar un punto de ebullición bajo, ser resistentes a la degradación, fáciles de transportarse a lo largo del entorno y altamente contaminantes [1].

Estos compuestos pueden surgir de fuentes tanto naturales como antropogénicas. Las fuentes naturales se refieren a aquellas actividades de la naturaleza que pueden contaminar, como las emisiones de la flora o incendios forestales provocados de forma natural; mientras que, las fuentes antropogénicas involucran procesos industriales y domésticos que son resultado de la actividad humana, como la quema de combustibles y residuos agrícolas, almacenamiento y distribución de petróleo, además de las emisiones de diversas industrias [2,3].

De manera específica, se ha detectado que las principales fuentes antropogénicas de estos compuestos son: (i) la explotación y el uso de combustibles fósiles, (ii) los disolventes utilizados en la elaboración de pinturas y tintas, (iii) los subproductos resultantes del uso de aerosoles comprimidos (dentro de los cuales se encuentran principalmente el butano y propano), (iv) el uso de biocombustibles, (v) la combustión de hidrocarburos, (vi) las actividades metalúrgicas y (vii) la incineración de desechos domésticos [2].

El objetivo de disminuir la concentración de estos compuestos se deriva de los efectos nocivos que generan tanto en el medio ambiente como en la salud de los seres vivos [4]. Algunos de estos efectos son: (i) la alta toxicidad que pueden presentar para los seres vivos, (ii) la grave contaminación del aire, (iii) el agotamiento de ozono estratosférico, (iv) la presencia de agentes

cancerígenos que afectan a los seres vivos, (v) el mal olor y (vi) la contribución directa al calentamiento global. Este último apartado es de suma importancia, ya que los COVs pueden reaccionar con partículas nocivas presentes en el ambiente, como pueden ser diferentes óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), así como con la luz solar, creando oxidantes fotoquímicos, como son el ozono y ciertos peróxidos, por mencionar algunos. La convivencia directa con estos oxidantes fotoquímicos puede llegar a ser altamente perjudicial para los seres vivos, además puede generar un daño estructural sobre materiales empleados en revestimientos de superficies, entre otros efectos negativos [2].

Una clasificación de las sustancias COVs se basa en el grado de volatilidad que exhiben a condiciones normales, agrupándolas en tres tipos (Tabla 1) [2]. Primero, los compuestos orgánicos muy volátiles (COVVs), compuestos altamente tóxicos en pequeñas cantidades, haciéndolos más peligrosos, dentro de los cuales se encuentra al propano ( $C_3H_8$ ), generalmente mezclado en el gas licuado de petróleo (LP), utilizado para cocinar o calentar. Segundo, los compuestos orgánicos volátiles (COVs), son igualmente peligrosos y están presentes en productos domésticos y en el medioambiente, en los que se incluye a la acetona ( $C_3H_6O$ ), el tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ) y el formaldehído ( $CH_2O$ ). Por último, los compuestos orgánicos semi volátiles (SVOCs), sustancias que presentan pesos moleculares y puntos de ebullición mayores, siendo más difíciles de evaporarse, pero igual de tóxicos. Los SVOCs son empleados frecuentemente en materiales de construcción, plastificantes y pesticidas.

**Tabla 1.** Clasificación de los diferentes compuestos orgánicos volátiles (Adaptadode E. David y colaboradores [2]).

Nombre	Ejemplos de		
Nombre	compuestos		
Compuestos orgánicos	Propano, butano, cloruro		
muy volátiles (COVVs)	de metilo		
Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	Formaldehído, tolueno,		
	acetona, alcohol		
	isopropílico		
Compuestos orgánicos	Plaguicidas (clordano,		
	DDT), plastificantes		
semi volatilės (SVOCS)	(ftalatos)		

### 1.1.1 Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

El propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) es un hidrocarburo de cadena corta que, a temperatura ambiente, se presenta en forma de un gas inoloro e incoloro. Uno de sus principales usos es en procesos de calefacción, tanto en industrias como en los hogares. Sin embargo, su producción, transporte, almacenamiento y empleo genera impactos severos en el medioambiente y la salud, por lo que es elemental buscar estrategias para disminuir su concentración en la atmósfera.

Dentro de los métodos de mitigación de compuestos orgánicos, se incluyen rutas como la combustión térmica, la combustión catalítica, la adsorcióndesorción, la degradación biológica y la descomposición foto-catalítica [5]. En el marco del presente trabajo, el método que se empleará será la oxidación catalítica, la cual se caracteriza por ser altamente eficiente a temperaturas entre 200 y 300 °C, capaz de eliminar los compuestos orgánicos volátiles formando CO<sub>2</sub> y agua, al mismo tiempo que ayuda a impedir la formación de contaminantes secundarios [6], tales como el ozono troposférico, dióxido de nitrógeno NO<sub>2</sub> y monóxido de carbono CO. De manera específica se ha demostrado que la oxidación catalítica de propano se lleva a cabo utilizando catalizadores heterogéneos soportados a base de nanopartículas de metales nobles como son Ru, Pd, Pt y Rh, debido a sus altos rendimientos reportados a temperaturas de entre 200 y 300 °C [7]. Los catalizadores soportados se conforman de dos componentes: (i) una fase activa (típicamente nanopartículas metálicas) y (ii) una fase soporte (típicamente óxidos metálicos o fases de carbón).

### 1.2 Catálisis heterogénea

### 1.2.1 Generalidades

Los primeros registros de la catálisis datan del siglo XVIII, con el análisis de diversos experimentos realizados por el científico Jöns Jacob Berzelius, quien utilizó este concepto por primera vez. Años después, en 1895, Friederich Wilhelm Ostwald definió a la catálisis como la "aceleración de un proceso químico lento por la presencia de un material extraño" [8].

Actualmente, la definición científica de catálisis es aquel proceso en el cual la rapidez o velocidad de una reacción química aumenta al incorporar una sustancia, sin que esta sea parte de los productos. A esta sustancia externa se le conoce como "catalizador" [9]. El aumento de la velocidad de la reacción química se origina debido a que los reactivos interaccionan con la superficie del catalizador, generando nuevos estados de transición, lo que desemboca en la disminución de la energía necesaria para que la reacción se lleve a cabo, conocida como energía de activación, permitiendo así que este proceso sea más frecuente y la velocidad de la reacción incremente [10].

Al considerar la clasificación del fenómeno catalítico, se debe valorar la fase en la que el catalizador y los reactivos se encuentren. Bajo esta premisa, existen tres tipos de procesos catalíticos: catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática [11,12].

- (1) <u>Catálisis homogénea</u>: proceso catalítico en donde los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. Comúnmente ambos se encuentran en fase gaseosa o en fase líquida.
- (2) <u>Catálisis heterogénea</u>: proceso catalítico que se desarrolla en una zona en la que se presentan dos fases inmiscibles. El catalizador suele encontrarse como fase sólida y los reactivos en fase gas o líquida.
- (3) <u>Catálisis enzimática</u>: proceso catalítico que surge en reacciones bioquímicas realizadas por las enzimas, encargadas de acelerar la reacción de procesos biológicos.

Para el caso de la catálisis heterogénea, los catalizadores se dividen en: (i) másicos, los cuales están conformados en su totalidad por la fase activa y (ii) soportados. Estos últimos constituidos por los siguientes componentes [13]:

- (1) <u>Fase activa:</u> corresponde a la sustancia responsable de incrementar la rapidez o velocidad de una reacción química por medio de la reducción de la energía de activación. Típicamente se constituye de NPs metálicas, ya sea de metales de transición o metales nobles. Los metales nobles no reaccionan con el oxígeno presente en el entorno, haciendo posible que conserven su naturaleza metálica y solo actúen en las reacciones, hasta que el proceso deseado inicie [9].
- (2) <u>Soporte:</u> corresponde a la sustancia que se distingue por contar con una alta porosidad y una elevada área superficial específica. Al mismo tiempo, proporciona la superficie en donde la fase activa se deposita, con el objetivo de aumentar el área específica y la estabilidad de este último. Normalmente se dividen en dos tipos: soportes inertes, y "activos" o "reducibles", es decir que influyen en la actividad catalítica.
- (3) <u>Promotor:</u> corresponde a la sustancia cuyo objetivo es enriquecer la actividad catalítica del catalizador, su selectividad y su resistencia a la desactivación.

Para clasificar a un catalizador como eficiente, dentro de una reacción química, este debe exhibir tres características principales: actividad, selectividad y estabilidad [13]. La actividad catalítica está asociada a la capacidad de aumentar la velocidad de una reacción química en presencia del catalizador. La selectividad catalítica se refiere a la habilidad de modificar la velocidad de reacción hacia una ruta específica, con el objetivo de promover la producción de ciertos productos. Por su parte, la estabilidad catalítica hace referencia a la vida útil de un catalizador, es decir, la posibilidad de mantener sus características durante el proceso catalítico.

Los catalizadores heterogéneos son empleados en diversas áreas de la industria, por ejemplo, en la elaboración de medicamentos, el abatimiento de contaminantes en agua y aire, y en la producción de combustibles, entre otras aplicaciones [14].

### **1.3** Sistemas bimetálicos del tipo Au-M/TiO<sub>2</sub>

### 1.3.1 Generalidades

Existe una gran variedad de catalizadores heterogéneos conformados por NPs bimetálicas con base en oro y depositadas en titania (Au-M/TiO<sub>2</sub>), aplicados en diferentes reacciones catalíticas de interés [31]. Para el caso de reacciones de oxidación, se han empleado catalizadores soportados a base de nanopartículas bimetálicas de Au-Ir y Au-Ru, para las reacciones de oxidación de propano y formaldehído, respectivamente [17]. Además, los sistemas bimetálicos de Au-Ni, Au-Fe y Au-Ga han sido empleados como fotocatalizadores heterogéneos para la producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>) [32]. Por otro lado, el sistema bimetálico de Au-Pd se empleó con éxito como fase activa para las reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO) y combustión de hollín [33].

Sin embargo, a pesar de que existe una amplia variedad de ejemplos, la literatura especializada es escasa en relación con el sistema bimetálico de AuCu soportado en TiO<sub>2</sub> para la reacción de oxidación total de propano.

# **1.3.2** Catalizadores Au/TiO<sub>2</sub>, Cu/TiO<sub>2</sub> y AuCu/TiO<sub>2</sub> en diferentes reacciones

De manera general, el oro y cobre son reconocidos por tener características químicas en común, ya que ambos son metales de acuñación caracterizados por ser parcialmente inertes y difíciles de corroer.

Como ya se mencionó, el oro en forma de nanopartículas soportadas se caracteriza por presentar rendimientos catalíticos altos, sobre todo cuando las NPs presentan entre 2 y 3 nm de diámetro [24]. Lo anterior debido a que dichos tamaños en las NPs permiten la presencia de más del 50% de los átomos en la superficie, aumentando la cantidad de sitios de baja coordinación [31], que han sido reconocidos como los responsables de la actividad catalítica [24]. Otros factores responsables de ese rendimiento alto son: (i) la selección del soporte y (ii) el fuerte contacto con el soporte [34]. Lo anterior hace necesario diseñar métodos de síntesis eficientes que permitan obtener dichas características.

Algunas de las reacciones catalíticas en las que se ha reportado que catalizadores a base de oro han mostrado propiedades catalíticas interesantes son (i) la oxidación selectiva de CO en presencia de H<sub>2</sub> [34], la descomposición de metanol [36] y etanol [37], la electro-oxidación del etanol [38], la degradación de fenol y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [39], la producción de hidrógeno de manera fotocatalítica [40] y la descomposición fotocatalítica de compuestos cloro-aromáticos [41], por mencionar algunas [35].

Por otro lado, para el caso de las nanopartículas de cobre, estas son reconocidas por su costo de preparación bajo, su conductividad eléctrica y térmica baja, permitiéndole tener un amplio uso en la catálisis, fluidos refrigerantes o tintas conductoras. Además, con la intención de incrementar su estabilidad y reactividad, se han buscado diferentes métodos de síntesis [42,43].

Los catalizadores a base de NPs de cobre presentan una actividad catalítica alta a temperaturas moderadas. Estos sistemas han sido empleados con éxito en diversas reacciones como son la síntesis de alcoholes (metanol y etanol), la producción de H<sub>2</sub> a partir del reformado de metanol, la oxidación de CO, y la deshidrogenación de alcoholes hacia aldehídos y cetonas [35,44].

Finalmente, las NPs bimetálicas de AuCu han sido estudiadas como fase activa de catalizadores soportados empleados en diversas reacciones, como lo es la oxidación de CO [45], la purificación de hidrógeno en presencia de CO [46] y el reformado de alcoholes [46–48]. Además, a nano-escala, ambos metales pueden generar nanopartículas bimetálicas que al unirse crean una nueva superficie catalítica que se caracteriza por exhibir propiedades estructurales superiores a las de un catalizador monometálico [31]. Por lo tanto, estos sistemas bimetálicos han sido objeto de profundo estudio y gran relevancia, tanto para la industria, como para la protección del medio ambiente.

#### **1.4** Síntesis de catalizadores

El proceso de síntesis es un punto clave en el desarrollo de catalizadores soportados, ya que permite el control de diferentes características estructurales y morfológicas de las NPs, que impactarán en la interacción con el soporte. Dichas características se pueden modular a través de la modificación de variables, tales como la temperatura del depósito, el tiempo de contacto, el pH de la disolución y finalmente la temperatura y atmósfera de activación [49–51].

De forma general, los métodos de síntesis pueden clasificarse en dos grandes ramas: (i) "de abajo hacia arriba" y (ii) "de arriba hacia abajo". La primera hace referencia a la segmentación de sólidos en partes más pequeñas a través de métodos químicos y técnicas como molienda, desgaste y volatilización del sólido para después ser condensado. La segunda se basa en la formación de nanopartículas por medio de la condensación de una fase gaseosa o líquida (disolución), siendo este método el más utilizado en la síntesis de nanopartículas debido a su accesibilidad y costos bajos, además de permitir la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas dentro de los procesos químicos, los cuales suelen reducir los iones metálicos en átomos metálicos [49,52].

### 1.4.1 Método de depósito precipitación

Dentro de estos procesos químicos se encuentra el método depósitoprecipitación (DP), que describe el depósito de un precursor metálico (óxido o hidróxido) sobre la superficie de un material soporte. Lo anterior ocurre de forma gradual a partir del aumento del pH de la solución en la que el soporte fue suspendido. Los agentes basificantes comúnmente utilizados son los hidróxidos (NaOH y KOH), carbonatos o bases de retardo (urea), donde el precipitado se une a la superficie del soporte, mientras que, la fase activa deja de flotar en la solución. Por otro lado, los contraiones del precursor metálico son eliminados por medio de los lavados continuos de la muestra. Finalmente, se lleva a cabo un tratamiento térmico del precursor metálico soportado en atmósferas reductoras u oxidantes, según sea el tipo de compuesto que se haya depositado y el estado de oxidación deseado para este mismo material [49,51].

# **1.5** Generalidades sobre oxidación total de propano en catalizadores a base de oro

Los hidrocarburos de cadena corta han sido identificados como los más difíciles de desintegrar, encontrando a la oxidación catalítica como una de las opciones más viables para eliminar estos compuestos volátiles [53].

Los catalizadores soportados más eficientes utilizados en la oxidación total de propano son aquellos a base de NPs de platino y paladio, exhibiendo conversiones altas a temperaturas moderadas [54]. En general, los catalizadores a base de metales nobles han presentado mejores rendimientos en dicha reacción, en comparación con aquellos a base de metales de transición, como el oro [55,56]. Sin embargo, los catalizadores a base de este metal, han presentado buenos rendimientos en reacciones de oxidación

de hidrocarburos y, en comparación con el platino y paladio, son más asequibles [57–59]. Por lo tanto, producir catalizadores eficientes a base de oro para la oxidación total de COVs genera un gran interés.

La reacción de oxidación total de propano se presenta en la Ec. (1). Esta reacción se ha llevado a cabo utilizando catalizadores soportados a base de NPs de oro; sin embargo, no ha sido clarificado cuál es el estado de oxidación de los átomos de oro ( $Au^0/Au^{+1}$ ) que promueven una mayor actividad catalítica [23].

$$C_{3}H_{8} + 5O_{2} \rightarrow 3CO_{2} + 4H_{2}O Ec.$$
 (1)

## HIPÓTESIS

- El empleo de catalizadores bimetálicos soportados a base de NPs bimetálicas de AuCu, permitirá obtener mejores rendimientos catalíticos en la reacción de oxidación total de propano, en comparación con los sistemas monometálicos, debido a que ambos metales presentan propiedades similares, como una buena conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión, promoviendo una distribución atómica homogénea y su interacción, lo que podría favorecer la actividad catalítica.
- Los catalizadores soportados sobre TiO<sub>2</sub> expondrán mejores rendimientos catalíticos, considerando que la titania es capaz de proveer O<sub>2</sub> reactivo de forma más sencilla que la alúmina, debido a que el TiO<sub>2</sub> es un óxido reducible.

### **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Desarrollar catalizadores heterogéneos soportados a base de nanopartículas bimetálicas de AuCu, por medio del método de depósito-precipitación con urea (DPU), para ser empleados de manera eficiente en la reacción de oxidación total de propano.

### **Objetivos específicos**

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de AuCu sobre dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a través del método de depósitoprecipitación con urea (DPU).
- Explorar diferentes composiciones atómicas de Au:Cu (1:1, 1:2, 1:3, 1:4) en las nanopartículas bimetálicas, para encontrar aquellas que exhiban las mejores propiedades catalíticas en la reacción de oxidación total de propano.

- Emplear diferentes tratamientos térmicos para la activación de los catalizadores, previo a su uso en la reacción de oxidación total de propano, modificando la temperatura (300-500 °C) y la atmósfera (aire o H<sub>2</sub>).
- Estudiar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los catalizadores que presentaron los mejores rendimientos en la reacción de oxidación total de propano, por medio de las siguientes técnicas: espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR), adsorción de CO monitoreado por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo reflectancia difusa (DRIFTS) y activación in situ de los catalizadores siguiendo el proceso por espectroscopía de UV-Vis en modo de reflectancia difusa (DR-UV-Vis).
- Determinar la relación entre las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los mejores catalizadores con su comportamiento catalítico en la reacción de oxidación total de propano.

### 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de catalizadores monometálicos y bimetálicos

El método por el cual se depositaron las NPs monometálicas y bimetálicas sobre el material soporte se denomina depósito-precipitación con urea (DPU) [52]. Para el presente trabajo, se optó por fijar la carga nominal del oro al 3% p/p, modificando la carga nominal del cobre para obtener las diferentes composiciones bimetálicas AuCu.

Empleando las ecuaciones descritas en el Anexo 1, se determinaron las cantidades requeridas de los precursores metálicos, los cuáles fueron HAuCl<sub>4</sub>•3H<sub>2</sub>O con 99% de pureza, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2.5H<sub>2</sub>O con pureza ≥99.99% y CO(NH<sub>2</sub>) con pureza ≥98%, todos de Sigma-Aldrich. La concentración del oro en la disolución fue del 4.2×10<sup>-3</sup> M. Como soporte catalítico se utilizaron dos óxidos: TiO<sub>2</sub> (Degussa P25>99.5%) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alu C> 99.8%), los cuales fueron puestos a secar por 24 h, previo a su empleo en el método de síntesis. Posteriormente, se estimó una relación molar oro:urea de 1:100 y todos los reactivos disueltos en agua desionizada fueron agregados a un reactor tipo "batch" de doble pared, forrado con papel aluminio, diseñado para trabajar con sustancias fotosensibles. El tiempo de reacción dentro del reactor, bajo agitación vigorosa, dependió del metal a depositar, 4 h para el cobre y 16 h para oro, en ambos casos a una temperatura de 80 °C.

Para los sistemas bimetálicos, primero fue depositado el precursor del cobre sobre el soporte, con diferentes concentraciones: 1, 2, 3 y 4% p/p. Posteriormente, se depositó al precursor del oro, manteniendo fijo el 3% p/p para Au, cumpliendo con el tiempo y las condiciones de reacción antes ya mencionadas.

Al terminar esta etapa de la síntesis, los sólidos fueron recuperados y lavados con agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Para lo anterior, se emplearon 100 mL de agua por cada gramo de catalizador, centrifugando por 5 min a una velocidad de 15000 rpm. Luego del proceso de centrifugación, el pH de la disolución resultante se midió, repitiendo el procedimiento las veces necesarias hasta obtener un pH de 6. Posteriormente, los sólidos obtenidos del último lavado fueron llevados al proceso de secado dentro de un horno de calentamiento al vacío por 2 h a una temperatura de 80 °C.

Finalmente, los catalizadores obtenidos fueron expuestos a un tratamiento térmico previo a la reacción, ya sea en flujo de aire o hidrógeno, con el objetivo de generar las nanopartículas [17].

### 2.2 Tratamiento térmico previo a la reacción

La cantidad de catalizador que se utilizó en la reacción de oxidación total de propano fue 80 mg, la cual se colocó dentro de un reactor de lecho fijo con plato poroso cubierto por lana de cuarzo. Este reactor fue instalado en el equipo de reacción (*in situ* research RIG-150) y la muestra fue activada bajo diferentes atmósferas (aire o H<sub>2</sub>) y temperaturas (300, 400 ó 500 °C). En ambos casos, se utilizó una rampa de calentamiento de 2°C/min para alcanzar la temperatura establecida por 2 h. Además, el flujo de la atmósfera gaseosa (aire o H<sub>2</sub>) fue de 80 mL/min (1 mL/min por cada mg de catalizador).

# 2.3 Evaluación catalítica de la reacción de oxidación total de propano

Posterior a la activación dentro del reactor, se inició la reacción de oxidación total de propano, para la cual se programó el equipo considerando una rampa de calentamiento de 2°C/min y una temperatura máxima de 500 °C.

La mezcla reactiva se compusó de 60 mL de N<sub>2</sub>, 20 mL de 5% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y 20 mL de 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>, lo que corresponde a fracciones volumétricas de 0.2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> y 1.0% O<sub>2</sub>. El seguimiento continuo de la reacción fue monitoreado por cromatografía de gases por medio del equipo Agilent Technologies 6890N, con una columna de separación del tipo sólido-gas, desde temperatura ambiente hasta a 500 °C. Por último, se llevaron a cabo pruebas de estabilidad catalítica a 350 °C y por 24 h, dentro de las cuales fueron analizados los catalizadores

con los resultados más prometedores en la reacción de oxidación total de propano. La temperatura de reacción se seleccionó considerando que, a dicha temperatura, la conversión inicial de los catalizadores fuera cercana al 50%.

# 2.4 Estudio de la propiedades estructurales y fisicoquímicas2.4.1 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite establecer la composición química de una muestra, empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Dicho equipo se caracteriza por utilizar una fuente de electrones y lentes electromagnéticas [60].

El funcionamiento de esta técnica se basa en la recolección de señales emitidas como resultado de la incidencia de los electrones en la muestra, los cuales, al interactuar con ella, emiten rayos X característicos asociados a cada elemento presente en la tabla periódica. El espectro resultante de rayos X se gráfica con relación a la energía de cada uno de ellos, y su intensidad depende directamente de qué tan presente este un elemento en la muestra. Estos resultados brindan información sobre el porcentaje de cada metal depositado en el catalizador.

Las mediciones se realizaron en el laboratorio de microscopía electrónica de la USAII de la Facultad de Química de la UNAM, con el equipo electrónico de barrido JEOL 5900-LV.

## 2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión

El objetivo de esta técnica es obtener información sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas presentes en el catalizador. Esto permite analizar la dispersión entre las nanopartículas metálicas con el soporte.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) consta de hacer pasar un haz de electrones a través de una muestra lo suficientemente delgada, en donde algunos de estos electrones pueden rebotar o ser absorbidos por esta. Aquellos que pueden cruzar a través de ella son utilizados para generar una imagen aumentada de la misma [61].

Para estas pruebas fue necesario activar las muestras mediante un flujo de gas (aire o  $H_2$ ) y la temperatura correspondiente (300, 400 o 500 °C). El equipo utilizado fue el microscopio HR-TEM 2010 Fast Tem, del Instituto de Física de la UNAM.

### 2.4.3 Reducción a temperatura programada

Esta técnica es utilizada para determinar la reducibilidad de los componentes de los catalizadores heterogéneos, tanto de los soportes en su forma oxidada, como de la fase activa en forma de nanopartículas metálicas. Los datos se obtienen a partir de hacer pasar un flujo de gas reductor diluido (10% H<sub>2</sub>/Ar) a medida que la temperatura aumenta [62].

La temperatura bajo la cual se reducen las especies oxidadas es característica de cada metal y de la composición de la muestra, permitiéndo obtener un termograma que brinde información de la naturaleza de las fases existentes [31].

El equipo utilizado fue un sistema de reacción in situ, Micromeritics AutoChem II 2920, y un detector de termo-conductividad (TCD, por sus siglas en inglés) encargado de registrar el consumo de H<sub>2</sub>. En un experimento típico, se introdujeron 50 mg de muestra, se hizo pasar un flujo de 10% H<sub>2</sub>/Ar (50 mL/min), con un calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a 600 °C.

# 2.4.4 Adsorción de CO monitoreada por espectroscopía infrarroja mediante reflectancia difusa

La espectroscopia infrarroja (IR) se caracteriza por permitir localizar la vibración de las especies adsorbidas sobre el catalizador al estar en contacto con el haz de luz infrarroja. Dichas vibraciones son características de los diferentes enlaces químicos, conociendo así la presencia de cada especie adsorbida a lo largo del experimento [63]. Este espectro es recolectado a partir de exponer a la muestra a un haz de radiación incidente, el cual es reflejado en todas las direcciones (reflectancia difusa), ante un espejo esférico, el cual envía la señal al detector del equipo, obteniéndose el espectro característico de la muestra.

Para este experimento se utilizó al monóxido de carbono (CO) como molécula sonda para ser adsorbida sobre el catalizador, con el objetivo de identificar los diferentes sitios activos, sus estados de oxidación y coordinación. Lo anterior debido a la especificidad en la interacción del CO adsorbido sobre sitios metálicos, especies catiónicas y aniónicas [63].

El estudio se desarrolló en el espectrofotómetro de IR, modelo IS50R FT-IR, del Laboratorio Universitario de Caracterización (LUCE) del ICAT. Se utilizó una celda Praying Mantis, marca Harrick, provista de una cámara de reacción para temperaturas altas y bajas. El experimento inicia activando la muestra (aproximadamente 50 mg) y programando la rampa de calentamiento a 2 °C/min, utilizando el gas (aire o 10% H<sub>2</sub>/Ar) y la temperatura correspondiente a cada muestra. Posteriormente el sistema se enfría hasta la temperatura deseada (ambiente o -20 °C para catalizadores que contienen oro) bajo un flujo de N<sub>2</sub> (50 mL/min), tomando espectros durante el proceso. A continuación, la adsorción de CO se llevó a cabo durante 15 min, pasando un flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> (50 mL/min) a dicha temperatura. Por último, el sistema se purgó en flujo de N<sub>2</sub>, tomando espectros durante el calentamiento, cada

50 °C, analizando la evolución de las bandas. Los datos reportados provienen de la resta entre los espectros antes y después de la adsorción de CO.

### 2.4.5 Activación de los catalizadores monitoreada por espectroscopia UV-Vis

Dentro del espectro electromagnético se encuentran diferentes longitudes de onda, aquellas entre 200 y 400 nm se asocian a la región ultravioleta (UV) y de 400 a 800 nm al espectro visible (Vis). Al someter las muestras a dicha radiación electromagnética, estas pueden presentar oscilaciones de los electrones y el núcleo, generando transiciones electrónicas, donde los electrones cambian de un estado de menor energía a otro de mayor. Dichos cambios pueden observarse a través de bandas de absorción características de cada muestra. Cuando se encuentran presentes metales como el oro o la plata, a estas bandas se le conoce como plasmón o resonancia plasmónica superficial [64].

El proceso de activación de las muestras fue monitoreado por espectroscopía de absorción de UV-Vis, utilizado el espectrofotómetro UV-Vis Cary 5000 (UV-VIS-NIR), acoplado a una cámara de reacción de temperatura alta y una celda de reflectancia difusa Praying Mantis. El procedimiento constó de utilizar aproximadamente 50 mg de muestra, tratadas térmicamente en un flujo de 50 mL/min (aire o 10% H<sub>2</sub>/Ar) bajo una temperatura específica para cada muestra, considerando una rampa de 2°C/min para la toma de espectro cada 5 min, durante 1 h.

### 3. RESULTADOS

Utilizando el soporte comercial de TiO<sub>2</sub>, se sintetizaron una serie de catalizadores de Au, Cu y AuCu con diferentes relaciones atómicas, con el objetivo de encontrar el catalizador que exhiba las mejores propiedades catalíticas en la reacción de oxidación total de propano. Los catalizadores sintetizados se enlistan en la Tabla 2

	Contenido met	tálico nominal (%	Relación atómica	
Muestra	p/p)		nominal	
-	Au	Cu	(Au:Cu)	
1Au/TiO <sub>2</sub>	3	n.a.	n.a.	
1Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a.	1	n.a.	
1Au1Cu/TiO <sub>2</sub>	3	1	1:1	
2Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a.	2	n.a.	
1Au2Cu/TiO <sub>2</sub>	3	2	1:2	
3Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a.	3	n.a.	
1Au3Cu/TiO <sub>2</sub>	3	3	1:3	
4Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a.	4	n.a.	
1Au4Cu/TiO <sub>2</sub>	3	4	1:4	

**Tabla 2.** Contenido metálico nominal (% p/p) y relación bimetálica nominal (Au:Cu) de catalizadores bimetálicos soportados en titania XAuYCu/TiO<sub>2</sub>.

#### 3.1 Actividad catalítica en la oxidación total de propano

El catalizador bimetálico 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> (relación atómica Au:Cu de 1.0:1.0) fue el primero en ser evaluado en la reacción, y las pruebas se realizaron modificando dos parámetros en el tratamiento de activación: (i) atmósfera de activación (aire o H<sub>2</sub>) y (ii) temperatura de activación (300, 400 y 500 °C). Lo anterior con el objetivo de definir las condiciones óptimas de activación para evaluar las demás composiciones bimetálicas de AuCu.

# 3.1.1 Estudio de la actividad catalítica respecto a la atmósfera y la temperatura de activación

La Figura 1 presenta la actividad catalítica de la conversión de propano en función de la temperatura de reacción para el catalizador bimetálico 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub>, activado bajo diferentes condiciones.

El catalizador activado en atmósfera de aire y bajo tres diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C) presentó una actividad catalítica nula hasta 250 °C, aproximadamente; a partir de este punto, la conversión aumentó gradualmente, llegado al 100% de conversión en 500 °C. Los resultados indican que el catalizador presenta rendimientos similares bajo la misma atmósfera de activación, independientemente de la temperatura. Sin embargo, se observa un ligero aumento en la actividad catalítica al activar la muestra a 300 °C, siendo ligeramente superior a la exhibida bajo las demás condiciones. En particular, este catalizador presenta actividad a partir de 256 °C, una temperatura de conversión del 50% ( $T_{50}$ ) de 365 °C y un 100% de conversión muy cercano a 500 °C.

Por otro lado, al activar el catalizador 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> en atmósfera de H<sub>2</sub>, la muestra tratada a 400 °C presentó un ligero aumento en su actividad, iniciando actividad a 209 °C, una T<sub>50</sub> de 342 °C y una conversión total de propano a 496 °C.



**Figura 1.** Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) del catalizador bimetálico 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> activado bajo diferentes temperaturas en atmósfera de (a) aire y (b) H<sub>2</sub>.

En resumen, los resultados anteriores permitieron obtener los parámetros con los que los demás catalizadores bimetálicos serán activados: *aire a 300 °C e*  $H_2$  *a 400 °C*. Se prosiguió a evaluar las demás relaciones atómicas de Au:Cu en la reacción de oxidación total de propano.

### 3.1.2 Estudio de la actividad catalítica respecto al efecto de la composición bimetálica de AuCu

La evaluación de la actividad catalítica en función de la temperatura de reacción de los catalizadores bimetálicos AuCu/TiO<sub>2</sub>, con cuatro composiciones bimetálicas AuCu diferentes (ver Tabla 1), se presenta en la Figura 2. Como se mencionó anteriormente, los catalizadores bimetálicos fueron activados bajo dos diferentes condiciones: aire a 300 °C e H<sub>2</sub> a 400 °C. De manera general, el estudio permitió identificar al catalizador con mejores rendimientos catalíticos en la reacción de oxidación total de propano.

Para el caso de las muestras bimetálicas activadas en aire a 300 °C, Figura 2(a), aquella con una relación Au:Cu de 1.0:3.0 (1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>) presentó un comportamiento sobresaliente, con una T<sub>50</sub> de 328 °C, por debajo de la
exhibida por el catalizador 1Au1Cu/TiO2, que fue de 367 °C. La actividad catalítica de las cuatro composiciones bimetálicas presentó la siguiente tendencia: 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=328 °C) > 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=340 °C) > 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=344 °C) > 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=367 °C).

Por otro lado, los resultados referentes a los catalizadores bimetálicos activados en H<sub>2</sub> a 400 °C se presentan en la Figura 2(b). El catalizador cuya relación Au:Cu fue de 1.0:2.0 (1Au2Cu/TiO<sub>2</sub>) presentó, por muy poco, un mejor rendimiento, con una T<sub>50</sub> de 327 °C y una conversión total a 440 °C aproximadamente. Bajo estas condiciones de activación, el catalizador con menor actividad fue aquel con una relación bimetálica 1.0:1.0, logrando una temperatura de conversión al 50% de 342 °C. Los valores de las T<sub>50</sub> para todas las composiciones bimetálicas son cercanos, encontrando el comportamiento siguiente en cuanto a actividad catalítica: 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=327 °C) > 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=330 °C) > 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=333 °C) > 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=342 °C).

Los resultados indican que, al activar en H<sub>2</sub> a 400 °C, los perfiles de actividad de las diferentes composiciones bimetálicas son similares. Sin embargo, la diferencia es más significativa en el caso de las muestras activadas en aire a 300 °C. Lo anterior expresa que la atmósfera de activación a la que los catalizadores bimetálicos AuCu/TiO<sub>2</sub> son expuestos, previo a la reacción, impacta en su rendimiento catalítico. Se propone que la activación con aire propicia la formación de partículas bimetálicas formadas de especies de oro metálico (Au<sup>0</sup>) y cobre oxidado (CuOx); mientras que, la presencia de hidrógeno genera partículas bimetálicas constituidas por especies metálicas de Au<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup>. Posiblemente el tratamiento con H<sub>2</sub> induzca una distribución de tamaños de partícula similares, independientemente de la temperatura de activación, generando valores de conversión de propano muy parecidos entre los catalizadores.



Figura 2. Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de los catalizadores bimetálicos XAuYCu/TiO<sub>2</sub> activados bajo dos condiciones distintas: (a) en aire a 300 °C y (b) en H<sub>2</sub> a 400 °C.

Consecutivo a esto, se compararon las actividades catalíticas de las mejores muestras bimetálicas (1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activada en aire a 300 °C y 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activada en H<sub>2</sub> a 400 °C) con sus contrapartes monometálicas. Lo anterior con la finalidad de confirmar la hipótesis de que los sistemas bimetálicos serán los que presenten un mejor rendimiento en la oxidación total de propano.

## 3.1.3 Estudio de la actividad catalítica respecto a los sistemas monometálicos y bimetálicos

La Figura 3 presenta la actividad catalítica de los mejores sistemas bimetálicos en comparación con sus contrapartes monometálicas. En la Figura 3(a) se presenta el análisis para el catalizador bimetálico 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C, el cual presenta un rendimiento superior en comparación con sus contrapartes monometálicas, con la siguiente tendencia: 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>  $(T_{50}=328 \text{ °C}) > 3Cu/TiO_2 (T_{50}=378 \text{ °C}) > 1Au/TiO_2 (T_{50}=457 \text{ °C})$ . Los resultados indican que, asumiendo la presencia de especies CuOx en las muestras activadas en aire, estas presentan una mayor actividad que las especies de oro metálico. Por otro lado, es importante mencionar que la actividad catalítica de la muestra 1Au/TiO<sub>2</sub> es significativamente inferior, lo que pudiera estar asociado con la baja estabilidad térmica de las NPs de oro a temperaturas altas.





En la Figura 3(b) se muestran los resultados para el catalizador bimetálico 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C, el cual presentó un mejor rendimiento que sus contrapartes monometálicas, con la siguiente tendencia: 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=330 °C) > 1Au/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=351 °C) > 2Cu/TiO<sub>2</sub> (T<sub>50</sub>=377 °C). A diferencia de las muestras activadas en aire, en este caso la actividad catalítica exhibida por el catalizador monometálico de oro superó a la del monometálico de cobre. El resultado anterior indicaría que el tratamiento térmico en hidrógeno permitiría la generación de partículas de oro con tamaños menores, comparadas con las tratadas en aire [65]. Se ha reportado que el hidrógeno reduce a la especie Au<sup>+3</sup> a temperaturas menores en comparación a la atmósfera de aire [24,64]. En resumen, ambos catalizadores bimetálicos expusieron mayores rendimientos catalíticos, en comparación con sus contrapartes monometálicas. Además, el catalizador bimetálico 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>, activado en aire a 300 °C, presentó una mejor actividad catalítica a temperaturas más bajas, como se muestra en la Tabla 3.

Muestra	Т	%	Muestra	Т (°С)	%
	(°C)	conversión			conversión
<b>1Au2Cu/TiO₂</b> H₂, 400 °C	180	0.8	<b>1Au3Cu/TiO₂</b> Aire, 300 °C	185	1.3
	192	1.1		196	1.9
	202	1.4		207	3.0
	213	1.7		218	4.3
	224	3.4		229	6.1
	235	5.4		240	7.9
-	246	7.2		251	12.4
-	257	9.8		261	13.8

**Tabla 3.** Porcentaje de conversión a bajas temperaturas en las muestrasbimetálicas para la oxidación total de propano.

# 3.1.4 Estudio de la actividad catalítica en función del tipo de soporte catalítico

Tras encontrar las mejores condiciones de activación; así como, las composiciones bimetálicas de AuCu que presentaron los mejores rendimientos catalíticos, se buscó comparar dichos resultados utilizando un material soporte diferente. Lo anterior además con la finalidad de evaluar el posible efecto benéfico del TiO<sub>2</sub> en la reacción de oxidación total de propano. Para tal fin, se utilizó como soporte catalítico un óxido "inerte" como el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual al ser comparado con otros óxidos metálicos se caracteriza por ser un soporte más económico, por contar con un área superficial específica alta y térmicamente estable, además de poseer una gran porosidad [66].

Los catalizadores sintetizados soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la Tabla 4. Las NPs bimetálicas de AuCu fueron depositadas a través de la metodología DPU, empleando las composiciones bimetálicas que mostraron los mejores resultados catalíticos para el caso del TiO<sub>2</sub>.

Muestra	Contenid non (%	o metálico ninal p/p)	Relación atómica nominal (Au:Cu)	
_	Au	Cu	(Autou)	
1Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	n.a.	n.a.	
2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a.	2	n.a.	
$1Au2Cu/Al_2O_3$	3	2	1:2	
3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n.a.	3	n.a.	
$1Au3Cu/Al_2O_3$	3	3	1:3	

**Tabla 4.** Contenido metálico nominal (% p/p) y relación atómica nominal (Au:Cu) de catalizadores bimetálicos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los cinco nuevos catalizadores de Au, Cu y AuCu, soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fueron estudiados en la reacción de oxidación total de propano, con el objetivo de evaluar el efecto del soporte en la actividad catalítica. Los resultados se muestran en la Figura 4, contrastando además los resultados de ambos sistemas bimetálicos con sus respectivas contrapartes monometálicas de Cu y Au.



**Figura 4.** Conversión de propano (%) en función de la temperatura de reacción (20-500 °C) de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) sistema 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado en aire a 300 °C y (b) sistema 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C.

En la Figura 4(a) se presentan los resultados de la actividad catalítica para el sistema bimetálico 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus contrapartes monometálicas, todos ellos activados en aire a 300 °C. El catalizador monometálico de Au fue el material que presentó un menor rendimiento ( $T_{50} = 462$  °C), seguido del catalizador monometálico de Cu ( $T_{50} = 436$  °C); mientras que, el sistema bimetálico presentó el mejor rendimiento catalítico, con una  $T_{50}$  a 415 °C. En comparación con los resultados del catalizador soportado en TiO<sub>2</sub>, 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> (ver Figura 3(a)), el sistema soportado en alúmina presenta una menor actividad catalítica. Este resultado podría atribuirse a la fuerte interacción de los metales depositados con el soporte de la titania, donde la sinergia es posiblemente mayor.

En la Figura 4(b) se muestran los resultados de la muestra  $1Au2Cu/Al_2O_3$ activada en H<sub>2</sub> a 400 °C. Se observa que el sistema bimetálico presenta una mayor actividad, con la siguiente tendencia:  $1Au2Cu/Al_2O_3$  (T<sub>50</sub> = 383 °C) >  $2Cu/Al_2O_3$  (T<sub>50</sub> = 426 °C) >  $1Au/Al_2O_3$  (T<sub>50</sub> = 450 °C). Al igual que en el caso anterior, el sistema soportado en alúmina presenta una menor actividad catalítica, de igual forma atribuido a la interacción metal-soporte.

De forma general, se conoce que la naturaleza del soporte, el tamaño de partícula del metal y la interacción entre metal y soporte, son parámetros importantes en los procesos de oxidación sobre catalizadores de oro [67]. Por lo tanto, en virtud de los datos anteriores, se encontró que el soporte de TiO<sub>2</sub>, independientemente de la composición bimetálica entre AuCu y el tratamiento de activación, propicia rendimientos catalíticos superiores en la oxidación total de propano. Esta notable diferencia su muestra en la Figura 5.





## 3.1.5 Estabilidad catalítica en función del tiempo

El estudio de la estabilidad catalítica en la oxidación total de propano (350 °C, 24 h) se enfocó en los mejores catalizadores bimetálicos y sus contrapartes monometálicas. Previo a la reacción, cada sistema se activó con las mejores condiciones, establecidas en secciones previas. La temperatura de reacción (350 °C) fue seleccionada considerando que las muestras bimetálicas presentaron una T<sub>50</sub> por debajo de esta temperatura; mientras que, el tiempo de reacción (24 h), se estableció con la finalidad de proponer el uso de los catalizadores en operaciones reales.

La Figura 6(a) presenta los resultados para el sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> y sus contrapartes monometálicas, todos con una activación previa de 300 °C en aire. El catalizador bimetálico presentó una mayor actividad durante las 24 h de reacción, exhibiendo una conversión de propano del 50% al inicio del experimento y de 39% al final. De manera global, la muestra presentó un 22% de desactivación. Por su parte, el catalizador monometálico 3Cu/TiO<sub>2</sub> mostró una actividad inicial del 43%, la cual disminuyó hasta un 33% al final de la prueba, exhibiendo una desactivación del 23%. Finalmente, la muestra monometálica de oro presentó una conversión del 18% durante la primera hora de reacción, la cual preservó alrededor del 17% hasta la última hora. El catalizador 1Au/TiO<sub>2</sub> mostró una desactivación del 6%, siendo uno de los catalizadores con mejor estabilidad, pero menor actividad.

El aumento en la actividad y en cierta medida la estabilidad en el sistema bimetálico puede adjudicarse a la sinergia existente entre las especies oro y cobre. Comparada con la muestra monometálica de cobre, este presenta rendimientos cercanos y porcentajes de desactivación cercanos al del sistema bimetálico. Por lo tanto, se propone que la presencia de especies de cobre (p. ej. CuO<sub>x</sub>) sea determinante en las excelentes propiedades catalíticas de la muestra 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>.



Figura 6. Conversión de propano (%) en función del tiempo de reacción (24 h) a una temperatura de 350 °C: (a) sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C y (b) sistema 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C.

La Figura 6(b) agrupa los resultados de estabilidad referentes al sistema 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado a 400 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>. El catalizador bimetálico inició con una conversión de propano del 50%, sin embargo, al final del experimento, dicha conversión disminuyó hasta un 33%. En total, el catalizador bimetálico se desactivó un 34%. Por su parte, el catalizador monometálico de cobre, 2Cu/TiO<sub>2</sub>, mostró una actividad inicial del 36%, la cual disminuyó hasta un 28% durante la última hora, con un 22% de desactivación. Por último, la muestra de 1Au/TiO<sub>2</sub> mostró una conversión de propano inicial y final del 11 y 4%, respectivamente, desactivándose un 64%. Los resultados muestran un comportamiento similar al del sistema 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>; sin embargo, estos catalizadores exhibieron una menor estabilidad, siendo notable la mucho menor estabilidad del catalizador Au/TiO<sub>2</sub> con activación en H<sub>2</sub>, en comparación con el Au/TiO<sub>2</sub> en aire.

En resumen, los sistemas con tratamiento térmico en aire presentaron un mejor rendimiento, y el catalizador bimetálico 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> exhibió la mejor estabilidad en la rección de oxidación total de propano. Lo anterior demuestra el interés de utilizar catalizadores bimetálicos AuCu/TiO<sub>2</sub> en la mitigación del

propano, y se atribuye además el buen rendimiento a la atmósfera del tratamiento de activación y a la cantidad de cobre depositada en el catalizador.

#### **3.2** Propiedades estructurales y fisicoquímicas

Considerando los sistemas bimetálicos 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> y 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> como aquellos que exhiben las propiedades catalíticas más prometedoras en la reacción de oxidación de propano, dichos materiales se estudiaron a profundidad mediante diversas técnicas con el objetivo de elucidar algunos de los parámetros que permiten que los catalizadores presenten buenos rendimientos en dicha reacción. Las metodologías de caracterización utilizadas fueron: (i) espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS), (ii) microscopía electrónica de transmisión (TEM), (iii) reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR), (iv) adsorción de CO monitoreado por espectroscopía infrarroja, en modo reflectancia difusa (DRIFTS) y (v) activación monitoreada por espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DR-UV-Visible).

#### 3.2.1 Espectroscopía de rayos X de energía dispersa

El estudio por espectroscopía de rayos X de energía dispersa permitió determinar la cantidad real del metal que fue depositada durante el proceso de síntesis por DPU en los diferentes catalizadores soportados. En la Tabla 5 se presentan los resultados del análisis elemental de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, haciendo una comparación con las composiciones teóricas, además de la relación atómica real.

Para el caso de la muestra 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub>, los porcentajes en peso experimentales fueron de 2.3% p/p en Au y 0.7 % p/p en Cu, manteniendo la relación de atómica de 1.0:1.0. Para el catalizador 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> se obtuvieron contenidos metálicos de 2.0 % p/p en Au y 1.2 % p/p en Cu, con una relación Au:Cu experimental de 1.0:1.8. El catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> presentó una relación atómica experimental de 1.0:2.5, con porcentajes de Au y Cu del 2.3 y 1.9% p/p, respectivamente. Finalmente, para el sistema 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub>, la relación experimental de Au:Cu fue de 1.0:3.2, con un contenido real de Au

del 2.3% p/p y de Cu del 2.4% p/p.

**Tabla 5.** Contenido metálico teórico y experimental (% p/p) y relación atómica experimental (Au:Cu) de catalizadores bimetálicos XAuYCu/TiO<sub>2</sub> determinada a través de EDS.

Muestra	Contenido metálico teórico (%p/p)		Contenido metálico experimental (% p/p)		Relación atómica experimental
	Au	Cu	Au	Cu	(Au.cu)
1Au/TiO <sub>2</sub>	3	n.a	2.3	n.a.	n.a.
1Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a	1	n.a.	0.7	n.a.
1Au1Cu/TiO <sub>2</sub>	3	1	2.3	0.7	1.0:1.0
2Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a	2	n.a.	1.3	n.a.
1Au2Cu/TiO <sub>2</sub>	3	2	2.0	1.2	1.0:1.8
3Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a	3	n.a.	2.0	n.a.
1Au3Cu/TiO <sub>2</sub>	3	3	2.3	1.9	1:2.5
4Cu/TiO <sub>2</sub>	n.a	4	n.a.	2.5	n.a.
1Au4Cu/TiO <sub>2</sub>	3	4	2.3	2.4	1.0:3.2

En todos los catalizadores, el contenido experimental de oro cae ligeramente por debajo del nominal (3% p/p), lo cual puede deberse al error experimental atribuido al método DPU del ≤10% [24], así como también a la perdida de metal durante el procedimiento de lavado. Sin embargo, las relaciones atómicas Au:Cu experimentales son cercanas a las teóricas, excepto para la muestra 1Au4Cu.

Por otra parte, los catalizadores bimetálicos soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también fueron analizados a través de EDS y los resultados se presentan en la Tabla 6. De manera general, se observa una ligera disminución del contenido metálico real con respecto al nominal. El catalizador bimetálico 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

presentó una relación Au:Cu experimental de 1.0:1.4, con porcentajes en peso de 3.0 y 1.4% p/p de Au y Cu, respectivamente. Por su parte, el sistema 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibió una relación Au:Cu de 1.0:1.7, con porcentajes en peso de 2.6 y 1.7% p/p de Au y Cu, respectivamente.

**Tabla 6.** Contenido metálico teórico y experimental (% p/p) y relación atómica experimental (Au:Cu) de catalizadores bimetálicos XAuYCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determinada a través de EDS.

Muestra	Contenido metálico teórico (%p/p)		Contenido metálico experimental (% p/p)		Relación atómica experimental
	Au	Cu	Au	Cu	
$1Au/Al_2O_3$	3	n.a	2.6	n.a.	n.a.
1Au2Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2	3.0	1.4	1.0:1.4
1Au3Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3	2.6	1.7	1.0:1.7

En términos generales, se muestra que la cantidad de metal depositada fue menor a la nominal, lo cual puede atribuirse a una pérdida del precursor metálico durante el proceso experimental, considerando que conforme la relación atómica creció, la cantidad de metal depositado disminuyó. No obstante, los resultados no fueron muy lejanos a los esperados, comprobando que la técnica DPU fue una buena alternativa para la síntesis de catalizadores bimetálicos.

### 3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

El estudio de los catalizadores soportados a través de la microscopía electrónica de trasmisión permitió obtener el tamaño promedio de las nanopartículas depositadas en cada uno los sistemas monometálicos y bimetálicos. Es importante señalar que el estudio se realizó a las muestras activadas bajo las respectivas condiciones (atmósfera y temperatura).

Para los catalizadores monometálicos de cobre, no fue posible medir el diámetro de partícula, debido al bajo contraste que existe entre Cu y Ti.

La Figura 7 presenta una imagen TEM representativa, en contraste Z (también conocido como HAADF-STEM) del catalizador activado 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>, acompañada del histograma del tamaño de las nanopartículas identificadas. El tamaño promedio de nanopartícula fue de 3.1 nm, con una distribución del tamaño de nanopartículas unimodal, desviación estándar de 1 nm, con diámetros de partícula más frecuentes entre los 2-3 nm, seguido por 3-4 nm. Al considerar el contraste existente por la diferencia en número atómico, es probable indicar que dichas NPs contienen mayoritariamente oro.

La Figura 8 presenta la micrografía del catalizador 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en flujo de H<sub>2</sub> con un tamaño promedio de partícula de 3.2 nm, muy similar al catalizador previamente descrito. Además, la mayoría de las partículas presentaron un diámetro de entre 2-3 nm, probablemente constituidas por átomos de oro, debido al mayor contraste de dicho metal. Las pequeñas diferencias en el tamaño de partícula entre ambos catalizadores pueden asignarse a que las nanopartículas de oro decrecen cuando se usa H<sub>2</sub> para activar en lugar de aire.



**Figura 7.** Imagen por microscopía electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en atmósfera de aire a 300 °C y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas.

Por otra parte, las micrografías de los catalizadores bimetálicos, recuperados después de las pruebas de desactivación, se presentan en la Figura 9 (1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>) y Figura 10 (1Au2Cu/TiO<sub>2</sub>). En ambos casos, se midieron más de 500 nanopartículas. El catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> presentó un promedio de partícula de 3.4 nm, con una desviación estándar de 1 nm, diámetro de partícula mayormente presente entre 3-4 nm, seguido por tamaños entre 2-3 nm. Comparada con la muestra activada, el tamaño de partícula en la muestra gastada se modificó alrededor del 10%, encontrando un ligero incremento en el diámetro de partícula, lo que pudiera estar asociado a la mayor desactivación observada en dicha muestra (Figura 6).



**Figura 8.** Imagen por microscopía electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador  $1Au2Cu/TiO_2$  activado en atmósfera de H<sub>2</sub> a 400 °C y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas.



**Figura 9.** Imagen por microscopía electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> después de la prueba de estabilidad catalítica (350 °C, 24 h) y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas.

Mientras que, en el catalizador gastado 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> se observó un diámetro de partícula promedio de 3.1 nm y una desviación de 1.3 nm. Para este caso, el diámetro más repetido fue de entre 2-3 nm, seguido por el de 3-4 nm. Al comparar estos datos con los del catalizador activado, se observa una ligera disminución en el diámetro, pasando de 3.2 nm a 3.1 nm, lo que indica que

para este catalizador el tamaño de partícula prácticamente no se modificó cuando la muestra es expuesta durante 24 h a condiciones de reacción.



**Figura 10.** Imagen por microscopía electrónica de transmisión, contraste Z, del catalizador 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> después de la prueba de estabilidad catalítica (350 °C, 24 h) y distribución de los tamaños de nanopartículas identificadas.

En líneas generales, después de las pruebas de desactivación, el tamaño promedio de las nanopartículas solo aumentó ligeramente.

Estos pequeños cambios sugieren que la estabilidad catalítica del catalizador no está ligada al incremento o decremento de las nanopartículas.

## 3.2.3 Reducción a temperatura programada

Los experimentos H<sub>2</sub>-TPR permitieron estudiar las propiedades de reducibilidad de los catalizadores; así como, la interacción entre las especies de oro y cobre con el soporte catalítico. Los estudios se realizaron en las muestras mono y bimetálicas frescas. Es importante señalar que los eventos de consumo de hidrógeno observados en los perfiles de reducción están relacionados con procesos de reducción de las diferentes especies depositadas en el soporte.

La Figura 11(a)presenta los perfiles de reducción del sistema bimetálico con una relación de Au:Cu de 1.0:1.0 y sus contrapartes monometálicas. El catalizador monometálico de Au exhibió un consumo de H<sub>2</sub> a 119 °C, el cual es característico de la reducción de Au<sup>+3</sup> a Au<sup>0</sup> [70,71]. Por su parte, el catalizador monometálico de Cu exhibió un consumo de H<sub>2</sub> en 154 °C, temperatura muy cercana a 160 °C, la cual ha sido reportada para la reducción de especies cobre de Cu<sup>+2</sup> a Cu<sup>0</sup>. Por último, el catalizador bimetálico 1Au1Cu/TiO<sub>2</sub> presentó un solo consumo de hidrógeno a 132 °C, el cual está situado entre las temperaturas de reducción de ambos catalizadores monometálicos, sugiriendo una interacción cercana entre oro y cobre. En los tres casos, se observó un solo consumo; sin embargo, la cantidad de H<sub>2</sub> es distinta para cada caso. Además, los perfiles se diferencian en la temperatura e intensidad del pico de consumo, sugiriendo una importante mejoría en las propiedades de reducibilidad en la muestra bimetálica.





Para el caso del catalizador monometálico 2Cu/TiO<sub>2</sub>, expuesto en la Figura 11(b), se observó un evento de reducción más prominente a mayor temperatura, en comparación con su contraparte 1Cu/TiO<sub>2</sub>, demostrando que, como era de esperarse al aumentar la cantidad de cobre, la cantidad de H<sub>2</sub> necesario para reducir dicho metal también aumentó. Además, el perfil de reducción del catalizador bimetálico 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub>, mostró dos picos

de consumo de  $H_2$ , a 146 y a 161 °C, sugiriendo una interacción menos cercana entre el cobre y el oro.

Los perfiles de reducción presentes en la Figura 11(c) dan cuenta del catalizador bimetálico 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>, en donde se observan dos picos de consumo de H<sub>2</sub>, a 146 y a 165 °C, siendo este último el de mayor intensidad. Un comportamiento similar se observó en el catalizador monometálico 3Cu/TiO<sub>2</sub>, con dos eventos de reducción, a 150 y a 158 °C. El consumo de H<sub>2</sub> para la muestra bimetálica es mayor al correspondiente de ambas muestras monometálicas, lo que sugiere una mejoría en las propiedades de reduccibilidad.

Por último, el perfil de reducción del catalizador 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 11(d). Se observan dos eventos a temperaturas más elevadas, 165 y 208 °C, sugiriendo una baja dispersión en las partículas de cobre y menor interacción entre ambos metales. El catalizador monometálico 4Cu/TiO<sub>2</sub> presentó un solo evento de reducción a 164 °C.



**Figura 12.** Perfiles de reducción de los catalizadores frescos bimetálicos XAuYCu/TiO<sub>2</sub> y su contraparte monometálica de 1Au/TiO<sub>2</sub>.

La Figura 12 presenta el comparativo de los perfiles de reducción de todos los catalizadores bimetálicos *X*Au*Y*Cu/TiO<sub>2</sub>, con el perfil del catalizador

monometálico de oro (1Au/TiO<sub>2</sub>). Se observa que, a partir de la composición bimetálica Au:Cu de 1.0:2.0 se generan dos eventos de reducción, aumentando la separación e intensidad de dichos consumos de H<sub>2</sub> a medida que aumenta la cantidad de Cu en las muestras bimetálicas. Además, los picos de reducción se presentan a mayor temperatura con el aumento de la cantidad de Cu, lo cual pudiera estar ligado con dos efectos negativos: (i) disminución de la interacción entre ambos metales (oro y cobre) y (ii) aumento del tamaño de partícula. Por lo que, bajo este contexto, es entendible que las propiedades catalíticas de la muestra 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> fueran superiores que las del catalizador 1Au4Cu/TiO<sub>2</sub> (Figura 2).

Por otra parte, la reducibilidad de los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue también estudiada. La Figura 13 presenta los perfiles de reducción de dichas resultados muestras. Los correspondientes bimetálico al sistema 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus contrapartes monometálicas se muestran en la Figura 13(a). El catalizador monometálico de Au exhibió dos picos de reducción, el primero a 179 °C con menor intensidad, seguido por el más intenso a 434 °C. Ambas contribuciones estarían ligadas a la reducción de Au<sup>+3</sup> a Au<sup>0</sup> en interacción con la alúmina [70]. El catalizador monometálico 2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibió un pico a 220 °C, que puede referirse a la reducción de Cu<sup>+2</sup> a Cu<sup>+</sup>, siendo más marcado que el de 267 °C, que hace alusión a la reducción de Cu<sup>+</sup> a Cu<sup>0</sup> [44]. En cambio, el catalizador bimetálico 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un único consumo de H<sub>2</sub> a 185 °C, que se encuentra entre las señales de los dos anteriores, indicando que hay interacción entre ambos metales.



**Figura 13.** Perfiles de reducción de los catalizadores frescos bimetálicos XAuYCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus contrapartes monometálicas XAu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) sistema 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) sistema 1Au2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por otra parte, el perfil de reducción del sistema 1Au3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Figura 13(b). La muestra monometálica de 3Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta un mayor consumo de H<sub>2</sub> (en comparación con la muestra 2Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a 253 °C. Para el caso del catalizador bimetálico se observaron dos eventos de reducción a 177 y a 250 °C. Además, el segundo pico se situó a una temperatura muy cercana al de su respectiva contraparte monometálica. Lo anterior sugiere una menor interacción entre oro y cobre.

En resumen, al comparar ambos soportes, se observa que los perfiles de reducción de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub> se sitúan a menores temperaturas, lo que sugiere una mayor interacción entre ambos metales; así como, una mejor dispersión de las NPs. Estas características explican las mejores propiedades catalíticas de los catalizadores soportados en titania.

## 3.2.4 Adsorción de CO monitoreada por espectroscopia DRIFT

El estudio de los catalizadores activados mediante la adsorción de monóxido de carbono (CO) monitoreado por espectroscopía FTIR (modo reflectancia difusa, DRIFTS), se realizó con la intención de determinar, indirectamente, el

estado de oxidación y el arreglo en superficie que adoptan los átomos de Au y Cu en los sistemas bimetálicos. Los espectros FTIR fueron tomados durante tres procesos consecutivos: (i) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> (50 mL/min) a cierta temperatura, (ii) en flujo de N<sub>2</sub> (50 mL/min) a la misma temperatura y (iii) en flujo de N<sub>2</sub> (50 mL/min) durante el calentamiento.

Primero se describirán los hallazgos obtenidos a partir de los catalizadores monometálicos 2Cu/TiO<sub>2</sub> y 1Au/TiO<sub>2</sub>; así como, su contraparte bimetálica 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub>, todos activados *in-situ* en atmósfera de H<sub>2</sub> a 400 °C (Figuras 14, 15 y 16).

Durante la adsorción de CO a temperatura ambiente (T<sub>amb</sub>) sobre el catalizador monometálico 2Cu/TiO<sub>2</sub> (Figura 14(a)) se identificaron tres bandas a 2171, 2106 y 2052 cm<sup>-1</sup>. La primera de ellas está asociada al CO gas manteniendo la misma intensidad a lo largo del tiempo. Por otro lado, las contribuciones a 2106 y 2052 cm<sup>-1</sup> incrementaron en intensidad durante el proceso de adsorción. Dichas bandas están asociadas a las vibraciones de especies carbonilo (vCO) adsorbidas linealmente sobre sitios Cu<sup>0</sup> de coordinación alta y baja, respectivamente [71]. La intensidad de la primer banda es sustancialmente mayor que la exhibida por la segunda banda. A continuación, se hizo pasar un flujo de N<sub>2</sub>, a la misma temperatura, con la intención de identificar solo a las especies fuertemente adsorbidas; los espectros resultantes se muestran en la Figura 14(b). Como era de esperarse, la banda asociada al CO gas desapareció. Al final de esta etapa se identificaron tres contribuciones a 2141, 2104 y 2056 cm<sup>-1</sup>. La banda en 2141 cm<sup>-1</sup> pudiera estar asociada a carbonilos adsorbidos sobre sitios oxidados de cobre (Cu<sup> $\delta$ +</sup>) [31]; mientras que, las otras dos se asocian a sitios Cu<sup>0</sup>. La intensidad de la banda en 2104 cm<sup>-1</sup> disminuyó considerablemente al final de esta etapa. Por último, el proceso de desorción en flujo de N<sub>2</sub> y durante el calentamiento se presenta en la Figura 14(c). La banda en 2108 cm<sup>-1</sup> (vCO-Cu<sup>0</sup>) presentó una mayor estabilidad, desapareciendo después de alcanzar 150 °C. Por su parte,

la contribución en 2141 cm<sup>-1</sup> (vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup>) es menos estable y desaparece después de 100 °C. La disminución de la intensidad de las bandas, con respecto al aumento de la temperatura, está ligada a la menor fuerza de adsorción observada en los carbonilos adsorbidos en sitios de cobre metálico [31].



**Figura 14.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador 2Cu/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub> a 400 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a temperatura ambiente, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (20-200 °C).

Un experimento similar se realizó sobre la muestra 1Au/TiO<sub>2</sub>, Figura 15, así como en las muestras bimetálicas. Cabe destacar que el estudio de los catalizadores de oro se realizó a temperaturas subambiente, con el fin de poder observar la adsorción en los sitios energéticamente más favorables de

la superficie, permitiendo obtener resultados más claros en la desorción de dicho metal. Además de considerar que, debido a la menor fuerza de adsorción del CO en especies de oro, con respecto a las de cobre, impidiendo de esta manera que, la desorción se dé de manera muy rápida o incluso espontánea

Durante la adsorción de CO a -20 °C (Figura 15(a)), se identificaron dos bandas en 2170 cm<sup>-1</sup> (CO gas) y 2104 cm<sup>-1</sup>, ambas durante los 20 min del experimento. La contribución en 2104 cm<sup>-1</sup> está ligada a especies carbonilo adsorbidos en sitios metálicos de oro (vCO-Au<sup>0</sup>) [72]. Durante la desorción en N<sub>2</sub> a -20 °C, Figura 15(b), la banda relacionada con el CO gas desapareció. A su vez, se observaron tres contribuciones a 2110 cm<sup>-1</sup> (vCO-Au<sup>0</sup>), 2058 y 2042 cm<sup>-1</sup>, todas presentes desde el primer minuto. Las dos últimas se pueden asociar a especies carbonilo adsorbidas sobre sitios de oro cargados negativamente (vCO-Au<sup> $\delta$ -</sup>), lo que sugiere una transferencia de electrones desde el CO hacia el oro [73]. La banda en 2110 cm<sup>-1</sup> es la más intensa, lo cual demuestra que la mayoría de la NPs de oro están en forma metálica. Por último, durante la desorción en  $N_2$  a diferentes temperaturas (Figura 15(c)) se observa una disminución de las dos contribuciones, vCO-Au<sup>0</sup> y vCO-Au<sup> $\delta$ </sup>, en función del incremento de temperatura. Ambas señales desaparecen después de 15 °C, indicando que los carbonilos adsorbidos en dichos sitios desaparecen por debajo de la temperatura ambiente.



**Figura 15.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador  $1Au/TiO_2$  activado en H<sub>2</sub> a 400 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a -20 °C, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a -20 °C y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (-20 a 20 °C).

Los resultados referentes al catalizador bimetálico 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> se presentan en la Figura 16. Durante la adsorción de CO a -20 °C, se identificaron tres contribuciones a 2173 cm<sup>-1</sup> (CO gas), 2114 y 2052 cm<sup>-1</sup>. Las dos últimas presentaron una intensidad similar a lo largo del proceso. Además, la anchura de ambas bandas sugiere que están relacionadas con más de un tipo de vibraciones. Con base en los resultados descritos en las muestras monometálicas, la contribución a 2114 cm<sup>-1</sup> pudiera estar asociada a especies carbonilo adsorbidos tanto en sitios de cobre metálico (vCO-Cu<sup>0</sup>) como en sitios de oro metálico (vCO-Au<sup>0</sup>). Mientras que, la contribución en 2052 cm<sup>-1</sup> correspondería a carbonilos adsorbidos en cobre metálico (vCO-Cu<sup>0</sup>) y/o oro cargado negativamente (vCO-Au<sup> $\delta$ -</sup></sub>). Durante el proceso de desorción a -20 °C, Figura 16(b), se observa un ligero decremento en la intensidad de las bandas previamente descritas. En comparación con la muestra monometálica de oro, Figura 15(b). En ambos casos, la posición de la banda más prominente, es similar demostrando la presencia de oro metálico en su mayoría. Por el contrario, se observó una banda para el caso del catalizador bimetálico y una banda recorrida para la muestra de oro, atribuyendo esta diferencia a la interacción de ambos metales: Cu<sup>0</sup> y Au<sup> $\delta$ -</sup>.



**Figura 16.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador  $1Au2Cu/TiO_2$  activado en H<sub>2</sub> a 400 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a -20 °C, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a -20 °C y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (-20 a 20 °C).

Por último, durante la desorción al incrementar la temperatura, Figura 16(c), la banda en 2058 cm<sup>-1</sup> desapareció a -10 °C; mientras que la señal principal, alrededor de 2110 cm<sup>-1</sup> disminuyó considerablemente a 5 °C. Comparando los comportamientos de las muestras monometálicas durante el calentamiento (Figuras 14(c) y 15(c)), la banda a 2058 cm<sup>-1</sup> solo estaría ligada a especies vCO-Cu<sup>0</sup>; mientras que, la principal indicaría la presencia de ambas especies: vCO-Au<sup>0</sup> y vCO- Cu<sup>0</sup>. Lo anterior sugiere que las NPs bimetálicas tienen expuestos átomos de Au y Cu metálicos. Además, la presencia de oro evitaría la oxidación de los átomos de cobre.

A continuación, se describen los hallazgos obtenidos a partir de los catalizadores monometálicos  $3Cu/TiO_2$  y  $1Au/TiO_2$ ; así como de su contraparte bimetálica  $1Au3Cu/TiO_2$ . Todos los catalizadores fueron activados *in-situ* en atmósfera de aire a 300 °C (Figuras 17,18 y 19).

Para el caso del catalizador  $3Cu/TiO_2$ , Figura 17(a), durante la adsorción de CO a temperatura ambiente se identificaron dos bandas en  $2171 \text{ cm}^{-1}$ , asociada al gas CO y otra en  $2102 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a carbonilos adsorbidos en especies de Cu parcialmente oxidadas (vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup>). Durante la desorción con N<sub>2</sub> a temperatura ambiente (Figura 17(b)) se identificaron las mismas contribuciones, sin cambios aparentes durante el proceso. Lo anterior fortalece la identificación de la banda vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup>, ya que la adsorción de CO en sitios de cobre oxidado es más fuerte, en comparación con los sitios reducidos.

Finalmente, durante el calentamiento en N<sub>2</sub> se observó la disminución gradual de la banda vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup>; al igual que en el caso anterior (Figura 14(c)) esta desaparece después de 150 °C.



**Figura 17.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador 3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a temperatura ambiente, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a temperatura ambiente y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (20-200 °C).

El experimento realizado sobre el catalizador  $1Au/TiO_2$  con tratamiento térmico en aire, se presenta en la Figura 18. Durante la adsorción de CO a -20 °C (Figura 18(a)), fueron localizadas únicamente dos bandas, en 2174 cm<sup>-1</sup> (gas CO) y en 2106 cm<sup>-1</sup> (vCO-Au<sup>0</sup>). Mientras que, durante la desorción con N<sub>2</sub> a -20 °C (Figura 18(b)), fueron visibles cuatro bandas en 2179 cm<sup>-1</sup>

(CO gas), 2114 cm<sup>-1</sup> (vCO-Au<sup>0</sup>), 2071 cm<sup>-1</sup> y 2054 cm<sup>-1</sup> (vCO-Au<sup> $\delta$ -</sup>). La más prominente en 2114 cm<sup>-1</sup> disminuyó con el tiempo; mientras que, aquellas relacionadas con oro cargado negativamente preservan su intensidad. Por último, durante el calentamiento (Figura 18(c)) se observan las mismas tres contribuciones; sin embargo, en este caso solo están presentes hasta -15 °C para los carbonilos adsorbidos en sitios Au<sup> $\delta$ -</sup> y hasta 5 °C para los carbonilos adsorbidos en sitios Au<sup>0</sup>. Los resultados del catalizador 1Au/TiO<sub>2</sub> activado en H<sub>2</sub>, mostró que la fuerza de adsorción de las especies carbonilo son menores para este caso.



**Figura 18.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador  $1Au/TiO_2$  activado en aire a 300 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a -20 °C, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a -20 °C y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (-20 a 20 °C).

Los resultados referentes a la adsorción de CO a -20 °C sobre el catalizador bimetálico 1Au3Cu/TiO2 se presentan en la Figura 19(a). Tres señales fueron identificadas durante el experimento: 2172 cm<sup>-1</sup> (gas CO), 2116 cm<sup>-1</sup> con alta intensidad, representando a especies carbonilo adsorbidas tanto en sitios de cobre oxidado (vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup>) como en sitios de oro metálico (vCO-Au<sup>0</sup>) y la última a 2052 cm<sup>-1</sup> con una intensidad baja (vCO-Cu<sup>0</sup> y vCO-Au<sup> $\delta$ -</sup>). Durante la desorción a -20 °C, Figura 19(b), la contribución relacionada con el CO gas desapareció sin observarse cambios significativos para las especies de carbonilo adsorbidas. Finalmente, al incrementar la temperatura (Figura 19(c)), se identificaron varias modificaciones en el espectro. Con base en el comportamiento de las muestras monometálicas, a continuación, se propone una posible explicación de dichos cambios: (i) la contribución vCO-Cu<sup> $\delta$ +</sup> en 2125 cm<sup>-1</sup>, existente desde -20 °C hasta 20 °C, (ii) la banda vCO-Au<sup>0</sup> en 2109 cm<sup>-1</sup>, presente hasta 0°C y (iii) las especies vCO-Cu<sup>0</sup> en 2106 cm<sup>-1</sup> y 2036 cm<sup>-1</sup> visible a lo largo del experimento. Lo anterior indicaría que la superficie de las NPs bimetálicas en el catalizador 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> estaría compuesta de una mezcla de átomos de Au<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup>/Cu<sup> $\delta+$ </sup>, brindando un buen rendimiento catalítico.



**Figura 19.** Espectros de absorción DRIFT durante el proceso de adsorcióndesorción de CO sobre el catalizador  $1Au3Cu/TiO_2$  activado en aire a 300 °C: (a) en flujo de 5% CO/N<sub>2</sub> a -20 °C, (b) en flujo de N<sub>2</sub> a -20 °C y (c) en flujo de N<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (-20 a 20 °C).

### 3.2.5 Activación monitoreada por espectroscopia UV-Vis

El proceso de activación de los mejores catalizadores bimetálicos (1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> y 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub>); así como, de sus contrapartes monometálicas, fue monitoreado por medio de espectroscopía UV-Vis *in-situ*. Esta metodología se empleó con el objetivo de identificar, en tiempo real, la formación de la banda asociada a la resonancia del plasmón de superficie localizada (RPSL) de las NPs de Au y Cu, en sistemas mono metálicos y bimetálicos.

La resonancia de plasmón de superficie localizada es conocido como un fenómeno óptico, representado en forma de ondas, que son resultantes de la interacción de las nanopartículas conductoras (NPs) con la luz incidente. Cada oscilación cuantifica la densidad de carga resultante, que es característica y dependiente de la composición, tamaño, geometría, entorno dieléctrico y distancia de separación entre nanopartículas conductoras [74,75]. De manera general, se ha reportado que los materiales mayormente usados para crear este tipo de nanopartículas son de metales nobles, en los que resaltan la plata y el oro, debido a sus niveles de energía de transición d-d ampliamente detectados en el espectro visible [74,76]. Entre las técnicas más comunes para detectar este tipo de resonancia está la espectroscopía ultravioleta-visible [74,75].

Los espectros de absorción UV-vis del catalizador 3Cu/TiO<sub>2</sub> activado en aire a 300 °C (Figura 20(a)), presentan pocas modificaciones entre sí. A temperatura ambiente, la muestra presenta una ligera absorbancia en el visible (550-750 nm) posiblemente relacionado con el color del sólido (azul pálido). Además, se identifica un aumento en la absorbancia a partir de los 400 nm, relacionado con el borde de absorción característico del TiO<sub>2</sub> [77]. Al incrementar la temperatura, se observa un ligero aumento en la absorbancia para el intervalo de 450 a 550 nm, posiblemente asociado a las partículas de TiO<sub>2</sub> residuales.

En contraste, la Figura 20(b) exhibe los espectros de absorción de catalizador 2Cu/TiO<sub>2</sub> durante su activación en H<sub>2</sub> a 400 °C. Alrededor de 180 °C, se observa un incremento importante en la absorbancia; mientras que, a 199 °C es evidente la formación de una nueva banda centrada en los 579 nm.



Figura 20. Espectros de absorción UV-Vis (reflectancia difusa) durante el proceso de activación de los catalizadores mono y bimetálicos: (a) 3Cu/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (b) 2Cu/TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>, 400 °C), (c) 1Au/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (d) 1Au/TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>, 400 °C), (e) 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> (aire, 300 °C), (f) 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>, 400 °C).

Con base a la naturaleza del cobre y a las condiciones del experimento (atmósfera reductora) se propone que dicha banda corresponde a la resonancia del plasmón de superficie localizada (RPSL) de las NPs de Cu metálico [44]. La intensidad de la banda aumentó al alcanzar 279 °C, reduciéndose conforme la temperatura alcanza 400 °C, con dicho tratamiento por una hora.

Por otro lado, los espectros de absorción del catalizador monometálico de oro, 1Au/TiO<sub>2</sub>, con dos diferentes tratamientos térmicos, aire e hidrógeno, son presentados en los incisos (c) y (d) de la Figura 20, respectivamente. Para el primer caso, se observa una banda de resonancia plasmónica superficial (RPS), a 551 nm, característica de las nanopartículas de oro reducido [42]. Estas partículas comienzan a formarse a 240 °C hasta 300 °C en una hora, con un hombro que apareció a 602 nm a 240 °C, permaneciendo hasta 300 °C en 1 h, pero en una longitud de onda de 621 nm. Mientras que, en el tratamiento térmico en H<sub>2</sub>, se presentó una única banda a 528 nm, la cual se forma a partir de 161 °C, con un gran crecimiento hasta 180 °C, manteniéndose muy cercana a partir de esta temperatura y hasta el final del experimento. Se confirmó que esta banda expresa la posición característica del oro metálico [78]. Además, que al compararlo con el experimento H<sub>2</sub>-TPR (Figura 11) la reducción del metal en este intervalo de temperaturas. Por lo que, al observar ambos resultados, es posible expresar que la reducibilidad del oro es más rápida en una atmósfera de hidrógeno que en una de aire.

En las Figuras 20(e) y 20(f), se muestran los espectros de las muestras bimetálicas 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> con activación en aire y 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> en hidrógeno. Para el primer caso, se observó el inicio del plasmón de Au a partir de 240 °C, a 556 nm, incrementando poco conforme la temperatura aumentó. Para el segundo caso, la banda de absorción presentó un número de onda máximo a 563 nm, empezando a formarse desde 200 °C aproximadamente, donde las demás bandas estaban cercanas entre sí conforme la temperatura

59

aumentaba, existiendo así la combinación de plasmones. Describiendo de forma indirecta la interacción entre el oro y el cobre.

En ambos casos, al ser comparados con los espectros de las especies monometálicas (oro y cobre), se encuentró que, a temperaturas similares, los plasmones correspondientes ya se encontraban formados, indicando la estrecha interacción entre ambos metales previamente identificada con las pruebas de H<sub>2</sub>-TPR. La intensidad y posición de las bandas, indicó la presencia de NPs de oro metálico, tal como como se propuso en la caracterización por TEM.

## 4. CONCLUSIÓN

La síntesis de nanopartículas tanto monometálicas como bimetálicas de AuCu depositadas sobre TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue posible por el método de depósitoprecipitación con urea, encontrando la composición ideal bimetálica que exhibió los mejores resultados de actividad catalítica para la oxidación total de propano.

Se encontró que los catalizadores bimetálicos fueron las muestras que presentaron el mayor porcentaje de conversión de propano, en comparación con sus contrapartes monometálicas. Las muestras 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> y 1Au2Cu/TiO<sub>2</sub> presentaron las mejores actividades catalíticas, alcanzando temperaturas al 50% de conversión (T<sub>50</sub>) de 328 y 331 °C, respectivamente, exhibiendo así la funcionalidad de ambos metales. Al considerar los efectos de la composición, el soporte y el proceso de activación, el catalizador 1Au3Cu con tratamiento térmico en aire a 300 °C soportado en TiO<sub>2</sub> mostró un efecto sinérgico, reflejando una mejor actividad catalítica que sus contrapartes monometálicas, así como una buena estabilidad térmica en función del tiempo de reacción (24 h).

Por medio de la caracterización fue posible identificar ciertas propiedades fisicoquímica y estructurales de los catalizadores utilizados en el presente estudio. En específico, las pruebas de espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X (EDS), mostraron que la relación atómica Au:Cu real de la muestra 1Au3Cu/TiO<sub>2</sub> fue cercana a la teórica. Además, las especies presentes en la superficie fueron mayoritariamente Au<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup>/Cu<sup> $\delta$ +</sup>, concluyendo que las especies más estables de cobre tienen estado de oxidación +1. Asimismo, las pruebas de H<sub>2</sub>-TPR indicaron una posible interacción oro-cobre en los catalizadores bimetálicos; sin embargo, a mayor cantidad de cobre la interacción entre ambos metales decreció. Por otro lado, el tamaño promedio de partícula, determinado por TEM, fue similar en las muestras bimetálicas
tratadas en aire o hidrógeno. Después de las pruebas de desactivación, se observó que el tamaño promedio de las nanopartículas no cambió en las muestras tratadas con  $H_2$ ; mientras que hubo un aumento ligero en las muestras tratadas en aire.

## Anexo 1

## Ecuaciones empleadas para la síntesis de los catalizadores monometálico de oro

Lo primero a considerar es la cantidad de catalizador por sintetizar, además del porcentaje en peso del metal a depositar.

La concentración molar del precursor del metal de 4.2x10<sup>-3</sup>, 0.42 M para urea y una relación urea:precursor de 1:100 fueron establecidas. Además de conocer la cantidad fija de 3% para Au.

$$nM = \frac{m_{Soporte} * m_{Metal}}{100 * PM_{Metal}}$$

 $m_{Precursor} = n_M * PM_{Precursor}$   $m_{Precursor}$   $Volumen_{H20} = PM_{Precursor} * M_{Precursor}$ 

 $m_{Urea} = Volumen_{H2O} * M_{Urea} * PM_{Urea}$ 

Donde:

(g)

metálico (g)

nM: número de mol del metal

m<sub>Soporte</sub>: masa del soporte (g)

m<sub>Precursor</sub>: masa del precursor

m<sub>Urea</sub>: masa de urea (g)

m<sub>Metal</sub>: masa a depositar del metal

Volumen<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: volumen de agua (L)

PM<sub>Metal</sub>: masa molecular del metal

PM<sub>Precursor</sub>: masa molecular del precursor

PM<sub>Urea</sub>: masa molecular de la urea

M<sub>precursor</sub>: concentración molar del precursor

M<sub>Urea</sub>: concentración molar de urea

## 5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible. (2021). *Guía nacional para el control, monitoreo y seguimiento de emisiones de compuestos orgánicos volátiles*.

[2] David, E.; Niculescu, V.-C. Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials. Int. J. Environ. Res. Public Health 2021, 18, 13147. https://doi.org/10.3390/ijerph182413147

[3] Liang, H., Liao, C. (2007). Modeling VOC-odor exposure risk in livestock buildings. *Chemosphere*, *68*, 781–789.

[4] José María Sánchez Montero, Andrés R. Alcántara León. (2009). IX. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. *Monografías De La Real Academia Nacional De Farmacia*.

[5] Liang, P., Wang, L., Wang, Q., Zhao, B., Li, Y., Ma, Y., Wei, Y., & Sun, T. (2023). Improved catalytic oxidation of propane over phosphate-modified Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(3), 109-569.

[6] Song, S., Zhang, S., Zhang, X., Verma, P., & Wen, M. (2020). Advances in Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds over Pd-Supported Catalysts: Recent Trends and Challenges. *Frontiers in Materials*, *7*.

[7] Solsona, B., Davies, T. E., Garcia, T., Vázquez, I., Dejoz, A., & Taylor, S. H. (2008). Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts. *Applied Catalysis B Environment and Energy*, *84*(1–2), 176–184.

[8] Roduner, E. (2014). Undestanding catalysis. *Chem Soc Rev* 43 (2014) 8226–8239.

[9] Redón De La Fuente, M. (2016). Nanopartículas catalíticas. . . ¿polvo mágico?. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, 8(15), 53–90.

[10] Zanella, R. (2015). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, *7*(12).

[11] Luque, R., Burange A.S. (2022). Heterogeneous Catalysis. *American Chemical Society, Washington, DC, USA*.

[12] Fierro-Gonzalez, J. C. (2020). Entre la comprensión y la predicción del funcionamiento de catalizadores sólidos. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, 14(26), 1e–21e.

[13] Sánches Hugalde, M. P. (2019). Síntesis y caracterización de nanocatalizadores bimetálicos Au-Pd soportados en  $TiO_2$ ; y su desempeño catalítico en la reacción de oxidación de monóxido de carbono y combustión de hollín. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[14] Araiza, D. D. G., Specia, R. Z. (2024). El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones. *Revista materiales avanzados*, 40, 103–109.

[15] Bagheri, S., Julkapli, N. M., & Hamid, S. B. A. (2014). Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis. The Scientific World Journal, 2014, 1–

21.

[16] Liu, X. Y., Wang, A., Zhang, T., & Mou, C. (2013). Catalysis by gold: New insights into the support effect. *Nano Today*, *8*(4), 403–416.

[17] López, O. M. (2023). Evaluación de catalizadores bimetálicos Au-Ru y Au-Ir en reacciones de oxidación de propano y formaldehído. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[18] Torres, A. E., Rodríguez-Pineda, J., & Zanella, R. (2021). Relevance of dispersion and the electronic spin in the DFT + U approach for the description of pristine and defective  $TiO_2$  anatase. *ACS Omega*, 6(36).

[19] Ortiz Hernández, E. (2015). Síntesis y propiedades ópticas de  $\propto$ -Alúmina dopada con Manganeso.

[20] Prins, R. (2020). On the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Catalysis*, 392, 336–346.

[21] Wang, M., Li, G., Wang, S., Liu, X., Wang, A., Cao, H., & Zhang, C. (2023). Catalytic oxidation of propane over nanorod-like TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts: Structure-activity dependence and mechanistic insights. *Chemical Engineering Journal*, 481, 148344.

[22] Y. Yao et al., Progress in the construction strategy of noble metal active sites for zeolite-based PNA and VOCs catalysts, Green Energy & Environment, https://doi.org/10.1016/j.gee.2024.06.001

[23] Ali, A. M., Daous, M. A., Arafat, A., AlZahrani, A. A., Alhamed, Y., Abdullah, T., & Petrov, L. A. (2015). Effect of Au precursor and support on the catalytic activity of the Nano-AU-Catalysts for propane complete oxidation. *Journal of Nanomaterials*, *2015*(1).

[24] Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C., Henry, C. R., & Louis, C. (2003). Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on  $TiO_2$  prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis*, 222(2), 357–367.

[25] Morgan, K., Burch, R., Daous, M., Delgado, J. J., Goguet, A., Hardacre, C., Petrov, L. A., & Rooney, D. W. (2014). Application of halohydrocarbons for the redispersion of gold particles. *Catalysis Science & Technology*, *4*(3), 729.

[26] Leiden Institute of Chemistry, Leiden University. (2002). Catalysis by gold nanoparticles. *Gold Bulletin*.

[27] Maturano-Rojas, V., & Zanella-Specia, R. (2019). Síntesis de catalizadores bimetálicos Au-Sn/TiO<sub>2</sub> y su aplicación en la reacción de oxidación de CO. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, 12(23), 1.

[28] Takei, T., Okuda, I., Bando, K. K., Akita, T., & Haruta, M. (2010). Gold clusters supported on  $(OH)_3$  for CO oxidation at 193K. *Chemical Physics Letters*, 493(4–6), 207–211.

[29] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima. (1989). Gold catalysts prepared by Coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*, 115, 301–309.

[30] Cai, L., Guo, Y., Lu, A., Branton, P., & Li, W. (2012). The choice of precipitant and precursor in the co-precipitation synthesis of copper manganese oxide for maximizing carbon monoxide oxidation. *Journal of Molecular Catalysis a Chemical*, *360*, 35–41.

[31] Sandoval García, A. (2013). Estabilización de nanopartículas de oro soportadas en  $TiO_2$  para su uso como catalizadores en reacciones de abatimiento de la contaminación atmosférica. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[32] García Gaona, E. (2018). Estudio de la influencia de la modificación superficial de catalizadores  $Au/TiO_2$  con Ga, Co, Fe y Ni para la producción fotocatalítica de  $H_2$ . Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[33] Hellmer Suárez, M. A. (2020). *Síntesis de catalizadores metálicos de Au y Pd soportados en óxidos mixtos basados en Co-Ce para la combustión de hollín y monóxido de carbono*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[34] Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Mänttäri, M., & Sillanpää, M. (2014). A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*, *107*, 163–174.

[35] González Delgado, H. I. (2008). *Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos oro cobre en forma de nanopartículas soportadas sobre óxido de titanio*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[36] Ismail, A. A., Bahnemann, D. W., & Al-Sayari, S. A. (2012). Synthesis and photocatalytic properties of nanocrystalline Au, Pd and Pt photodeposited onto mesoporous RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Catalysis a General*, *431–432*, 62-68.

[37] Veres, Á., Rica, T., Janovák, L., Dömök, M., Buzás, N., Zöllmer, V., Seemann, T., Richardt, A., & Dékány, I. (2011). Silver and gold modified plasmonic TiO<sub>2</sub> hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light. *Catalysis Today*, 181(1), 156–162.

[38] Xu, Z., Yu, J., & Liu, G. (2011). Enhancement of ethanol electrooxidation on plasmonic Au/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. *Electrochemistry Communications*, 13(11), 1260–1263.

[39] Navalon, S., De Miguel, M., Martin, R., Alvaro, M., & Garcia, H. (2011). Enhancement of the catalytic activity of supported gold nanoparticles for the fenton reaction by light. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(7), 2218–2226.

[40] Rosseler, O., Shankar, M. V., Du, M. K., Schmidlin, L., Keller, N., & Keller, V. (2009). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub>(anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1), 179–190.

[41] Lu, S., Wu, D., Wang, Q., Yan, J., Buekens, A. G., & Cen, K. (2011). Photocatalytic decomposition on nano-TiO<sub>2</sub>: Destruction of chloroaromatic compounds. *Chemosphere*, 82(9), 1215–1224.

[42] Dang, T. M. D., Le, T. T., Fribourg-Blanc, E., & Dang, M. C. (2011). Synthesis

and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences Nanoscience and Nanotechnology*, 2(1), 015009.

[43] Khanna, P., Gaikwad, S., Adhyapak, P., Singh, N., & Marimuthu, R. (2007). Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*, 61(25), 4711–4714.

[44] Alonso Navarro, K. (2011). *Catalizadores a base de nanopartículas de Oro, Cobre y Bimetálicas soportadas en TiO*<sub>2</sub> *para la reacción de Oxidación de CO.* Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[45] Sandoval, A., Louis, C., & Zanella, R. (2013). Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition–precipitation with urea. *Applied Catalysis B Environment and Energy*, 140-141, 363-377.

[46] Araiza, D. G., Celaya, C. A., Solís-Casados, D. A., Muñiz, J., & Zanella, R. (2024). Unveiling the structural behavior of bimetallic AuCu/TiO<sub>2</sub> catalysts in the CO oxidation: A combined in-situ spectroscopic and theoretical study. *Chemical Engineering Journal*, 494, 152921.

[47] Ou, T., Chang, F., & Roselin, L. S. (2008). Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a Chemical*, 293(1–2), 8–16.

[48] Chang, F., Ou, T., Roselin, L. S., Chen, W., Lai, S., & Wu, H. (2009). Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over bimetallic Au–Cu/TiO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a Chemical*, 313(1-2), 55–64.

[49] Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, *5*(1).

[50] Zanella, R., Delannoy, L., & Louis, C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto  $TiO_2$  during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis a General*, 291(1–2), 62–72.

[51] Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R., & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(31), 7634–7642.

[52] López-Mora, Y., Gutiérrez-Arenas, D.A., Cuca-García, J.M. (2018). Síntesis de nanopartículas y su aplicación en la nutrición animal. *Agro Productividad*, *11*(6).

[53] Camposeco, R., Torres, A. E., & Zanella, R. (2022). Catalytic oxidation of propane over Pt-Pd bimetallic nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>. *Molecular Catalysis*, *532*, 112738.

[54] Okal, J., Zawadzki, M., & Tylus, W. (2010). Microstructure characterization and propane oxidation over supported Ru nanoparticles synthesized by the microwave-polyol method. *Applied Catalysis B Environment and Energy*, *101*(3–4), 548–559.

[55] Yazawa, Y., Takagi, N., Yoshida, H., Komai, S., Satsuma, A., Tanaka, T., Yoshida, S., & Hattori, T. (2002). The support effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the acid strength

of support materials. *Applied Catalysis a General*, 233(1–2), 103–112.

[56] Selli, E., & Forni, L. (1999). Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine. *Microporous and Mesoporous Materials*, *31*(1–2), 129–140.

[57] Hosseini, M., Siffert, S., Cousin, R., Aboukaïs, A., Hadj-Sadok, Z., & Su, B. (2009). Total oxidation of VOCs on Pd and/or Au supported on TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> followed by "operando" DRIFT. *Comptes Rendus Chimie*, *12*(6–7), 654–659.

[58] Haruta, M. (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, *36*(1), 153–166.

[59] Ali, A. M., Daous, M. A., Arafat, A., AlZahrani, A. A., Alhamed, Y., Abdullah, T., & Petrov, L. A. (2015c). Effect of AU precursor and support on the catalytic activity of the Nano-AU-Catalysts for propane complete oxidation. *Journal of Nanomaterials*, *2015*(1).

[60] Daza De La Torre, A. A. (2019). *Crecimiento de nanoalambres de ZnO dopados con Ga, Al e In por el método hidrotermal y su evaluación de defectos*. Tesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

[61] Hernández, M. R., & Arenas-Alatorre, J. (2019). De los micrómetros a los picómetros: evolución de las técnicas de microscopia para el estudio de nanomateriales. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, *12*(23), 1.

[62] Webb, P. A. (n.d.). An introduction to chemical adsorption analytical techniques and methods. *Micromeritics*.

[63] Calzada Navarro, L. A. (2017). *Síntesis y caracterización de catalizadores Au-Ru/TiO*<sup>2</sup> *para reacciones de oxidación*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[64] Hellmer Suárez, M. A. (2017). *Síntesis de catalizadores de nanopartículas metálicas depositadas en titania para la combustión de hollín a bajas temperaturas*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[65] Zanella, R., & Louis, C. (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catalysis Today*, 107-108, 768-777.

[66] Moroz, B., Pyrjaev, P., Zaikovskii, V., & Bukhtiyarov, V. (2008). Nanodispersed Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis. *Catalysis Today*, *144*(3–4), 292–305.

[67] Megías-Sayago, C., Lolli, A., Ivanova, S., Albonetti, S., Cavani, F., & Odriozola, J. (2018). Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Efficient catalyst for 5-hydroxymethylfurfural oxidation to 2,5-furandicarboxylic acid. *Catalysis Today*, *333*, 169–175.

[68] Idakiev, V., Ilieva, L., Andreeva, D., Blin, J., Gigot, L., & Su, B. (2003). Complete benzene oxidation over gold-vanadia catalysts supported on nanostructured mesoporous titania and zirconia. *Applied Catalysis a General*, *243*(1), 25–39.

[69] Guo, B., Liu, B., Yang, J., & Zhang, S. (2017). The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review. *Journal of Environmental Management*, *193*, 410–422.

[70] Servín Cervantes, D. (2022). *Estudio de catalizadores bimetálicos Au-Ir/Al*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *para la oxidación total de propano a baja temperatura*. Tesis, Universidad Nacional Autónoma de México.

[71] Wu, G., Guan, N., & Li, L. (2011). Low temperature CO oxidation on Cu- $Cu_2O/TiO_2$  catalyst prepared by photodeposition. *Catalysis Science & Technology*, 1(4), 601.

[72] Mihaylov, M., Knözinger, H., Hadjiivanov, K., & Gates, B. C. (2007). Characterization of the oxidation states of supported gold species by IR spectroscopy of adsorbed CO. *Chemie Ingenieur Technik*, *79*(6), 795–806.

[73] Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., & Tabakova, T. (1999). FTIR study of the Low-Temperature Water–Gas shift reaction on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, *188*(1), 176–185.

[74] Petryayeva, E., & Krull, U. J. (2011). Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review. *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 8–24.

[75] Almanza, J. L. F., García, C. E. R., Mendoza, E. C., Lobato, M. a. G., Sosa, J. S., & Sánchez, E. M. (2021). Nanoestructuras metálicas y su resonancia de plasmones superficial. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 6(1), 15274–15287.

[76] Pan, S., Ashaduzzaman, M., Li, X., & Wornyo, E. (2022). Understanding the nanoscale interactions of surface plasmon-mediated semiconductor surfaces with water and light for renewable energy harvesting and conversion. *Current Opinion in Electrochemistry*, *37*, 101174.

[77] Tapia Zarate, K. A. (2022). *Respuesta óptica de los componentes inorgánicos TiO*<sub>2</sub> *utilizados en protectores solares*. Tesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

[78] Del Castillo-Castro, T., Larios-Rodriguez, E., Molina-Arenas, Z., Castillo-Ortega, M., & Tanori, J. (2006). Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites. *Composites Part a Applied Science and Manufacturing*, *38*(1), 107–1.