



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE ÓXIDO DE TITANIO**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

OSCAR VIVEROS MUÑOZ

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Síntesis, caracterización y actividad de nanopartículas de oro sobre óxido de titanio.

que presenta el pasante: Oscar Viveros Muñoz
con número de cuenta: 40004401-9 para obtener el título de :
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de octubre de 2005.

PRESIDENTE	<u>IQ. Ma. Elena Quiroz Macías</u>	
VOCAL	<u>MC. Bernardo Francisco Torres</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Zanella Specia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Pablo Hernández Matamoros</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Esther Agacino Valdés</u>	

Pablo Hernández

AGRADECIMIENTOS

DIOS. En primer lugar, y sin duda, el agradecimiento principal es para ti, mi creador, que enviaste a tu precioso hijo Jesucristo a morir por mí para justificar todos mis errores, mostrándome tu enorme amor. Por si fuera poco, Tú, Señor, has guiado mi vida y mis pasos hasta el día de hoy y confío en que lo seguirás haciendo por el resto de mi vida. Me ayudaste cuando más te necesitaba y me corregiste cuando te fui rebelde.

Además del gran regalo que me diste con la vida, no te conformaste con ello y derramaste bendiciones muy especiales sobre mí, entre las que hay muchas que me han facilitado el camino a través de todos mis estudios y me han permitido llegar a esta instancia, llenando mi mente con recuerdos tanto gratos como tristes, pero que en conjunto me han ayudado a crecer, madurar y aprender mucho sobre la vida.

Señor, muchas gracias por todo lo que has hecho, haces y harás por mí.

Dr. Rodolfo Zanella Specia: Le agradezco muy especialmente a usted al permitirme la oportunidad de trabajar bajo su tutela, brindarme el apoyo y la guía para la elaboración de este proyecto, que resultó bastante interesante y satisfactorio; también le agradezco la paciencia sobre todo al final, ya que tiene como medio año esperando la fecha para el examen...

CCADET: El siguiente agradecimiento es en especial para personal del laboratorio de materiales y sensores, encabezado durante mi estancia por el Dr. José Manuel Saniger Blesa, por las facilidades que me dieron para la realización de la tesis, tanto en el aspecto humano, como con el préstamo de instalaciones, equipos, materiales y reactivos.

UNICAT: También quiero expresar mi agradecimiento a este centro, concretamente al Dr. Luís Cedeño Caero por su asesoramiento y apoyo en la parte de pruebas catalíticas, además de facilitarme también equipos, materiales y reactivos.

Doy también gracias a mis **sinodales** por los consejos y correcciones que hicieron al manuscrito, contribuyendo a la presentación de un mejor trabajo.

A lo largo de la carrera interactué con numerosas personas, y de todas me llevo una enseñanza... y bla bla bla... Bueno ya!!!, quien quiera que seas, sé que si estás leyendo todo esto y no perteneces a la lista de arriba es porque tal vez quieres ver si te nombré, y qué escribí sobre ti... pero si piensas que debiste de estar mencionado(a) aquí y no lo hice, te pido una disculpa, pero son tantas las personas con las que conviví que estoy seguro que pasaré muchas por alto y que cuando, después de imprimir esta tesis, te vea pasar, seguramente pensaré: “Ouch, no lo(a) mencioné”.

Por respeto, comenzaré por mis padres, así que **mamá**, te debo la mitad de la carrera, ya que sin tu amor, apoyo, complicidad y regaños no habría llegado hasta aquí. De no ser por ti, habría faltado a más de la mitad de mis clases por quedarme dormido, me hubiese quedado sin cenar en las noches y me habría perdido de muchos momentos agradables con mis amigos. Desde pequeño siempre me trataste con amor y me cuidaste enseñándome muchos de los valores que hoy rigen mi vida y durante años has luchado por sacarnos a mí y a mis hermanos adelante y ha llegado el momento de que te apoye en ello. Una vez más, agradezco a Dios por permitirme ser tu hijo. Madre, estoy orgulloso de ti y sé que estás orgullosa de mí; te prometo esforzarme para que nunca dejes de estarlo.

A ti, **Padre** quiero agradecerte por el apoyo económico que me diste, pero sobre todo te el que siempre me presionaras y me pidieras más y más de mi mismo. Nunca sentí que estuvieras orgulloso de mí, ya que siempre percibía que me hacías menos y menos, pero eso me permitió esforzarme por hacer las cosas mejor que los demás para demostrarte que podía con todo y evitar tus llamadas de atención. Tu carácter para conmigo no me agrada del todo, pero ahora me doy cuenta de que me sirvió para siempre exigir más de mí.

Dulce, **Karina** y **Daniel**... durante mucho tiempo el lidiar con ustedes me resultaba insoportable, pero la convivencia con ustedes me hizo formarme un carácter más fuerte y tener la capacidad de perdonar más fácilmente. Estoy contento porque el trato entre nosotros ha sido agradable recientemente, además de mejorar día con día. Sé que puedo contar con ustedes cuando lo necesito y en lo que los pueda apoyar allí estaré...

Adriana, mi pequeña, desde que estoy contigo mi vida a cambiado, he conocido la felicidad y la libertad de ser tal cual soy sin esconder nada, tú conoces mis secretos y con simplemente mirarme sabes lo que pienso y lo que quiero; la relación que vivo contigo es tan perfectamente maravillosa, que sabes que somos la envidia de muchos. El cruce de nuestros caminos sucedió en el momento exacto para ayudarme a retomar el vuelo cuando comencé a tener dificultades en la carrera. Por la motivación que me dabas aunado al deseo de estar a tu lado logré terminar todas las materias; tú viviste conmigo la incertidumbre de cada examen y me sostuviste cada vez que el final parecía hacerse más largo y difícil de alcanzar y por ello te estoy muy agradecido. Tengo muchos planes, sueños y proyectos, y sabes que estás incluida; confío que puestos en las manos de Dios pronto se harán realidad. Te amo...

La Banda Alterna... mis carnales, a quienes le deseo lo mejor de la vida. Con ustedes compartí tiempo, así como experiencias y de todos aprendí alguna lección. Quiero que me disculpen por todas las veces que no estuve con ustedes en cada briaga y pelea que tuvieron, pero estén seguros que las pocas veces que logré reunirme me dejan un grato sabor de boca. Ahora que tengo un pie fuera de la FESC empiezo a extrañar el estar en la escuela y a comienzo a sentir cierta melancolía por lo que fue y ya no será, como las tardes de fucho, los juegos de brisca o magic en la barda, la hora de la tortuga, hasta las eliminatorias para ver quien iba por las chelas. A todos ustedes les agradezco su amistad, confianza y la seguridad que me da el tener amigos que en cualquier problema saldrían al quite por mí.

Daria: Tengo muchas ganas de ver que hagas el último esfuerzo que necesitas para poder terminar. Gracias por tu complicidad y lealtad; creo que eres el que más conoce de mi vida, así que por favor, nunca la publiques.

Tazo: Agradezco toda la experiencia que me transmitiste a través de tus consejos y enseñanzas y por el apoyo que nos mostraste a todos; también gracias por siempre prestar la casa para nuestras “reuniones”.

Mijares: Payasito y farol... nunca cambies. Te agradezco por toda la experiencia que también compartiste conmigo y por todas las sugerencias y recomendaciones “extraescolares” que me comentaste, además de las frases célebres.

Negro: Te mando un afectuoso saludo, esta vez sin señas ni rechiflas, agradeciéndote la experiencia que me pasaste, los dichos, los chistes y la carrilla de diario.

Gordo: Al igual que la Daria, échale ganas para que acabes pronto con todo. Agradezco tu lealtad y nobleza. Nunca había conocido a un mal tercio tan bueno como tú, pero con el que se puede contar para todo.

Tierno: Compartimos menos tiempo, y has cambiado mucho, pero con todo espero que saques la carrera adelante.

Quisiera mencionar a todo mundo, pero son muchas las personas que llegaron y se fueron en este tiempo y con las que no convivía a diario aunque me hubiese gustado; nombraré algunas como mi casi hermana **Nallely** (IQ 27) de la que me distancie sin darme cuenta. Quiero también hacer mención especial de **Edgar** (IQ 24) por el tiempo compartido en el desarrollo de nuestras tesis. Tampoco puedo pasar por alto al Escuadrón de la Muerte (**Gina**, **Marisol**, **Deisy**, **Nancy** y **Elizabeth**, IQ's 27). También doy gracias a **Nelly**, **Delia** (IA's 24), **Karla** (IQ 28), **las chupinas** (IA's 25), Cecy (IA 23), la maestra **Marina Morales**, **Willy** (IQ 30), **Lucero** (DCV), y a todas aquellas personas que para bien o para mal dejaron algo en mi vida, ya que de todo me llevo una lección.

La universidad ha sido la etapa de mayor aprendizaje en mi vida y agradezco a la **UNAM** por ella; aunque mi sentir es que Campo 1 va en picada, debido a factores que no comentaré, es mi deseo que todos al salir de aquí hagamos todo lo necesario por que recupere su imagen y status....

¡CACHUN, CACHUN, RA, RA!

¡CACHUN, CACHUN, RA, RA!

¡GOYA!... ¡¡IQ!!...

1.- INTRODUCCIÓN	3
1.1.- NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA.....	4
1.2.- ORO EN NANOESCALA: UN DESCONOCIDO HASTA HACE ALGUNOS AÑOS ...	7
1.3.- LA HIDRODESULFURAZIÓN VS. OXIDACIÓN DESULFURATIVA	10
2.- OBJETIVOS	13
3.- PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1.- SÍNTESIS DEL CATALIZADOR.....	14
3.1.1.- SOLUCIÓN PRECURSORA	16
3.1.2.- CONTACTO ENTRE LA SOLUCIÓN PRECURSORA Y EL SOPORTE	20
3.1.3.- MADURACIÓN	21
3.1.4.- SEPARADO	22
3.1.5.- LAVADOS.....	22
3.1.6.- SECADO.	23
3.1.7.- TRATAMIENTO TÉRMICO	23
3.2.- PRUEBAS CATALÍTICAS.....	26
3.2.1.- EQUIPO DE REACCIÓN.....	29
3.2.2.- REACCIONES.....	30
3.2.3.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.....	33
4.- RESULTADOS	40
4.1.- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	40
4.1.1.- ESPECTROSCOPÍA UV-VIS	40
4.1.2.- MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA	44
4.1.3.- ANÁLISIS ELEMENTAL.....	51

4.2.- ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES.....	58
4.2.1.- CINÉTICA DE LA REACCIÓN	59
4.2.2.- SELECCIÓN DEL AGENTE OXIDANTE	64
4.2.3.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO	67
4.2.4.- DETERMINACIÓN DE LA CARGA DE ORO.....	68
4.2.5.- DETERMINACIÓN DEL GAS DE ARRASTRE.....	69
4.2.6.- DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE GAS DE ARRASTRE	70
4.3.- ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR ÓPTIMO EN ODS	72

5.- CONCLUSIONES	73
-------------------------	-----------

6.- ANEXOS	76
-------------------	-----------

6.1.- NOTACIÓN	76
6.1.1.- ABREVIATURAS:	76
6.1.2.- UNIDADES Y SÍMBOLOS:	76
6.1.3.- COMPUESTOS:.....	77
6.2.- GLOSARIO.....	78

7.- BIBLIOGRAFÍA	80
-------------------------	-----------

1.- INTRODUCCIÓN

Conforme pasan los años, los avances en ciencia y tecnología han ido aumentando vertiginosamente, y a la par, las cosas se han hecho más pequeñas; tomemos como ejemplo a las computadoras, que en un principio ocupaban habitaciones enteras por estar hechas de bulbos, además de ser lentas; después, aparecerían los transistores, que ocupaban menos espacio y permitían operaciones más rápidas, y ahora, tenemos los microprocesadores, que permiten la existencia de computadoras portátiles, con capacidad de hacer millones de cálculos en fracciones de segundo. Para ver el alcance de la miniaturización tomemos como ejemplo una de las herramientas más socorridas: el microscopio. Éste ha evolucionado a niveles increíbles, como lo demuestra la invención del microscopio electrónico de barrido, con el que se ha logrado la visualización de átomos sobre superficies de materiales. A partir de este se han desarrollado una amplia gama de microscopios de sonda de barrido. Uno de ellos es el microscopio de fuerza atómica (AFM), que puede proporcionar imágenes a escala atómica de superficies aislantes. Estos dispositivos de sonda de barrido pueden emplearse no sólo para obtener imágenes a escala atómica, sino también para recoger y reemplazar átomos en una superficie, o empujarlos de un lado a otro, aplicando impulsos eléctricos. Hace ya algunos años los científicos de la división de investigación de IBM utilizaron un AFM en 1990 para manipular 35 átomos de xenón en una superficie de níquel y escribir las letras “IBM”.^[1]

Otro claro ejemplo lo ofrece la ciencia médica, que ha aprovechado el que los dispositivos se hagan más pequeños, y así, al momento de realizar algunas operaciones, sólo es necesario hacer una pequeña incisión en el paciente y realizar una microcirugía. Poco a poco, nos hemos acostumbrado a empequeñecer nuestro mundo; celulares, autos, electrodomésticos e incluso la maquinaria industrial es presa de esta tendencia. El tamaño de los radios sólo está limitado por la posibilidad de leer los números del selector, los aparatos para escuchar ya son invisibles y los marcapasos son significativamente más pequeños y confiables.

1.1.- Nanociencia y nanotecnología

El desarrollo de la ciencia y la tecnología no tiene límites; los investigadores y científicos han logrado grandes adelantos en la microciencia, que en las últimas dos décadas los avances en las investigaciones permiten decir que está de moda, a nivel mundial, la nanociencia, la cual toma como base de medida el nanómetro, o sea, la millonésima parte de un milímetro.

Con el nacimiento de la nanociencia, ha aparecido la nanotecnología que se puede definir como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala.^[2] Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, demuestra fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, es importante resaltar que algunos científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas.

Al hablar sobre este tema, no debe sorprendernos que, para la mayoría de las personas, todo esto parezca sacado de la ciencia ficción, destacando los nanorobots, minúsculas máquinas, que usadas para el bien y progreso de la humanidad, pueden emplearse como nanocirujanos que podrían introducirse en el cuerpo humano para detectar y reparar daños en las células, y que por otro lado, con fines opuestos, servirían como nanosoldados encargados de sabotear instalaciones. Versiones más apocalípticas incluyen la denominada “plaga gris”,^[3] la cual estará constituida por nanobots capaces de autoreplicarse, tomando como material de síntesis los elementos que estén a su alrededor, acabando con todo lo que conocemos, y por su tamaño, imposibles de detener...

El premio Nóbel de física Richard Feynman fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado “Al fondo hay espacio de sobra” (There's Plenty Room at the Bottom),^[4] donde maneja a la

microtecnología como una barrera que debe empujarse, así como ha sucedido con barreras como generar altas presiones, bajas temperaturas o alto vacío, siendo su sugerencia más relevante el que máquinas ordinarias podrían construir máquinas pequeñas que a su vez construirían otras todavía más pequeñas, siguiendo este patrón hasta niveles moleculares, una idea para nada descartada en nuestros días. Por su parte Eric Drexler^[5] (considerado uno de los mayores visionarios sobre este tema) desde la década de los 80 ha hecho grandes aportaciones a la "nanotecnología molecular", esto es, la construcción de nanomáquinas hechas de átomos y que son capaces de construir ellas mismas otros componentes moleculares, con la finalidad de diseñar instrumentos y maquinaria molecular, aptos para manipular grupos reactivos en moléculas con precisión atómica. Cumplir estas metas supondrá numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias (desarrollar materiales más fuertes que el acero pero con solamente diez por ciento el peso), nuevas aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro, entre otras muchas aplicaciones.

Algunos países en vías de desarrollo ya destinan importantes recursos a la investigación en nanotecnología. La nanomedicina es una de las áreas que más puede contribuir al avance sostenible del Tercer Mundo, proporcionando nuevos métodos de diagnóstico y tratamiento de enfermedades, mejores sistemas para la administración de fármacos y herramientas para el monitoreo de algunos parámetros biológicos.

Según un informe de un grupo de investigadores de la Universidad de Toronto, en Canadá, las diez aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología son:^[2]

- Almacenamiento, producción y conversión de energía
- Mejoras en la productividad agrícola
- Tratamiento y remediación de aguas
- Diagnóstico y clasificación de enfermedades
- Sistemas de administración de fármacos
- Procesamiento de alimentos

- Remediación de la contaminación atmosférica
- Construcción
- Monitoreo de la salud
- Detección y control de plagas

A nivel industrial, la nanotecnología ofrece una nueva y precisa manera de fabricar productos que con el paso del tiempo también eliminará la contaminación de los métodos actuales de manufactura. La manufactura molecular hará exactamente lo que se supone debe hacer, no más y no menos, y por lo tanto, sin generar contaminantes, desperdicios o subproductos.

El mayor avance de la nanotecnología ha sido el desarrollo de nanopartículas, definidas como agregados de una cantidad muy pequeña de átomos; estas unidades, por tanto, son más grandes que los átomos y las moléculas. No obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica,^[6] poseyendo características propias. Se sitúan en el corto plazo como una de las aplicaciones más inmediatas de la nanotecnología con productos que ya están presentes en el mercado.

Mientras la nanotecnología está en una etapa que podríamos calificar de precompetitiva con aplicaciones en la práctica limitadas, las nanopartículas en cambio, se están utilizando en un buen número de industrias para usos electrónicos, magnéticos y optoelectrónicos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, energéticos, catalíticos y en la ciencia de los materiales con descubrimientos casi diarios en muchos de estos frentes. Obviamente estamos refiriéndonos a las nanopartículas hechas artificialmente a través de la ingeniería de materiales en los laboratorios, creadas a nanoescala por investigadores.

Existe un número de sectores en los que se centran las mayores posibilidades para las nanopartículas:^[7]

- Técnicas CPM (del las siglas en inglés para Pulido Químico-Mecánico)
- Cintas magnéticas para grabación
- Cremas bloqueadoras para evitar riesgo de la exposición solar

- Catalizadores y soportes en autos
- Biotrazados
- Capas Electroconductoras
- Fibra óptica
- Aplicaciones industriales

Los nanomateriales, que se puede comprar en forma seca en polvo o en dispersiones líquidas, se combinan a menudo con otros materiales para mejorar la funcionalidad de determinados productos incrementado la escala de aplicaciones.

Entre los productos disponibles en el mercado que se benefician de las características únicas de los nanomateriales se incluyen:

- Pinturas y capas para proteger contra la corrosión, rasguños y radiación
- Recubrimientos protectores y antirreflejo para anteojos y autos
- Herramientas para corte de metal
- Cremas y cosméticos
- Pelotas de tenis más duraderas
- Raquetas más fuertes y ligeras para jugar al tenis
- Ropa y colchones antimanchas
- Vendas para quemaduras y heridas
- Tinta
- Convertidores catalíticos del automóvil.

1.2.- Oro en nanoescala: un desconocido hasta hace algunos años

La investigación de nanopartículas de diversos materiales muestra que las propiedades de éstas varían considerablemente respecto de sus análogos macroscópicos, por lo que ahora tenemos nanotubos de carbono^[8] y nanoalambres de diferentes metales.^[9] Para el presente

trabajo, se hizo uso de un metal catalogado por siglos como inerte, capaz de resistir la oxidación atmosférica y de alto valor comercial debido a esta propiedad: el oro.

El oro puro es el más maleable y dúctil de todos los metales. Puede golpearse con un martillo hasta conseguir un espesor de 0,000013 cm, y una cantidad de 29 g se puede estirar hasta lograr un cable de 100 km de largo. Es uno de los metales más blandos y un buen conductor eléctrico y térmico. Como otros metales, finamente pulverizado presenta un color negro, y en suspensión coloidal su color varía entre el rojo rubí y el púrpura; no le afectan el aire, la humedad, ni la mayoría de los disolventes. Sólo es soluble en agua regia o una mezcla de agua y cianuro de potasio.^[10] Todas estas propiedades son bastante conocidas para todos, siempre y cuando se hable a nivel macroscópico...

Al oro normalmente se le consideraba muy inactivo, pero esto cambió a partir del descubrimiento, en la década de los ochentas, hecho por Haruta^[11-13] de que pequeñas partículas de oro, soportadas preferiblemente sobre un óxido de la primera serie de transición (TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) podían catalizar la oxidación de CO, incluso a temperatura ambiente o menor^[14-16] Con esto, el oro se volvió ampliamente estudiado, encontrándosele aplicación también en la hidroclicación de etileno, oxidación de alcoholes y producción de H_2O_2 a través de la oxidación de H_2 . En la literatura reciente se pueden encontrar muchas referencias a trabajos en los cuales se estudian las propiedades del oro nanoscópico, por ejemplo:

- a) Síntesis de fenol mediante catálisis homogénea con oro^[17]
- b) Oxidación electrocatalítica de formaldehído en oro^[18]
- c) Efecto del oro en el carácter reductor del cobalto soportado en catalizadores para la transformación del 1,4-butanodiol^[19]
- d) Nanopartículas mono y bimetálicas basadas en oro sobre zeolitas HY^[20]
- e) Método de regeneración de catalizadores con partículas ultrafinas de oro^[21]
- f) Actividad, selectividad y estabilidad térmica de catalizadores con oro soportado en diferentes óxidos metálicos, para la oxidación de CO en gas rico en hidrógeno^[22]
- g) Desempeño catalítico y caracterización estructural de oro soportado en óxido férrico^[23]
- h) Hidrogenación de crotonaldehído a alcohol crofílico^[24]

i) Oxidación total de ácido succínico como molécula prueba de ácidos carboxílicos^[25]

Es difícil depositar oro como nanopartículas en soportes de óxidos metálicos por el método de impregnación (el más usado para la síntesis de catalizadores) debido a que el oro tiene un punto de fusión y una afinidad por los óxidos metálicos menor que la del paladio o platino. Otra razón es que durante la calcinación a la que se someten los catalizadores, los cristales de HAuCl_4 empleados para obtener el oro que se deposita, liberan iones Cl^- , que intensifican la coagulación de las partículas de oro. En la tabla siguiente se mencionan las cuatro categorías de técnicas que llevan al depósito de nanopartículas de oro con diámetros menores a 10nm.

Categorías	Técnicas de preparación	Materiales de soporte	Referencias
Preparación mezclando precursores de oro y el metal componente del soporte	Coprecipitación (hidróxidos o carbonatos) CP	$\text{Be}(\text{OH})_2$, TiO_2^* , Mn_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , ZnO , In_2O_3 , SnO_2	[26-29]
	Aleaciones amorfas (metales) AA	ZrO_2	[30]
	Bombardeo (óxidos) en presencia de O_2 CS	Co_3O_4	[31]
Interacción fuerte entre los precursores de oro con los soportes	Depósito–precipitación (HAuCl_4 en solución acuosa) DP	$\text{Mg}(\text{OH})_2^*$, Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , Ti-SiO_2	[32, 33]
	Implantación en fase líquida (complejos organoáuricos en solventes orgánicos) LG	TiO_2 , MnOx , Fe_2O_3	[34, 35]
Mezcla coloidal de Au con el soporte	Implantación en fase gaseosa (complejos organoáuricos) GG	Todo tipo, incluyendo SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , y carbón activado	[36]
	Mezcla coloidal CM	TiO_2 y carbón activado	[37]
Catalizadores moldeados usando soportes cristalinos simples	Deposito en vacío (a baja temperatura) VD	Los defectos son los sitios para el depósito, MgO , SiO_2 , TiO_2	[38-40]

*La adición de citrato de magnesio durante o después de la coprecipitación es importante para depositar el oro como nanopartículas

Se ha demostrado que el tamaño de las partículas de oro es un parámetro muy importante para obtener catalizadores activos,^[12, 41-43] y que sólo los métodos capaces de producir

partículas muy pequeñas (<5nm) en soportes a base de óxidos pueden permitir el desarrollo de catalizadores;^[44, 45] es por esto que una de las metas es la obtención de partículas de alrededor de 2nm en promedio.

Tomando como base estas investigaciones, las nanopartículas de oro prometen mucho en reacciones de oxidación, aunque hay otros campos donde hay potencial para que en algún tiempo se empleen los catalizadores con oro.^[16]

- a) Control de la calidad del aire en espacios cerrados
- b) Abatimiento de contaminantes
- c) Generación de energía por H₂ (celda de combustible)
- d) Procesos químicos (hidrogenación, epoxidación de propileno)

1.3.- La Hidrodesulfuración vs. Oxidación desulfurativa

La introducción, por parte de la comunidad europea y de Estados Unidos de nuevas limitaciones para el contenido de azufre en las gasolinas y diesel (menos de 50 ppm) durante el 2005, hará necesario disminuir las cantidades de azufre en estos combustibles hasta cero en un lapso de 5 a 10 años,^[46, 47] lo que implica el requerimiento para las refinerías de un ultra bajo contenido de azufre (ULS). Aunque el proceso convencional de Hidrodesulfuración (HDS) proporciona los requerimientos de contenido de oxígeno, presión de vapor, contenido de benceno, número de octano y cetano entre otros, no satisface los requerimientos de cero contenido de azufre, por lo cual se requiere incrementar la eficiencia de las tecnologías de desulfurización como punto clave para alcanzar las expectativas.

El azufre, que es una impureza contaminante, se encuentra en los combustibles fósiles al finalizar todos los tratamientos que se hacen al petróleo para obtenerlos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reforming o cracking. Durante la combustión, los compuestos sulfurados, como el sulfuro de hidrógeno, tiofeno, mercaptanos y benzotiofenos, entre otros generan SO₂ y SO₃. Debido al largo periodo de

vida media de los óxidos de azufre en la atmósfera (del orden de varias horas o días), éstos se transforman en aerosoles en presencia de radicales hidroxilo o peróxidos, cuyos efectos a la salud están relacionados con la irritación de la vías respiratorias, la reducción de la visibilidad en las grandes ciudades o con la corrosión de materiales expuestos a la intemperie. En presencia de altas cantidades de agua en la atmósfera (humedad relativa del 90%), los SO_x forman ácido sulfúrico que posteriormente precipita en mantos acuíferos y suelo, alterando su acidez. Éste es el proceso de formación de lluvia ácida.

La tecnología HDS consiste en someter al combustible líquido con hidrógeno a cierta presión y temperatura (~150-160 psi y 300-400°C), en presencia de un catalizador sólido bimetalico basado en un sulfuro de níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno o volframio-molibdeno, de manera que los compuestos orgánicos sulfurados contenidos en dicho combustible son transformados a ácido sulfhídrico (H₂S), que es eliminado del proceso para su posterior purificación y comercialización. La desventaja de la tecnología HDS es el límite de eliminación de azufre del combustible, siendo este umbral de alrededor del 95% del total, aunado a los altos consumos de hidrógeno durante el proceso.^[48]

En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-ECOL y se ha propuesto un contenido máximo de azufre de 80 ppm para gasolina Premium y de 15 ppm para diesel. Como consecuencia de esta propuesta, el sistema nacional de refinerías ha considerado algunas mejoras el proceso de HDS, por ejemplo: incrementar la actividad de los catalizadores, alimentar hidrógeno de recirculación con una mayor pureza al reactor, operar a una mayor temperatura y presión, mejorar la distribución del flujo y el perfil térmico en el reactor mediante internos de nueva tecnología, etc. Sin embargo, el costo de operación y la inversión necesaria para tales alternativas se prevé sean muy elevados. Lo anterior ha motivado la investigación y el desarrollo de tecnologías alternas que permitan obtener diesel con ULS, minimizando los costos de operación y de inversión.

La desulfuración oxidativa (ODS) puede ser considerada como una alternativa para una desulfuración profunda, dado que esta se lleva a cabo a condiciones suaves: a temperaturas menores a 70°C y presión atmosférica.^[49] En la oxidación de los compuestos tiofénicos,

benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el azufre divalente puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un azufre hexavalente de sulfonas. Las propiedades fisicoquímicas de las sulfonas son considerablemente diferentes de sus hidrocarburos precursores. Las sulfonas siendo solubles en compuestos polares se pueden remover fácilmente por extracción y/o adsorción. Dado que este proceso se realiza a temperatura ambiente, presión atmosférica y no consume hidrógeno, tiene considerables ventajas económicas y técnicas sobre los procesos de hidrotreamiento profundo.

Como la ODS es una reacción de oxidación, en esta se probará la actividad catalítica de las nanopartículas de oro para buscar una solución a la problemática que representa la presencia del azufre en los combustibles.

Para la presente tesis se busca sintetizar nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de titanio, así como caracterizar y evaluar sus propiedades catalíticas en una reacción de oxidación. El desarrollo se divide en dos grandes partes, la parte experimental, que contiene la descripción de la síntesis de los catalizadores y de las pruebas de actividad catalítica. La segunda parte, a manera de resultados, describe primero como se hizo la caracterización de los catalizadores, junto con las técnicas empleadas, y segundo, detalla los efectos que tuvieron diferentes catalizadores en la eliminación de azufre en un diesel.

2.- OBJETIVOS

El presente trabajo se realizó bajo tres objetivos fundamentales, que definieron el orden de desarrollo de la tesis, que son:

1. Sintetizar catalizadores compuestos por nanopartículas de oro dispersadas en diferentes proporciones sobre un soporte de óxido de titanio no poroso, empleando el método de depósito-precipitación con urea (DPU).
2. Realizar pruebas espectroscópicas, microscópicas y de análisis elemental a los materiales sintetizados para determinar y evaluar algunas de sus características como la composición del catalizador, incluyendo la cantidad de oro depositada y el tamaño promedio de las nanopartículas.
3. Utilizar los catalizadores sintetizados en pruebas de catálisis heterogénea para determinar su efectividad en reacciones de oxidación desulfurativa (ODS), con la intención de fabricar un material capaz de promover la disminución de compuestos azufrados en el diesel, y con esto contribuir a encontrar una solución para el problema que representa la combustión de estos al medio ambiente.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1.- Síntesis del catalizador

La primer parte consistió en la síntesis de catalizadores con diferentes cantidades de oro. Todo el trabajo involucrado en la síntesis se realizó en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), UNAM.

Con obtener un catalizador me refiero a generar un sólido compuesto por dos partes, la primera, denominada fase activa, que como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada y que la mayoría de las veces se considera inerte para la reacción en la cual se utiliza.

La meta fue depositar partículas de oro, del orden de 2 a 5nm, por lo que de aquí en adelante me referiré a éstas como nanopartículas. En diversos trabajos se han empleado óxidos metálicos como soporte para las nanopartículas de oro, con buenos resultados;^[50-53] por lo que el soporte empleado fue óxido de titanio comercial, comúnmente llamado titania, del tipo Degussa P25 (área superficial $\approx 45\text{m}^2/\text{g}$, no poroso), formada por 75% anatasa y 25% rutilo, con una pureza de 99.5%. La titania tiene un punto isoeléctrico de aproximadamente 6, por lo que es posible adherir partículas de oro en forma de complejos

aniónicos (por ejemplo AuCl_4^-) o catiónicos (como $\text{Au}(\text{en})_2^{+3}$)^[54] al cambiar el pH de la solución en que se encuentra el soporte, ya sea por arriba o por debajo del punto isoelectrico, como se representa en la Figura 3-1.



Figura 3-1 Cambio de la carga superficial del TiO_2 en solución acuosa.

Entre los métodos para la obtención de catalizadores con nanopartículas de oro, los de adsorción aniónica dan lugar a partículas más grandes (4-6nm) que los de adsorción catiónica, y la cantidad máxima de Au que se puede depositar es de 1.5% en masa. Por otra parte, el complejo $\text{Au}(\text{en})_2^{+3}$ usado en la adsorción catiónica debe sintetizarse en el laboratorio, si se calienta a más de 60°C se descompone generando Au^0 , y además para obtener partículas pequeñas ($\approx 2\text{nm}$) se debe realizar la adsorción a temperatura ambiente; sólo se puede depositar alrededor de 1.1% en estas condiciones, y si la adsorción se realiza a 80°C se deposita alrededor de un 6% de oro pero el tamaño de las partículas aumenta a 4nm.^[54]

Los métodos de Depósito-Precipitación permiten la obtención de nanopartículas menores a 5nm, y aunque el Depósito-Precipitación con NaOH (DPN) fue señalado como método de referencia para la preparación de catalizadores con oro,^[55] los catalizadores desarrollados fueron preparados por el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU). Ambos métodos aumentan al pH del medio en el que se encuentra el soporte por arriba del punto isoelectrico. El método de DPN fue desarrollado en Japón por Masatake Haruta,^[14] y aunque se logra precipitar nanopartículas de oro sobre el soporte, la mayor parte del oro se pierde en solución,^[54] por lo que se prefirió utilizar el método DPU; como muestra Zanella y colaboradores^[24, 54, 56] este permite el depósito de casi todo el oro empleado.

El método DPU consiste básicamente en los siguientes pasos: Creación de la solución precursora, contacto entre la solución precursora y el soporte, maduración, separado, lavado, secado y tratamiento térmico.

3.1.1.- SOLUCIÓN PRECURSORA

La solución precursora consiste en preparar una solución con Au(III). Los datos reportados hasta el momento para algunas de los compuestos y complejos detectados en el sistema están dados en condiciones estándar, siendo difícil el extrapolarlos para las condiciones en que se realizaron las preparaciones, mientras que para los otros no están establecidos del todo; por ejemplo en la Figura 3-2 se muestra un diagrama de Pourbaix que nos puede dar una idea de las especies presentes.

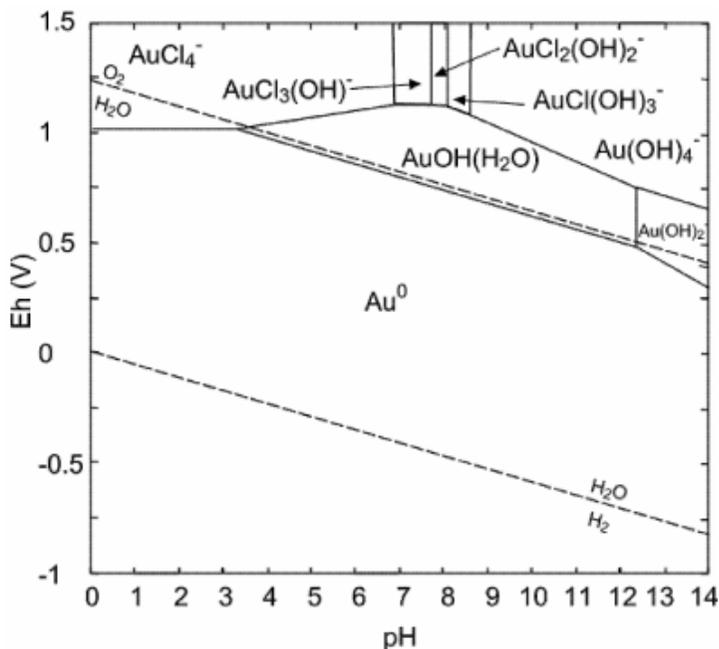


Figura 3-2 Diagrama de Pourbaix para el sistema Au-Cl-H₂O^[57]

Se puede apreciar la complejidad del sistema, y cabe mencionar que en este diagrama no están contempladas las especies relacionadas con la descomposición de la urea, que como se explica más adelante, es parte importante en la preparación.

Los cationes Au^{3+} usados en el DPU se encuentran complejados con cloro en forma de $AuCl_4^-$ y se obtienen disolviendo $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (ácido tetracloroáurico trihidratado) en agua destilada, tratando de pesar la sal lo más rápidamente posible, ya que es altamente higroscópica. Además se debe tener cuidado de que a esta solución no se le exponga a la luz porque se sabe que promueve la descomposición de los precursores, debido a que los cationes tienden a ser fotorreactivos, pasando de $Au(III)$ a Au^0 ; con el empleo de un matraz ámbar basta. La concentración utilizada durante las preparaciones fue dependiente del porcentaje en masa con que se deseara obtener el catalizador; en la Ec.(3.1) se muestra como obtener la fracción masa.

Para un gramo de catalizador, por ejemplo, con una carga de oro de 8% en masa, la Ec.(3.2) obtenida mediante la Ec.(3.1), indica la masa de $Au(III)$ requerida, para este cálculo y los siguientes; se tomó como base la masa del oro, sin contemplar la forma en la que pudiera estar complejado, ya que lo que interesa es determinar la cantidad de oro que habría de estar depositado sobre el soporte.

$$x = \frac{m_{Au^{3+}}}{m_{Au^{3+}} + m_{TiO_2}} \quad \text{Ec.(3.1)}$$

Donde: $m_{Au^{3+}}$ = masa de iones Au^{3+} (g)

m_{TiO_2} = masa de óxido de titanio (g)

x = fracción masa de oro requerido

$$m_{Au^{3+}} = \frac{x \cdot m_{TiO_2}}{1 - x} \quad \text{Ec.(3.2)}$$

$$m_{Au^{3+}} = \frac{0.08 \cdot 1g}{1 - 0.08} = 0.087 g_{Au^{3+}}$$

Por último, la Ec.(3.3) nos da la cantidad que hay que pesar de ácido tetracloroáurico en base a la masa de iones Au^{3+} a depositar.

$$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{Au}^{3+}} \left(\frac{PM_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{PM_{\text{Au}^{3+}}} \right) \quad \text{Ec.(3.3)}$$

Donde: $m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$ = masa de ác. tetracloroáurico a disolver (g)

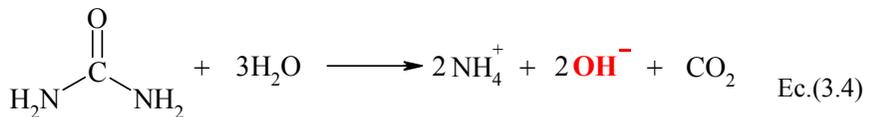
$PM_{\text{Au}^{3+}}$ = peso molecular del oro (g/mol)

$PM_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$ = peso molecular del ác. tetracloroáurico (g/mol)

$$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0.087 \text{ g} \left(\frac{393.83 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{196.97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.1739 \text{ g}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

La sal se disuelve en el volumen necesario para tener una concentración de iones Au^{3+} aproximada a $4.2 \times 10^{-3} \text{M}$; [24, 56] en ese mismo volumen se disuelve la urea, empleándose la necesaria para tener una concentración de $\approx 0.42 \text{M}$, y así guardar una relación molar urea: Au^{3+} de 100.

Con la DPN, se hace un cambio de pH en la solución precursora al agregar gotas de NaOH al sistema, con el inconveniente de que se generan zonas de alta concentración de iones OH^- al momento de agregar cada gota, originándose una precipitación local de las partículas de oro, lo que da lugar a una precipitación poco cuantitativa sobre la superficie del óxido de titanio, por lo que hay pérdidas de oro por este método. Por otra parte el método DPU utiliza un cambio gradual y homogéneo de pH en toda la solución, a través de una base de retardo. [54] Las bases de retardo provocan un aumento del pH de la solución en la que se encuentran a medida que transcurre el tiempo. La base empleada en este estudio fue la urea, que se descompone en solución si se le aumenta la temperatura por arriba de 60°C ; en la Ec.(3.4), se observa la liberación de partículas OH^- de esta base. [58]



Conforme la urea se descompone, el pH de la solución va cambiando desde un valor de 2, establecido por la disociación del HAuCl_4 , hasta 8.5, como se observa en la Figura 3-3, propiciando que el depósito del oro se lleve a cabo sobre las partículas de la titania de forma cuantitativa, alcanzándose casi el 100% de precipitación sobre el soporte.^[54] Para nuestro ejemplo, el HAuCl_4 y la urea deben quedar disueltas conjuntamente en 100ml de agua destilada.

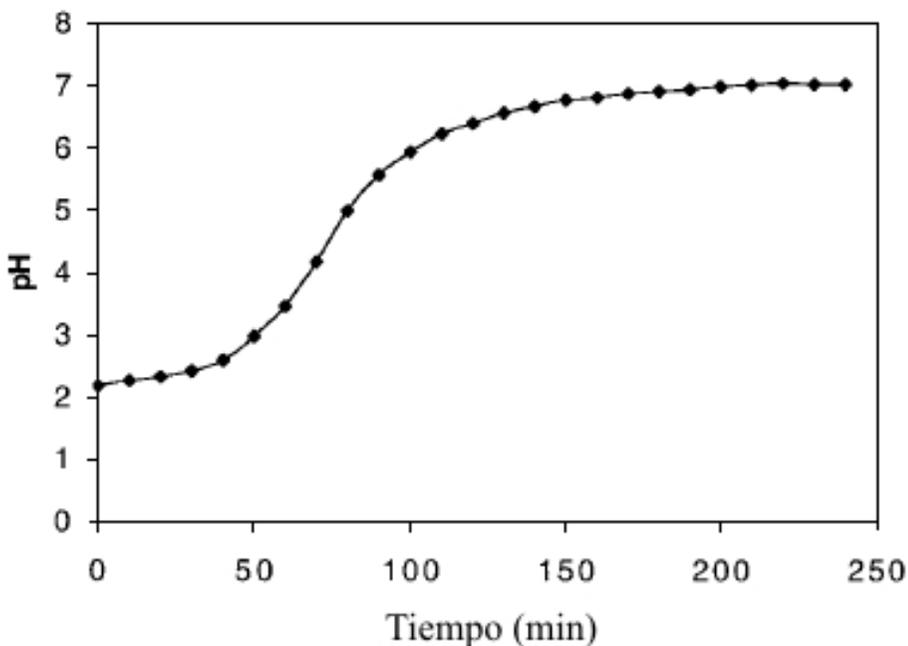


Figura 3-3 pH vs tiempo de DPU a 80°C ^[54]

La solución formada por HAuCl_4 y urea se introduce a un reactor tipo batch que consiste en un recipiente de vidrio con enchaquetamiento, Figura 3-4, por el que se hace circular agua caliente para mantener una temperatura de 80°C y que se monta sobre un agitador magnético. El reactor se aísla de la luz mediante un recubrimiento, empleándose papel aluminio para dicho fin.

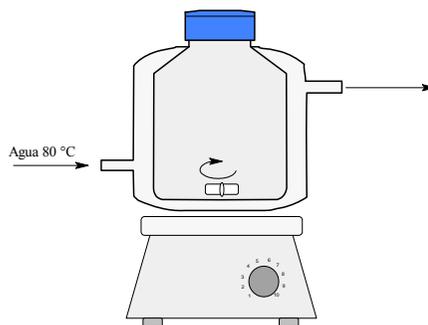


Figura 3-4 Reactor empleado en el DPU

3.1.2.- CONTACTO ENTRE LA SOLUCIÓN PRECURSORA Y EL SOPORTE

En cuanto el contenido del reactor alcanza los 80°C, se vierte dentro de éste el soporte, (con al menos 24 h de secado a 100°C, para que no presente aglomeraciones). Desde que se agrega el soporte se comienza el agitado, procurando tener la mayor turbulencia posible; el reactor debe quedar bien tapado para evitar pérdidas por evaporación.

Los métodos DPN y DPU involucran el depósito de compuestos de Au(III) en la superficie del soporte. Sin embargo las especies de oro depositadas son diferentes. En efecto, para el DPN los hidroxicomplejos con AU(III) parecen adherirse al soporte, por ejemplo como $\text{Ti}[\text{O}Au(\text{OH})_3]^-$. Su formación resultaría de la reacción entre el $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$, el cual es la especie predominante en solución a pH 8, y los grupos hidróxido en la superficie del TiO_2 presentes a este pH. Para el DPU, el mecanismo de depósito de oro en la titania es un mecanismo de Depósito-Precipitación ya que se ha establecido que cuando el pH se incrementa, hay una precipitación de un compuesto con oro, que no es $\text{Au}(\text{OH})_3$, sobre el soporte. La formación del precipitado de oro a pH cercano a 3 explica el factor de que el oro se deposita completamente en el soporte en la primera hora de preparación. El mecanismo de Depósito-Precipitación podría involucrar primero una interacción electrostática entre las especies aniónicas de oro $[\text{AuCl}_4]^-$ y/o $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ y la superficie positivamente cargada del TiO_2 a pH ácido, luego el crecimiento de partículas precipitadas

de oro en estos sitios, que actuarían como núcleos. Cuando el pH se incrementa durante el DPU, la densidad de carga de la superficie de las partículas de oro precipitadas es modificada, conduciendo a una fragmentación, y luego a una disminución en el tamaño de las partículas de oro conforme se incrementa el tiempo de depósito. Finalmente el DPU, como el DPN es un método apropiado para la preparación de catalizadores de oro sobre varios soportes óxidos con un punto isoeléctrico en el rango de 6–8 (TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2).^[59]

Como se menciona, después de la primer hora de contacto se ha depositado casi por completo el oro a través del DPU; a partir de ese momento comienza la maduración.

3.1.3.- MADURACIÓN

La maduración consiste en el tiempo en que es agitada la solución, contabilizado a partir del contacto entre la solución precursora y el soporte. Durante el DPU, el aumento en el tiempo de maduración promueve una limitación en la distribución de tamaños de las nanopartículas y a una disminución en el tamaño promedio de éstas. El efecto del tiempo se aprecia de forma drástica entre las primeras 2 y 4 h de agitado, donde el tamaño promedio de las nanopartículas se reduce desde 5.2 hasta 2.7nm; el efecto es moderado entre las 4 y 90 h de agitado, cambiando el tamaño muy poco, de 2.7 a 2.4nm.^[54]

Esto indica que el tamaño deseado de las nanopartículas es dependiente del tiempo de maduración,^[54] y como en la mayoría de las muestras preparadas se deseaban nanopartículas con un tamaño promedio de 2nm o menos, se usó un tiempo de agitado de 16 horas continuas, manteniendo el sistema a 80°C.

La notación con que hago referencia a las muestras sintetizadas incluye el método de preparación, el tiempo de agitado, y la cantidad de oro teórica en el catalizador si se depositara sobre el soporte todo el oro en solución, por ejemplo (DPU-16h, 5%) indica un precursor preparado por Deposito-Precipitación con Urea, con un tiempo de maduración continuo de 16 horas, empleándose la cantidad necesaria de HAuCl_4 para tener un 5% en peso de oro respecto del soporte.

3.1.4.- SEPARADO

Después de que ha transcurrido el tiempo de maduración establecido, la mezcla de la solución precursora con el soporte ($\text{pH} \approx 8.5$) se pasa a una centrifuga para separar el soporte, conteniendo a las nanopartículas de oro, del resto de la solución precursora, realizándose el proceso a 5000 rpm; después de varias pruebas, se encontró que el tiempo óptimo de centrifugación era de 12min. Con esta operación se obtiene un sólido amarillo-beige, húmedo, con apariencia de pasta (Figura 3-5), que constituye la materia de la cual se obtiene el catalizador, que de aquí en adelante llamaré predecesor. Los remanentes de urea y sus derivados se desechan.

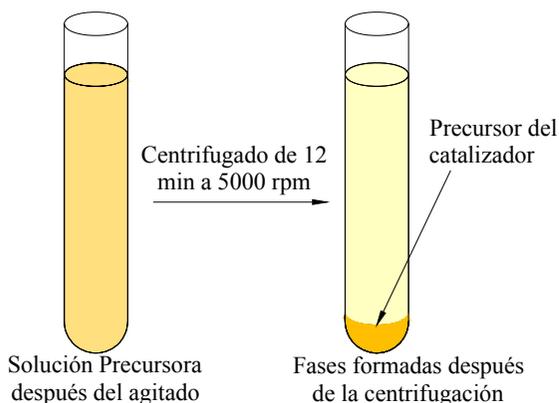


Figura 3-5 Separación del precursor del catalizador de la solución precursora

3.1.5.- LAVADOS.

Puesto que el predecesor (o catalizador antes de ser tratado térmicamente) hasta esta fase contiene restos de Cl^- , NH_4^+ , OH^- , trazas de oro que no precipitó, entre otras especies surgidas de la precipitación del oro sobre el soporte, es necesario llevar a cabo un lavado para removerlas, sobre todo el Cl^- , ya que es conocido como un veneno catalítico.^[54] El lavado consiste en mezclar el catalizador en un volumen de agua destilada igual al empleado para preparar la solución precursora, y ponerlo a agitar durante 10min, después de los cuales se centrifuga a 5000 rpm durante 12min, volviéndose a obtener el sólido y una

solución que contiene los remanentes de las demás sustancias. La operación se realiza cuatro veces, observándose que con cada lavado, el pH de la solución desechada va disminuyendo hasta un valor de alrededor de 6.7, que nos indica que se ha removido casi en su totalidad cualquier sustancia que no está interactuando con el soporte.

3.1.6.- SECADO.

Después del último lavado, el sólido se introduce a una estufa con vacío de 23 in de Hg y se pone a calentar desde la temperatura ambiente hasta alcanzar 95°C, dejando que el material se seque en estas condiciones durante 2 h, para posteriormente dejarlo enfriar dentro de la misma estufa, hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente. Con esto, se elimina el agua que queda adsorbida en el soporte tras los lavados.

Por lo general, el producto obtenido es un polvo, con un color que varía del amarillo opaco al beige, compuesto por el soporte y Au(III), el cual se almacena en un frasco ámbar. Los frascos se almacenan en vacío a temperatura ambiente dentro de un desecador, y lejos de la luz hasta que sea necesario reducir el oro que contienen a su forma metálica.^[60]

En general, cuando fue necesario variar el porcentaje de oro, las muestras preparadas se realizaron cambiando la cantidad teórica de oro que se deposita y la cantidad de soporte, adecuando el volumen de agua y de urea en cada caso para mantener las mismas concentraciones ($[HAuCl_4] = 4.2 \times 10^{-3}M$ y $[urea] = 0.42M$), siguiéndose los mismos pasos en todas.

3.1.7.- TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez que el oro se ha depositado sobre la superficie de la titania, sólo presentará actividad catalítica hasta que se encuentre en estado metálico,^[56] por lo tanto hay que reducirlo (de Au(III) a Au⁰), y para esto, el catalizador se debe someterse a un tratamiento térmico.

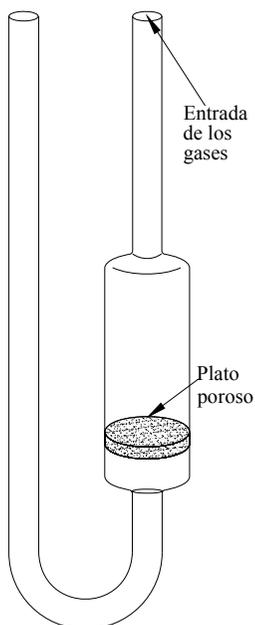


Figura 3-6 Reactor empleado en el tratamiento térmico de los predecesores

El tratamiento consiste en colocar el predecesor en un reactor de cuarzo (Figura 3-6), sobre el plato poroso que éste contiene. El reactor se introduce a un horno, y mientras se aumenta la temperatura al predecesor, se hace pasar un gas de arrastre.

El tratamiento térmico involucra por tanto tres parámetros muy importantes que afectan el tamaño de las partículas del catalizador tratado: temperatura de tratamiento, naturaleza del gas de arrastre y flujo del gas de arrastre.^[60]

Temperatura de tratamiento

Muchos de los compuestos que contienen oro son bastante inestables, por ejemplo, su óxido, Au_2O_3 , tiene un ΔH_f positivo de 19.3 kJ/mol ^[61] a diferencia de los demás óxidos que tienen valores negativos, lo cual implica alta inestabilidad; a 22°C el Au_2O_3 tiene una vida media de 22 h y a 0°C de 166 h, con una energía de activación de disociación de 57 kJ/mol , manifestando inestabilidad aún a bajas temperaturas.^[62] Esta inestabilidad permite que con

sólo aumentar la temperatura del óxido se dé una descomposición espontánea, logrando que el oro quede depositado como Au⁰.

El tamaño de las nanopartículas se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, pero este crecimiento no es fuerte. Una vez que el Au(III) pasa completamente a Au⁰, entre 150 y 200°C,^[24, 56] el tamaño de las nanopartículas no se incrementa drásticamente entre 200 y 500°C, no obstante que la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro, ≈300°C^[63] está cercana a estas temperaturas, lo que sugiere que el soporte las estabiliza.

Las muestras sintetizadas se trataron con temperaturas entre 150 y 400°C.

Naturaleza del gas de arrastre

Hay estudios que muestran que la especie de oro que queda soportada en el precursor no es Au(OH)₃ como habría de esperarse,^[54, 60] y mediante análisis químico se ha observado la presencia de átomos de nitrógeno, carbono e hidrógeno,^[60] razón por la cual, aunque se logre tener oro metálico sobre el soporte, se tiene que buscar el remover los demás elementos de la titania mientras estos se liberan debido al aumento de la temperatura en el reactor; los gases que se alimentan cumplen con esta función, empleándose hidrógeno, argón, aire y una mezcla 10:90 de hidrógeno en argón.

Los gases empleados en la síntesis fueron aire, hidrógeno y una mezcla de hidrógeno con argón 10:90. Estos dos últimos gases conducen a nanopartículas más pequeñas que las obtenidas con aire (2.1nm en lugar de 3.3nm a 250°C).^[60] Se ha confirmado que el oro pasa de Au(III) a Au⁰ completamente a 120°C utilizando H₂ y entre 150 y 200°C usando aire.^[56, 64] Hay dos propuestas para explicar porque se obtienen partículas más pequeñas con H₂: a) comienza una reducción a baja temperatura que provoca una fuerte interacción entre las partículas de oro y el soporte y previene que se aglomeren,^[65] b) el tratamiento con H₂ remueve los cloruros de la superficie como HCl.^[65]

Flujo del gas de arrastre

Se ha mostrado que el tamaño de las nanopartículas depende fuertemente de la razón del flujo de gas respecto a la masa de la muestra a tratar,^[60] por ello, para obtener todos los catalizadores se empleó la misma cantidad de predecesor, 150mg, para así sólo variar la cantidad de gas empleada. El efecto del flujo de gas se puede relacionar a una eliminación eficiente del agua contenida en los predecesores y/o los cloruros remanentes, ya que se sabe que estos últimos provocan la aglomeración de las partículas.^[60]

Para todos los predecesores, el programa de tratamiento térmico consiste en una rampa de calentamiento de 2°C/min, desde la temperatura ambiente hasta la requerida manteniéndose 4 h a dicha temperatura.

Terminado el tratamiento térmico, se obtiene un polvo de color púrpura oscuro, el cual también debe almacenarse con las mismas precauciones que los materiales en los que el oro se encuentra en estado oxidado.^[60] Éste constituye el catalizar final y listo para probarse. Para los catalizadores, la referencia incluye los mismos datos que el predecesor del cual deriva, además de las condiciones en que se realizó la tratamiento térmico: temperatura, flujo de gas y gas empleado, por ejemplo, un DPU-16h, 5%, 250°C, Ar-100ml/min, indica un catalizador preparado por DPU, con tiempo de agitación de 16h y 5% de peso en oro, calcinado a 250°C durante cuatro horas, usándose como gas de arrastre argón a un flujo de 100ml/min, calentándose desde temperatura ambiente hasta los 250°C a una velocidad de 2°C/min.

3.2.- Pruebas catalíticas

Como se menciona en la introducción, las normas ecológicas se vuelven más severas con el transcurso de los años, lo cual ha orillado a que gran parte de las investigaciones estén encaminadas a encontrar procesos o métodos de manufactura de bienes o servicios que no sean agresivos con el medio ambiente. Como sabemos, uno de los principales contaminantes son los gases liberados durante la combustión interna en los motores de los vehículos de combustibles fósiles; muchas investigaciones buscan crear nuevos métodos de

obtención de energía para poner en movimiento automóviles, camiones y máquinas, como el usar gas natural, y en años más recientes se ha planteado el uso de hidrógeno como combustible.^[66, 67] Esta última alternativa es la más limpia, pero también la más peligrosa dado el carácter explosivo del hidrógeno, por ello se investiga cómo crear una celda de combustible basada en hidrógeno que sea segura. Existen otro tipo de investigaciones que buscan mejorar los procesos ya existentes para hacerlos más eficientes tanto económica como ecológicamente y para esto, tratan de generar combustibles más limpios.

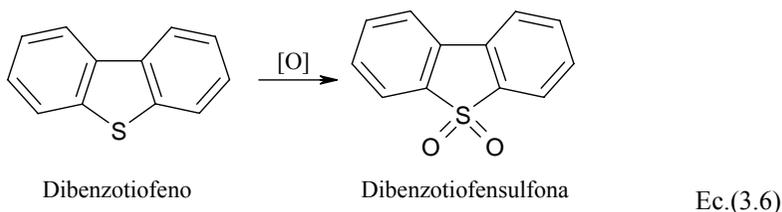
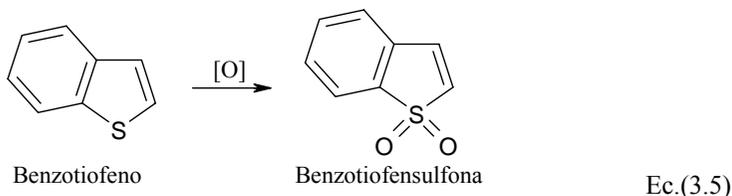
Entre los gases originados en la combustión que crean más problemas están los óxidos de azufre (SO_x), por lo que resulta necesario remover toda traza de azufre del combustible antes de que este sea usado; los métodos convencionales involucran la HDS pero resulta necesario buscar otras alternativas que superen los resultados de la HDS.

Puesto que los catalizadores con oro soportado en algún óxido se han empleado con buenos resultados en la oxidación de algunos compuestos como CO, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, etcétera,^[14, 19, 25, 52, 56, 68-72] la finalidad de esta tesis, después de la síntesis de catalizadores, consistió en estudiar la factibilidad en el uso de los catalizadores obtenidos en una reacción de ODS para eliminar la mayor cantidad del azufre posible de un diesel preparado sintéticamente, y para esto se realizaron una serie de pruebas catalíticas en la Unidad de Investigación en Catálisis de la Facultad de Química de la UNAM (UNICAT).

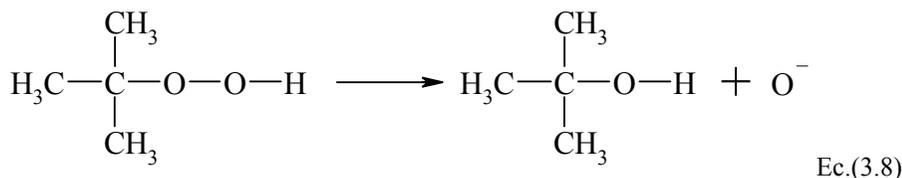
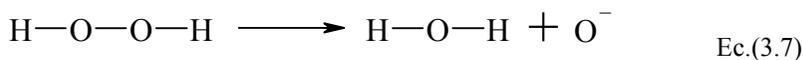
Las pruebas catalíticas consistieron en cuantificar la transformación y remoción de compuestos azufrados de una solución de éstos en decano, simulando un diesel sintético. La transformación que se esperaba era la oxidación de los átomos de azufre presentes en los heteroátomos de benzotiofeno y dibenzotiofeno, dos compuestos comunes en el diesel, para obtener sus correspondientes sulfonas.^[73] En un principio se planeo incluir el tiofeno, pero debido a la escasa información para un análisis químico de su sulfona, quedó descartado. El diesel sintético, de aquí en adelante denominado simplemente diesel estuvo constituido por 1 g de Benzotiofeno (BT) y 1 g de Dibenzotiofeno (DBT), diluidos en 500ml de decano, lo que nos da una concentración de 655 ppm de S de BT y 477 ppm de S de DBT.

Se trabajó con diesel sintético, para simplificar la identificación y rastreo de los componentes en éste, facilitando la obtención de los análisis respecto a un diesel comercial.

Las moléculas de BT y DBT y la forma en que se espera que estas reaccionan se muestran en la Ec.(3.5) y Ec.(3.6).



Los oxígenos que habrían de unirse a los átomos de azufre, debían ser proporcionados por un agente oxidante; en este estudio se emplearon peróxido de hidrógeno y *ter*-butilhidroperóxido (TBHP); el primero se descompone originando agua, Ec.(3.7), mientras que el segundo lo hace dando *ter*-butanol (TBOH), Ec.(3.8). Esta diferencia es importante, ya que si el catalizador resultaba ser hidrofóbico, el uso del agua oxigenada podría inhibir su actividad, lo cual no sucedería con el TBHP.^[49]



Una vez que se forman la benzotiofensulfona (BTO₂) y la dibenzotiofensulfona (DBTO₂) se espera que de acuerdo a su carácter polar se puedan extraer del diesel mediante un disolvente polar; para las pruebas realizadas, se empleó acetonitrilo, el cual es inmisible con el decano.

3.2.1.- EQUIPO DE REACCIÓN

Las pruebas se realizaron en un reactor de vidrio tipo batch, provisto de un agitador magnético, un termopar, un puerto de muestreo, un sistema de reflujo para condensar vapores y mantener la presión constante (atmosférica) y un enchaquetado, a través del cual se hace pasar agua de calentamiento para mantener el sistema a 60°C; se eligió esta temperatura en base a trabajos anteriores realizados en proyectos afines, además de que esta temperatura está por debajo del punto de ebullición del acetonitrilo ($P_{eb} = 80^{\circ}\text{C}$) y del decano ($P_{eb} = 174^{\circ}\text{C}$). Todo el conjunto se colocó sobre un agitador magnético; el arreglo se muestra en la Figura 3-7.

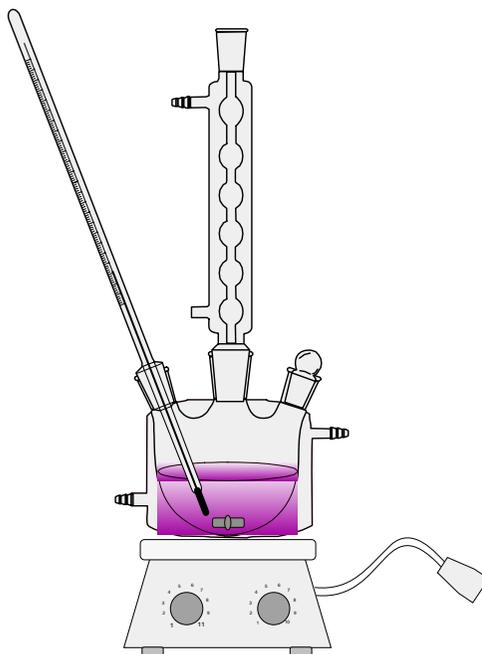


Figura 3-7 Arreglo empleado en las pruebas catalíticas

3.2.2.- REACCIONES

En general, las reacciones se llevaron a cabo introduciendo 30ml de diesel (fase no polar) al equipo de reacción, junto con 30ml de acetonitrilo (fase polar), estableciendo una temperatura de 60 °C en su interior, mediante la circulación de agua caliente a través del enchaquetado (Figura 3-8). La importancia del acetonitrilo es su función como agente de extracción al separar los productos y desplazar el equilibrio termodinámico debido a la eliminación del producto de reacción en el diesel.^[74]



Figura 3-8 Mezcla reactiva con acetonitrilo calentándose a 60°C

Una vez que el sistema alcanzaba los 60°C, se agregaban aproximadamente 100mg del catalizador a probar, e inmediatamente 1ml de H₂O₂ ó 1.4ml de TBHP dependiendo del agente oxidante elegido, comenzándose a tomar el tiempo de la reacción (Figura 3-9). Para ambos agentes oxidantes, la cantidad añadida al sistema permitía que la relación del

oxígeno liberado entre los átomos de azufre presentes en el sistema fuera de 4:1, buscándose siempre un exceso del oxidante.^[74, 75]

Para lograr que el área de contacto entre las fases fuera grande, se creó la máxima turbulencia posible dentro del equipo mediante una barra de agitación magnética. Esto último es importante, ya que se esperaba que al irse formando las sulfonas, estas fueran inmediatamente extraídas hacia el acetonitrilo. La agitación produce una convección forzada, y por tanto, un contacto íntimo entre los solventes, lo que provoca un aumento en la velocidad de transferencia de masa de las sulfonas a través de toda el área interfacial existente entre la mezcla reactiva y el acetonitrilo.



Figura 3-9 Reacción y extracción de los compuestos azufrados a 60°C empleando un catalizador

Conforme la reacción transcurría, se fueron tomando muestras del contenido del reactor a los 3, 5, 10 y 30min, extrayendo aproximadamente 4ml del contenido del reactor; cada vez que se extraía una muestra (excepto a los 30min), se añadía más agente oxidante, en igual cantidad a la empleada inicialmente, con el fin de mantener un exceso de oxidante en el sistema. Se eligió como tiempo máximo 30min, ya que después de este intervalo no había cambios notables en los resultados.

Las muestras se dejaban separar en una probeta de 10ml, y por diferencia de densidad en la parte superior quedaba el decano ($\delta = 0.730$ g/ml) y en la inferior el acetonitrilo ($\delta = 0.738$ g/ml), además de que el catalizador quedaba al fondo de la probeta como un precipitado (Figura 3-10); la separación de las fases tomaba entre 15 y 20 segundos y se realizó para introducir cada fase por separado en viales de aproximadamente 1ml, los cuales eran analizados por medio de cromatografía de gases.

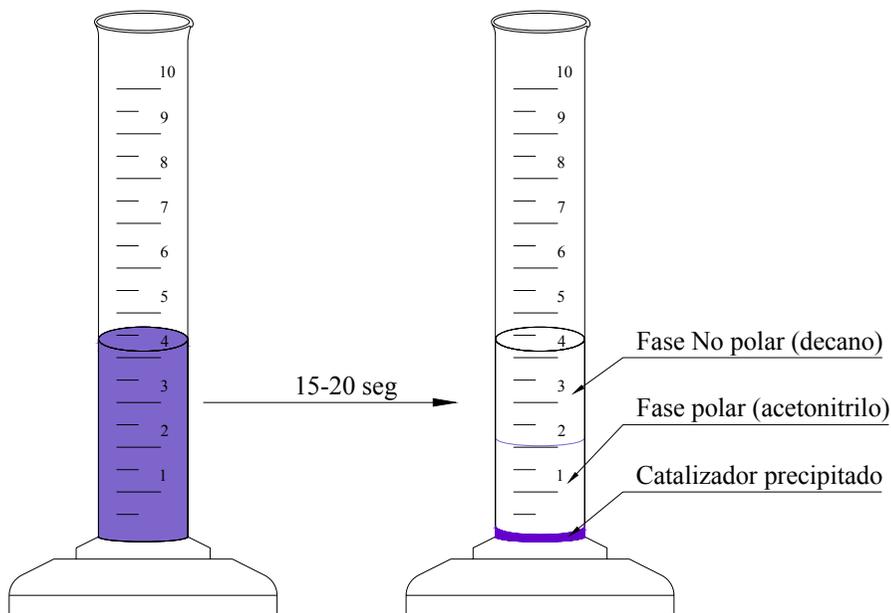


Figura 3-10 Separación de las fases polar y no polar de una muestra del reactor

3.2.3.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Los cambios en el número de moles de los compuestos azufrados, que debido a la reacción habrían de transformarse a sus sulfonas correspondientes, se siguieron a través de un análisis cromatográfico de la mezcla reactiva y de las muestras extraídas del reactor mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama (DIF), marca HP, modelo 5900 Series II provisto con un sistema de inyección automática de muestras HP7673 y con una columna PONA de 50 m, en la UNICAT (Figura 3-11). De cada muestra se inyectaban en el equipo 4 μ l; las condiciones cromatográficas quedan reservadas por ser parte de una línea de investigación de la UNICAT.



Figura 3-11 Cromatógrafo de gases empleado en el análisis de las muestras de reacción

La secuencia de calentamiento, mostrada en la Figura 3-12 consistió en inyectar la muestra a 90°C y mantenerla así durante 5min, para después calentarla a 8.67°C/min, hasta alcanzar 220°C, manteniéndose esa temperatura hasta completar 60min.

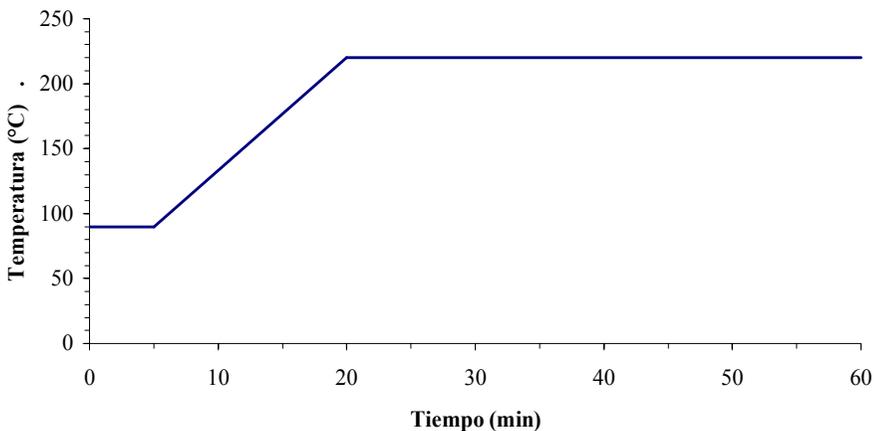
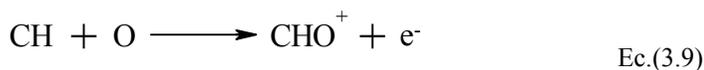
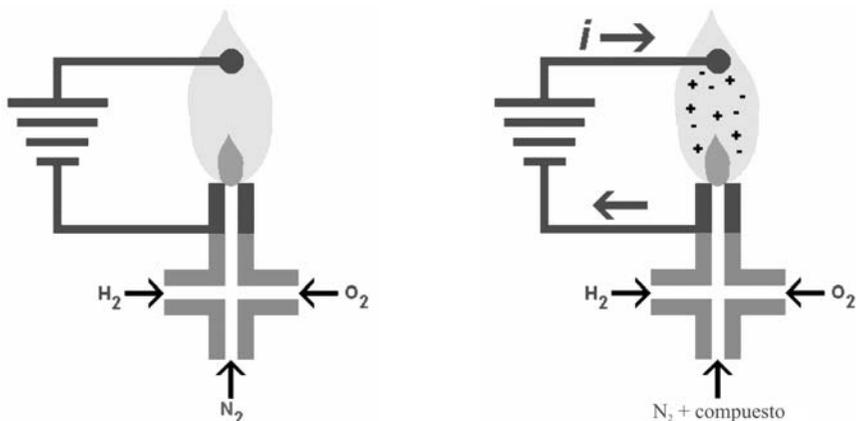


Figura 3-12 Rampa de calentamiento usada en el análisis cromatográfico

En un detector de ionización de flama, el eluato de la columna se mezcla con H_2 y aire, y se quema en una flama dentro del detector (Figura 3-13). Los átomos de carbono de compuestos orgánicos (con la notable excepción de los carbonos carbonílico y carboxílico) pueden producir radicales CH , los cuales a su vez producen iones CHO^+ en la flama oxhídrica, Ec.(3.9).



Sólo aproximadamente uno de cada 10^5 átomos de carbono produce un ion. Sin embargo, esta producción es estable y es estrictamente proporcional al número de átomos de carbono susceptibles de producirlos que penetran en la flama. El detector de ionización de flama no es sensible a compuestos inorgánicos como O_2 , CO_2 , H_2O y NH_3 .



El efuente de la columna se mezcla con H_2 y O_2 y se quema. Como en la flama de $H_2 + O_2$ no existen iones, esta no conduce corriente eléctrica.

Cuando un compuesto orgánico eluye, también es quemado, produciendo iones, que hacen que la flama conduzca corriente eléctrica.

Figura 3-13 Esquema de un DIF

El CHO^+ que se produce en la flama lleva corriente al colector catódico colocado encima de la flama. La corriente que fluye entre el ánodo (situado en la base de la flama) y el colector catódico se mide y se transmite como señal a un registrador. En ausencia de solutos orgánicos, la corriente es casi nula, y la respuesta del detector a compuestos orgánicos es directamente proporcional a la masa del soluto en un intervalo de siete órdenes de magnitud.

La sensibilidad del detector de ionización de flama es una o dos veces mayor cuando el gas portador es N_2 que cuando es He. En el caso de una columna tubular abierta, se obtienen excelentes resultados cuando se usa H_2 o He como portador y N_2 como gas de complemento para incrementar el gasto cuando el eluato entra al detector.^[76]

Después de que el cromatógrafo analiza las muestras, arroja un cromatograma por cada una de ellas, de donde podemos leer los tiempos de retención y las áreas correspondientes a cada compuesto detectado. En la Figura 3-14 se muestra un cromatograma de la fase no polar de una muestra tomada después de 30min de reacción, y en la Figura 3-15 el cromatograma correspondiente a la fase polar.

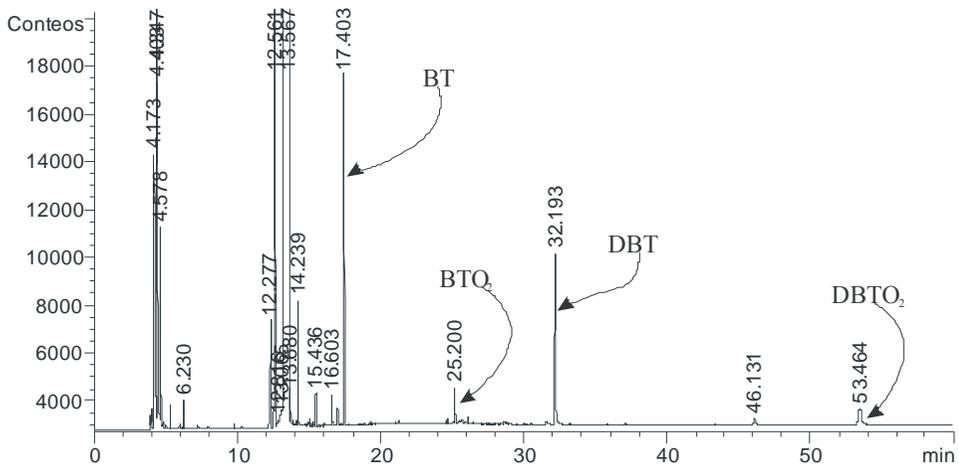


Figura 3-14 Cromatograma de ODS para la fase decano

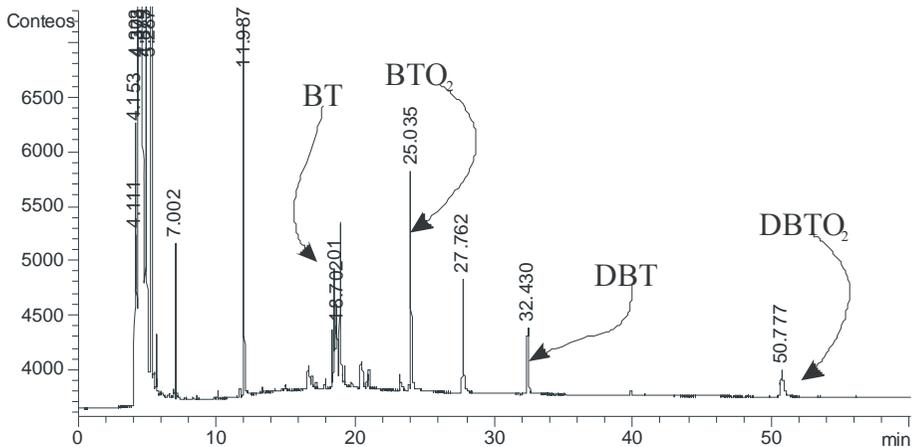


Figura 3-15 Cromatograma de ODS para la fase acetonitrilo

Con cada cromatograma se obtiene un reporte con datos, por ejemplo el de la Figura 3-16, donde la primer columna (Pk#) muestra la cantidad de compuestos detectados, la segunda columna (Ret Time) indica el tiempo, en minutos, que tardó en salir de la columna cada compuesto, la tercera y cuarta y sexta (Sig, Type y Height) corresponden a la forma y

medidas de cada pico, la quinta (Area) es un indicador del área que integró el cromatógrafo con respecto a la especie indicada, lo cual es directamente proporcional a la concentración; la última columna (Area %) indica el porcentaje, con respecto al área total, que tiene cada especie.

```

Injection Date : 26/04/2005 03:34:43 a.m.      Seq. Line : 9
Sample Name    : PBA 295 T4                    Location  : Vial 44
Acq. Operator  : LUIS CEDEÑO                   Inj       : 1
Acq. Instrument : Instrument 1                 Inj Volume : 4 µl
Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\ODS.S
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\DBTSULF.M
Last changed   : 31/03/2005 04:20:39 p.m. by LUIS CEDEÑO
sulfonas
=====
                          Area Percent Report
=====

Sorted By          :      Retention Time
Multiplier         :      1.0000
Dilution          :      1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 B,

Peak RetTime Sig Type      Area      Height      Area
# [min]      |-----|-----|-----|
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
1  3.902  1  PV  1655.31348  1003.88696  0.00353
2  3.946  1  VV  2792.49512  1760.02344  0.00596
3  4.022  1  VP   134.66418    80.23830  0.00029
4  4.100  1  VP  1574.93506  1076.42017  0.00336
5  4.173  1  VB  4.70973e4   1.74537e4  0.10048
6  4.346  1  PV  3.09999e5   1.91141e5  0.66139
7  4.403  1  VB  5.71419e4   2.72122e4  0.12191
8  4.577  1  BB  4.62765e4   1.86766e4  0.09873
9  4.768  1  VB   775.83887   491.06244  0.00166
10 5.003  1  VV   433.11423   169.26767  0.00092
11 5.125  1  VP   106.59819    51.60535  0.00023
12 5.258  1  VB  4656.65869  2900.63647  0.00994
13 5.970  1  BV   880.63440   424.51685  0.00188
14 6.113  1  PP   201.04823    95.56267  0.00043
15 6.229  1  VB  9181.29199  5108.60889  0.01959
16 7.211  1  PP  1331.52234  413.66602  0.00284
17 7.943  1  PB   283.30737    95.14684  0.00060
18 8.149  1  PP   149.05299    52.18272  0.00032

Totals :                          4.68711e7  3.75374e6

=====
*** End of Report ***

```

Figura 3-16 Ejemplo del reporte obtenido a partir de los cromatogramas

Para el intervalo de concentraciones trabajado, las curvas de calibración muestran que la relación entre el área y la concentración del analito fue lineal, con ordenada al origen igual a cero, por lo que para el BT, DBT y las sulfonas correspondientes, se obtuvo una expresión como la de la Ec.(3.10), que corresponde a una recta con ordenada al origen igual a cero, a través de la cual nos era posible conocer la concentración de los compuestos mediante la pendiente de la curva de calibración y el área en el cromatograma.

$$A = [C] \times m \quad \text{Ec.(3.10)}$$

Donde:

A = Área bajo la curva

[C] = concentración del analito, mol/l

m = pendiente de la curva de calibración del analito

La Ec.(3.5) y la Ec.(3.6) muestran que la reacción es de estequiometría 1:1 entre los compuestos tiofénicos y las sulfonas, y como el DIF se basa en la detección de radicales CH, como se mostró en Ec.(3.9), las pendientes para el BT y BTO₂ son muy parecidas, como sucede con el par DBT y DBTO₂, gracias a lo cual podemos dividir el área a cualquier tiempo entre el área inicial para alguno de los analitos, como se ve en la Ec.(3.11) y obtener directamente la fracción que no ha reaccionado en determinado momento, dada por el cociente de las moles a cierto tiempo, entre las moles iniciales.

$$\frac{A = [C] \times m}{A_{inicial} = [C]_{inicial} \times m} = \frac{\cancel{moles} / \cancel{Vol} \times \cancel{m}}{\cancel{moles}_{inicial} / \cancel{Vol}_{inicial} \times \cancel{m}} = \frac{moles}{moles_{inicial}} \quad \text{Ec.(3.11)}$$

Donde *Vol* es el volumen de la alícuota inyectada al cromatógrafo; en la Ec.(3.11), los volúmenes se cancelan porque siempre se alimentaron 4 µl de las muestras al cromatógrafo.

Si se desea tener la fracción molar de cada uno de los compuestos azufrados que se ha retirado de la fase no polar, dada por *x*, esta se obtiene de acuerdo a la Ec.(3.12).

$$x = \frac{\text{moles}_{\text{inicio}} - \text{moles}}{\text{moles}_{\text{inicio}}} = 1 - \frac{\text{moles}}{\text{moles}_{\text{inicio}}} = 1 - \frac{\text{Conteos}}{\text{Conteos}_{\text{inicio}}} \quad \text{Ec.(3.12)}$$

Esto facilitó el trabajo, porque el monitoreo de las reacciones se realizó empleando directamente las áreas para las sustancias involucradas, sin necesidad de hacer conversiones o cambios.

En la Tabla 3.2-1 se muestran los tiempos de retención promedio de los compuestos seguidos mediante cromatografía; en los reportes se buscaban estos tiempos y se registraban las áreas para cada sustancia.

**Tabla 3.2-1 Tiempos de retención promedio
empleados en este estudio**

Compuesto	Tiempo (min)
TBOH	4.5
TBHP	6.2
BT	17.4
BTO ₂	25.0
DBT	32.2
DBTO ₂	53.2

Estos tiempos varían dependiendo de la secuencia de calentamiento programada, pero para todas las reacciones se ocupó el mismo programa, por lo que estos tiempo se tomaron como base para todas los reportes del cromatógrafo.

4.- RESULTADOS

4.1.- Caracterización de los catalizadores

Estudiar las nanopartículas implica un esfuerzo importante en el aspecto experimental, por el tamaño que las caracteriza. Múltiples métodos se aplican para la obtención de parámetros diversos de las nanoestructuras, principalmente basados en la interacción de un tipo de radiación cuando viaja a través de la materia (electrones, rayos X, rayos γ , etc.), generando una señal de salida que puede ser analizada de diversas maneras, dependiendo de cómo es extraída y procesada la señal. Las principales formas de obtención de información son a través de espectros, imágenes o gráficas de difracción.

Después de obtener los catalizadores, resultó necesario evaluar algunas de sus propiedades, así como el tener la certeza de que estos se habían sintetizado como se planeó, por lo que se buscó determinar la cantidad de oro depositada, el estado de oxidación del oro sobre la superficie del soporte y el tamaño de las nanopartículas depositadas.

4.1.1.- ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Una de las formas de detectar la presencia de oro metálico de manera cualitativa es mediante pruebas de absorción luminosa, para esto se empleó un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca Ocean Optics, modelo USB2000.

Las pruebas consistieron en irradiar diferentes muestras de predecesores y catalizadores con un haz luminoso en el rango de ultravioleta a visible (200–850nm), registrando la absorbancia para graficar los diferentes espectros de absorción obtenidos.

Cuando pequeñas nanopartículas metálicas esféricas son irradiadas con luz, la oscilación del campo eléctrico de ésta provoca la oscilación coordinada de los electrones del metal, mostrado en la Figura 4-1. Cuando la nube de electrones se descentra con respecto al

núcleo, una fuerza restauradora surge, como resultado de la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones, lo que da lugar a una oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo.

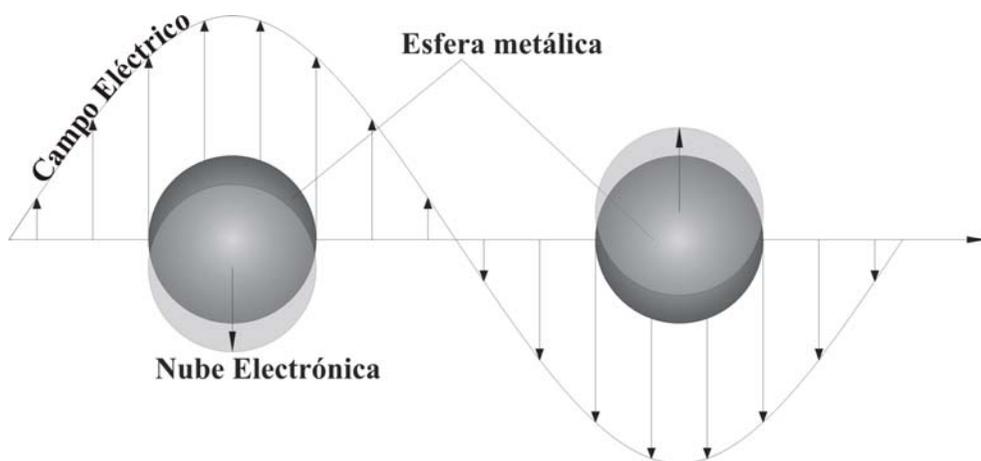


Figura 4-1 Esquema de la oscilación de plasmón para una esfera, mostrando el desplazamiento, respecto al núcleo, de la nube de electrones de conducción^[77]

La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad de los electrones, la masa efectiva del electrón, y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación colectiva de los electrones se denomina resonancia bipolar de plasmón de la partícula.^[77] Este efecto es el responsable del color rojo que se observa en vitrales en los que se usó oro, en forma coloidal, para teñir el cristal, y en el caso de los metales nobles, la radiación electromagnética sobre las nanopartículas provoca la absorción selectiva de fotones que permite que las propiedades ópticas de estas nanopartículas puedan ser monitoreadas por espectroscopia UV-Vis,^[78] esto es que cada metal presenta una banda de absorción característica, a la que se hará referencia como banda de plasmón.

La banda de plasmón para el oro metálico está entre 550 y 560nm,^[79] en un espectro de absorción, el plasmón se identifica por una cresta alrededor de la longitud de onda

mencionada. En la Figura 4-2 se aprecia la diferencia entre los espectros de un predecesor, el cual contiene oro en forma Au^0 y que no muestra la banda de absorción correspondiente al plasmón, y de un catalizador, en el cual sí se aprecia el plasmón, como una cresta no muy pronunciada.

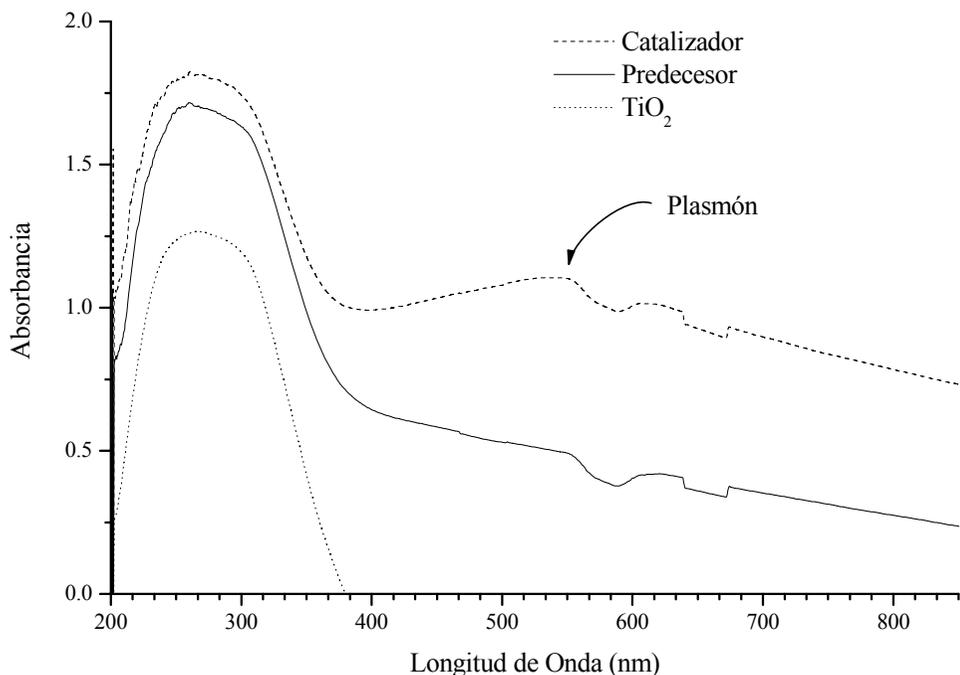


Figura 4-2 Espectro de absorción típico de un predecesor y de un catalizador

La obtención de espectros de absorción se realizó en varios predecesores, y en todos se observó que no mostraban la banda de plasmón, como se puede apreciar en la Figura 4-3, no importando que hubiera variación en el tiempo de preparación o en la cantidad de oro empleada, lo cual nos indicaba que si el predecesor tenía oro, éste no se encontraba en forma metálica.

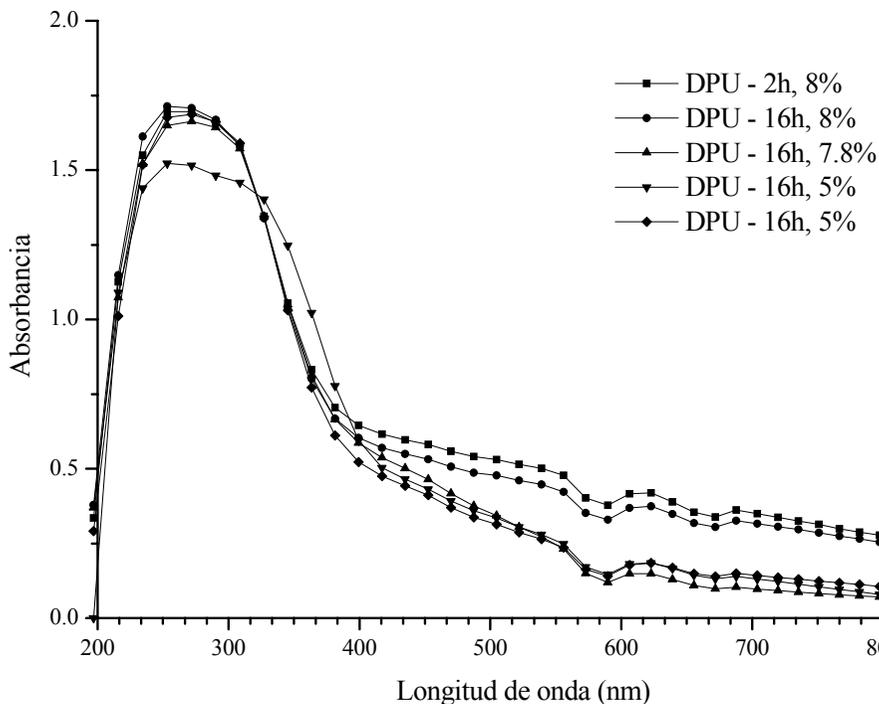


Figura 4-3 Espectros de absorción de diferentes predecesores

Los espectros de los predecesores DPU-16h, 5% se graficaron juntos para ver la reproducibilidad de los espectros, y como se puede apreciar en la Figura 4-3, están prácticamente superpuestos

Por otra parte, en todos los catalizadores obtenidos después del tratamiento térmico de los predecesores, se aprecia la banda de plasmón, como aparece en la Figura 4-4 (zona dentro del rectángulo). Esta gráfica también ayuda a confirmar que sobre la superficie de la titania hay oro en estado Au⁰.

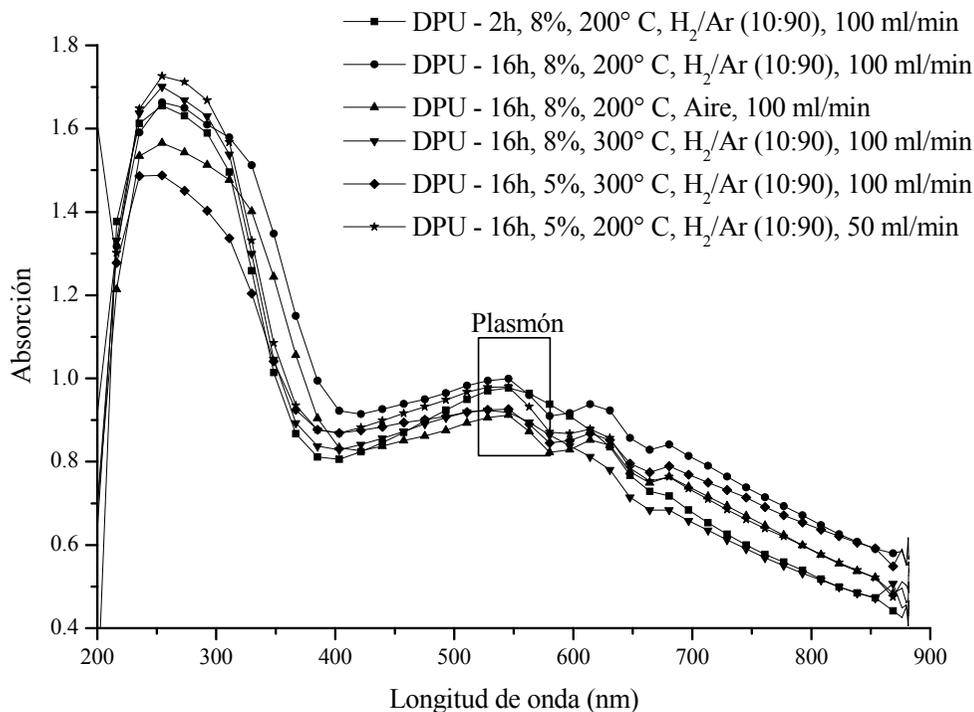


Figura 4-4 Espectro de absorción para diferentes catalizadores

La prueba de absorción, además de mostrar el estado de oxidación del oro, nos indica que el proceso de tratamiento térmico en la síntesis del catalizador es fundamental para lograr que el oro depositado esté en su forma metálica,^[80] y que por tanto presente actividad catalítica.^[56]

4.1.2.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

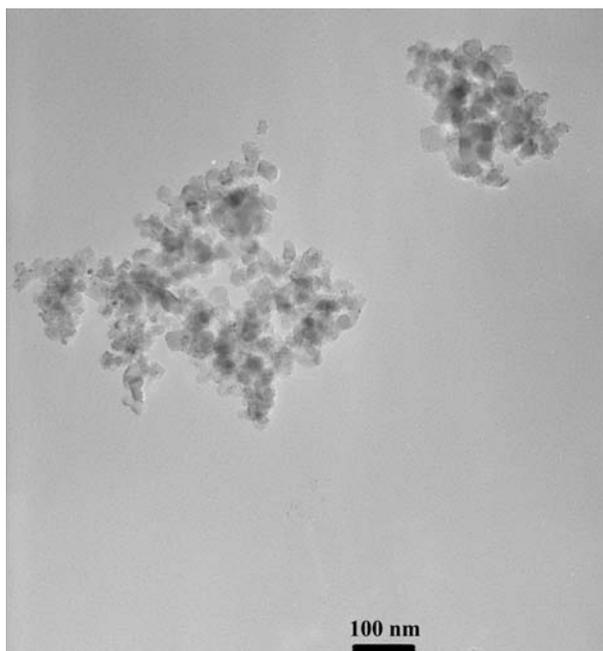
El tamaño promedio de las nanopartículas depositadas es de gran importancia, ya que mientras más pequeñas son las partículas mayor resulta la actividad catalítica,^[16, 24, 45, 56] siendo la actividad mayor para aquellas con diámetros menores a 5nm,^[16] por ello resulta necesario saber el tamaño de partícula del oro está depositado.^[81-83] Para este fin, se recurrió al uso la microscopía electrónica de transmisión.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 ángstrom (1 ángstrom equivale a 0.0000000001 m). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de alrededor de 0.5 ángstrom.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (Transmission Electron Microscope, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Para utilizar un TEM debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de miles de ángstrom. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.^[84] La microscopía electrónica ha venido a ganarse un lugar preponderante entre las técnicas de caracterización tanto para materiales, biología, ciencias ambientales, e incluso como apoyo en medicina forense y arqueología entre muchos otros campos de investigación.

Como a través del TEM se obtienen imágenes con grandes aumentos, se empleó este microscopio para obtener fotografías en las cuales fuera posible observar las nanopartículas depositadas en la titania. Las fotografías fueron tomadas en la Facultad de Química, con un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL Modelo 2010, resolución 1.9 Å, trabajadas con un voltaje de 200 kV. Mediante las fotografías fue posible realizar el conteo de nanopartículas, agrupándolas por tamaño después de haberlas medido, tomando como escala la leyenda de cada fotografía. En la Figura 4-5, Figura 4-6, Figura 4-7 y Figura 4-8 se pueden apreciar las nanopartículas de oro como pequeños puntos dispersados sobre grandes manchas que constituyen el soporte.



**Figura 4-5 Fotografía por TEM de un DPU-16h, 8%, 250°C,
H₂:Ar 10:90, 100ml/min; sólo se observa el soporte**

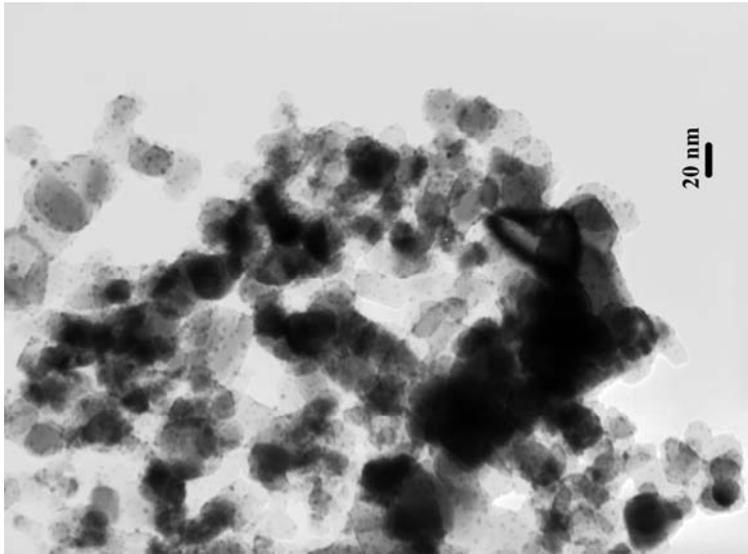


Figura 4-6 Fotografía por TEM de un DPU-16h, 8%, 250°C, H₂:Ar 10:90, 100ml/min;
los puntos oscuros más pequeños corresponden a las nanopartículas

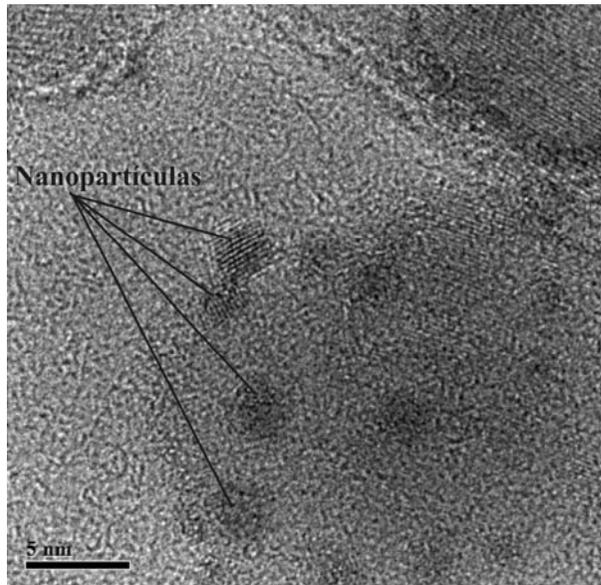


Figura 4-7 Fotografía por TEM de un DPU-16h, 8%, 250°C, H₂:Ar 10:90, 100ml/min;
con la resolución de 5nm, las nanopartículas se pueden apreciar claramente como
manchas oscuras compuestas de muchos puntos

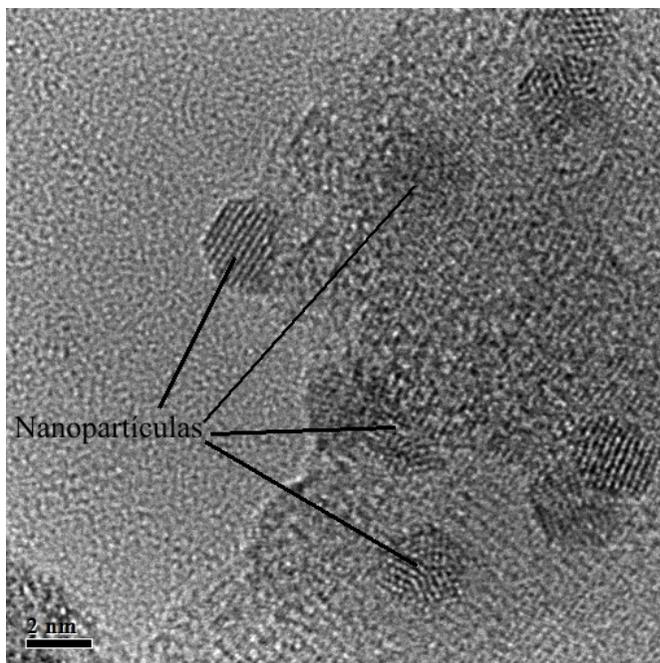


Figura 4-8 Fotografía por TEM de un DPU-16h, 8%, 250°C, H₂:Ar 10:90, 100ml/min; con la resolución de 2nm, las nanopartículas se observan como grupos de átomos de oro, casi esféricos

Una vez que se realizó el conteo de partículas en varias fotografías para una misma muestra como las de las figuras anteriores, se hizo un histograma de distribución de las nanopartículas en función del tamaño promedio. Debido a limitaciones en el uso del microscopio electrónico, sólo se lograron recopilar alrededor de 40 fotografías, material apenas necesario para la generación de cuatro histogramas. Tres de los cuatro catalizadores empleados en TEM provenían de un mismo predecesor, un DPU-16h, 8%, siendo la diferencia entre ellos las condiciones de tratamiento térmico, lo que nos permitió observar si el proceso de tratamiento térmico afectaba la morfología de las partículas depositadas en la titania; el otro catalizador provenía de un DPU-2h-8%.

A continuación se muestran los cuatro histogramas obtenidos después de hacer el conteo de partículas en las fotografías de TEM. En cada uno se indica el número de partículas contabilizadas, la media y la desviación estándar.

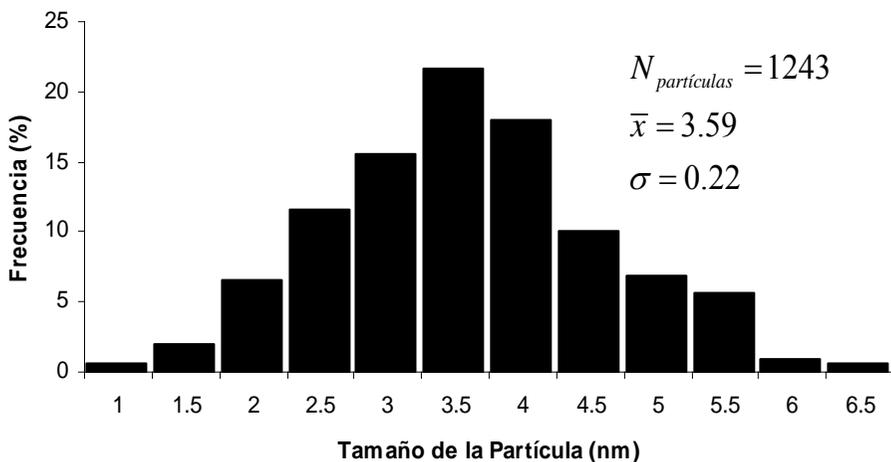


Figura 4-9 Distribución de tamaños de las nanopartículas de un DPU-2h, 8%, 200°C, Aire -100ml/min

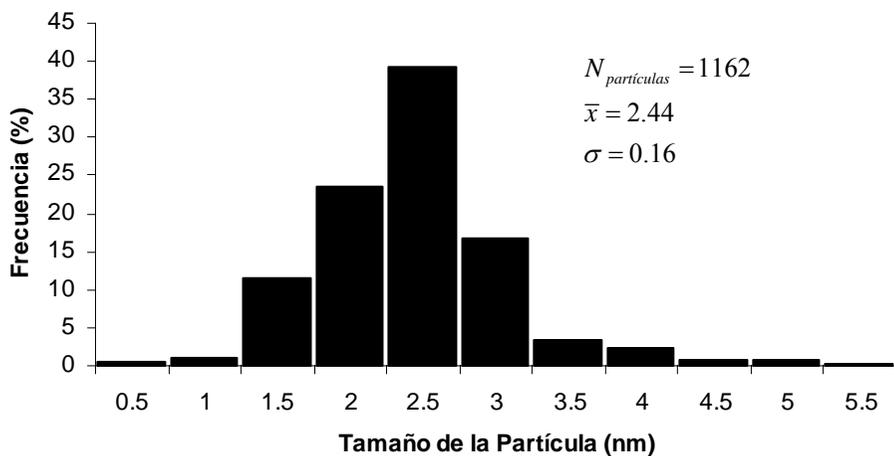


Figura 4-10 Distribución de tamaños de las nanopartículas de un DPU-16h, 8%, 200°C, Aire -100ml/min

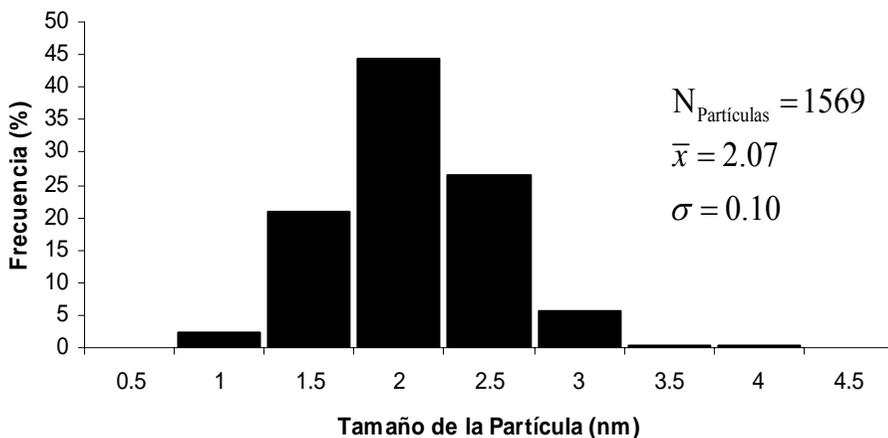


Figura 4-11 Distribución de tamaños de las nanopartículas de un DPU-16h, 8%, 200°C, H₂/Ar (10:90) -100ml/min

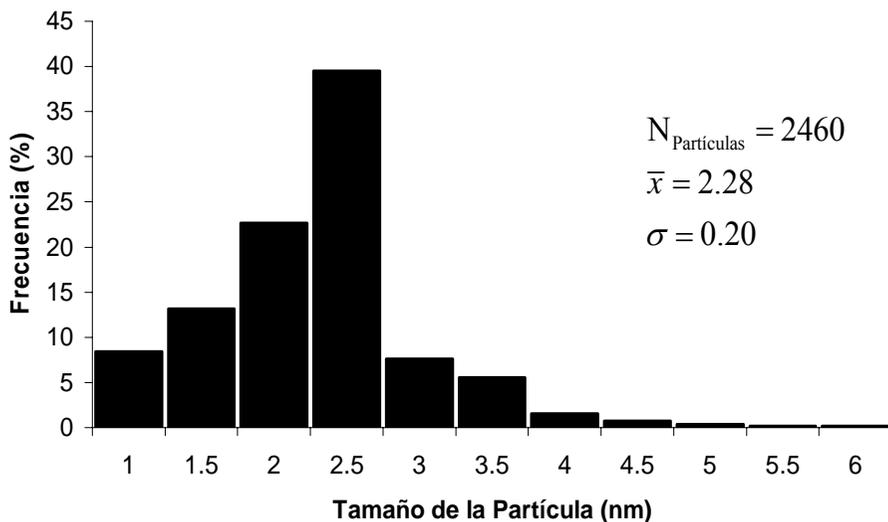


Figura 4-12 Distribución de tamaños de las nanopartículas de un DPU-16h, 8%, 300°C, H₂/Ar (10:90) -100ml/min

Si comparamos los histogramas, apreciamos que en la Figura 4-9 que para la muestra DPU-2h, 8%, 200°C, Aire -100ml/min tenemos las nanopartículas más grandes ($\bar{x} = 3.59\text{nm}$), lo

cual está de acuerdo al método de preparación del predecesor (DPU-2h), por otra parte, el usar el aire como gas de arrastre, en lugar de la mezcla H₂/Ar (10:90), origina partículas más grandes, estos resultados siguen la misma tendencia que los presentados en la referencia^[60] al observar la Figura 4-11 y la Figura 4-12 también puede apreciarse un ligero aumento en el tamaño promedio al aumentarse la temperatura de tratamiento térmico. Con estos histogramas podemos darnos cuenta de lo importante que cada una de las variables empleadas en el proceso de tratamiento térmico. Posteriormente se mostrará con qué combinación se prepara el catalizador más activo en ODS.

4.1.3.- ANÁLISIS ELEMENTAL

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un SEM, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse al alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

El análisis químico se puede llevar a cabo en el SEM midiendo la energía o longitud de onda y la intensidad de distribución de una señal de rayos X generada por el choque del haz de electrones sobre la muestra. Con el acoplamiento de un espectrómetro de energía

dispersiva o EDS (Energy Dispersive Spectrometer), Figura 4-13, la composición elemental precisa de los materiales se puede obtener con una alta resolución.

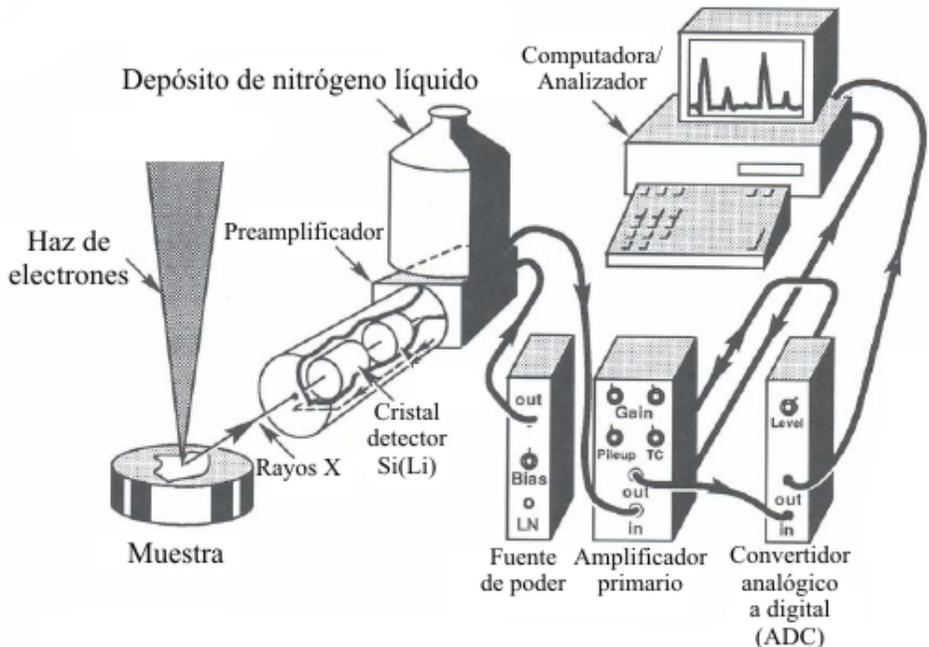


Figura 4-13 Representación esquemática de un EDS y los aparatos electrónicos asociados

A grandes rasgos, el proceso de detección involucra la captura de los rayos X a través del cristal detector, que generan pulsos eléctricos por medio del preamplificador; las señales se amplifican más y se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar a un analizador de rayos X en una computadora, donde los datos se muestran como un histograma de intensidad o conteos contra voltaje. Lo que es importante para entender como un EDS trabaja es observar que cada pulso eléctrico es proporcional a la energía de los rayos X recibidos.

La forma más simple de relacionar la intensidad con la masa se muestra en la Ec.(4.1), denominada ecuación de Castaing,^[85] donde C es la concentración, I la intensidad, y k un valor característico para cada elemento.

$$k_{\text{elemento}} = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec.(4.1)}$$

No obstante, para la mayoría de los elementos esto no es correcto, debido a los efectos de absorción y fluorescencia. Para obtener información confiable del porcentaje en masa de cada elemento, una relación más adecuada está dada por la Ec.(4.2), donde el término *ZAF* se refiere a la corrección *ZAF*.^[85]

$$k_{\text{elemento}} = \frac{C_{\text{elemento}}}{C_{\text{referencia}}} = [ZAF]_{\text{elemento}} \frac{I_{\text{elemento}}}{I_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec.(4.2)}$$

Z hace referencia al efecto del número atómico del elemento. Este es una combinación de la dispersión y pérdida de energía debida al elemento. Para elementos con alto valor de *Z* la dispersión es mayor, y la pérdida de energía decrece al aumentar *Z*.

A denota la absorción. Los rayos X característicos del elemento se generan a diferentes profundidades en la muestra y algunos de ellos son absorbidos en su camino a la superficie, la relación crece exponencialmente y depende del coeficiente de absorción de la masa, por ejemplo la densidad y la longitud recorrida en la muestra. Este es usualmente el mayor factor de corrección.

F indica la fluorescencia. La absorción de fotones da lugar a la ionización de los orbitales internos de los átomos y esas ionizaciones también pueden causar la emisión de rayos X característicos. Para que la fluorescencia ocurra la muestra debe contener algún elemento con una energía crítica de excitación menor que la energía de los rayos X que estén siendo absorbidos.

Las correcciones por *ZAF* se llevan a cabo automáticamente por software de computadora.

Para el análisis elemental de los catalizadores se empleó un SEM Marca JEOL Modelo 5900-LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS. El SEM se trabajó con una resolución de 3.5nm y un voltaje de 20 kV. El resultado del análisis consistió en un

gráfico de conteos vs voltaje, donde se aprecian los picos de los elementos detectados, además de una tabla con los porcentajes de cada elemento. A continuación se muestran los análisis para cuatro muestras de catalizadores preparadas con diferentes cargas de oro.

Catalizador con 8%

La Figura 4-14 y la Tabla 4.1-1 resumen los resultados por EDS para un catalizador DPU-16h, 8%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min. Como muestra la etiqueta del catalizador, este se preparó con la cantidad necesaria de Au para tener una carga teórica de 8% en masa, y la tabla indica que la muestra contenía un 7.944% de Au, lo que significa un depósito del 99.3% del oro empleado, lo cual es consistente con el trabajo de Zanella y colaboradores.^[54]

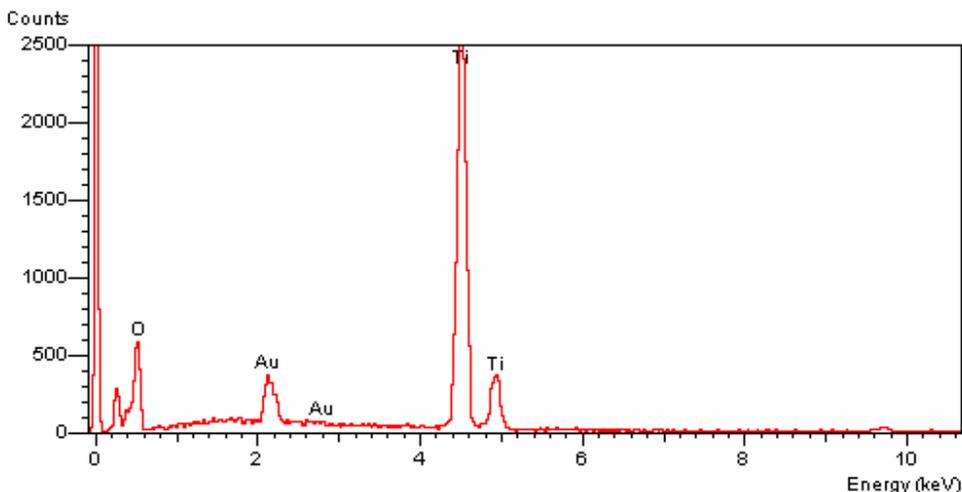


Figura 4-14 Distribución de conteos por EDS para un DPU-16h, 8% 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min

Tabla 4.1-1 Análisis elemental, catalizador 8%

Elemento	% masa
Oxígeno	28.936
Titanio	63.118
Oro	7.944
Total	99.998

Catalizador con 5%

La Figura 4-15 contiene los resultados por EDS para un DPU-16h, 5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min; la Tabla 4.1-2 indica una carga de sólo 4.714% masa que se puede atribuir a que durante el muestreo por EDS se escanearon partes de la muestra con un depósito de Au un poco menor al resto del catalizador; aun así, el depósito logrado fue del 94.28%

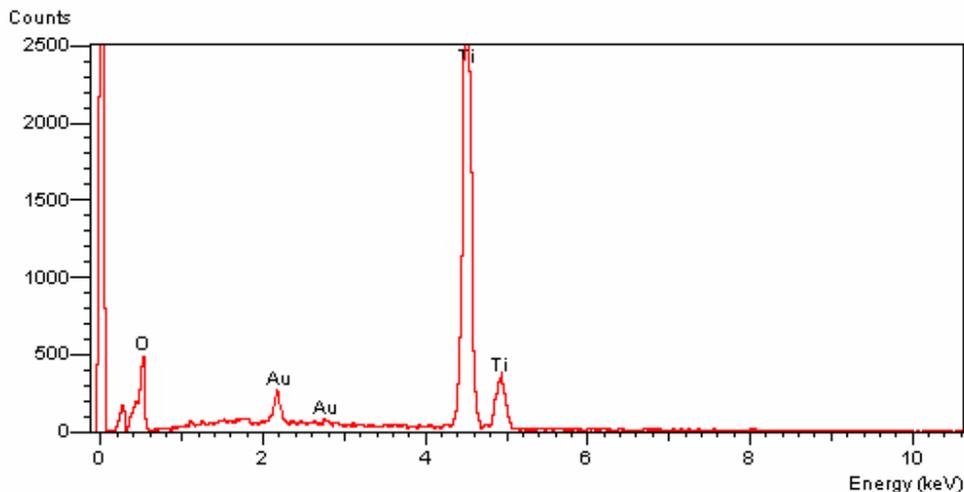


Figura 4-15 Distribución de conteos por EDS para un DPU-16h, 5% 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min

Tabla 4.1-2 Análisis elemental, catalizador 5%

Elemento	% masa
Oxígeno	30.780
Titanio	64.500
Oro	4.714
Total	99.994

Catalizador con 3%

En la Figura 4-16, para un DPU-16h, 3%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min, se ve que el pico para el oro es menor con respecto a las dos figuras anteriores; la Tabla 4.1-3, al contrario de la Tabla 4.1-2 muestra que se obtuvo un depósito por encima de la cantidad de oro usada, y que se puede explicar también porque posiblemente el escaneo de la muestra se hizo en partes donde la concentración de Au era mayor a la promedio. Podemos inferir de esto que el depósito del metal fue del 100%

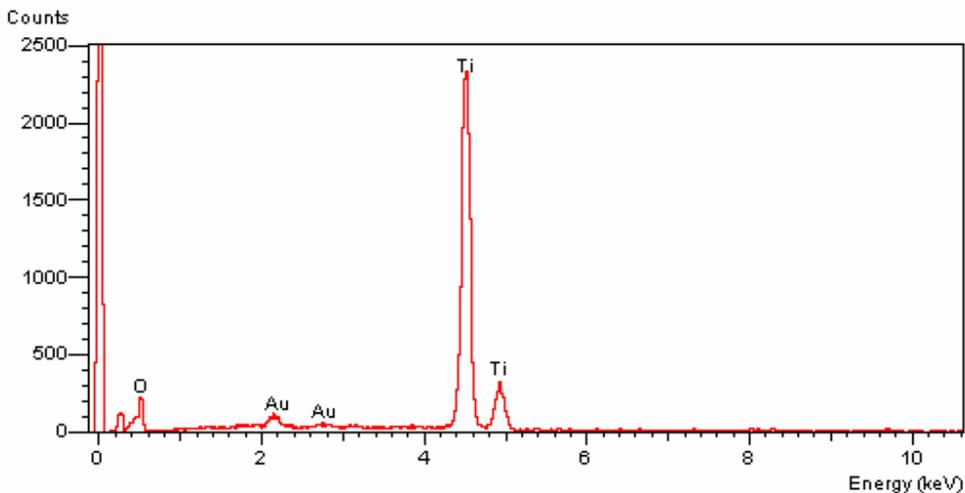


Figura 4-16 Distribución de conteos por EDS para un DPU-16h, 3% 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min

Tabla 4.1-3 Análisis elemental, catalizador 3%

Elemento	% masa
Oxígeno	31.440
Titanio	65.112
Oro	3.450
Total	100.002

Catalizador con 1.5%

Por último, para el DPU-16h, 1.5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min, los picos para Au en la Figura 4-17 son los más pequeños, lo que es consistente con los demás resultados. La Tabla 4.1-4 indica que el depósito fue de alrededor del 100%, al mostrar un porcentaje mayor respecto al usado en la preparación del catalizador.

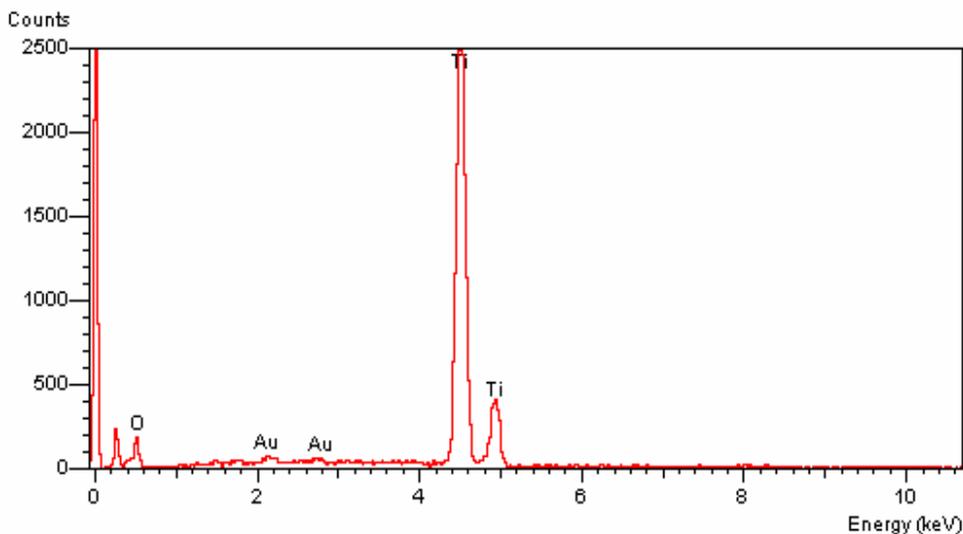


Figura 4-17 Distribución de conteos por EDS para un DPU-16h, 1.5% 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min

Tabla 4.1-4 Análisis elemental, catalizador 1.5%

Elemento	% masa
Oxígeno	23.134
Titanio	75.322
Oro	1.546
Total	100.002

4.2.- Actividad de los catalizadores

Hasta el momento, se ha descrito cómo se hicieron los catalizadores y las pruebas catalíticas a las que se sometieron, y también se han mostrado los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados; a continuación se detalla como se llevó a cabo la selección del catalizador más activo en la ODS del BT y DBT. Como primer punto se describe un poco la cinética de la reacción para tener una idea de cómo se comporta el sistema reaccionante, para después buscar parámetro por parámetro las condiciones óptimas para la obtención del catalizador más activo.

Como se mostró anteriormente, la obtención de un catalizador en particular está afectada por cada uno de los pasos con que este se sintetizó, por lo que resta observar como cada uno de esos pasos afectó la actividad catalítica de estos; la nomenclatura utilizada para cada catalizador indica como se preparó, y mediante la variación de los pasos de preparación y las pruebas catalíticas correspondientes se buscó el catalizador que diera mejores resultados, esto es, que removiera la mayor parte de los compuestos azufrados presentes en el diesel sintético.

Para cada paso de la preparación se buscó la condición que diera mejores resultados en la ODS, por lo que se prepararon varios catalizadores en idénticas condiciones, cambiando solamente alguno de los parámetros de la síntesis; el orden seguido fue la determinación de la mejor:

- Temperatura de tratamiento térmico de la muestra
- Cantidad de oro depositada
- Gas de arrastre
- Flujo del gas de arrastre

Debido a que la ODS se lleva a cabo en la fase polar, tenemos que hablar de dos tipos de conversiones, la total, ψ , que está dada por la Ec.(4.1), que relaciona la oxidación de los compuestos tiofénicos con respecto a las cantidades iniciales de estos en el diesel, y la relativa, φ , que toma sólo en cuenta las cantidades presentes de los tiofenos y sus sulfonas en la fase polar, Ec.(4.2), y que es la que nos da una indicación directa sobre si hay aumento o no en la oxidación.

$$\psi = 1 - \frac{Conteos_{sulfona}^{acetonitrilo}}{Conteos_{iniciales}^{decano}} \quad \text{Ec.(4.1)}$$

$$\varphi = \frac{Conteos_{sulfona}^{acetonitrilo}}{Conteos_{sulfona}^{acetonitrilo} + Conteos_{tiofeno}^{acetonitrilo}} \quad \text{Ec.(4.2)}$$

Las áreas involucradas en las ecuaciones son, donde se indica, las iniciales y donde no se menciona nada, las correspondientes a los 30min de reacción, debido a que a este tiempo el sistema permanece sin cambios notables.

En la búsqueda del mejor catalizador se tomó en cuenta principalmente el valor de φ para evaluar el desempeño de este. Las condiciones fijadas en un principio corresponden a un promedio entre condiciones de preparación reportadas^[24, 45, 54, 56] y conforme se realizaban las pruebas, los parámetros más óptimos se iban fijando; se comenzó trabajando con la mezcla de H₂/Ar (10:90) como gas de arrastre y con un flujo de 120ml/min y cargas de 5 y 8% de oro.

4.2.1.- CINÉTICA DE LA REACCIÓN

Aunque no es la intención en esta tesis el hacer un estudio detallado de cinética involucrada en la ODS, se mencionan algunos puntos al respecto que pueden ayudar a entender un poco mejor como se lleva a cabo la reacción.

Cabe mencionar que para la construcción de los gráficos que involucran tiempos y áreas, los valores se tomaron de tablas como la Tabla 4.2-1 y la Tabla 4.2-2, que son un ejemplo

del registro de las áreas en la fase no polar y en la polar respectivamente para una reacción donde se empleó un DPU-16h, 8%, 150°C, H2/Ar (10:90)-120ml/min

Tabla 4.2-1 Áreas y fracciones extraídas en la fase no polar a diferentes tiempos de reacción

Tiempo (min)	Áreas BT	xBT
0	94602.1	0
3	35533.8	0.62438677
5	35832.4	0.6212304
10	36590.3	0.61321895
30	37240.7	0.60634383
Tiempo (min)	Áreas DBT	xDBT
0	104636.0	0
3	46527.7	0.55533755
5	47218.9	0.54873179
10	47921.6	0.54201613
30	48034.7	0.54093524

Tabla 4.2-2 Áreas y fracciones convertidas en la fase polar a diferentes tiempos de reacción

Tiempo (min)	Áreas BT	xBT
0	0.0	0
3	54560.4	0.57673561
5	50754.6	0.53650606
10	47380.7	0.50084195
30	42821.3	0.4526464
Tiempo (min)	Áreas DBT	xDBT
0	0.0	0
3	47140.9	0.45052276
5	37569.3	0.35904756
10	30975.4	0.29603005
30	25225.1	0.24107477

Tiempo (min)	Áreas BTO ₂	xBTO ₂
0	0.0	0
3	372.7	0.00393917
5	660.0	0.00697635
10	921.1	0.00973673
30	1289.7	0.01363293
Tiempo (min)	Áreas DBTO ₂	xDBTO ₂
0	0.0	0
3	8861.7	0.08469046
5	14823.5	0.1416673
10	19319.6	0.18463626
30	21689.9	0.20728908

Estas tablas, como se menciona atrás, son para una sola reacción y condensan la información recopilada de los cromatogramas y nos permitirán evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Al revisar los datos de las pruebas para la fase no polar, vemos de acuerdo a la Figura 4-18 que la reacción de ODS, en la fase donde el solvente es el decano, se alcanza un cierto “equilibrio” a los tres minutos o tal vez antes.

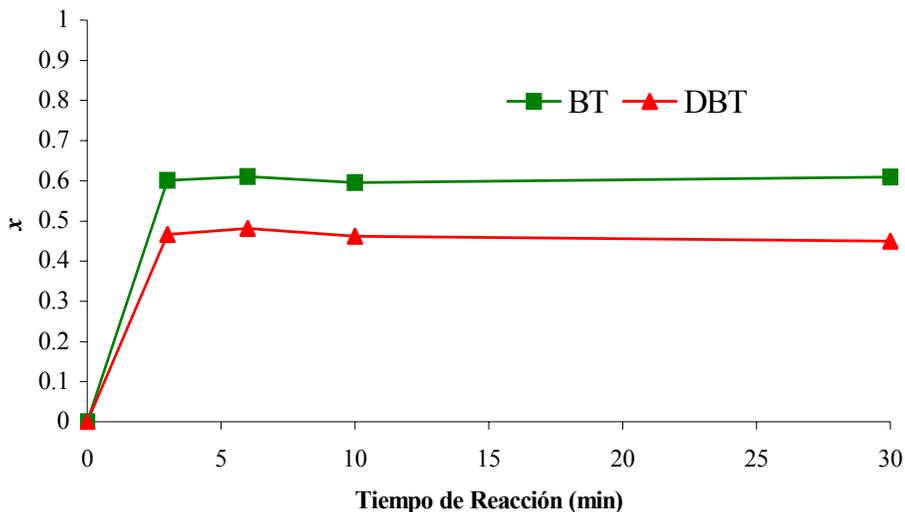


Figura 4-18 Fracción removida de BT y DBT de la fase no polar

Es importante mencionar que para todas las reacciones, en ninguno de los cromatogramas correspondientes a la fase decano, hubo presencia notable de sulfonas, lo cual hace suponer que en esta fase no ocurre la oxidación del BT y DBT, sino más bien lo que ocurre es una extracción de los compuestos tiofénicos desde el decano hacia el acetonitrilo, prueba de ello está en la Figura 4-19, donde se observa que alrededor de los tres minutos se tiene la mayor cantidad de compuestos tiofénicos en el acetonitrilo, pero conforme transcurre el tiempo van disminuyendo.

En la Figura 4-19, también se aprecia la aparición de las sulfonas mientras se da la desaparición del BT y DBT; si por ejemplo para el DBT ponemos juntas las curvas de la fracción remanente en decano, sobre la fracción presente de DBT y DBTO₂ en el acetonitrilo, obtenemos la Figura 4-20, que se asemeja a un sistema de reacciones en serie, parecido al de la Ec.(4.3), y como el dibujado en la Figura 4-21.

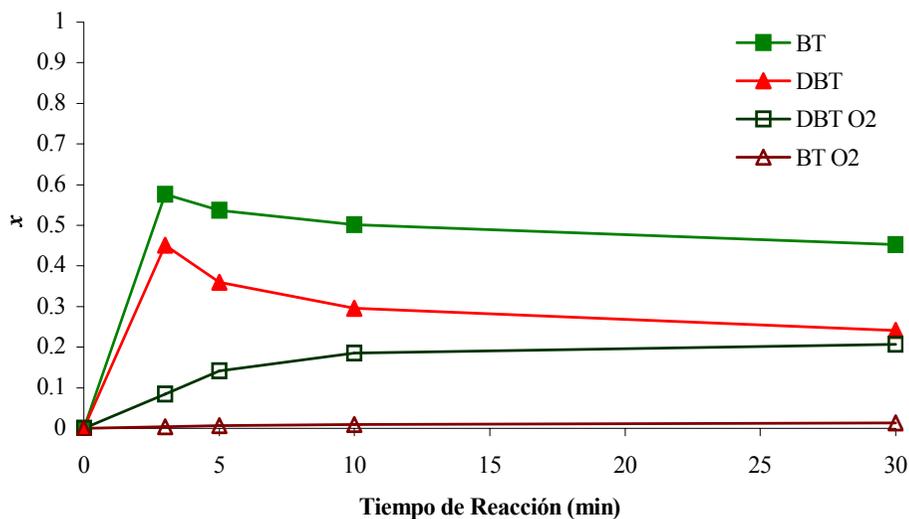


Figura 4-19 Fracciones en la fase acetonitrilo, respecto a la cantidad inicial en la fase decano

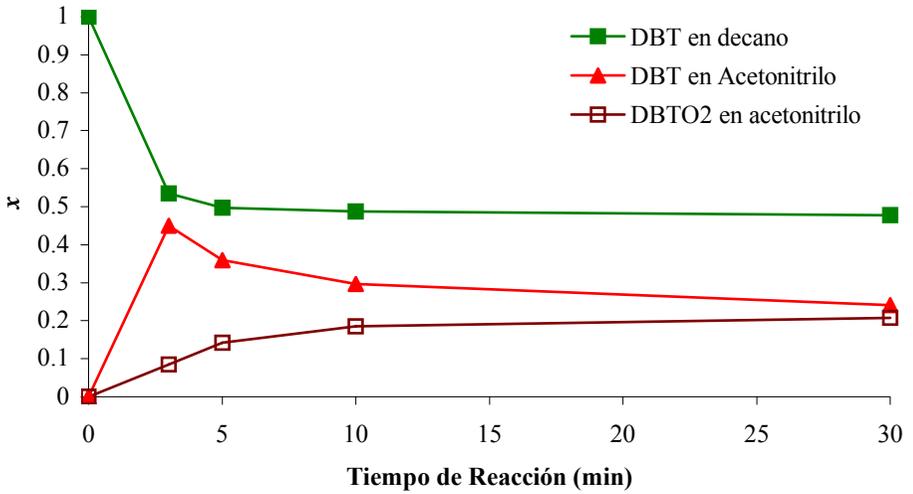


Figura 4-20 Variación de las fracciones del DBT en todo el sistema durante la reacción

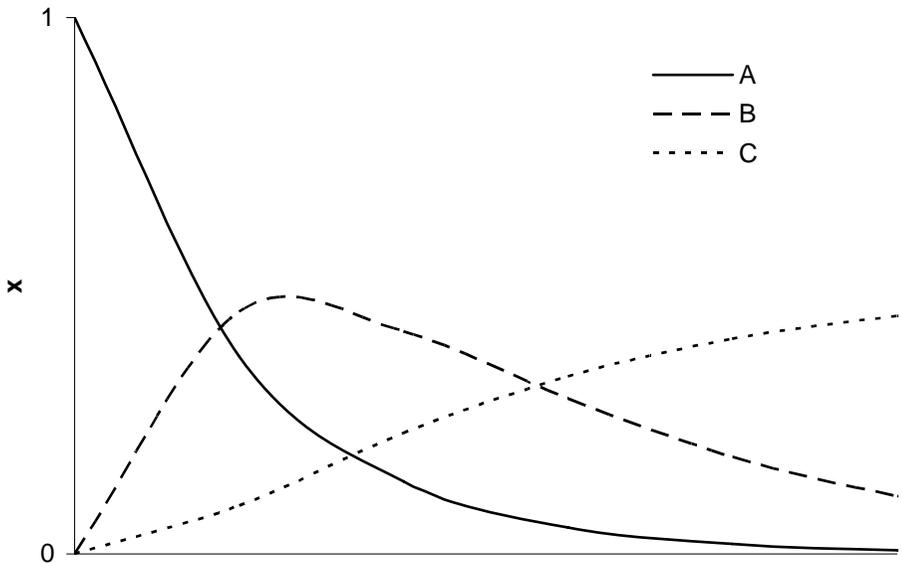


Figura 4-21 Curvas típicas para una reacción en serie $A \rightarrow B \rightarrow C$

La diferencia más notable entre ambas figuras es que en la fase no polar la cantidad de DBT nunca se acerca a cero como habría de esperarse en una reacción en serie. Esto confirmó que la reacción de oxidación del BT y DBT se llevaba a cabo en la fase polar, y que la cantidad a oxidar queda limitada por la cantidad extraída de compuestos tiofénicos desde el decano al acetonitrilo. Tomando como base la Ec.(4.3), la primer reacción no sería tal, sino más bien un equilibrio de reparto líquido-líquido, y la constante de reparto correspondería a k_1 . La segunda reacción correspondería a la ODS con una constante de velocidad k_2 , la cual sería directamente afectada por la actividad del catalizador a probar.

4.2.2.- SELECCIÓN DEL AGENTE OXIDANTE

Para llevar a cabo la ODS se necesita de un oxidante fuerte, y la elección de este se llevó a cabo entre el uso de H_2O_2 o del TBHP. El uso de agua oxigenada se planteó debido a lo económica que resulta, su fácil adquisición y manejo, pero, como se ve en la Ec.(3.7), cuando se descompone genera agua, la cual puede afectar enormemente la actividad del catalizador,^[86] razón por la cual se pensó en el uso de TBHP, que al descomponerse, genera *ter*-butanol, Ec.(3.8), es menos polar que el agua^[49] y no inhibe al catalizador. Para la selección del oxidante, se hicieron una serie de pruebas en las que se emplearon diferentes catalizadores y uno u otro de los oxidantes; se compararon las conversiones de los compuestos tiofénicos para buscar si había algún cambio en la actividad catalítica en función del oxidante. Las áreas obtenidas de los cromatogramas sirvieron para construir gráficos en los cuales fuera más fácil observar los posibles cambios.

En la Figura 4-22 se muestran los resultados para cuatro pruebas; las dos primeras series de columnas se obtuvieron al emplear TBHP, y en las dos restantes agua oxigenada. Las barras BT y DBT indican la fracción del compuesto que fue removido de la mezcla reactiva y las barras BTO_2 y $DBTO_2$ indican la fracción convertida, tomando como base la cantidad de BT y DBT presentes en la mezcla al inicio.

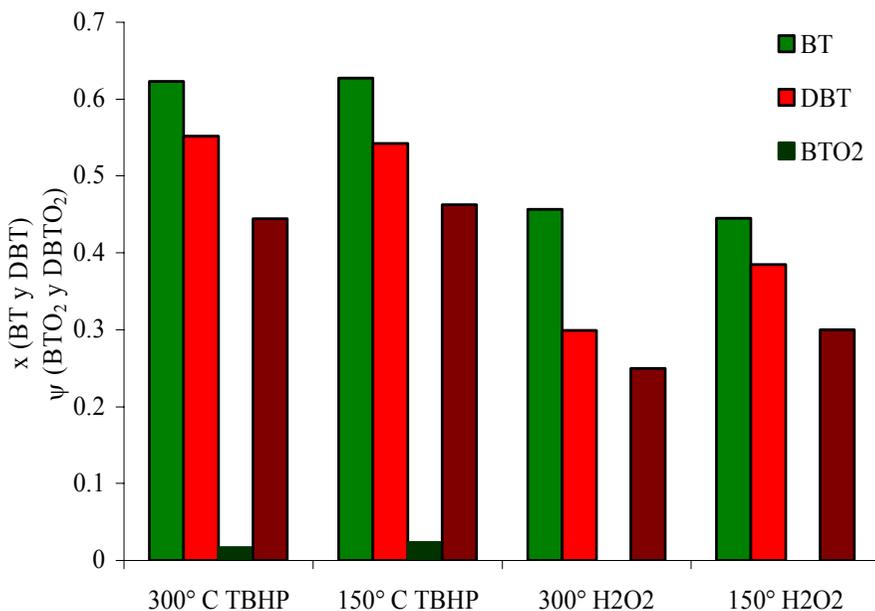


Figura 4-22 Extracciones y conversiones en diferentes pruebas usando un DPU-16h, 5%, H₂/Ar (10:90)-120ml/min; la temperatura de tratamiento térmico del catalizador y el oxidante se indican en el gráfico.

Se aprecia que en el caso del agua oxigenada, las conversiones son menores respecto de las obtenidas con TBHP, además de que no hay producción de BTO₂; con otras pruebas los resultados fueron similares, por lo que para el resto de las pruebas efectuadas se empleó TBHP como agente oxidante.

Mediante cromatografía se siguieron los cambios en las cantidades de TBHP y TBOH para asegurar siempre un exceso, y como muestran la Figura 4-23 y Figura 4-24, la descomposición del TBHP era muy rápida, lo que justificaba las adiciones extra de oxidante; las figuras también indican que el catalizador ayuda a aumentar la velocidad de descomposición del TBHP, generando más radicales O⁻ que son los que interviene en la oxidación de los tiofenos.

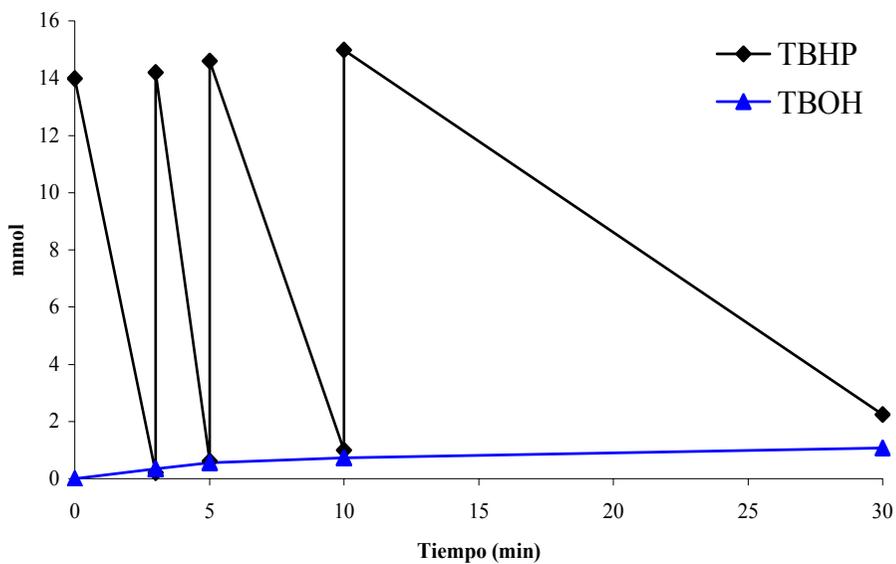


Figura 4-23 Cantidad de oxidante y alcohol producido en la fase no polar

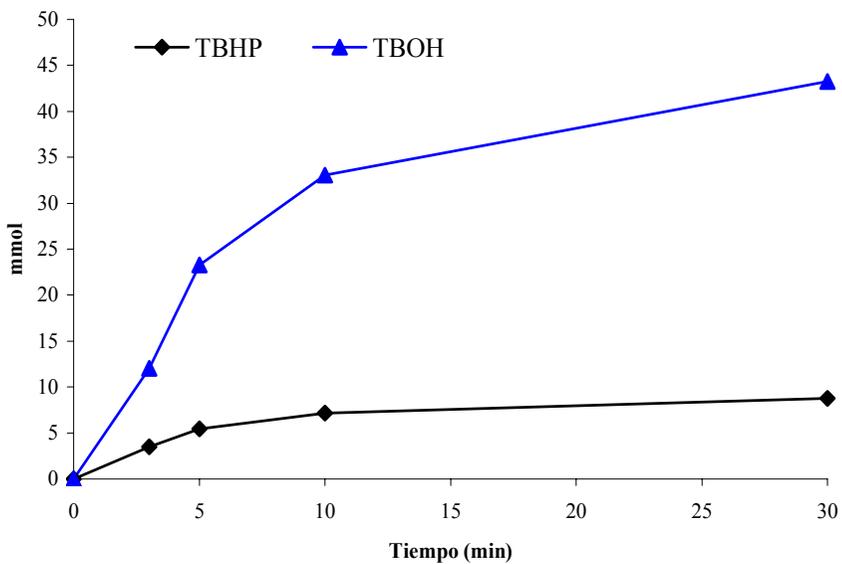


Figura 4-24 Cantidad de oxidante y alcohol producido en la fase polar

4.2.3.- DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO

La temperatura de tratamiento térmico afecta directamente el tamaño de las nanopartículas sobre el soporte, lo cual repercute en la actividad catalítica de estas, por ello se realizaron varias pruebas con catalizadores calcinados a distintas temperaturas, además de otras variaciones, todas mostradas en la Figura 4-25, como la distinta carga de oro o el gas de arrastre.

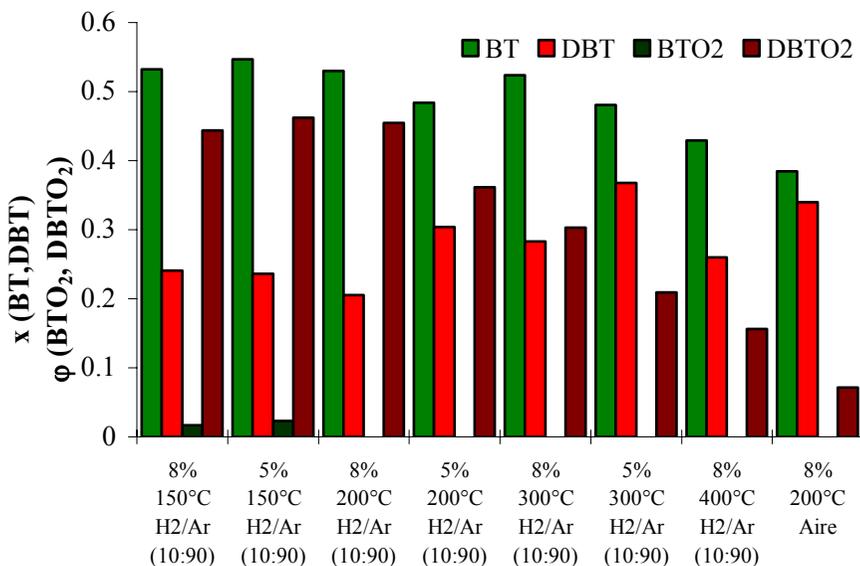


Figura 4-25 Conversión en función de la temperatura de tratamiento térmico para un DPU – 16h tratado con 120ml/min del gas de arrastre indicado

Para los catalizadores calcinados a 150°C, la conversión es mayor que para otras temperaturas, además de que remueven más BT y DBT de la fase no polar; esto significa que el empleo del catalizador además de promover la ODS, también desplaza el equilibrio de reparto de los tiofenos favoreciendo su absorción en el acetonitrilo.

A mayor temperatura, el tamaño de las nanopartículas es mayor,^[56] reduciéndose por tanto los sitios activos en la superficie de la partícula, ya que se empieza a dar un efecto de

aglomeración de las nanopartículas,^[60] es por ello que con una temperatura de tratamiento térmico apenas por arriba de la necesaria para provocar la descomposición de los complejos depositados en la titania se obtienen nanopartículas menores a 2.5nm, teniéndose la actividad catalítica mayor. También debe notarse que los catalizadores preparados a 150°C fueron los únicos en que se generó BTO₂ apreciablemente, por lo que se fijó esta temperatura para las siguientes síntesis.

4.2.4.- DETERMINACIÓN DE LA CARGA DE ORO

Aunque la mayoría de los catalizadores se prepararon con cargas de 8 y 5%, en la Figura 4-25 no se observa una diferencia muy notoria entre los resultados de las pruebas con los catalizadores calcinados a 150°C, por ello se realizaron pruebas para determinar la cantidad mínima de oro que podía emplearse, y así buscar un abaratamiento en la preparación de los catalizadores. No se trabajó con más de 8%, ya que eso supondría un catalizador muy costoso; por otra parte, la menor carga con que se logró trabajar fue de 1.5%, debido a la forma de preparación, ya que con cargas menores la solución predecesora adquiriría una densidad muy grande, asemejándose a una pasta, y por tanto dificultando el agitado.

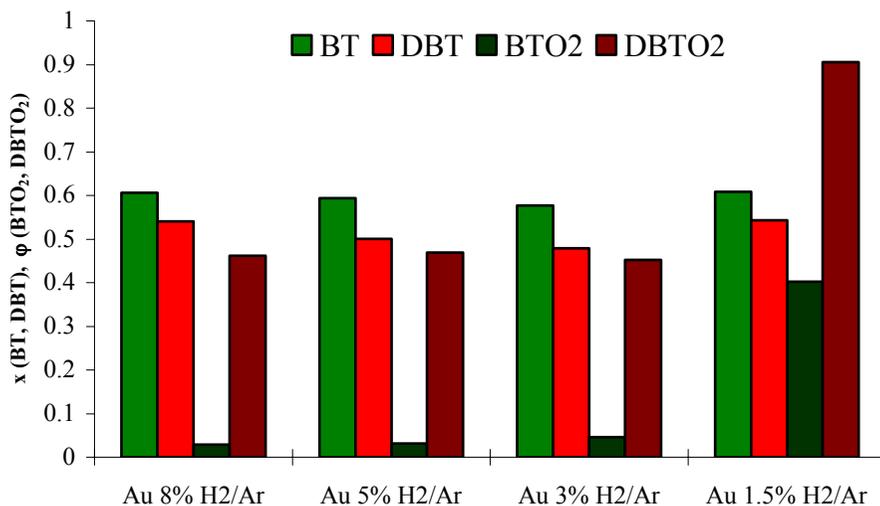


Figura 4-26 Extracción y conversión relativa en función de la carga de oro
DPU-16h, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min

La Figura 4-26 condensa los resultados para las conversiones obtenidas con diferentes cargas de oro. Aunque las extracciones son muy parecidas, el catalizador con 1.5% de oro en peso mostró ser el más activo convirtiendo el 90.6% del DBT presente en la fase polar, y el 40% del BT, 10 veces más que cualquiera de los otros. La tendencia de disminuir la cantidad de oro sugiere probar el soporte sin oro, pero ya se han hecho pruebas al respecto en la UNICAT, y no se ha detectado la presencia de sulfonas.

Tomando como base los resultados anteriores, las mejores condiciones hasta el momento son sintetizar un DPU - 16h, 1.5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 120ml/min, restando la búsqueda de un mejor gas de arrastre y el flujo de éste.

4.2.5.- DETERMINACIÓN DEL GAS DE ARRASTRE

El gas de arrastre empleado puede influir en el tamaño de las nanopartículas^[54, 60] y por tanto en la actividad del catalizador. Además de las pruebas usando la mezcla H₂/Ar (10:90), se realizaron otras adicionales empleando un gas más ligero, como el H₂, y uno más pesado, Aire industrial. El cambio en la actividad de los catalizadores calcinados con distintos gases se aprecia en la Figura 4-27.

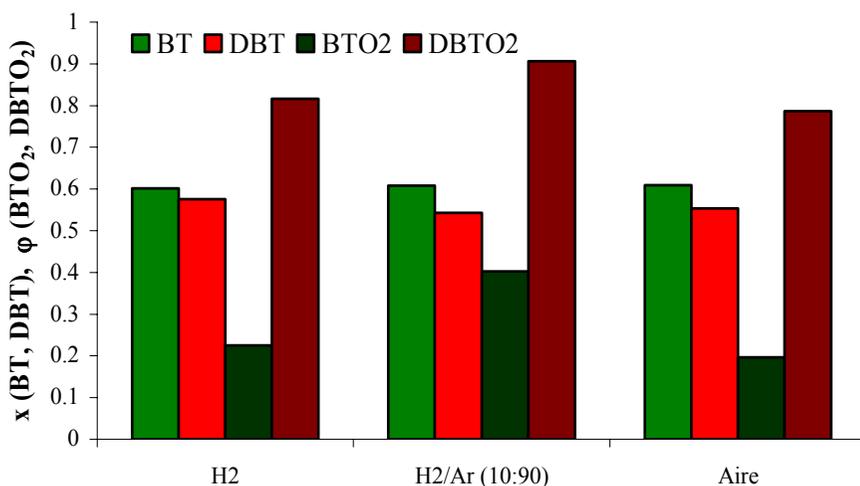


Figura 4-27 Extracción y conversión relativa en función del gas de arrastre
DPU-16h, 1.5%, 150°C, 120ml/min

Los tres catalizadores provocaron extracciones similares, y también generaron BTO_2 , pero para el H_2 y el aire, la producción fue menor con respecto a la mezcla. Estos resultados fijaron la mezcla H_2/Ar (10:90) como la más propicia para la ODS.

4.2.6.- DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE GAS DE ARRASTRE

Como último paso, se analizó el efecto de la cantidad de gas de arrastre empleada durante el tratamiento térmico; hasta el momento, todos los catalizadores se sintetizaron usando 120ml/min, y las pruebas siguientes se llevaron a cabo con catalizadores tratados con un flujo por abajo y por arriba del usado regularmente. De forma gráfica, los resultados se condensan en la Figura 4-28.

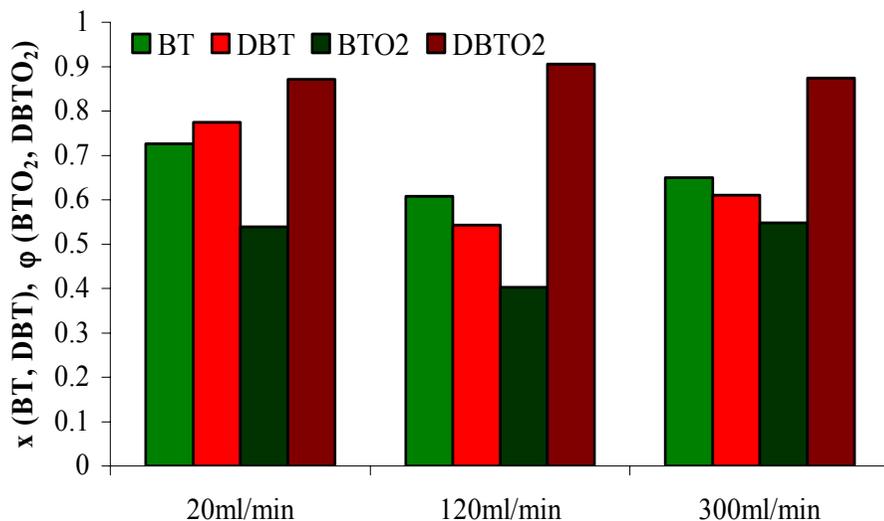


Figura 4-28 Extracción y conversión relativa en función del flujo gas de arrastre
DPU-16h, 1.5%, 150°C, H_2/Ar (10:90)

A simple vista, parecería que la actividad de los catalizadores en ODS es muy parecida, ya que los valores de ϕ están cerca el uno del otro, pero hay que tomar en cuenta el valor de x , ya que en la prueba donde se emplearon 20ml/min se tiene la mayor extracción de

compuestos tiofénicos hacia la fase polar, y por tanto se tiene una conversión total ψ mayor que con las otras combinaciones. En la Figura 4-29 se muestra la conversión total en función de los flujos de gas.

De acuerdo con Zanella y colaboradores, a mayor flujo de gas se esperan nanopartículas más pequeñas, y por ello una actividad catalítica mayor,^[60] pero en este caso, la Figura 4-29 muestra que para la ODS el catalizador resulta más activo al tratarse con un flujo de gas pequeño.

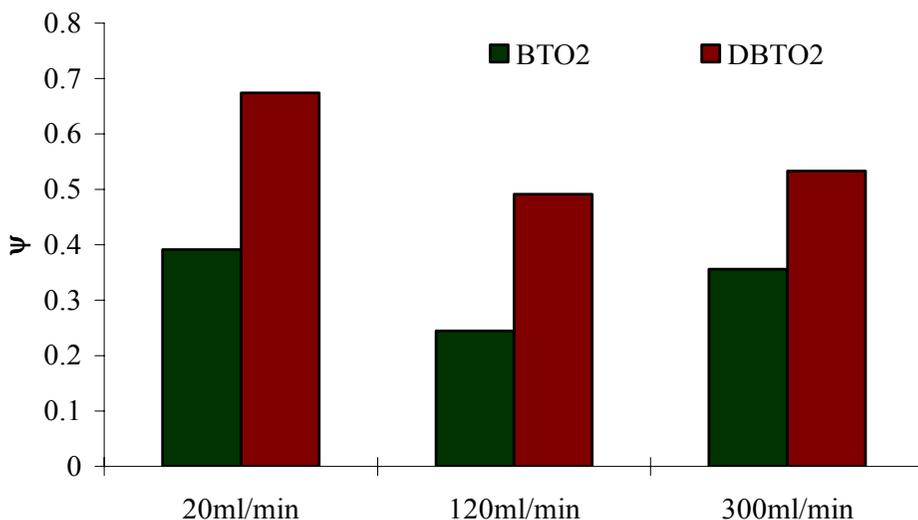


Figura 4-29 Conversión total de BT y DBT en función del flujo de gas

En resumen, el catalizador más activo para ODS y que favorece más la extracción del BT y DBT es un DPU-16h, 1.5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 20ml/min; las conversiones se resumen en la Tabla 4.2-3.

**Tabla 4.2-3 Porcentajes de extracción y conversión en ODS para
DPU – 16h, 1.5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 20ml/min**

	x	ψ	φ
BT	72.58%	39.13%	53.92%
DBT	77.39%	67.43%	87.135%

4.3.- Actividad del catalizador óptimo en ODS

Al realizar las reacciones en ausencia de catalizador, es posible extraer cerca del 50% de BT y 37% de DBT,^[74] pero como muestra la Tabla 4.2-3, el empleo del DPU – 16h, 1.5%, 150°C, H₂/Ar (10:90), 20ml/min eleva la cantidad extraída de los compuestos azufrados, teniéndose para el BT una remoción del 72.58% y para el DBT una de 77.39%.

Al comienzo de la reacción, en el diesel sintético se tenía una concentración, referida al azufre, de 655 ppm de BT y 477 ppm de DBT, y al terminar ésta, la concentración de BT en el diesel fue de 398 ppm, y la concentración de DBT fue de 155 ppm. Ambos valores están por arriba de la cantidad con que se planea limitar el contenido de azufre en los combustibles en un futuro inmediato, que es de 50 ppm,^[46, 47] aunque en el caso del DBT, si la fase decano obtenida tras la reacción se somete de nuevo a una ODS, la concentración al final sería de 50 ppm.

Cabe mencionar que las conversiones relativas resultaron altas ($\phi_{BT} = 54\%$, $\phi_{DBT} = 87\%$), y si se hubiera dado el caso de que la reacción se llevara a cabo en la fase decano, en una sola operación batch se habría alcanzado una concentración para el DBT de 62 ppm.

5.- CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de catalizadores formados por nanopartículas de oro soportadas en óxido de titanio Degussa P25 y la caracterización de algunas de sus propiedades. Las diferentes pruebas de caracterización nos permitieron determinar algunos parámetros sobre la forma en que las nanopartículas de oro quedaron depositadas en la titania:

- La espectroscopia UV-Vis nos permitió determinar que el oro sobre el soporte estaba como Au^0 , lo que remarca la importancia del tratamiento térmico en la obtención de los catalizadores.
- La microscopía electrónica de transmisión permitió determinar el tamaño promedio de las nanopartículas de oro, mostrando que por el método de DPU se puede controlar el tamaño promedio de éstas variando el tiempo de maduración, lo cual está de acuerdo con el trabajo de Zanella y colaboradores.^[54]
- A través del EDS se determinó la composición elemental de los catalizadores, donde se muestra que el catalizador está compuesto solo por oro, oxígeno y titanio, lo que también indica que los lavados realizados después de la maduración y el separado son importantes para remover del catalizador los demás compuestos involucrados en la solución precursora (Cl^- , NH_4^+ , etc.)

Las pruebas de actividad catalítica permitieron evaluar el desempeño de diferentes preparaciones de catalizadores en la ODS del diesel sintético, obteniéndose lo siguiente:

- Temperatura de tratamiento térmico: La mayor actividad la presentaron los catalizadores tratados a 150°C , temperatura apenas por arriba de la necesaria para provocar la descomposición de los complejos depositados en la titania, mientras que a mayores temperaturas, el tamaño de las nanopartículas es mayor,^[56] reduciéndose por

tanto los sitios activos en la superficie de la partícula, debido a un efecto de aglomeración de las nanopartículas.^[60] En la ODS, los catalizadores tratados a 150°C fueron los que promovieron una oxidación apreciable del BT.

- Carga de oro: Los catalizadores se sinterizaron usando porcentajes en peso de 8, 5, 3 y 1.5% en masa, registrándose la actividad mayor con cargas de 1.5%, debido probablemente al efecto estérico provocado por las estructuras del BT y DBT; con el empleo de cargas relativamente bajas de oro, las nanopartículas tendrían que estar más dispersas sobre el soporte, exhibiendo más sitios activos donde los compuestos tiofénicos podían acercarse para reaccionar.
- Naturaleza del gas de arrastre: En las pruebas de actividad se confirmó lo expuesto por Zanella y colaboradores respecto al gas de arrastre, al obtenerse mejores resultados en la ODS cuando se usa H₂/Ar (10:90) y H₂ en lugar de aire.^[54, 60] La razón por la cual los resultados son mejores con la mezcla hidrógeno-argón que solo con hidrógeno es que este último es un reductor y evita que la superficie del catalizador sea rica en oxígeno después del tratamiento térmico; Haruta y colaboradores recomiendan el uso de aire como gas de arrastre si el catalizador se va a usar en una oxidación, para así tener una superficie enriquecida con oxígeno,^[15] pero en este caso, el uso de la mezcla H₂/Ar generó los mejores resultados a pesar de no crear una atmósfera rica en oxígeno.
- Flujo del gas de arrastre: Se esperaba que el uso de altos flujos de gas (300ml/min) elevaría la actividad de los catalizadores, pero no fue así, ya que con un flujo bajo de 20ml/min se obtuvieron las mayores conversiones; aún no hay alguna hipótesis que sugiera el porqué de estos resultados.

Durante las pruebas de reacción quedó claro que el empleo de catalizadores Au/TiO₂ desplaza el equilibrio de extracción entre el diesel y el acetonitrilo para los compuestos azufrados, teniéndose como extracciones máximas experimentales 72.58% para el BT y 77.39% para el DBT.

Para llevar a cabo la ODS en batch y lograr cumplir con la meta de 50 ppm, se requerirían de al menos 2 operaciones para eliminar sólo el DBT y 5 para eliminar el BT y DBT

Las conversiones relativas resultaron altas ($\phi_{BT} = 54\%$, $\phi_{DBT} = 87\%$), esto significa que si la reacción se llevara a cabo en la fase decano, esto es, sin necesidad de que los compuestos tiofénicos migren al acetonitrilo, en una sola operación batch se habría alcanzado una concentración para el DBT de 62 ppm.

En resumen, este trabajo permite confirmar que el empleo de nanopartículas de oro depositadas sobre titania como catalizadores de oxidación con el objetivo de remover el azufre de los combustibles fósiles, como el diesel, para así lograr cumplir con las especificaciones, cada vez más rigurosas, de ultra bajo contenido de azufre. Para la ODS, los catalizadores, además de promover la oxidación del BT y DBT a sus correspondiente sulfonas, también probaron ser útiles en aumentar la extracción de estos compuestos tiofénicos del diesel.

Por último, debido a que la reacción transcurre en el acetonitrilo, como un siguiente paso de investigación queda buscar la forma de aumentar la actividad catalítica del catalizador o incrementar el efecto que tiene en la extracción de los compuestos azufrados desde el diesel hasta el acetonitrilo; esto se podría hacer probando otros gases de acarreo, flujos más pequeños (o tal vez mucho mayores), cargas menores de oro, e inclusive cambiando el soporte de titania por algún otro óxido, como CeO_2 , Al_2O_3 , etcétera, siendo lo ideal encontrar un catalizador que promoviera la oxidación en el mismo diesel.

6.- ANEXOS

6.1.- Notación

En esta parte, coloqué las abreviaturas usadas en la tesis para una consulta fácil, ya que aunque en el texto se menciona a que se refieren, puede resultar tedioso el rebuscarlas; incluyo también el nombre de los compuestos empleados, así como las unidades en que se presentan algunos resultados.

6.1.1.- ABREVIATURAS:

σ	Desviación estándar
DIF	Detector de ionización de flama
DPN	Depósito-precipitación con hidróxido de sodio
DPU	Depósito-precipitación con urea
EDS	Espectrómetro de energía dispersiva
HDS	Hidrodesulfuración
k_1, k_2	Constantes de velocidad
ODS	Oxidación desulfurativa
TEM	Microscopia de transmisión electrónica
SEM	Microscopia de escaneo electrónico
ULS	Ultrabajo contenido de azufre
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
\bar{x}	Tamaño promedio

6.1.2.- UNIDADES Y SÍMBOLOS:

φ	Fracción relativa convertida en el acetonitrilo
ψ	Fracción convertida respecto al total en el sistema

°C	Grados centígrados
cm	Centímetro
g	Gramo
h	Hora
kV	Kilovolts
min	Minutos
ml	Mililitros
nm	Nanómetros
psi	Libras por pulgada cuadrada (lb/in ²)
x	Fracción molar

6.1.3.- COMPUESTOS:

Ar	Argón
Au	Oro
Au ⁺³	Catión de oro (III)
AuCl ₄ ⁻	Anión del ác. tetracloroáurico
Au(en) ₂ ⁺³	Complejo de etanodiamina con oro
BT	Benzotiofeno
BTO ₂	Benzotiofensulfona
Cl ⁻	Anión cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CO(NH ₂) ₂	Urea
DBT	Dibenzotiofeno
DBTO ₂	Dibenzotiofensulfona
Fe ₂ O ₃	Óxido de hierro (III)
H ₂	Hidrógeno
HAuCl ₄	Ácido tetracloroáurico
HCl	Ácido clorhídrico
H ₂ O	Agua

H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
NH ₃	Amoniacó
S	Azufre
SO ₂	Dióxido de azufre
SO ₃	Trióxido de azufre
TBHP	<i>ter</i> -Butilhidroperóxido
TiO ₂	Óxido de titanio

6.2.- Glosario

Anatasa	Forma alotrópica del óxido de titanio, mineral parecido al Rutilo, aparece como formación hidrotermal en grietas, presenta coloración amarillenta, marrón, negro azulado, rojizo, raya blanquecina, tiene brillo de diamantino a metálico; transparente claro a traslúcido. Cristaliza en pirámides tetragonales.
Eluato	También llamado efluente es lo que sale de una columna cromatográfica.
Hidrosulfuración	Proceso de mejoramiento de combustibles, a alta presión y alta temperatura, que a través del uso de un catalizador e hidrógeno, rompe los compuestos azufrados liberando H ₂ S, que después es removido.
Plasmón	Conjunto de longitudes de onda (banda) en las cuales las nanopartículas se excitan y presentan movimientos de vibración al interactuar con el campo eléctrico de un haz luminoso.
Predecesor	Material del cual se obtiene el catalizador después de someterlo al tratamiento térmico.

Punto isoeléctrico	También llamado pH isoeléctrico, es el pH en que la carga promedio de una sustancia anfótera es nula, existiendo un equilibrio entre las moléculas cargadas positivamente y las cargadas negativamente.
Rutilo	(del latín rutilus, 'rojo dorado') Es un alótropo del óxido de titanio mineral brillante, rojo o negro, con brillo adamantino. Cristaliza en el sistema tetragonal, por lo general en cristales prismáticos de opacos a transparentes o, con menor frecuencia, en formaciones compactas masivas. El rutilo forma bandas de color castaño claro; su dureza se sitúa entre 6 y 6,5 y su densidad relativa varía entre 4,18 y 4,25. El rutilo se utiliza como fuente de titanio

7.- BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Eigler, D.M. and E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*. Nature, 1990. **344**: 524-526.
- 2.- Salamanca-Buentello, F., D.L. Persad, E.B. Court, D.K. Martin, A.S. Daar and P.A. Singer, *Nanotechnology and the developing world*. Public Library of Science Medicine, 2005. **2**(4): 300-303.
- 3.- Joy, B., *Why the future doesn't need us.*, en *Wired*. Abril 2000. p. 238-262.
- 4.- Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and Science, 1960. **23**(5): 22-36.
- 5.- Drexler, K.E., *Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1981. **78**(9): 5275-5278.
- 6.- *Nanopartículas*. 2000.
www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/diccionario/nanoparticulas.htm
- 7.- *Applications/products*, en *National Nanotechnology Initiative*. <http://nano.gov>
- 8.- Planeix, J.M., N. Cousel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier and P.M. Ajayan, *Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis*. J. Am. Chem. Soc., 1994. **116**: 7935-7936.
- 9.- Ye, X.-R., Y. Lin, C. Wang and C.M. Wai, *Supercritical fluid fabrication of metal nanowires and nanorods templated by multiwalled carbon nanotubes*. Adv. Mater., 2003. **15**(3): 316-319.
- 10.- Microsoft, C., *Oro*. Enciclopedia Microsoft Encarta. 2005.
- 11.- Haruta, M., *Novel catalysis of gold deposited on metal oxides*. Catal. Surveys Japan, 1997: 61-73.
- 12.- Haruta, M., *When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles*. Chem. Record, 2003. **3**: 75-87.
- 13.- Haruta, M., *The abilities and potential of gold as a catalyst*. 1999, Report of the Osaka National Research Institute, N° 393, pp 1-93.
- 14.- Haruta, M., T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0° C*. Chem. Lett., 1987. **2**: 405-408.
- 15.- Haruta, M., S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M.J. Genet and B. Delmon, *Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃ and Co₃O₄*. J. Catal., 1993. **144**: 175-192.
- 16.- Haruta, M., *Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications*. Gold Bull., 2004. **37**(1-2): 27-36.
- 17.- Hashmi, A.S.K., T.M. Frost and J.W. Bats, *Gold catalysis: On the phenol synthesis*. Organic Letters, 2001. **3**(23): 3769-3771.

- 18.- Kortenaar, M.V.t., Z.I. Kolar, J.J.M.d. Goeij and G. Frens, *Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on gold studied by differential electrochemical mass spectrometry and voltammetry*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**(8): E327-E335.
- 19.- Lebedev, A.E., L.J. Leite, V.V. Stonkus, L.I. Ilieva, D.C. Andreeva and T.T. Tabakova, *Effect of gold promotion on the reduction behaviour of cobalt supported catalysts for 1,4-butanediol transformation*. Bulg. Chem. Commun., 2001. **33** (2): 148-155.
- 20.- Fraissard, J., M. Gasior, B. Grzybowska, J. Haber, M. Polisset-Thfoin and G. Riahi, *Catalytic activity of PtHY and PtAuHY in oxidation reactions*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2004. **154**: 2561-2565.
- 21.- Date, M., Y. Ichihashi and M. Haruta, *Method of regenerating ultrafine gold particle catalyst*, N.I.R. Institute, Editor. Dec 2001: Japón.
- 22.- Schubert, M.M., S. Hackenberg, A.C.v. Veen, M. Muhler, V. Plzak and R.J. Behm, *CO oxidation over supported gold catalysts—"inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction*. Journal of Catalysis, 2001. **197**(1): 113-122.
- 23.- Hao, Z., L. An and H. Wang, *Catalytic performance and structural characterization of ferric oxide supported gold*. Science in China, Series B: Chemistry, 2001. **44**(6): 596-605.
- 24.- Zanella, R., C. Louis, S. Giorgio and R. Touroude, *Crotonaldehyde hydrogenation by gold supported on TiO₂: Structure sensitivity and mechanism*. J. Catal., 2004. **223**(2): 328-339.
- 25.- Besson, M., A. Kallel, P. Gallezot, R. Zanella and C. Louis, *Gold catalysts supported on titanium oxide for catalytic wet air oxidation of succinic acid*. Catal. Comm., 2003. **4**: 471-476.
- 26.- Haruta, M., N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima, *Gold catal. prep. by coprecipitation, for low-T oxid of H₂ and of CO*. J. Catal., 1989. **115**: 301-309.
- 27.- Haruta, M., H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay, *Fine Structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1988. **44**: 33-42.
- 28.- Kageyama, H., N. Kamijo, T. Kobayashi and M. Haruta, *XAFS studies of ultra-fine gold catalysts supported on hematite prepared from coprecipitated precursors*. Physica, 1989. **B158**: 183-184.
- 29.- Torres-Sanchez, R.M., A. Ueda, K. Tanaka and M. Haruta, J. Catal., 1997. **168**: 125.
- 30.- Shibata, M., N. Kuwata, T. Matsumoto and H. Kimura, Chem. Lett., 1985: 1605.
- 31.- Kobayashi, T., M. Haruta, S. Tsubota and H.S. Delmon, *Thin films of supported gold catalysts for CO detection*. Sensors and Actuators, 1990. **B1**: 222-225.
- 32.- Tsubota, S., M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda and Y. Nakahara, *Preparation of catalyst V*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991. **63**: 695-704.
- 33.- Vogel, W., D.A.H. Cunningham, K. Tanaka and M. Haruta, *Structural analysis of Au/Mg(OH)₂ during deactivation by Debye Function Analysis*. Catal. Lett., 1996. **40**: 175-181.
- 34.- Yuan, Y., A.P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai and Y. Iwasawa, *Supp Au catal prep from Au phosphine complexes and as-precipitated metal hydroxides: charact and low-T CO oxid*. J. Catal., 1997. **170**: 191-199.

- 35.- Okumura, M. and M. Haruta, *Preparation of supported gold catalysts by liquid-phase grafting of gold acetylacetonate for low temperature oxidation of CO and of H₂*. Chem. Lett., 2000: 396.
- 36.- Okumura, M., K. Tanaka, A. Ueda and M. Haruta, *The reactivities of dimethylgold(III)b-di-ketone on the surface of TiO₂*. Solid State Ionics, 1997. **95**: 143-149.
- 37.- Grunwaldt, J.-D., C. Kiener, C. Wögerbauer and A. Baiker, *Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via "size-controlled" gold colloids*. J. Catal., 1999. **181**(2): 171-305.
- 38.- Wallace, W.T. and R.L. Whetten, *Carbon monoxide adsorption on selected gold clusters: Highly size-dependent activity and saturation compositions*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(47): 10964-10968.
- 39.- Kishi, K., M. Daté and M. Haruta, *Effect of gold on the oxidation of the Si(1 1 1)-7×7 surface*. Surface Science, 2001. **486**(3): L475-L479.
- 40.- Valden, M., S. Pak, X. Lai and D.W. Goodman, *Struct. ses. of CO oxid. over model Au/TiO₂ catal.* Catal. Lett., 1998. **56**: 7-10.
- 41.- Akita, T., P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka and M. Haruta, *Analytical TEM study on the dispersion of Au nanoparticles in Au/TiO₂ catalyst prepared under various temperatures*. Surf. Interf. Anal., 2001. **31**: 73-78.
- 42.- Mavrikakis, M., P. Stoltze and J.K. Nørskov, *Making gold less noble*. Catal. Lett., 2000. **64**: 101-106.
- 43.- Valden, M., X. Lai and D.W. Goodman, *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties*. Science, 1998. **281**: 1647-1650.
- 44.- Bond, G.C. and D.T. Thompson, *Catalysis by gold*. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1999. **41**(3 & 4): 319-388.
- 45.- Haruta, M., *Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides*. Cattech, 2002. **6**(102-115).
- 46.- Dishman, K.L., P.K. Doolan and L.D. Tullock, *NO_x emissions in fluid catalytic cracking catalyst regeneration*. Ind. Eng. Chem. Res., 1998. **37**(12): 4631-4636.
- 47.- Andersson, F., M. Pirjamali, S.G. Järas and M. Boutonnet-Kizling, *Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline*. Cat. Today, 1999. **53**(4): 565-573.
- 48.- McKetta, J.J. and W.A. Cunningham, *Encyclopedia of chemical processing and design*, ed. M.D. Inc. Vol. 5. 1982.
- 49.- Wang, D., E.W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara and T. Kabe, *Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide*. A. Catal. A: Gral., 2003. **253**: 91-99.
- 50.- Andreeva, D., V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev and R. Giovanoli, *Low-temperature water gas shift reaction on Au/alpha-Fe₂O₃ catalyst*. Appl. Catal. A, 1996. **134**: 275-283.
- 51.- Andreeva, D., V. Idakiev, T. Tabakova, L. Ilieva, P. Falaras, A. Bourlinos and A. Travlos, *Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts*. Catal. Today, 2002. **72**(1-2): 51-57.
- 52.- Andreeva, D., R. Nedyalkova and M.V. Abrashev, *Nanosize gold-ceria catalysts promoted by vanadia for complete benzene oxidation*. Appl. Catal. A, 2003. **246**: 29-38.

- 53.- Grunwaldt, J.D., M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli and A. Baiker, *Comparative study of Au/TiO₂ and Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature CO oxidation*. J. Catal., 1999. **186**: 458-469.
- 54.- Zanella, R., S. Giorgio, C.R. Henry and C. Louis, *Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂*. J. Phys. Chem. B, 2002. **106**(31): 7634-7642.
- 55.- World Gold Council. www.gold.org
- 56.- Zanella, R., S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry and C. Louis, *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. J. Catal., 2004. **222**: 357-367.
- 57.- Heasman, D.M., D.M. Sherman and K.V. Ragnarsdottir, *The reduction of aqueous Au³⁺ by sulfide minerals and green rust phases*. American Mineralogist, 2003. **88**: 725-738.
- 58.- Shaw, W.H.R. and J.J. Bordeaux, *The decomposition of urea in aqueous media*. J. Am. Chem. Soc., 1955. **77**: 4729.
- 59.- Zanella, R., L. Delannoy and C. Louis, *Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea*. Applied Catalysis A: General, 2005. **291**: 62-72.
- 60.- Zanella, R. and C. Louis, *Influence of the conditions of thermal treatments and storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples*. Catal. Today, 2005. **107-108**: 768-777.
- 61.- Bond, G.C., *Gold: a relatively new catalyst*. Catal. Today, 2002. **72**(1-2): 5-9.
- 62.- Tsai, H., E. Hu, K. Perng, M. Chen, J.-C. Wu and Y.-S. Chang, *Instability of gold oxide Au₂O₃*. Surf. Sci., 2003. **537**: L447-L450.
- 63.- Buffat, P. and J.P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*. Phys. Rev. A, 1976. **13**(6): 2287-2298.
- 64.- Daté, M., Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi and M. Haruta, *Performance of Au/TiO₂ catalyst under ambient conditions*. Catal. Today, 2002. **72**(1-2): 89-94.
- 65.- Tsubota, S., D.A.H. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta, *Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-T oxid of CO*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1995. **91**: 227-235.
- 66.- *Pilas de combustible*. <http://www.cienciateca.com/fuelcells.html>
- 67.- Androsky, A., *Boletín trimestral*. Fuel Cell Catalyst, 2004. **4**(3): 1-4.
- 68.- Biella, S., L. Prati and M. Rossi, *Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase*. J. Mol. Catal. A, 2003. **197**: 207-212.
- 69.- Bond, C.G. and D.T. Thompson, *Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide*. Gold Bulletin, 2000. **33**(2): 41-51.
- 70.- Haruta, M., B.S. Uphade, S. Tsubota and A. Miyamoto, *Selective oxidation of propylene over gold deposited on titanium-based oxides*. Res. Chem. Intermed., 1998. **24**(3): 329-336.
- 71.- Milone, C., R. Ingoglia, G. Neri, A. Pistone and S. Galvagno, *Gold catalysts for the liquid phase oxidation of o-hydroxybenzyl alcohol*. Appl. Catal. A, 2001. **211**: 251-257.

- 72.- Qi, C., T. Akita, M. Okumura and M. Haruta, *Epoxidation of propylene over gold catalysts supported on non-porous silica*. Appl. Catal., 2001. **218**: 81-89.
- 73.- Liu, G., J.A. Rodriguez, J. Dvorak, J. Hrbek and T. Jirsak, *Chemistry of sulfur-containing molecules on Au(111): thiophene, sulfur dioxide, and methanethiol adsorption*. Surf. Sci., 2002. **505**: 295-307.
- 74.- Cedeño, L., E. Hernández, F. Murrieta and F. Pedraza. *Desulfuración oxidativa de diesel sintético con un catalizador de vanadio*. en XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. 2004. Mérida, Yucatán, México.
- 75.- Cedeño, L., R. Zanella, J. Ramirez, H. Mendoza, G. Hernández and P. Schacht, *Synthesis and characterization of Ce-stabilized titania for NiMo HDS catalysts*. Cat. Today, 2004. **98**: 83-89.
- 76.- Harris, D.C., *Análisis químico cuantitativo*. 3^{ra} ed. 1992, México: Grupo Editorial Iberoamérica. 649-650.
- 77.- Kelly, K.L., E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment*. J. Phys. Chem. B, 2003. **107**: 668-677.
- 78.- Haes, A.J., S. Zou, G.C. Schatz and R.P.V. Duyne, *A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles*. J. Phys. Chem. B, 2004. **108**: 109-116.
- 79.- Xu, H. and M. Käll, *Modeling the optical response of nanoparticles-based surface plasmon resonance sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2002. **87** (2): 244-249.
- 80.- Kamat, P.V., *Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles*. J. Phys Chem. B, 2002. **106**: 7729-7744.
- 81.- Gallezot, P. and C. Leclercq, *Characterization of catalysts by conventional and analytical electron microscopy*, in *Catalysts Characterization: Physical Techniques for Solids Materials*, P.P. Boris Imelik and Jacques C. Vedrine, Editor. 1994: New York. p. 509-558.
- 82.- Lai, X., T.P.S. Clair, M. Valden and D.W. Goodman, *Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂ (110): Morphology and electronic structure*. Progress in Surface Science, 1999. **59**(1-4): 25-52.
- 83.- Akita, T., K. Tanaka, S. Tsubota and M. Haruta, *Analytical high-resolution TEM study of supported gold catalysts: orientation relationship between Au particles and TiO₂ supports*. Japanese Society of Electron Microscopy, 2000. **49**(5): 657-662.
- 84.- Microsoft, C., *Microscopía electrónica*. Enciclopedia Microsoft Encarta. 2005.
- 85.- Goldstein, J.I., D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Second ed, ed. P. Press. 1992.
- 86.- Lambert, J.F. and M. Che, *Dynamic phenomena at the oxide/water interface: the interplay of surface charge formation, metal complex adsorption, and dissolution/precipitation*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997. **118**: 91-110.