



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO.**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

Preparación de nanopartículas de oro sobre extruidos y polvos de óxidos metálicos, evaluación catalítica en la reacción de oxidación del CO.

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

J. FELICIANO DIAZ COCILION.

ASESOR: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA

CUAUTILÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



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



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
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:

Preparación de nanopartículas de oro sobre extruídos y polvos de óxidos metálicos, evaluación catalítica en la reacción de oxidación del CO.

que presenta el pasante: J. Feliciano Díaz Cocilián.

con número de cuenta: 8857215-8 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 8 de Noviembre de 2007.

PRESIDENTE	<u>IQ. Gloria Angela Borión Apan Ruiz</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Rodolfo Zanella Specia</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQ. Paula Alvarez Fernández</u>	

AGRADECIMIENTOS.

A Dios:

Agradezco a Dios infinitamente por haberme permitido alcanzar esta meta.

A mis Padres:

Gracias Papá y Mamá por su apoyo invaluable, por su apoyo incondicional, por sus buenos deseos y oraciones que me fueron de mucha utilidad en todo momento, gracias por saberme guiar y aconsejar siempre, sobre todo en los momentos más difíciles, siempre les reconoceré todo lo que hicieron por mi.

A mis hermanos:

Gracias queridos y amados hermanos y hermanas por su apoyo en todo momento, ya que cada uno ha contribuido de forma diferente y valiosa para el logro de este trabajo, les estaré eternamente agradecido por su valiosa e incondicional ayuda.

A Marcela:

Le agradezco profundamente el haberme motivado y ayudado a terminar mi carrera, gracias por esas palabras y frases de aliento de gran valor que me hicieron superar todo obstáculo.

Al Sr. C.P. Juan Arturo Soto Obregón y familia:

Agradezco su valiosa ayuda y comprensión en todo momento, gracias por el apoyo y las facilidades que me brindo para realizar este trabajo, le estoy profundamente agradecido.

Al Sr. Arquitecto Gabriel Martín Garay Ramos:

Agradezco su gran ayuda y su apoyo incondicional en todo momento.

A mi asesor Dr. Rodolfo Zanella Specia:

Por todo el tiempo que me estuvo apoyando, por sus valiosos comentarios y correcciones que fueron de gran valor para elaborar este trabajo, le estoy profundamente agradecido.

A mis sinodales:

Gracias por sus valiosos consejos y observaciones que me sirvieron de mucho para la elaboración de este trabajo.

Al CCADET:

Mi más sincero agradecimiento para el CCADET que me brindo la oportunidad de llevar a cabo este trabajo apoyándome en todo momento en el material y equipo necesarios sin los cuales no hubiera sido posible, a todos los del Laboratorio de Materiales y Sensores que siempre estuvieron atentos con su valiosa ayuda, a su director Dr. José Manuel Saniger Blesa y al M. en C. José

Ocotlan y también mis agradecimientos al Instituto de Física por las facilidades que me brindaron. Gracias a todos por su gran ayuda.

Mis agradecimientos para los proyectos:

PAPIIT No. IN106507, CONACYT No. 55154 y Al Proyecto Universitario de Nanotecnología (PUNTA) por el apoyo financiero otorgado.

Mis agradecimientos para la Dra. Verónica González por la preparación de los pellets utilizados en este trabajo.

INDICE

1. OBJETIVOS.....	7
2. INTRODUCCION.....	8
2.1. Antecedentes.....	8
2.1.1. Catálisis.....	8
2.1.2. Catálisis Homogénea.....	10
2.1.3. Catálisis Ácido-base.....	11
2.1.4. Catálisis Heterogénea.....	11
2.1.5. Catálisis enzimática.....	12
2.2. Nanotecnología.....	13
2.3. El oro, sus propiedades y su uso en catálisis.....	17
2.3.1. Tamaño óptimo de las partículas de oro.....	19
2.3.2. Efecto del Soporte.....	19
2.4. El CO un asesino silencioso.....	22
2.5. El CO₂ puede ser un combustible.....	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1.- Preparación del catalizador.....	27
3.1.1.-Características de los soportes usados.....	27
3.1.2. Reactivos y cálculos para llevar a cabo el Depósito-Precipitación con Urea.....	29
3.1.3. Descripción del procedimiento utilizado para el depósito de Oro.....	33

3.1.4. Contacto entre la solución precursora y el soporte ó pellet.....	34
3.1.5. Maduración.....	34
3.1.6. Separado, lavado y centrifugación.....	35
3.1.7. Depósito de Au sobre los pellets.....	38
3.1.8 Tratamiento térmico.....	39
3.1.8.1. Influencia de la temperatura.....	42
3.1.8.2. Influencia del gas de arrastre.....	42
3.1.8.3. Influencia del flujo del gas de arrastre.....	42
3.1.9. Pruebas catalíticas.....	44
3.1.10. Equipo de reacción.....	45
3.1.11. Calcinación de las muestras.....	49
3.1.12. Espectroscopia UV-Visible.....	50
3.1.13. Análisis Elemental.....	51
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	52
4.1 Análisis elemental por Inductive Coupling Plasma (ICP).....	52
4.2 Espectroscopía UV-visible.....	56
4.3 Pruebas de actividad catalítica.....	58
5. CONCLUSIONES.....	68
6. ANEXO 1.....	70
BIBLIOGRAFIA.....	73

1. OBJETIVOS.

- 1.- Desarrollar metodologías científicas para el depósito de nanopartículas de oro sobre extruidos (*pellets*) recubiertos con TiO_2 y ZrO_2 .**
- 2.-Evaluar la factibilidad de utilizar métodos en fase líquida como el depósito-precipitación para el depósito de Au sobre los *pellets* recubiertos.**
- 3.-Caracterizar los materiales obtenidos mediante emisión de plasma para determinar el porcentaje de depósito tanto de Ti y de Zr, como de Au.**
- 4.- Caracterizar los materiales obtenidos por espectroscopia UV-Visible para conocer el estado de oxidación del Au depositado.**
- 5.- Evaluar las propiedades catalíticas de las muestras sintetizadas (*pellets*) en la reacción de oxidación de CO y compararlo con muestra sintetizadas sobre polvos.**

2. INTRODUCCION.

2.1. Antecedentes.

2.1.1. Catálisis.

Hace mucho tiempo, donde reinaba la fantasía y se atribuía a poderes sobrenaturales el llevar a cabo las diferentes transformaciones químicas hechas por los alquimistas, estos observaban que en presencia de sustancias extrañas en las mezclas se obtenían algunos productos que eran útiles para beneficio del hombre. Esto les hizo pensar que debía existir una sustancia que transformara algunos metales como el hierro y níquel en el metal más preciado, el oro. A la sustancia que buscaron inútilmente la llamaron “piedra filosofal”. Desconociendo la naturaleza del fenómeno, los alquimistas se pasaron mucho tiempo en buscar la piedra filosofal y lograron obtener el compuesto sulfuro de hierro (pirita), el cual tiene un brillo y color semejantes al que tiene el oro y fue llamado “el oro de los tontos”. Los alquimistas no sabían aún de principios termodinámicos y por tanto, se dedicaban a encontrar algo imposible de hallar.

Pero las experiencias obtenidas en el curso del tiempo, junto con las observaciones, llevaron a Berzelius en 1836 a llegar a la conclusión en la cual decía: “Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto, ellas producen descomposición en los elementos de estas sustancias y diferentes recombinaciones de estos elementos estas permanecen separadas. Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. Yo no creo que sea una fuerza completamente independiente de las afinidades electroquímicas, por el contrario, es una nueva manifestación de esta afinidad. Sin embargo, como no podemos ver su conexión y mutua dependencia es más conveniente dar a esta fuerza un nombre separado. Yo la llamaré “*fuerza catalítica*” y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza

“*catálisis*”, de manera similar que a la descomposición de sustancias por la afinidad se le llama “*análisis*”.

Al no cumplirse el sueño de los alquimistas de encontrar la piedra filosofal y desconocer el modo como actúa el catalizador, estos no sabían que un catalizador no puede transmutar los metales comunes en oro.

La reacción catalítica más antigua que se conoce es la de la fermentación del vino desde aproximadamente unos 5000 años A.C. Al efectuar la hidrólisis de grasas animales se obtiene jabón utilizando como catalizador las cenizas de la madera (las cuales son ricas en óxido de potasio). Thenard en 1812 reportó que había una descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos. Sir Humphrey Davy encontró que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente y se producía simultáneamente ácido acético. (1817). En 1825 Fumiseri sugirió la probable existencia de un lazo entre la adsorción y la reacción química, siendo muy importante la homogeneidad de las superficies. La oxidación de SO_2 catalizada por esponja de platino fue patentada en 1831. En 1834 Faraday menciona que hay un fenómeno de envenenamiento de los metales debido a ciertas impurezas. En 1915 se realiza la explotación industrial para producir amoníaco, descubierto por Haber, en el cual se usa hierro como catalizador. En 1920 se edita el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier, siendo el punto de partida de conocimientos y de aplicaciones futuras.

Actualmente se sabe que la catálisis es un proceso en el cual se modifica la velocidad de una reacción química e implica la presencia de una sustancia que es parte de la reacción, esta sustancia se llama **catalizador**. Con la presencia del catalizador, la reacción química se puede incrementar o disminuir la velocidad de reacción, este al formar parte de la reacción se regenera y se recupera al final de la reacción. La velocidad de reacción es dependiente de las velocidades de los pasos del mecanismo. El catalizador provee un mecanismo o camino diferente para ir de reactivos a productos. El mecanismo tiene una energía de activación

menor que el del mecanismo sin el catalizador y tiene generalmente las siguientes propiedades:

-Su actividad en catálisis es alta, la cual es reflejada en reactores pequeños y en las condiciones de operación (temperatura y presión) a un costo muy bajo y alta conversión de productos.

-Tiene alta selectividad hacia el producto deseado e inhibe las reacciones competitivas y consecutivas.

-Se estabiliza y se recupera.

-Tiene alta área específica, ya que en la catálisis heterogénea sucede en la interfase fluido-sólido.

La catálisis se clasifica según la naturaleza química del medio de reacción y del número de fases presentes en:

2.1.2. Catálisis Homogénea: Ocurre cuando todas las especies cinéticamente activas incluyendo al catalizador están en una sola fase siendo la velocidad de reacción igual en todos los puntos. Se considera también como catálisis homogénea el caso en el que uno de los reactivos es un gas y los otros junto con el catalizador son líquidos, debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. La naturaleza de los productos no influye y en este tipo de catálisis, generalmente las velocidades son muy grandes, se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y hay una ausencia de efectos de envenenamiento. La velocidad no depende directamente de sus concentraciones sino de sus actividades, ya que en presencia de especies ajenas pueden influir en la catálisis, por ejemplo, se observa que al cambiar el solvente la velocidad de reacción es afectada debido a un efecto de solvatación o interacciones electrostáticas. Estas reacciones catalíticas proceden a bajas temperaturas con selectividades elevadas, eligiendo adecuadamente el metal de transición, los ligandos, el disolvente y las condiciones de reacción. La catálisis

homogénea permite optimizar el proceso conociendo los ciclos catalíticos completos. Esta catálisis presenta el inconveniente de que es difícil separar el catalizador del medio reaccionante, lo cual resulta más costoso que los procesos heterogéneos convencionales. Debido a esta dificultad se ha intentado diseñar catalizadores homogéneos soportados, en estos se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Aunque en muchos casos no es posible, porque la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido en la reacción, sino una especie derivada de él.

2.1.3. Catálisis Ácido-base: Este tipo de catálisis fue estudiada por numerosos investigadores como Ostwald, Arrhenius, Brønsted, Euler, etc. La presencia de un ácido aceleraba u orientaba a ciertas reacciones químicas, esto dio inicio a una serie de investigaciones a finales del siglo XIX e inicios del siglo XX, las cuales fueron aplicadas ampliamente. Por ejemplo en la esterificación, la saponificación, la hidrólisis, la halogenación, la condensación, etc. Cuando en una reacción en solución acuosa y alguna de estas especies esta presente, puede esta actuar como catalizador, y dependiendo del tipo de reacción, cuando la especie presente es el ión (H^+ o H_3O^+) se dice que es una catálisis ácida, y cuando la especie presente es el ión (OH^-) se dice que se trata de una catálisis básica.

2.1.4. Catálisis Heterogénea: En este tipo de catálisis, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos, en los cuales este provoca la transformación y forma una fase distinta, muy a menudo sólida, entonces se forman dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. En la reacción química al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente. Esta catálisis está limitada al estudio de reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos ángstrom, la mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía

reticular. La mayoría de los catalizadores tienen una fase activa, que es responsable de la actividad catalítica y esta en menor cantidad en el catalizador, tiene un soporte, la cual es la fase que soporta al principio activo y es en su área donde se dispersa, se estabiliza y le proporciona las propiedades mecánicas, para su buen funcionamiento. Los soportes tienen estados de oxidación que les permite adsorber reactivos y/o especies atómicas disociadas y especies completamente inertes. Los metales de transición se usan gracias a que presentan diferentes estados de oxidación, con lo cual forman complejos electrónicos. Cuando son sitios activos quimiadsorben los reactivos, produciendo especies que favorecen las reacciones. Algunos óxidos de los metales de transición también son usados como soportes, ya que pueden ser reducibles, y pueden adsorber especies atómicas. Los metales más utilizados como fase activa en catalizadores heterogéneos son: Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Ag, y el Pt. El Ru y el Ir tienen pocas aplicaciones. Dos metales que habían sido poco usados en catálisis, el osmio (Os) con sus óxidos que son muy tóxicos y el oro que hasta hace poco tiempo se decía que tenía poca o ninguna actividad catalítica. Las principales variables para el control de nanotamaño de partículas metálicas en catalizadores de soporte metálico son las siguientes:

- Área superficial del soporte.
- Naturaleza del precursor.
- Naturaleza química de la superficie del soporte.
- Concentración del metal.
- Distribución del metal.
- Promotores de dispersión.
- Procedimiento de impregnación.
- Tratamientos térmicos.

2.1.5. Catálisis enzimática: En este tipo de catálisis, el catalizador es una mezcla ó molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico, debido a la naturaleza particular de este catalizador, la

catálisis enzimática no pertenece en forma clara y definitiva al dominio de la catálisis homogénea y se caracteriza por sus elevadas selectividades y bajas temperaturas. Sin este tipo de catálisis no sería posible la vida. Se puede decir que el proceso base de la actividad vital, la asimilación de CO_2 por la clorofila de las plantas es un proceso fotoquímico y catalítico. La transformación por las células, de albúminas, grasas, carbohidratos, así como la síntesis de otras moléculas son catalíticas. La formación de las cadenas de RNA, que es la base del código genético depende de la presencia de enzimas. La actividad catalítica de las enzimas es mucho mayor que el de los catalizadores inorgánicos; por ejemplo, 1 mol de alcohol hidrogenasa transforma por segundo 720 moles de alcohol etílico en ácido acético a 25 °C, mientras que a 200 °C los catalizadores industriales como el platino transforman de 0.1 a 1 mol de alcohol por mol de catalizador. A 0 °C la catalasa descompone 200 000 moles de H_2O_2 por mol de enzima por segundo, en tanto que el catalizador inorgánico más activo (el platino), descompone a 20 °C, de 10 a 80 moles de H_2O_2 por mol de catalizador por segundo.

2.2. Nanotecnología

La nanotecnología es un conjunto de técnicas que se utilizan para manipular la materia a la escala de átomos y moléculas. Las nanotecnologías prometen beneficios de todo tipo, desde aplicaciones médicas nuevas o más eficientes a soluciones de problemas ambientales y muchos otros; sin embargo, el concepto de nanotecnología aún no es muy conocido en la sociedad. Para comprender el potencial de esta tecnología es clave saber que las propiedades físicas y químicas de la materia cambian a escala nanométrica, lo cual se debe a efectos cuánticos. La conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad, entre otras propiedades, se comportan de manera diferente que en los mismos elementos a mayor escala. Aunque en las investigaciones actuales con frecuencia se hace referencia a la nanotecnología (en forma de motores moleculares, computación cuántica, etcétera), es discutible que la

nanotecnología sea una realidad hoy en día. Los progresos actuales pueden calificarse más bien de nanociencia, cuerpo de conocimiento que sienta las bases para el futuro desarrollo de una tecnología basada en la manipulación detallada de las estructuras moleculares. El premio Nobel 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 el 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)*”. Otro visionario de esta área fue Eric Drexler quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas. Creador del Foresight Institute y autor de libros como Máquinas de la creación “Engines of creation” muchas de sus predicciones iniciales no se cumplieron, y sus ideas parecen exageradas en la opinión de otros expertos, como Richard Smalley. 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 disminuir las enfermedades, mejores sistemas para la administración de fármacos y herramientas para el monitoreo de algunos parámetros biológicos. Actualmente, alrededor de 40 laboratorios en todo el mundo canalizan grandes cantidades de dinero para la investigación en nanotecnología. Unas 300 empresas tienen el término “*nano*” en su nombre, aunque todavía hay muy pocos productos en el mercado. Algunos gigantes del mundo informático como IBM, Hewlett-Packard (**HP**), NEC e Intel están invirtiendo millones de dólares al año en el tema. La característica fundamental de la nanotecnología es que constituye un ensamblaje interdisciplinario de varios campos de las ciencias naturales que están altamente especializados. Por tanto, los físicos juegan un importante rol no sólo en la construcción del microscopio usado para investigar tales fenómenos sino también sobre todas las leyes de la mecánica cuántica. Alcanzar la estructura del material deseado y las configuraciones de ciertos

átomos hacen jugar a la química un papel importante. En medicina, el desarrollo específico dirigido a nanopartículas promete ayuda al tratamiento de ciertas enfermedades. Aquí, la ciencia ha alcanzado un punto en el que las fronteras que separan las diferentes disciplinas han empezado a diluirse, y es precisamente por esa razón por la que la nanotecnología también se refiere a ser una tecnología convergente. Una posible lista de ciencias involucradas sería la siguiente:

-Química (Moleculares y computacional)

-Bioquímica

-Biología molecular

-Física

-Electrónica

-Informática

La nanotecnología avanzada, a veces también llamada fabricación molecular, es un término dado al concepto de ingeniería de nanosistemas (máquinas a escala nanométrica) operando a escala molecular. Se basa en que los productos manufacturados se realizan a partir de átomos. Las propiedades de estos productos dependen de cómo estén esos átomos dispuestos. Así por ejemplo, si reubicamos los átomos del grafito de la mina del lápiz podemos hacer diamantes. Si reubicamos los átomos de la arena (compuesta básicamente por sílice) y agregamos algunos elementos extras se hacen los chips de un ordenador.

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

- Almacenamiento, producción y conversión de energía
- Mejoras en la productividad agrícola
- Tratamiento y remediación de aguas
- Diagnóstico y disminución de enfermedades
- Sistemas de administración de fármacos
- Procesamiento de alimentos
- Remediación de la contaminación atmosférica
- Construcción
- Monitorización de la salud
- Detección y control de plagas
- Informática

A corto plazo, los críticos de la nanotecnología puntualizan que hay una toxicidad potencial en las nuevas clases de nanosustancias que podrían afectar de forma adversa a la estabilidad de las membranas celulares o distorsionar el sistema inmunológico cuando son inhaladas o digeridas. Una valoración objetiva de riesgos puede sacar beneficio de la cantidad de experiencia acumulada con los materiales microscópicos bien conocidos como el hollín o las fibras de asbestos. Hay una posibilidad que las nanopartículas en agua potable pudieran ser dañinas para los humanos y otros animales. Las células de colon expuestas a partículas de dióxido de titanio se ha encontrado que se descomponen a mayor velocidad de la normal. Las nanopartículas de dióxido de titanio se usan normalmente en pantallas de sol, que las hacen transparentes, comparadas con las grandes partículas de dióxido de titanio, que hacen a las pantallas de sol parecer blancas. La militarización de la nanotecnología es una aplicación potencial. Mientras, los nanomateriales avanzados tienen aplicaciones para la mejora de las armas existentes y la electrónica molecular podría ser usada para construir sistemas informáticos muy útiles para misiles, no hay ninguna manera obvia de que alguna de las formas que se tienen en la actualidad o en un futuro próximo puedan ser militarizadas más allá de lo que lo hacen otras tecnologías

como la ingeniería genética. Con la ingeniería genética se pueden crear virus y bacterias dañinas las cuales son armas letales contra la humanidad y son en la práctica generalmente armas tácticamente poco atractivas, aunque las aplicaciones para el terrorismo son claras. La nanotecnología puede ser usada para crear dispositivos no detectables, micrófonos de tamaño de una molécula o cámaras son posibilidades que entran en el terreno de lo factible. El impacto social de tales dispositivos dependería de muchos factores, incluyendo quién ha tenido acceso a él, como funcionan y como son usados. ^[1]

2.3. El oro, sus propiedades y su uso en catálisis.

La densidad del oro es 19,3 veces la del agua a 20°C (68°F), tal que 1 m³ de oro pesa cerca de 19 000 kg (1 pie³, unas 1200 libras). Las masas del oro, al igual que otros metales preciosos, se miden en la escala Troy, la cual contiene 12 onzas por libra. Se funde a 1063°C (1947.97°F) y ebulle a 2970°C (5180°F). Es algo volátil por debajo de su punto de ebullición. Es un buen conductor de calor y electricidad. Es el metal más dúctil y maleable. Pueden hacerse láminas transparentes, con espesor de 0.00001 mm con facilidad o estirarlo en alambres con pesos de 0.5 mg/m. Su calidad se expresa en la escala de finura como partes de oro puro por mil partes de metal total, o en la escala de quilate como partes de oro puro por 24 partes de metal total. El oro se disuelve con facilidad en mercurio para formar amalgamas. Es uno de los metales menos reactivos químicamente. No pierde lustre, ni se quema al aire. Es inerte en soluciones fuertemente alcalinas y en todos los ácidos puros, excepto en ácido selénico. El oro puede tener valencia 1+ o 3+ en sus compuestos. La tendencia a formar complejos es tan fuerte que todos los compuestos de oxidación 3+ son complejos. Los compuestos del estado de oxidación 1+ no son muy estables y tienden a oxidarse al estado 3+ o reducirse a oro metálico. Todos los compuestos de cualquier estado de oxidación se reducen con facilidad. En sus complejos el oro forma enlaces más fácilmente y más estables con los halógenos y el azufre, menos estables con oxígeno y fósforo y muy débiles con nitrógeno. Los enlaces

entre oro y carbono son normalmente estables, como en los complejos de cianuro y varios compuestos orgánicos. El oro cuando se encuentra finamente dividido funciona como catalizador activo en varias reacciones químicas con óxidos metálicos ^[2-4]. Las propiedades catalíticas más importantes de oro en soporte fueron observadas por Haruta et al. en 1987 ^[5-7] en la oxidación de CO a temperatura por debajo de la ambiental. Desde entonces, ha sido muy estudiado este catalizador de Au/TiO₂; El oro y el TiO₂ son catalizadores inactivos en forma individual, no sucede reacción alguna; pero juntos muestran un efecto sinérgico drástico para la reacción de la oxidación del CO.

El oro en catálisis puede ser utilizado si se toman en cuenta dos factores muy importantes:

- El tamaño de las partículas ^[8-13]
- El efecto del soporte ^[14].

El tamaño de las partículas, y la cantidad de oro depositado sobre el soporte, se relacionan con el método de preparación del catalizador. Existen varios métodos para poder depositar nanopartículas de Au/TiO₂.

-Precipitación con NaOH, desarrollado por Haruta et al, con este método es posible obtener pequeñas partículas metálicas de oro (2-3 nm), pero la carga de oro correspondiente es muy baja (~3% en peso).

-Adsorción aniónica (AA) con AuCl₄⁻, con este método no se produce una cantidad de Au más alta de 1.5% en peso y el promedio del tamaño de las partículas es de ~4 nm.

-Adsorción catiónica (AC) con Au (en)₂⁺³; con este método se obtienen partículas de 2 nm, esto se da cuando la solución/soporte esta en un tiempo de contacto moderado de 1 h, pero la descarga de oro no excede del 2% en peso.

-Precipitación con Urea: Partículas del tamaño de 2 nm pueden ser depositadas en el TiO₂, todo el oro en la solución es depositado, se reportan altas cargas de oro hasta del 8% en peso usando este soporte con un área superficial de 45 m²/g.

2.3.1. Tamaño óptimo de las partículas de oro.

El tamaño óptimo de las partículas de oro es más pequeño a 5 nm para aplicaciones catalíticas y para la oxidación del CO de 2 a 3 nm,^[3,15,16] tal tamaño de partícula puede ser obtenido a base de un control cuidadoso de las condiciones de preparación, por ejemplo, los catalizadores de Au/TiO₂ preparados por co-precipitación son menos activos que los catalizadores preparados por depósito-precipitación,^[17,18] los parámetros usados en las preparaciones son también muy importantes, en primera instancia, por el método de depósito-precipitación, Haruta et al.^[4] describen como la actividad catalítica es sensible a la concentración de oro, pH, temperatura de la solución, temperatura de calcinación y la adición de citrato de magnesio. Haruta desarrolló un método de preparación de catalizadores de Au/TiO₂ por depósito – precipitación con NaOH como agente precipitante (DP NaOH)^[19,20]. Con una cantidad nominal de 13% en peso de Au en la solución y dentro del rango de pH entre 7 y 10, este método permite el depósito de más del 3% en peso de Au y la formación de pequeñas partículas de un tamaño promedio de 3 nm. Cargas de Au de 8% en peso pueden alcanzarse a un pH de 5.5, pero se obtienen grandes partículas (~10 nm). Se notó que la cantidad de oro depositada en TiO₂ por DP NaOH es siempre menor que la cantidad de oro contenida en solución, esto es, la cantidad de DP es menor al 100%.^[13]

2.3.2. Efecto del Soporte.

Un soporte es comúnmente usado para dar una mayor área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como para darle una mayor estabilidad tanto térmica como mecánica. También se utiliza para mantener separadas las especies activas catalíticamente y así, minimizar la sinterización, ya que se encuentran adheridos a éste por algún tipo de enlace químico y así evitar que estas migren a través de la superficie y aglomerarse o coalescer con otras partículas para formar grandes partículas. Si las partículas del metal son lo suficientemente pequeñas como para ser alteradas por transferencia de

electrones del soporte ó hacía el soporte se producirán interacciones metal-soporte, dando como resultado un mejor funcionamiento catalítico. Dichas interacciones resultan cuando las partículas del metal tienden a comportarse como la fase activa en la reacción con el soporte, modificando la estructura electrónica del metal; si el soporte es un óxido metálico y es un semiconductor, este tipo de interacciones es mejor, existe otro tipo de interacciones que se presenta en el perímetro de la interfase metal-soporte, el cual funciona como un sitio de reacción diferente, pero la superficie de las partículas metálicas sigue siendo indispensable para que se adsorba por lo menos uno de los reactivos, por ejemplo, para la oxidación del CO con O₂ utilizando un catalizador de Au/TiO₂,^[14] se propone que el CO se adsorbe en la superficie del Au y la reacción con el O₂ ocurre en la interfase Au-TiO₂; esto se debe a que la interfase esta formada por un óxido ó un hidróxido de oro, el cual esta en constante cambio debido a la interacción con el TiO₂.

Hay dos tipos de soportes, los que se pueden reducir o semiconductores; sus metales tienen dos estados de oxidación, y los no reducibles ó inertes; sus metales presentan un solo estado de oxidación.

Otra propiedad importante de los óxidos metálicos utilizados como soportes es el de su punto isoeléctrico (PIE).

El punto isoeléctrico es el pH al que una sustancia anfótera tiene carga neta cero, y se puede calcular a partir del promedio de los pKas:

$$pI = (pKa1 + pKa2)/2$$

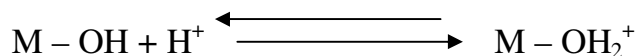
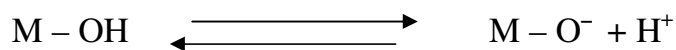
Los PIE de los óxidos más comúnmente usados como soportes en la catálisis ya han sido estudiados y se encuentran reportados^[21].

En la Tabla 1 se muestran algunos óxidos y su PIE.

Tabla 1

Óxido	Al ₂ O ₃	CeO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	SiO ₂	TiO ₂	ZnO
PIE	7.5	6.7	9.5	6.7	4.5	2.2	6.2	9.3

Cuando la superficie de los óxidos esta en contacto con el agua generalmente es cubierta por grupos OH^- , que puede ser representado por M-OH , donde M representa al metal (Ti, Ce, Al, Si, Fe, etc.). Algunos de estos grupos pueden comportarse como ácidos de Brønsted, mientras que otros como bases de Brønsted; lo anterior se puede representar en las siguientes ecuaciones:



La carga de la superficie es la resultante del exceso de algún tipo de sitio cargado sobre el otro, lo cual es función del pH de la solución. Existe un valor de pH donde la partícula no tiene ninguna carga en general o la cantidad de sitios con diferentes cargas es similar. Cuando las partículas del óxido se encuentran en suspensión en una solución acuosa donde el $\text{pH} > \text{PIE}$, la superficie de las partículas del óxido tienden a estar cargadas negativamente y a adsorber cationes; y contrariamente si el $\text{pH} < \text{PIE}$, la superficie de las partículas del óxido están cargadas positivamente y la adsorción aniónica es favorecida ^[22].

Cuando las partículas del metal son lo suficientemente pequeñas como para poder ser alteradas por la transferencia de electrones del o hacia el soporte se producen interacciones metal-soporte que dan como resultado un mejor desempeño catalítico. Estas interacciones se dan cuando las partículas de metal se comportan como la fase activa en la reacción con el soporte, modificando la estructura electrónica del metal. Este tipo de interacciones se dan mejor cuando el soporte es un óxido metálico con propiedades semiconductoras.

Otro tipo de interacción es la que se presenta en el perímetro de la interfase metal-soporte, ya que éste funciona como un nuevo y diferente sitio de reacción. Sin embargo la superficie de las partículas metálicas es aún indispensable para la adsorción de por lo menos uno de los reactivos.

La aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie del oro como lo son las esquinas, los bordes y las imperfecciones en la superficie, han sido también propuestos como los responsables de la actividad del oro a nanoescala, teniendo el soporte sólo el efecto de estabilizador de las partículas para evitar que se aglomeren. ^[11,12].

Un mecanismo propuesto para la oxidación del CO con O₂ utilizando un catalizador de Au/TiO₂^[14] sugiere la adsorción del CO en la superficie del Au, mientras que la reacción con el O₂ se da en la interfase Au-TiO₂; esto puede ser explicado debido a que la interfase esta compuesta por un óxido o hidróxido de oro, el cual se encuentra en constante cambio debido a la interacción con el TiO₂. Es de gran importancia el estado de oxidación del oro, es decir, si se encuentra en su estado oxidado o metálico. Algunos autores aseguran que el oro catalíticamente activo para la oxidación del CO a bajas temperaturas es aquel que se encuentra en su estado oxidado ^[23-25] y que la especie activa del oro en los soportes tales como TiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ es el oro oxidado. ^[26] Pero también otros autores han propuesto que el oro metálico es la especie activa. ^[10, 12, 14, 27, 28]

Ha sido de mucha importancia lograr que el tamaño de las nanopartículas de oro sea el adecuado para la catálisis, es decir, experimentar con diferentes soportes y concluir cuales son los más adecuados para dicho proceso.

2.4. El CO un asesino silencioso. ^[29]

Cuando se habla del tabaquismo se mencionan su contenido en nicotina y alquitranes, y se habla poco sobre el monóxido de carbono, un gas que no tiene olor, ni color y se produce durante la combustión incompleta de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos y forma parte del humo. Este gas es altamente tóxico, y afecta directamente a la sangre, este se genera con la combustión del carbón, de la leña, en los motores, y cuando se fuma tabaco, este penetra en la sangre de los fumadores, que además contaminan el medio ambiente, y este va a dar también a la sangre de los no fumadores. El monóxido de carbono es un

asesino silencioso que produce a la larga enfermedades graves, por ejemplo, enfisema pulmonar en los fumadores empedernidos, en épocas de frío cuando la gente se calienta con braceros, o cuando el automóvil se deja en marcha en el garage cerrado se han producido también muertes por asfixia, ya que se acumula a niveles peligrosos si la ventilación no es la adecuada. Durante el proceso de la respiración el aire es aspirado hacia los pulmones, entonces, en los alvéolos el oxígeno pasa a la sangre, el oxígeno se combina con la hemoglobina de los glóbulos rojos como oxihemoglobina, la cual transporta el oxígeno a los tejidos; pero si el aire contiene CO, este empieza a ocupar el lugar del oxígeno en la hemoglobina produciendo carboxihemoglobina, la capacidad del CO de combinarse con la hemoglobina es casi irreversible, cuando se produce la carboxihemoglobina, esta se forma al desplazar un átomo de hierro, y entonces el CO forma una fuerte unión con la hemoglobina, esto provoca que se pueda quitar o remover en la sangre, los diferentes niveles de carboxihemoglobina provocan diferentes efectos en los individuos, tales como, enfermedades respiratorias y asfixia, si se llega a un nivel del 50% de carboxihemoglobina en la sangre puede provocar la muerte. La afinidad que tiene el CO por la hemoglobina es 250 veces mayor que la del oxígeno y cuando se llega a niveles altos de CO en la sangre se provocan síntomas como mareos, dolor de cabeza, náuseas, sonoridad en los oídos, golpeteo del corazón (latidos intensos), efectos dañinos a los bebés en el útero, daños respiratorios en los niños, en las personas con anemia, o con historial de enfermedades cardíacas, cuando los niveles de CO son bajos causa fatiga y aumenta los dolores en el pecho en las personas con enfermedades cardíacas crónicas. Todo esto nos lleva a la eliminación total del consumo de tabaco, evitar a toda costa el provocar incendios forestales, y toda fuente que produzca CO por todos los riesgos que representa para la salud en el hogar (sobre todo en niños y ancianos), el trabajo (personal no fumador y personas con problemas cardíacos) y el medio ambiente (contaminación del aire, el cual respiramos). El nivel máximo permitido durante 8 horas es de 10 mg/m^3 (9 ppm) y en 1 hora 30 mg/m^3 (26 ppm); la norma fisiológica de concentración

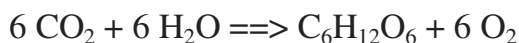
de CO en la sangre esta entre 0.3 y 0.7% en personas no fumadoras, en las que son fumadoras la concentración de CO en la sangre promedia un 4%, el cual refleja la absorción de CO del aire inhalado. En las ciudades donde la concentración de CO es alta la población suele tener hasta un 5% de su hemoglobina bloqueada y en las personas fumadoras hasta un 16 %. En estos tiempos es casi imposible evitar que las personas dejen el habito de fumar, que las industrias dejen de generar CO debido a sus diferentes procesos, que las personas no arrojen este y otros contaminantes por el uso de sus vehículos, que se produzcan incendios forestales en forma accidental y no accidental, que se dejen de usar braseros y leña en lugares fríos, etc., entonces como se genera mucho CO se puede aprovechar este para hacerlo reaccionar con oxígeno y producir CO₂ y éste a su vez en combustible.

2.5. El CO₂ puede ser un combustible. ^[30]

La materia prima debe de utilizarse para aprovecharse con un fin práctico y después se debe de reciclar para volverse a utilizar, para el caso del CO₂, se están haciendo investigaciones con el fin de producir combustibles a partir de éste. Por ejemplo, la posibilidad de producir metanol ó gas de síntesis (CO + H₂) a partir de CO₂ mediante procesos térmicos de reformado seco del metano que consiste en hacer reaccionar CH₄ con CO₂ para producir CO más H₂ (247 kJ/mol; T= 900 °C) y ciclos termoquímicos utilizando la tecnología solar o nuclear, sólo que existe un inconveniente en el proceso térmico de reformado seco, y es la ausencia de agua que provoca la formación de carbón, el cual produce la desactivación del catalizador, entonces, se debe de sustituir el catalizador por otros más novedosos para evitar este problema, en cuanto a la producción de metanol mediante un ciclo termoquímico híbrido (los ciclos termoquímicos son reacciones de oxidación-reducción sucesivas que disminuyen la cantidad de energía, la temperatura y aumentan la eficiencia con relación a las reacciones directas), se parte del CO₂, CH₄ y H₂O, y en cuatro fases (una de ellas electrolítica), se logra producir metanol a temperaturas alrededor de los 700 °C,

que es una temperatura menor a la utilizada en el proceso directo, con esto se logra utilizar la energía solar (térmica y fotovoltaica) ó nuclear en un combustible líquido.

Ya se esta intentando mediante procesos fotoquímicos reproducir en el laboratorio el proceso de la fotosíntesis a partir de CO₂ y H₂O utilizando como fuente de energía a la luz solar (fotones) para producir hidratos de carbono como la glucosa y oxígeno, mediante la reacción:



Sólo que en esta fotosíntesis artificial se debe de encontrar la molécula artificial que se mantenga polarizada suficiente tiempo para reaccionar.

El dióxido de carbono es un gas incoloro con un peso molecular de 44 uma, se licua bajo grandes presiones a 216 K (-57 °C) y tiene un punto de ebullición de 195 K (-78 °C), su punto crítico es de 31 °C y 72 atm, su densidad en estado sólido es de 1.6 X10³ kg/m³ y de 1.98 kg/m³ en estado gaseoso a 298 K, su solubilidad es de 0.145 g en 100 g de agua, su ΔH_f^0 gas es de -393.52 kJ/mol y su S^0 gas, 1 bar es de 213.79 J/mol K , si se ingiere puede causar irritación, nauseas, vómito y hemorragias en el tracto digestivo, si se inhala puede causar asfixia por hiperventilación, la exposición en períodos largos es peligrosa, el hielo seco produce daños en la piel y es peligroso para los ojos. El dióxido de carbono, también denominado óxido de carbono (IV) y anhídrido carbónico, es un gas cuyas moléculas están compuestas por dos átomos de oxígeno y uno de carbono. Muchos seres vivos al respirar toman oxígeno de la atmósfera y devuelven dióxido de carbono. El dióxido de carbono es uno de los gases de efecto invernadero (G.E.I.) que contribuye a que la Tierra tenga una temperatura habitable, siempre y cuando se mantenga dentro de un rango determinado. Sin dióxido de carbono, la Tierra sería un bloque de hielo. Por otro lado, un exceso de dióxido de carbono acentúa el fenómeno conocido como efecto invernadero, reduciendo la emisión de calor al espacio y provocando un mayor calentamiento del planeta.

En los últimos años la cantidad de dióxido de carbono ha aumentado mucho y eso contribuye, según el consenso científico, al calentamiento global del clima planetario. ^[31]

La finalidad de esta tesis es la de obtener catalizadores con oro soportado en los óxidos como el TiO_2 y el Al_2O_3 y en pellets de Al_2O_3 recubiertos con TiO_2 y ZrO_2 mediante el método DPU. Con estos catalizadores se llevaron a cabo las pruebas de catálisis para la oxidación del CO en CO_2 . Los catalizadores utilizados en este trabajo fueron del tipo de polvo y en “pellets”, los cuales tienen forma de cilindros, aunque existen en otras formas geométricas tales como esferas y hojuelas. Este trabajo está enfocado en la reacción de oxidación del CO con O_2 para obtener CO_2 mediante catalizadores preparados en laboratorio.

3.-PARTE EXPERIMENTAL.

Los catalizadores fueron preparados por el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU), con el fin de depositar las nanopartículas de oro,^[32] a los materiales preparados se les hicieron pruebas de caracterización para comprobar la presencia de oro, así como de su tamaño y su estado de oxidación. Así mismo se evaluó su actividad catalítica de dichos materiales en la reacción de oxidación de CO.

3.1.- Preparación del catalizador.

3.1.1.-Características de los soportes usados:

Para el depósito-precipitación de nanopartículas de oro se utilizaron *pellets* de γ -alúmina recubiertos con TiO_2 o con ZrO_2 . Las Tablas 3.1 y 3.2 presentan los soportes (*pellets*) utilizados. En dichas tablas se presenta el % en peso teórico de TiO_2 y ZrO_2 , el precursor de Ti o de Zr utilizado, temperatura y tiempo de calcinación de los *pellets*, el complejante utilizado y el método que se utilizó para depositar el precursor del Ti o Zr sobre los *pellets* de γ -alúmina. Dicho método consistió ya sea en la impregnación del *pellet* con el precursor o bien en la impregnación seguida de rotación en un rotavapor.

Los pellets utilizados fueron *pellets* comerciales de γ -alúmina marca SASOL con diámetro de 2.5 mm y longitud variable desde 1.2 mm hasta 10.8 mm.

Como referencia se utilizaron soportes en forma de polvo Al_2O_3 (Aeroxide C Degussa) y TiO_2 (Aeroxide P25 Degussa).

Las Tablas 3.1 y 3.2 presentan un resumen de las condiciones de preparación para el recubrimiento de los *pellets* de γ - Al_2O_3 con TiO_2 y ZrO_2 . Además de estos materiales se utilizaron como soportes Al_2O_3 y TiO_2 en polvo como soportes de referencia.

Tabla 3.1. Preparación de *pellets* de γ -alúmina recubiertos con TiO_2 .

Pellet	TiO_2 nominal (% peso)	Precursor	Soporte	Calcinación	Complejante	Método
PI-O	13.5	-	γ -alúmina SASOL	-	-	-
PI-3	13.5	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	550°CX4h	-	Impregnación
PI-4	13.5	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	550°CX4h	eacac *	Impregnación
PI-5	13.5	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	550°CX4h	-	Rotación
PI-6	13.5	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	550°CX4h	eacac *	Rotación

(*) El agente complejante utilizado fue el etilacetoacetato (eacac).

Tabla 3.2. Preparación de *pellets* de γ -alúmina recubiertos con ZrO_2 .

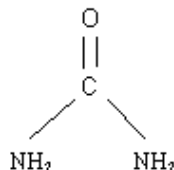
Pellet	ZrO_2 nominal (% peso)	Precursor	Soporte	Calcinación	Complejante	Método
PI-7	13.5	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	300°CX4h	-	Impregnación
PI-8	13.5	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	500°CX4h	-	Impregnación
PI-9	13.5	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	300°CX4h	eacac	Impregnación
PI-10	13.5	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	500°CX4h	eacac	Impregnación
PI-12	13.5	$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$	γ -alúmina SASOL	500°CX4h	-	Rotación

3.1.2.- Reactivos y cálculos para llevar a cabo la Depósito-Precipitación con Urea.

Se utilizaron los siguientes reactivos para el método:

- $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroáurico trihidratado) de Sigma-Aldrich, el cual va a ser depositado tanto en los soportes como en los pellets como nanopartículas de Au^0 ; el PM del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es de 393.83 g/mol.

- Urea: PM = 60.06 g/mol



- Agua destilada.
- Los *pellets* marca SASOL recubiertos con TiO_2 o con ZrO_2 .
- Los soportes (TiO_2 y Al_2O_3) polvos ambos de la marca Degusta.

Inicialmente se preparó la solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido cloroáurico trihidratado) de concentración $4.2 \times 10^{-3} \text{ M}$,^[12,13] de tal forma que al depositarse sobre el soporte, el % en peso fuera de 1% , para tal fin se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$X = \frac{m_{\text{Au}^{+3}}}{(m_{\text{Au}^{+3}} + m_{\text{pellet ó polvo}})} \quad \text{Ec.3.1}$$

$$m_{\text{Au}^{+3}} = \frac{m_{\text{pellet ó polvo}} \cdot X}{(1 - X)} \quad \text{Ec.3.2}$$

Donde:

$m_{\text{Au}^{+3}}$ = masa de Au^{+3} (g)

$m_{\text{pellet ó soporte}}$ = masa de TiO_2 (g) , masa del Al_2O_3 (g) ó pellets (g).

x = fracción masa de oro requerido

Tanto para los soportes como para los *pellets*, se pesaron aproximadamente 3 g de cada sustancia. Utilizando la ec. 3.2 para obtener los gramos de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que hay que pesar se obtiene:

$$m_{\text{Au}^{3+}} = \frac{0.01 \cdot 3 \text{ g}}{1 - 0.01} = 0.0303 \text{ g}_{\text{Au}^{3+}}$$

Con la ec. 3.3 obtenemos la cantidad de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que hay que pesar en base a la masa de iones Au^{3+} que se van 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 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g/mol)

Utilizando la ec. 3.3: Se obtienen los gramos de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que finalmente se tienen que pesar.

$$m_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = 0.0303 \text{ g} \left(\frac{393.83 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{196.97 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \right) = 0.0606 \text{ g}_{\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$$

Con los gramos de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ obtenidos se pueden calcular el número de

moles:

$$\text{Moles}_{\text{Au}^{3+}} = 0.0606 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{393.83 \text{ g}} = 0.0001538 \text{ mol}$$

Con la Ec. (3.4) se calculan las moles de urea:

$$\frac{\text{moles}_{\text{Urea}}}{\text{moles}_{\text{Au}^{+3}}} = 100 \quad \text{Ec.3.4}$$

La relación Urea/Au⁺³ se fijo en 100 en base a lo reportado previamente. ^[13]

$$\text{moles}_{\text{Urea}} = \text{moles}_{\text{Au}^{+3}} \cdot 100 = 0.0001538 \text{ mol} \cdot 100 = 0.01538 \text{ mol}_{\text{Urea}}$$

Utilizando el peso molecular de la urea (60.06 g/mol), se obtienen los gramos de urea que se van a pesar:

$$\text{Moles}_{\text{Urea}} \cdot \text{PM} = (0.01538 \text{ mol}) \cdot \left[60.06 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] = 0.9237 \text{ g}_{\text{Urea}}$$

Si la concentración de la solución de H₂AuCl₄ • 3H₂O debe ser de 4.2 X 10⁻³M,

se tiene:

$$4.2 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{litro}} = \frac{\text{mol}_{\text{Au}^{+3}}}{\text{litro}_{\text{H}_2\text{O}}}$$

entonces:

$$\text{litros de agua} = 0.0001538 \text{ mol}_{\text{Au}^{+3}} / 4.2 \times 10^{-3} \text{ mol/litro} = 0.0366 \text{ litros}$$

$$= 36.6 \text{ ml de agua.}$$

La concentración de la urea es:

$$[\text{Urea}] = \frac{0.01538 \text{ mol}_{\text{Urea}}}{0.0366 \text{ litros}} = 0.42 \text{ M}$$

En el volumen de agua de 36.6 ml se van a disolver el H₂AuCl₄ • 3H₂O y la urea.

Después de haber calculado los pesos teóricos a continuación se presentará la Tabla 3.3 con los pesos reales que se pesaron para cada prueba, tanto para los pellets, como para los soportes, así como los pesos de los reactivos para la preparación del Depósito-Precipitación con Urea.

Tabla 3.3. Pesos y volúmenes reales utilizados para el Depósito-Precipitación de Au sobre los *pellets* de γ -Al₂O₃.

Soporte ó Pellet	Peso del Soporte ó Pellet en (g)	HAuCl ₄ • 3H ₂ O (g)	Urea (g)	Agua (ml)
TiO ₂	2.9964	0.0642	0.9242 g	36.6
Al ₂ O ₃	2.9917	0.0653	0.9240	36.6
PI-0	3.0007	0.0654	0.9383	36.6
PI-3	3.0016	0.0656	0.9378	36.6
PI-4	2.9908	0.0649	0.9367	36.6
PI-5	2.9882	0.06304	0.9374	36.6
PI-6	3.0057	0.0633	0.9372	36.6
PI-7	3.0106	0.0636	0.9374	36.6
PI-8	3.0058	0.0636	0.9373	36.6
PI-9	3.0065	0.0666	0.9390	36.6
PI-10	2.9916	0.0641	0.9381	36.6
PI-12	2.9990	0.0642	0.9381	36.6

3.1.3. Descripción del procedimiento utilizado para el depósito de oro.

Los soportes y *pellets* fueron previamente secados a 100°C durante 24 horas.

Au/TiO₂.

El H₂AuCl₄ • 3H₂O se pesó lo más rápidamente posible (0.0642 g), ya que es muy higroscópico. Se disolvió en un volumen de aproximadamente 3 ml de agua destilada, (se tomaron los 3 ml de los 38 ml de agua), y se vertió inmediatamente en el reactor, previamente calentado a 80 °C, ya que la sensibilidad a la luz produce la reducción de Au⁺³ a Au⁰, para esto, el reactor debe de cubrirse con papel aluminio y debe de estar en constante agitación para provocar turbulencia. En el resto del agua se disolvió la urea (0.9242 g) y se vertió al reactor; con esto se tiene una concentración de iones Au⁺³ aproximada a 4.2×10⁻³ M;^[12,33], y una concentración para la urea de 0.42 M, después se pesó el soporte (en forma de polvo o *pellet*) y se vertió en el mismo reactor. La agitación duró aproximadamente 20 horas a la temperatura de 85 °C en forma constante y se tapó el reactor para evitar pérdidas debido a la evaporación. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del proceso que se utilizó para el Deposito-Precipitación con Urea (DPU).

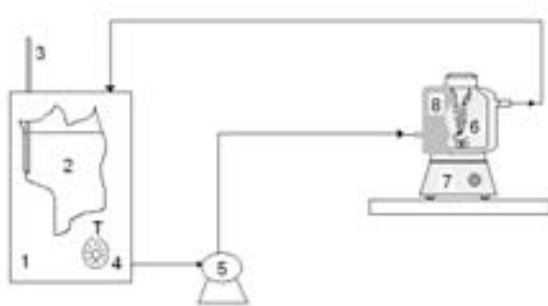


Figura 3.1. Componentes del proceso: (1) Calentador de líquido; (2) Agua destilada; (3) Termómetro; (4) Regulador de temperatura; (5) Bomba; (6) Reactor encaquetado; (7) Agitador magnético; (8) Papel aluminio.

3.1.4. Contacto entre la solución precursora y el soporte ó *pellet*.

El método DPU involucra el depósito de compuestos de Au (III) en la superficie del soporte ó *pellet*. 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 sobre el soporte. La formación del precipitado de oro a pH cercano a 3 explica el hecho 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. El DPU, es un método apropiado para la preparación de catalizadores de oro sobre varios soportes óxidos con un punto isoeléctrico en el rango de 5–8 (TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2).^[32] Después de la primera hora de contacto se deposita casi todo el oro con el método de DPU; entonces se dice que comienza la maduración.

3.1.5. Maduración

A través del tiempo que dura la agitación de la solución, esta se va madurando desde el primer contacto entre el soporte ó *pellet* y la solución precursora, con el DPU al aumentar el tiempo de maduración conlleva a un límite en la distribución de los tamaños de las nanopartículas y a una disminución en el promedio del tamaño de las nanopartículas, esto ocurre entre las 2 y 4 horas de haberse agitado, en este tiempo el tamaño promedio se ve reducido de 5.2 a 2.7 nm, después de este tiempo, llegando hasta las 90 horas de agitado el cambio en el tamaño no varía mucho desde 2.7 a 2.4 nm.^[13] Entonces el tamaño de las

nanopartículas depende del tiempo de la maduración, durante la experimentación se utilizaron 20 horas de maduración con agitación constante y una temperatura constante de recirculación de agua de 80 °C.

3.1.6. Separado, lavado y centrifugación.

Después de la maduración, la mezcla con la solución precursora y el soporte que estaban en el reactor se distribuyeron en 6 tubos de centrifugado y se llevaron a centrifugar por 15 minutos a 5000 rpm; se obtuvieron 2 fases, una solución líquida y una sólida, a la solución líquida se le midió el pH el cual fue de 8.7 y luego esta solución fue desechada. La fase sólida fue regresada al reactor agregándole un volumen de 200 ml de agua destilada para disolverla (con la recirculación de agua caliente) en el reactor durante unos 10 minutos, luego se volvió a distribuir en los 6 tubos para centrifuga y se centrifugaron a las mismas condiciones que antes, al terminar la centrifugación, se obtuvieron otra vez las 2 fases sólida y líquida y se separaron, a la solución líquida se le midió el pH y fue desechada y a la fase sólida se le volvió a repetir todo lo anterior por otras 3 veces más, a continuación de manera ilustrativa se muestran en la Tabla 3.4 los pHs obtenidos de cada solución después de cada lavado y centrifugado para el caso de la preparación de la muestra de Au/TiO₂ (polvo).

Tabla 3.4. Preparación de la muestra Au/TiO₂.

Lavado y centrifugado	pH	Observaciones
1	7.77	Solución turbia
2	6.94	Solución turbia
3	5.64	Solución incolora
4	5.08	Solución incolora

El motivo de los lavados es para eliminar restos de Cl^- (veneno catalítico) ^[13], NH_4^+ , OH^- que se produjeron durante la disolución de la urea; ver ec. 3.5 y trazas de oro que no precipitaron.

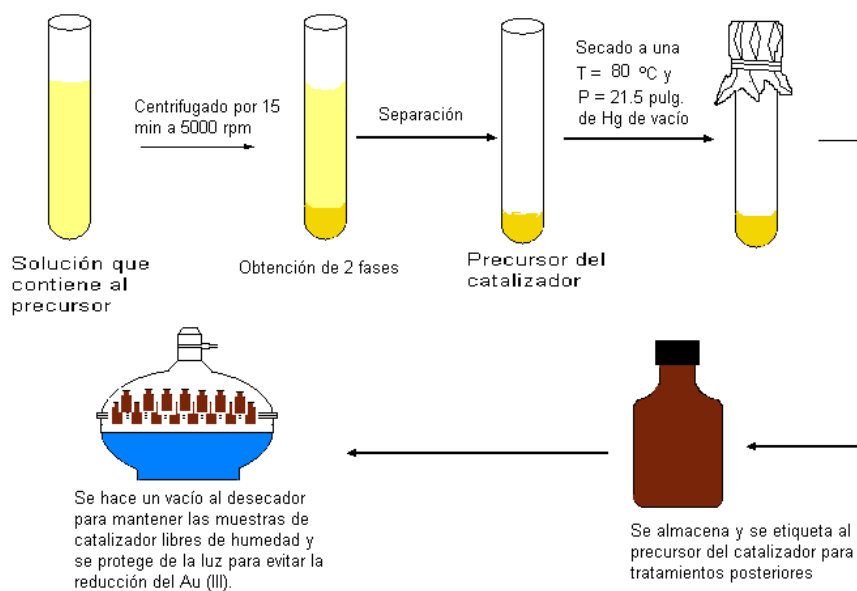
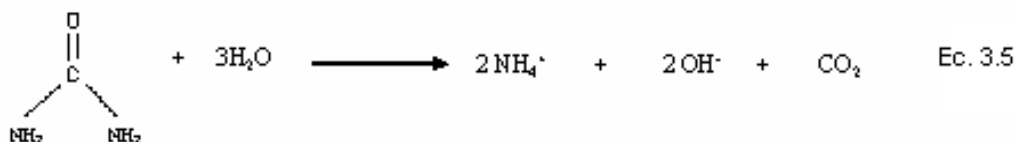


Figura 3.2. Proceso de lavado, secado y almacenamiento de las muestras.

Se observa que en cada lavado el pH va disminuyendo hasta el valor de 5.08 en el cuarto lavado, lo cual indica que se ha removido casi en su totalidad las sustancias que no están interactuando con el soporte. En esta última etapa de lavado, centrifugado y separado, se obtuvo en los tubos un sólido húmedo de color amarillo beige, el cual es el predecesor del catalizador final que se desea obtener, este sólido aún se encuentra húmedo, y es necesario hacerle un secado, el cual se efectúa en una estufa a vacío ($P = 21.5$ pulg. de Hg y $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$) durante 2 horas para eliminar la humedad. Al final del secado se obtiene un

sólido de color gris, el cual es el soporte y el Au^{+3} , dicho sólido se guarda en un frasco color ámbar, que se conserva en un desecador, al cual se le hace vacío para evitar la humedad y se protege el desecador de la luz hasta que se necesite reducirlo a Au^0 [34]. En la Figura 3.2 se muestra el proceso de los lavados, centrifugación, secado y almacenado del sólido precursor del catalizador.

Preparación de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ por el método DPU. En la Tabla 3.5 se muestran las cantidades de cada sustancia que se pesaron para llevar a cabo el depósito-precipitación con urea.

Tabla 3.5. Sustancias utilizadas para el D.P.U.

Soporte	Peso del Soporte (g)	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	Urea (g)	Agua (ml)
Al_2O_3	2.9917	0.0653	0.9240	40

Todo el proceso que se siguió para la preparación de Au/TiO_2 se repitió para la preparación de $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el tiempo de reacción fue de aproximadamente 20 horas, el contenido del reactor se dividió en 6 tubos para centrifugar y se llevó a centrifugar para obtener el sólido o predecesor, una vez que se obtuvo el sólido el cual fue rosado pálido, se separó de la fase líquida, esta se le midió el pH el cual fue de 8.62 y luego fue desechada. A continuación se muestra en la Tabla 3.6 los pHs de los 4 lavados que se hicieron al precursor para eliminar los iones y restos de oro que no precipitaron en el soporte. Una vez que terminó el último lavado el sólido se llevó a secar en la estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y a una presión de vacío de 21.5 mmHg durante 2 horas a partir de que se alcanzó la temperatura anterior ($80\text{ }^\circ\text{C}$). Una vez terminado el secado se obtuvo un sólido de color crema el cual fue envasado, etiquetado y llevado a un desecador al vacío y protegido de la luz.

Tabla 3.6. Preparación de la muestra Au/Al₂O₃.

Lavado y centrifugado	pH	Observaciones
1	7.06	Solución incolora
2	6.66	Solución incolora
3	5.16	Solución poco turbia
4	5.21	Solución poco turbia

3.1.7. Depósito de Au sobre los pellets.

Au / (pellet). Los pellets se secaron durante 20 horas antes de llevarse a cabo el depósito, el $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en aproximadamente 2 ml de agua destilada y se vertió en el reactor previamente cubierto con papel aluminio y con agua de recirculación, en el resto del agua destilada se disolvió la urea y se vertió en el reactor con agitación constante, finalmente se pesaron los pellets y se vertieron en el reactor, se tapó el reactor para evitar pérdidas por evaporación, el tiempo de reacción fue de 20 horas. Del reactor se obtuvieron dos fases, una suspensión y los *pellets*, ambos se separaron en dos tubos y se centrifugaron a 5000 rpm durante 15 minutos, de un tubo se obtuvo un sólido de color amarillo, el cual se separó del líquido, al líquido se le midió el pH el cual fue de 9.12 y se desechó; el sólido se mantuvo en el tubo para secarlo, a los *pellets* se les hicieron los lavados agregando agua destilada en cada uno de ellos un volumen de 165 ml, en total fueron 4 lavados, el tiempo de cada lavado fue de aproximadamente 10 minutos con agitación constante y con recirculación en el reactor para mantener una temperatura constante de 50 °C, a continuación se muestran los pHs de cada lavado en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Preparación de las muestras (*pellets*)

Lavado y centrifugado	pH	Observaciones
1	8.50	Solución amarillenta
2	6.70	Solución amarillo tenue
3	5.66	Solución amarillo menos tenue
4	5.98	Solución incolora

Después de los lavados el sólido y los *pellets* fueron secados en una estufa operando a vacío durante 2 horas y con una presión de vacío de 21.5 mmHg, ambos después del secado fueron envasados, etiquetados y puestos en un secador al vacío para protegerlos de la humedad y se cubrió el secador de la luz para evitar la reducción del Au (III). Este mismo procedimiento se utilizó para todas las muestras de *pellets* preparadas.

3.1.8 Tratamiento térmico.

Después de que el oro ha sido depositado en el soporte o en el *pellet*, este tendrá actividad catalítica cuando el oro este como oro metálico ^[12] y no como Au⁺³, por lo que se le debe de hacer el tratamiento térmico para reducir el oro. El tratamiento térmico para la catálisis se llevo a cabo en un reactor cilíndrico de cuarzo el cual tenía en su parte media un plato poroso en el cual se depositó el precursor o el *pellet*, estos se depositaron sobre una capa de fibra de vidrio; el reactor se cubrió con un calentador conectado a un equipo de microreacción para ir elevando su temperatura, se hizo pasar aire puro como gas de arrastre en el reactor con un flujo de 100 ml/min, en el cual la temperatura se iba aumentando

con una velocidad de 2 °C/min, hasta alcanzar una temperatura final de 300 °C, cuando se llegó a esta temperatura se mantuvo por 2 horas esta temperatura para el tratamiento térmico. En la Figura 3.3 se muestra un esquema de tratamiento térmico para las muestras que fueron utilizadas para la catálisis. En la Tabla 3.7 se muestran los pesos en gramos de cada una de las muestras para su tratamiento térmico.

Tabla 3.7. Pesos de las muestras para el tratamiento térmico, las cuales fueron usadas para la catálisis.

Soporte ó Pellet	TiO ₂	Al ₂ O ₃	PI-0	PI-3	PI-4	PI-5
Peso (g)	0.04	0.100	0.1013	0.1007	0.1000	0.1080
Soporte ó Pellet	PI-6	PI-7	PI-8	PI-9	PI-10	PI-12
Peso (g)	0.0991	0.1053	0.1062	0.1017	0.0998	0.1040

Tres parámetros importantes son decisivos en el tamaño de las partículas del catalizador durante el tratamiento térmico, la temperatura de tratamiento, la naturaleza del gas de arrastre y flujo del gas de arrastre ^[34]. El oro tiene compuestos que son inestables, el Au₂O₃ tiene un ΔH_f de +19.3 kJ/mol, ^[35] otros compuestos óxidos del oro tienen valores de ΔH_f positivos con lo cual se observa una alta inestabilidad para el Au₂O₃, ya que tiene una vida media de 22 h a 22 °C y de 166 h a 0 °C y con una energía de activación de disociación de 57 kJ/mol, entonces como se observa, el Au₂O₃ es inestable aún a bajas temperaturas^[36]. Entonces si se aumenta la temperatura y debido a la inestabilidad del Au₂O₃, habría una descomposición espontánea de éste, lográndose el depósito de oro como Au⁰.

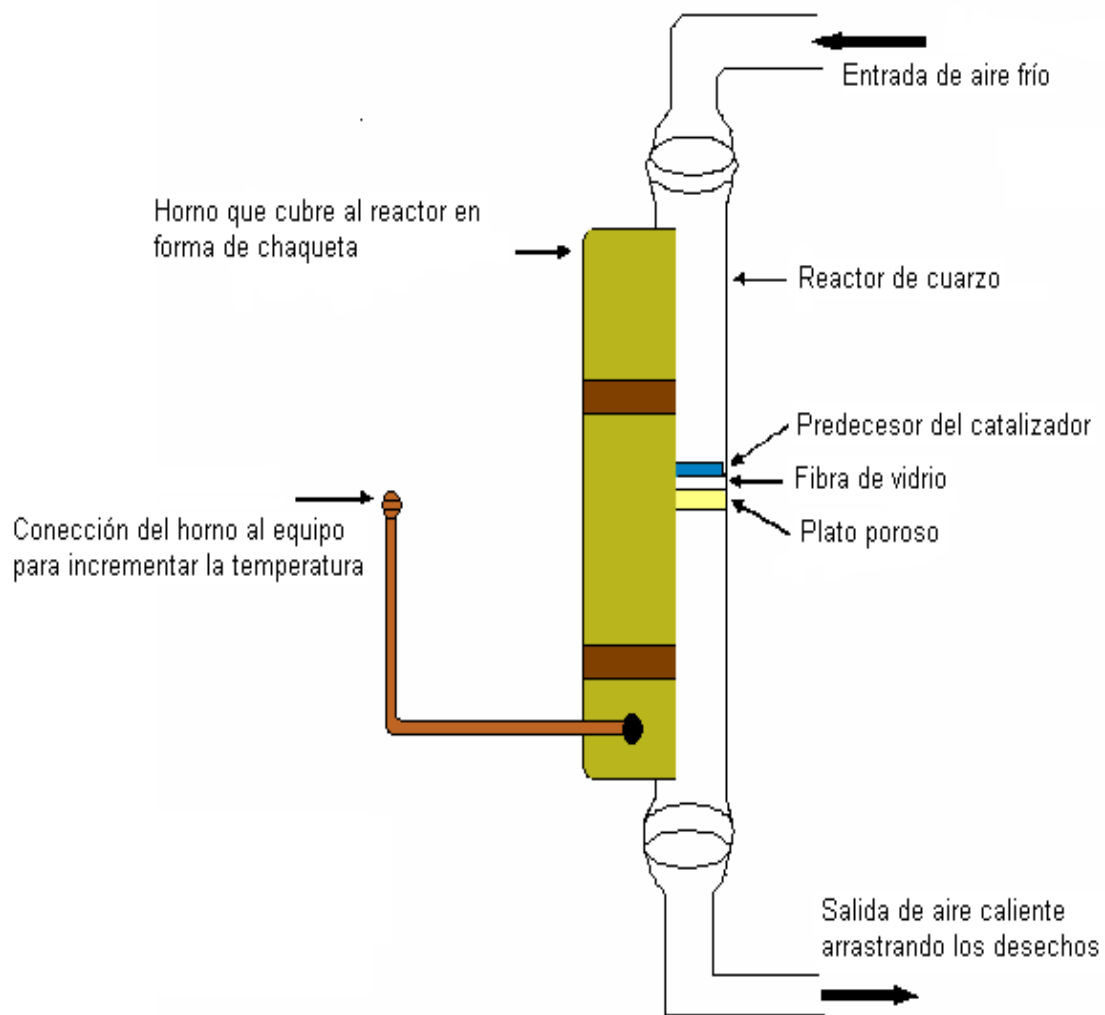


Figura 3.3. Tratamiento térmico del predecesor del catalizador.

3.1.8.1. Influencia de la temperatura.

Al aumentar la temperatura en el tratamiento térmico, también se aumenta el tamaño de las nanopartículas, cuando se llega a 150 o 200 °C el Au^{+3} se reduce completamente a Au^0 [12,33], sin embargo, de 200 a 500 °C el tamaño de la partícula no se incrementa considerablemente, aún cuando la temperatura de fusión de las nanopartículas de oro es de aproximadamente de 300 °C [37], esto supone que las estabiliza el soporte.

3.1.8.2. Influencia del gas de arrastre.

Investigadores han demostrado que la especie $\text{Au}(\text{OH})_3$ no es la especie que precipita sobre el soporte cuando se utiliza el método DPU, [13,34] los análisis químicos han detectado átomos de nitrógeno, hidrógeno y carbono, [34] entonces, aún cuando se deposite el oro metálico en el soporte, se deben de eliminar estos elementos que están en los soportes, esto se logra cuando se aumenta la temperatura en el reactor, el gas que se utilizó para este propósito fue aire puro. Las nanopartículas tienen un tamaño de 3.3 nm a 250 °C utilizando aire [34], las temperaturas a la que ocurre la reducción completa del Au^{+3} a Au^0 utilizando aire están entre 150 y 200 °C [12,38], utilizando una mezcla de hidrógeno con argón se obtienen nanopartículas más pequeñas de 2.1 nm [34]. Se ha propuesto que el tamaño de las nanopartículas de oro es más pequeño con hidrógeno que con aire lo que es debido a que comienza la reducción a baja temperatura provocando una fuerte interacción entre las partículas de oro y el soporte previniendo que se aglomeren, además utilizando hidrógeno se remueven cloruros en la superficie como el HCl . [20]

3.1.8.3. Influencia del flujo del gas de arrastre.

El tamaño de las nanopartículas depende mucho de la razón del flujo del gas de arrastre con respecto al tamaño de la masa que se va a tratar [34], debido a esto se utilizó el mismo flujo para todas las pruebas, utilizándose un flujo de 100 ml/min y aproximadamente 0.1 g de la muestra (Tabla 3.7). La función del flujo del gas de arrastre es que elimina el agua contenida en los predecesores y los

cloruros remanentes, estos cloruros provocan aglomeraciones de partículas. ^[34] Antes del tratamiento térmico, los predecesores tenían un color diferente al que obtuvieron después de dicho tratamiento, por ejemplo, el Au/TiO₂ mostraba un color morado antes de la calcinación, y después de esta, obtuvo un color morado; el Au/Al₂O₃ tenía un color rosa antes de la calcinación y un color café después de esta, en la Tabla 3.8 se muestran los colores de los soportes ó pellets antes y después del tratamiento térmico:

Tabla 3.8. Colores de las muestras antes y después del tratamiento térmico.

Soporte ó Pellet	Color antes del tratamiento térmico	Color después del tratamiento térmico
TiO₂	Gris azulado	Morado
Al₂O₃	Rosa	Café oscuro
PI-0	Amarillo-verde	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-3	Amarillo con manchas blancas	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-4	Amarillo en el área lateral y blanco en las bases	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-5	Amarillo en el área lateral y morado y blanco en las bases	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-6	Algunos amarillo en el área lateral y morado en las bases y otros morados	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-7	Gris en el área lateral y morado y rosa en las bases	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-8	Amarillo en el área lateral y blanco y rosa en las bases y otros amarillos	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-9	Verde oscuro y algunos negro en el área lateral y rosa en las bases	Negro en el área lateral y puntos rosas en las bases
PI-10	Algunos amarillo y otros amarillo en el área lateral y rosa en las bases	Negro en el área lateral y rosado en las bases
PI-12	Naranja en el área lateral y rosa en las bases	Negro en el área lateral y rosado en las bases

3.1.9. Pruebas catalíticas.

Durante las pruebas de catálisis se utilizaron los siguientes gases para llevar a cabo la reacción de la oxidación:

- N_2 con un flujo de 60 ml/min como gas de arrastre.
- CO/N_2 con un flujo de 20 ml/min (mezcla al 5% en vol).
- O_2/N_2 con un flujo de 20 ml/min (mezcla al 5% en vol).

Una vez hecha la mezcla corresponde al 1% en volumen de CO y 1% en volumen de O_2 en volumen, balance de N_2 , tomando como base 100 ml/min.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se muestran al reactor utilizado para el proceso de la catálisis:

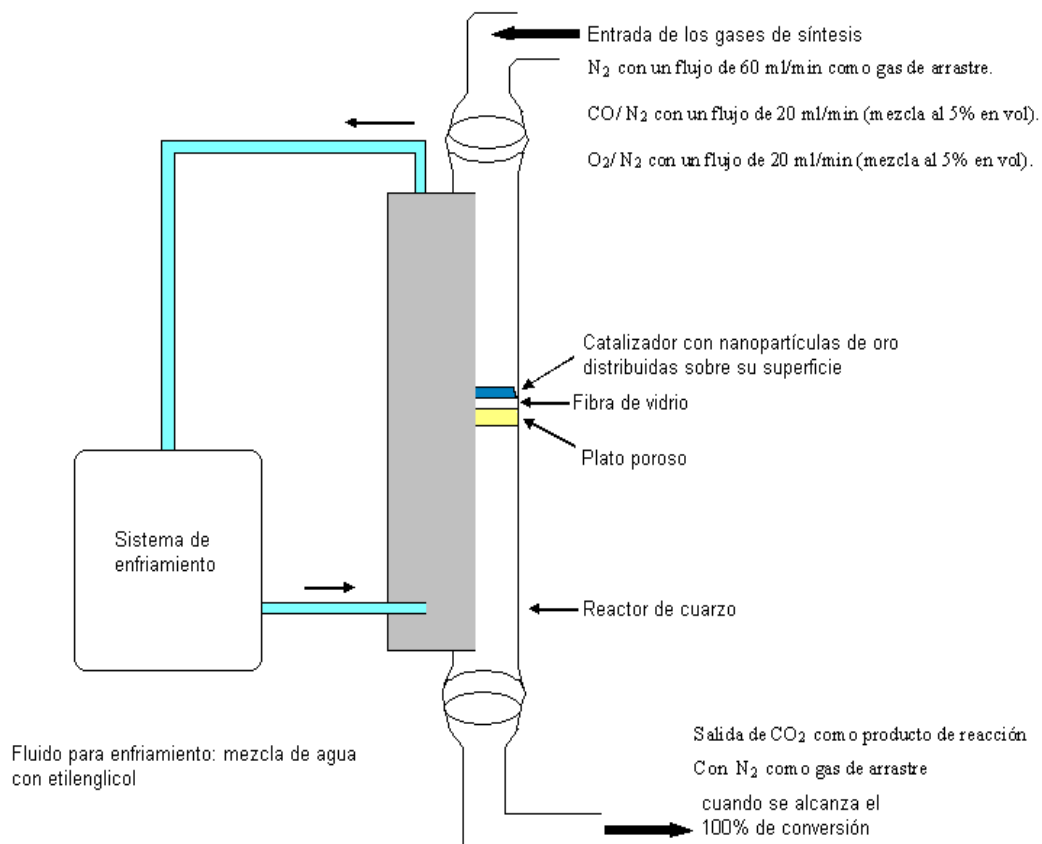


Figura 3.4. Sistema de enfriamiento para el reactor.

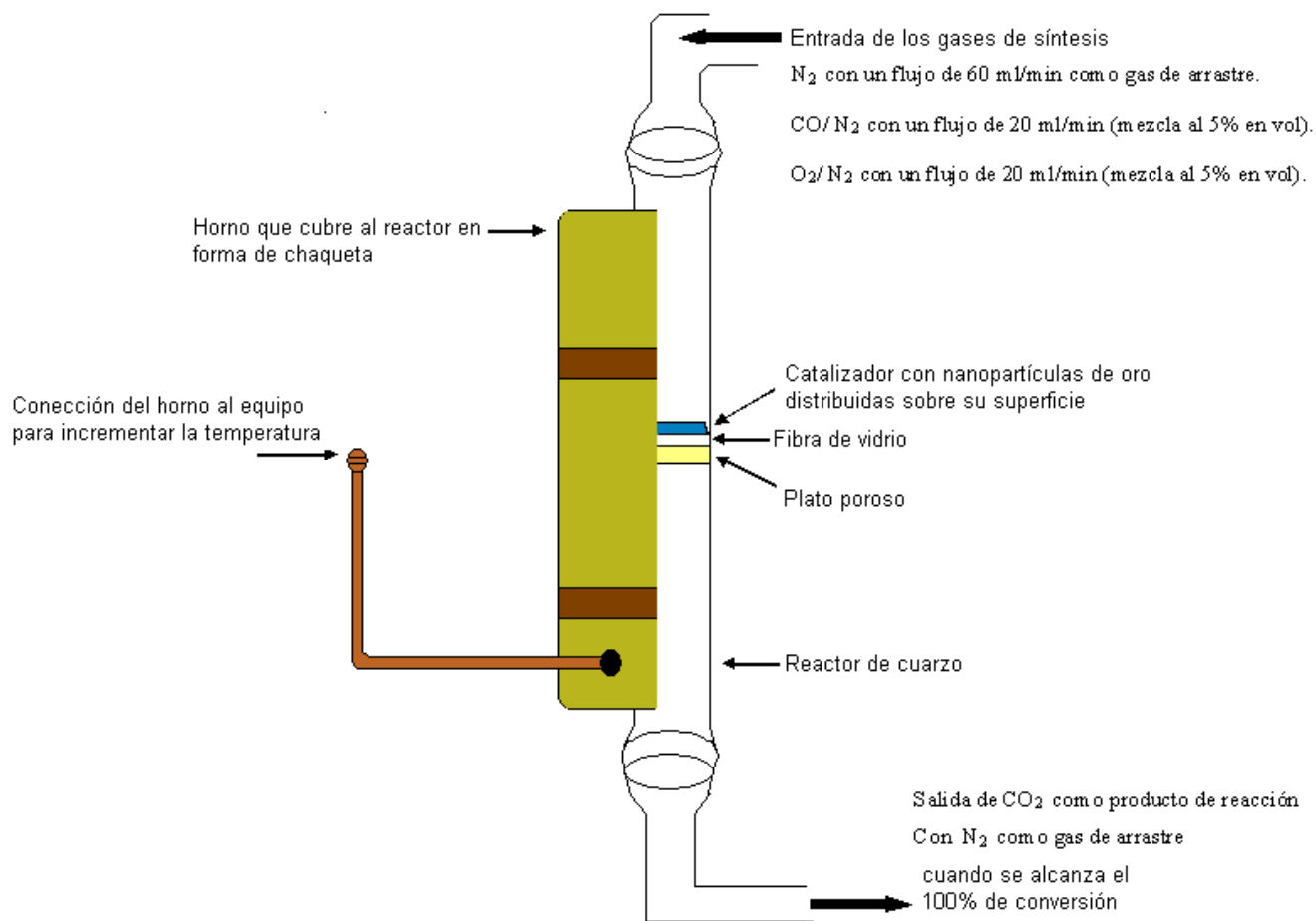


Figura 3.5. Sistema de calentamiento para la catálisis.

3.1.10. Equipo de reacción.

Las pruebas se llevaron a cabo en un equipo de microrreacción acoplado a la salida con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N con Detector de Ionización de Flama FID. El sistema de reacción en fase gas, es un sistema de microrreacción (in-situ research, RIG-150) provisto de un reactor de cuarzo en el que se realizan in-situ el tratamiento térmico de las sustancias para evitar posibles cambios de las sustancias al ser expuestas a condiciones distintas a las del tratamiento ó a las de la reacción. El sistema puede realizar estudios

cinéticos, ya que permite temperaturas de reacción desde $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los equipos se muestran en las siguientes Figuras 3.6, 3.7, 3.8 y 3.9.



Figura 3.6. Equipo de microreacción con enfriamiento.



Figura 3.7. Equipo de microreacción con calentamiento.



Figura 3.8. Cromatógrafo de gases empleado en el análisis de las muestras de reacción.



Figura 3.9. Equipo de microrreacción acoplado a la salida con el cromatógrafo de gases.

Una vez realizado el tratamiento térmico para reducir el oro, se procedió a efectuar las pruebas de actividad catalítica. Como primer paso el catalizador se enfrió a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se evaluó el comportamiento catalítico, después se fue aumentando la temperatura utilizando un horno conectado al equipo (ver Figuras

3.5 y 3.7) hasta alcanzar los 300 °C, dicho horno se programó para que calentará con una rampa de 2 °C / minuto.

El sistema tiene un programa en el cual mediante una válvula de by-pass se hacen pasar ó no los gases de reacción por el reactor, con la finalidad de determinar la concentración inicial de CO, una vez que se ha alcanzado la temperatura de -5 °C y con la válvula de by-pass conectada, la cual no permite pasar los gases de reacción por el reactor, el cromatógrafo inyecta una muestra de gas para determinar la concentración inicial del CO. El tiempo de retención del CO es de 2.04 minutos, una vez que se determina la concentración inicial, se desconecta el by-pass, y entonces se permite el paso de los gases de reacción por el reactor y el cromatógrafo empezará a analizar la dependencia de la actividad catalítica ó la conversión del catalizador con respecto a la temperatura. Cada 10 minutos el cromatógrafo realiza una inyección de la mezcla de reacción y la va analizando en el transcurso de este tiempo. El resultado del análisis se muestra en forma de picos cromatográficos, como ya se mencionó el tiempo de retención del CO fue de 2.04 minutos y para el CO₂ fue de 4.02 minutos. Con estos picos se determinan las concentraciones, calculando el área bajo la curva del pico se puede evaluar la conversión que se va teniendo respecto a la temperatura con la ecuación 3.6.

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde:

C_{A0} = Concentración inicial, es decir, el área bajo la curva que se registro con el by-pass activado.

C_A = Concentración registrada a cada una de las temperaturas de reacción, es decir, el área bajo la curva sin el by-pass empezando desde la temperatura más baja hasta la temperatura más alta.

X = Conversión de CO a CO₂.

3.1.11. Calcinación de las muestras.

La calcinación de las muestras se llevó a cabo, utilizando un reactor en forma de “U”, el cual contiene un plato poroso donde se deposita la muestra de polvo ó *pellet* para llevar a cabo la reducción del oro; ver Figuras 3.10 y 3.11.

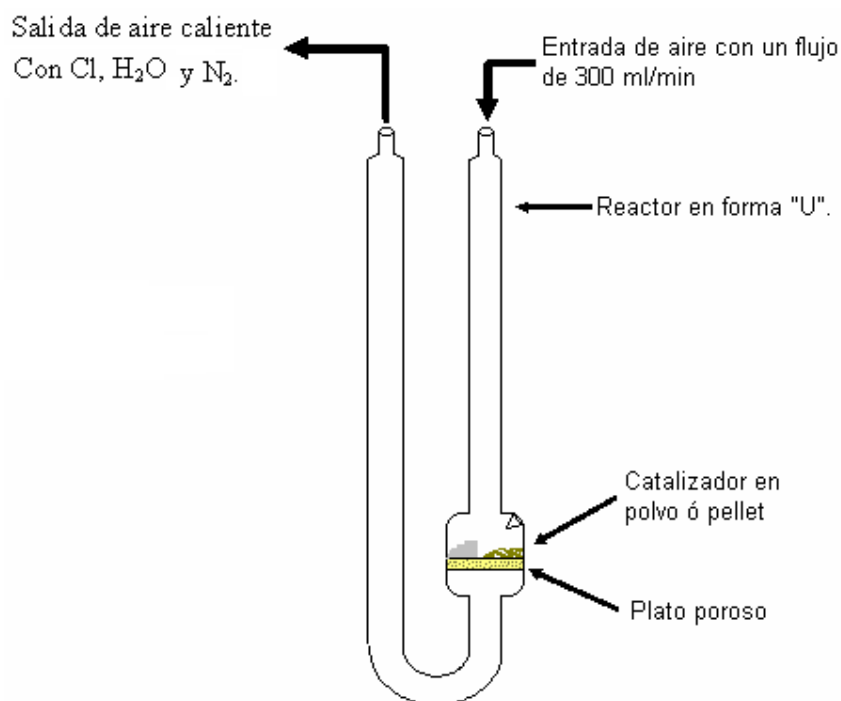


Figura 3.10. Reactor en forma de “U” para el tratamiento térmico de las muestras utilizadas para las pruebas de espectroscopia UV-Visible.

Dicho reactor fue puesto dentro del horno para la calcinación (ver Figura 3.11), se hizo pasar aire con un flujo de 300 ml/min, en el cual mediante un programa de temperatura, esta se aumento de la temperatura ambiente a 300 °C (rampa de calentamiento de 2 °C/min.), una vez alcanzada dicha temperatura la muestra se mantuvo durante 2 horas a esta misma temperatura.

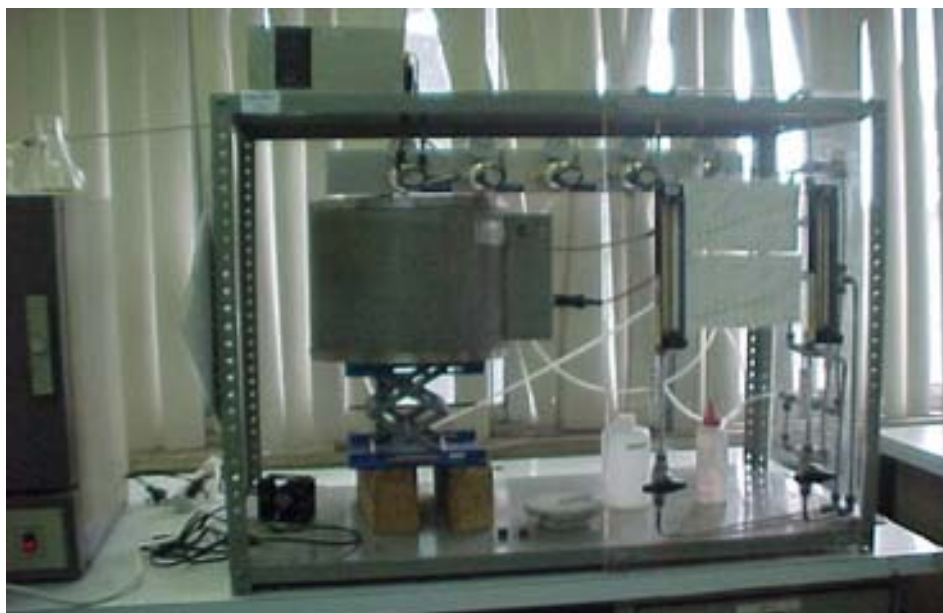


Figura 3.11. Equipo para realizar la calcinación de las muestras utilizadas para la espectroscopía UV-Visible.

3.1.12. Espectroscopía UV-Visible.

La Espectroscopía UV-Visible de las muestras fue realizada en el Instituto de Física de la UNAM para detectar la presencia del plasmón de superficie de las nanopartículas de oro metálico.

Para detectar la presencia de oro en forma cualitativa se hacen pruebas de absorción luminosa, esto se realizó con un espectrofotómetro de fibra óptica ultravioleta-visible marca Ocean Optics, modelo USB2000.

Las muestras se irradiaron con un haz luminoso en el rango de luz ultravioleta a visible (200 a 850 nm) registrando la absorbancia y graficando los diferentes espectros de absorción. Cuando las muestras son irradiadas por este tipo de radiación electromagnética, un porcentaje de esta radiación se absorberá en la muestra y se producirá una excitación en los electrones de valencia promoviéndolos a otro nivel de mayor energía, al ser irradiadas las

nanopartículas esféricas, la oscilación de su campo eléctrico hace que se produzca una oscilación coordinada de sus electrones, entonces cuando se descentra su nube electrónica respecto a su núcleo, surge una fuerza restauradora como resultado de las dos fuerzas; la de su núcleo y la de sus electrones, esto hace que oscile la nube electrónica respecto a la estructura de su núcleo. La densidad electrónica, la masa efectiva del electrón, su forma y tamaño de la distribución de carga determinan la frecuencia de dichas oscilaciones, a la oscilación colectiva de los electrones se le llama resonancia bipolar de plasmón de la partícula ^[39]. 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 espectroscopía UV-Visible ^[40], entonces cada metal tiene una banda de absorción característica llamada “banda de plasmón”. El valor de absorbancia para la banda de plasmón del oro (la presencia del plasmón quiere decir que el oro está en su estado de oxidación como Au⁰), está entre 550 y 560 nm ^[41], este se ubica entre las longitudes de onda mencionadas como una cresta. Las muestras calcinadas que se analizaron por este tipo de radiación electromagnética fueron tratadas térmicamente con aire a la temperatura de 300 °C por 2 horas. En la Figura 4.1 se presentan los espectros de absorción de los diferentes catalizadores, en ellas se aprecia la cresta pronunciada, la cual se ubica entre las longitudes de onda mencionadas.

3.1.13. Análisis Elemental.

El análisis elemental de las muestras, se llevó a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo en su laboratorio de Caracterización de Materiales y Espectroscopias, en el Área de Emisión de Plasma, utilizando el método EPA-6010C, para metales.

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1 Análisis elemental por Emisión de Plasma (Inductive Coupling Plasma ICP).

La Tabla 4.1 presenta el análisis elemental de las muestras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma de *pellets* que fueron recubiertas con TiO_2 y ZrO_2 en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de Au^0 , también en la tabla se presentan las muestras en forma de polvos $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 en las cuales también se hizo el depósito de nanopartículas de Au^0 .

Como se observa la Tabla 4.1 la cual esta dividida en tres partes, en la primera parte se presentan los catalizadores en forma de polvos; $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con su contenido de Au % en peso y Zr % en peso y Au/TiO_2 con su contenido de Au % peso y Ti % en peso, en la segunda parte se presentan los catalizadores en forma de *pellets* con su contenido de Au % peso y Ti % en peso, y en la tercera parte se presentan los catalizadores en forma de *pellets* con su contenido de Au % en peso y Zr % en peso. En la primera parte, se presentan los catalizadores en forma de polvo y el catalizador en el que se depositó la mayor cantidad de oro fue la muestra $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.39 %), mientras que para el Au/TiO_2 se depositó una menor cantidad de oro metálico. En la segunda parte de la Tabla 4.1 se presentan los catalizadores en forma de *pellets* con la cantidad de % peso de Au y % en peso de Ti que fue depositado. El contenido de oro en los catalizadores varía como lo muestra la Tabla 4.1, así, los catalizadores Au/PI 4, Au/PI 5 y Au/PI 0 presentan alto contenido de oro depositado, mientras que en el catalizador Au/PI 3 (0.29 %) se depositó una menor cantidad de oro y la muestra Au/PI 6 fue la de menor cantidad de oro depositado (0.15 %).

Tabla 4.1. Análisis elemental de las muestras (Au/Al₂O₃ y Au/TiO₂) polvos y (Au/TiO₂ y Au/ZrO₂) pellets.

Muestra (polvos)	Au % en peso
Au/Al ₂ O ₃	1.39
Au/TiO ₂	0.70

Muestra (pellets)	Au % en peso	Ti % en peso
Au/PI 0	0.62	0
Au/PI 3	0.29	3.55
Au/PI 4	0.90	7.15
Au/PI 5	0.84	4.69
Au/PI 6	0.15	4.34

Muestra (pellets)	Au % en peso	Zr % en peso
Au/PI 7	0.45	0.33
Au/PI 8	0.45	0.29
Au/PI 9	0.36	3.19
Au/PI 10	0.18	1.81
Au/PI 12	0.59	0.39

En lo que se refiere al recubrimiento con TiO_2 , se observa que en la muestra Au/PI 4 fue en la que la mayor cantidad de recubrimiento se obtuvo, las muestras (Au/PI 5, Au/PI 6, Au/PI 3) fueron casi iguales y la de menor cantidad de recubrimiento fue la muestra Au/PI 0 en la cual la cantidad de recubrimiento de Ti en el catalizador fue de cero, lo cual es congruente, ya que esta muestra no fue recubierta con TiO_2 durante la síntesis.

En la tercera parte de la Tabla 4.1 se presentan los catalizadores en forma de *pellets* con la cantidad de % en peso de Au y % en peso de Zr, se observa que en la muestra Au/PI 12 es en donde se depositó una mayor cantidad de oro, le siguen Au/PI 7, Au/PI 8 y por último Au/PI 10. En las muestras (Au/PI 7, Au/PI 8) la cantidad de oro depositado fue similar. En lo que se refiere al recubrimiento con ZrO_2 se observa que en la muestra Au/PI 9 fue en la que mayor cantidad de ZrO_2 se depositó, le siguió en cantidad la muestra Au/PI 10, Au/PI 12, Au/PI 7 y por último Au/PI 8.

La cantidad de oro depositado en los *pellets* se esperaba que fuera del 1%. Como puede observarse en la Tabla 4.1, la cantidad de oro depositado sobre los *pellets* siempre fue inferior al teórico. Cabe resaltar que durante la preparación de las muestras, después de que se depositó el oro y después de que se separaban los *pellets* de las aguas madres, éstas contenían un precipitado que pudo haberse formado por desprendimiento del recubrimiento (TiO_2 o ZrO_2) de los *pellets*, así como oro no depositado sobre los *pellets*, pero que precipitó en la solución. El precipitado fue separado del líquido y analizado por ICP. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla 4.2. En ella se puede observar que efectivamente una parte del recubrimiento de los *pellets* pasó a la solución, además que en dichos precipitados contenían una cantidad apreciable de oro, lo que confirma que parte del oro precipita en la solución y no en la superficie de los *pellets*.

Tabla 4.2. Análisis elemental de los precipitados obtenidos durante el depósito de oro sobre los *pellets*.

Muestra (pp)	Au % en peso	Ti % en peso
Au/PI 0	6.54	0
Au/PI 3	8.79	6.10
Au/PI 4	6.12	10.45
Au/PI 5	4.98	9.72
Au/PI 6	3.22	8.62

Muestra (pp)	Au % en peso	Zr % en peso
Au/PI 7	6.92	4.21
Au/PI 8	6.23	3.24
Au/PI 9	2.84	7.14
Au/PI 12	9.89	5.25

4.2 Espectroscopia UV-visible

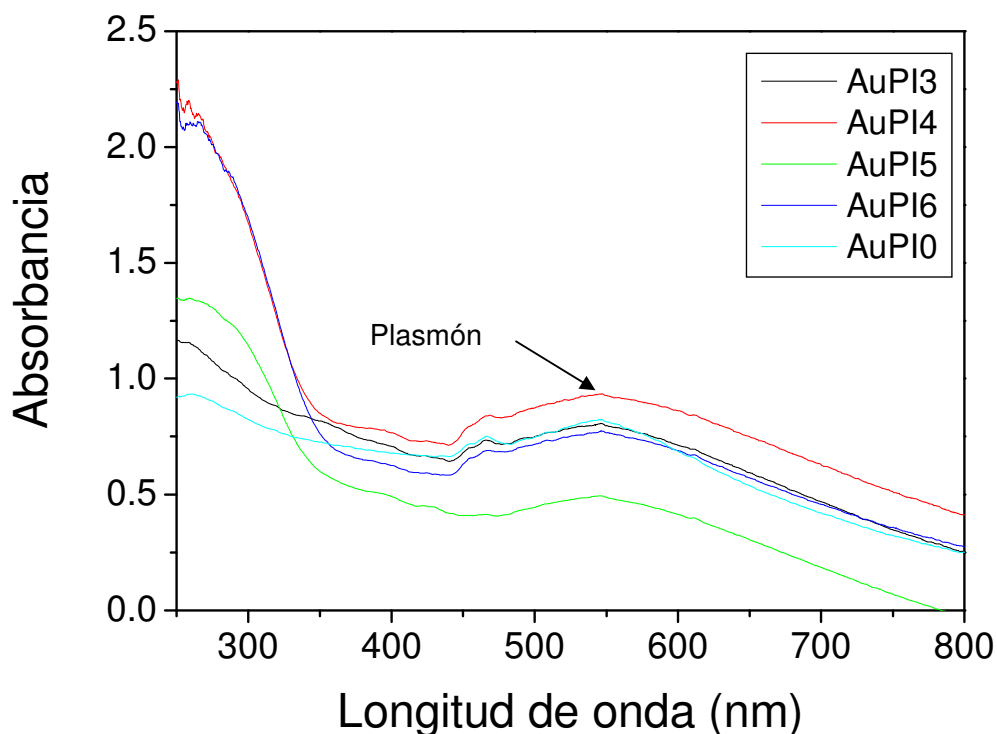


Figura 4.1 Espectro de absorción de las muestras de Au/TiO₂/Al₂O₃.

En la Figura 4.1 se muestran los espectros de absorción de las muestras recubiertas con TiO₂ en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro y se observa que los espectros de absorción muestran un pico llamado plasmón a la longitud de onda máxima entre 540-550 nm, el cual nos indica la presencia de oro metálico^[12]. Entre las longitudes de onda de 250 a 350 nm se presentan las bandas de transferencia de carga debida a la presencia de TiO₂, excepto para la muestra de Au/PI 0, donde dicha banda no se presenta debido a que esta muestra no fue recubierta con TiO₂. Si se superponen todas las curvas se observa que a un valor de absorbancia fijo del plasmón es casi idéntico en todas las muestras. Como puede observarse en la Figura 4.1 las muestras que presentan una mayor contribución en la zona de transferencia de carga del TiO₂ son en las que el análisis elemental muestra que hay una mayor cantidad de Ti.

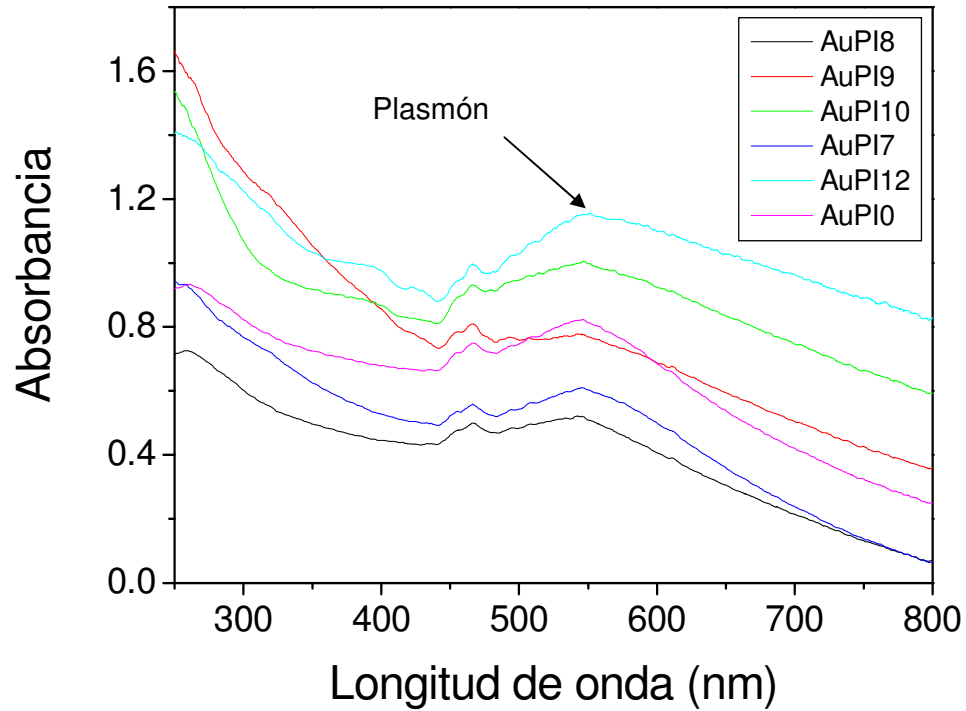


Figura 4.2 Espectro de absorción las muestras de Au/ZrO₂/Al₂O₃.

Las mismas observaciones se presentan en la Figura 4.2, solo que en este caso todas las muestras estaban recubiertas con ZrO₂, entre las longitudes de onda de 250 y 425 nm se presentan las bandas de transferencia de carga debido a la presencia de ZrO₂ y se observa el contenido de este compuesto en todas las muestras. En esta misma figura se observa que entre los 540 y 550 nm se ubica el máximo del plasmón para cada una de las muestras lo cual indica que el oro se encuentra totalmente reducido (Au⁰).

4.3 Pruebas de actividad catalítica

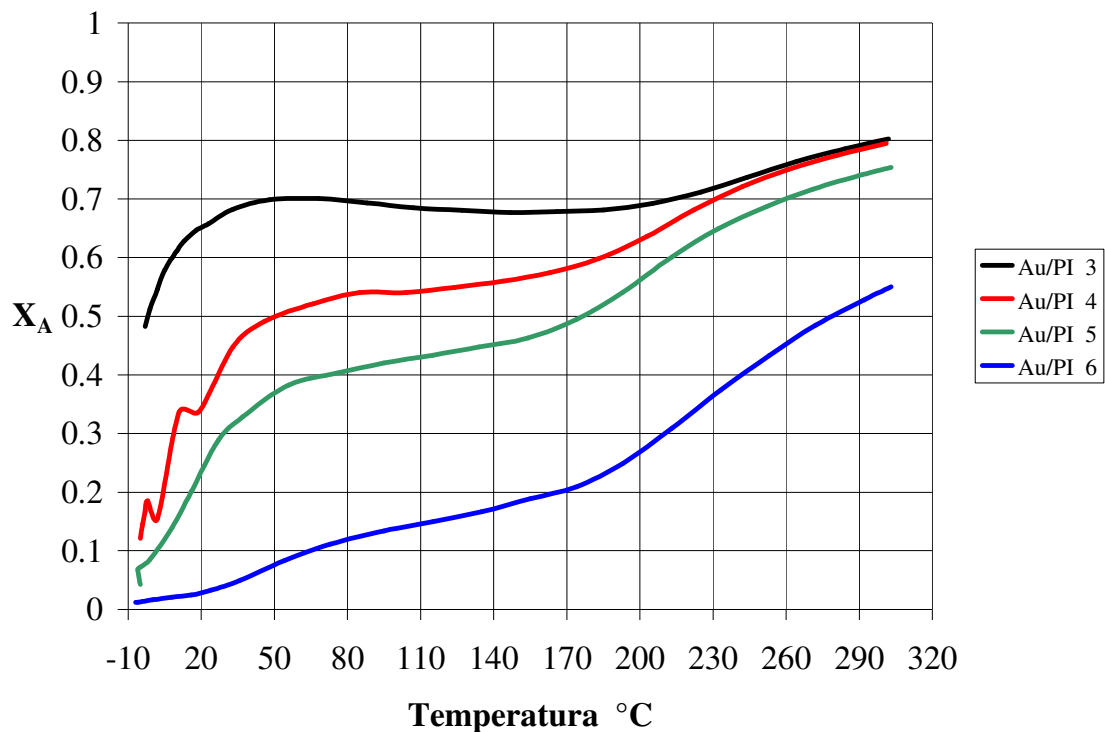


Figura 4.3. Comparación del grado de conversión respecto a la temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertas con TiO_2 en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro metálico.

En la Figura 4.3 se muestra una curva de conversión contra temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertos con TiO_2 , en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de Au^0 . En la que se observa que la muestra Au/PI 3 es la que presenta mayor grado de conversión, pero a la temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ su grado de conversión se vuelve constante y solo comienza a aumentar hasta los $210\text{ }^\circ\text{C}$, este comportamiento podría explicarse debido a un mecanismo de difusión que impidiera la llegada de los reactivos hacia el centro activo de las nanopartículas de oro o hacia el soporte. Las muestras Au/PI 4 y Au/PI 5 muestran un grado de conversión casi constante entre los $80\text{ }^\circ\text{C}$ y $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Después de esta temperatura sus grados de conversión vuelven a aumentar. La muestra Au/PI 6 es la muestra que menor grado de conversión presentó, la conversión fue aumentando con la temperatura lentamente y solo hasta la temperatura de 190 °C en adelante fue donde se observó un aumento más significativo de su grado de conversión. De acuerdo con el análisis elemental de la Tabla 4.1 el catalizador Au/PI 3 es el que contiene menos oro metálico que los demás (0.29 % de Au), a excepción de Au/PI 6 (0.15 % de Au) y además es el más activo de todos. Esto podría explicarse por el tamaño de las partículas de oro, esto es los catalizadores se hacen más activos si el tamaño de sus partículas es menor a 5 nm, Dado que el tamaño de partículas pudo variar de una muestra a otra, el efecto de la carga de oro en las muestras podría convertirse en un factor secundario en la determinación del grado de conversión. Por otro lado, el catalizador Au/PI 3 es también el que contiene menos recubrimiento con TiO_2 (3.55 % de Ti) salvo la muestra Au/PI 0, según la Tabla 4.1. Aunque el papel del soporte se sabe que es un factor importante en esta reacción, no se ha determinado con exactitud su función en la actividad catalítica, ya que existen diversos trabajos en los que no hay concordancia respecto a su rol en el mecanismo de reacción.

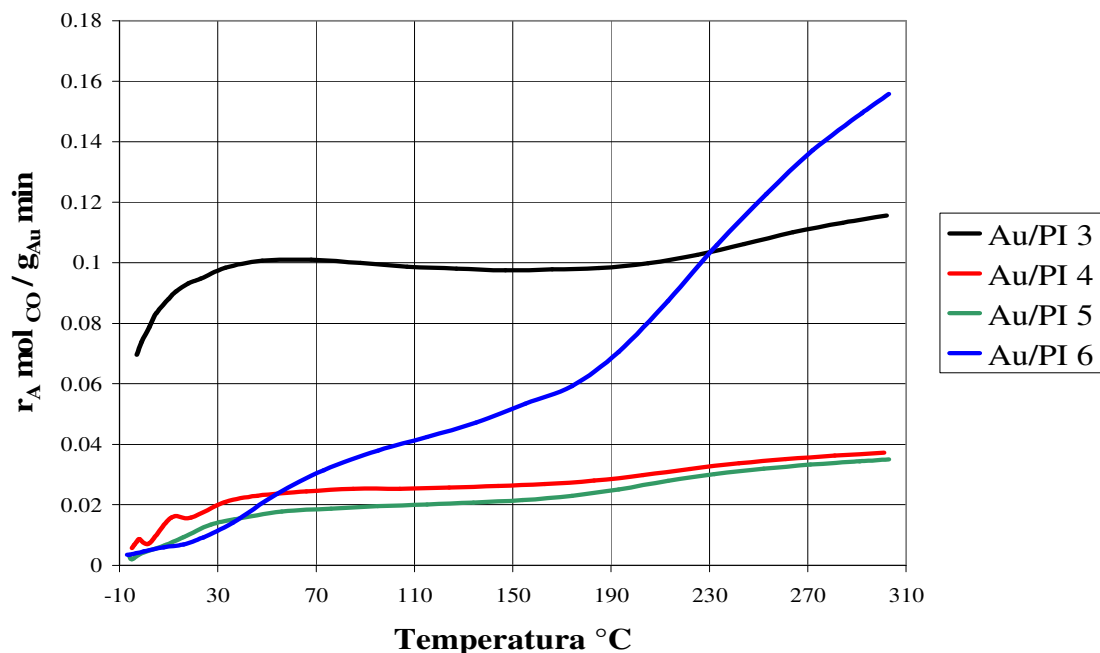


Figura 4.4. Gráfica de velocidad de reacción contra la temperatura para los catalizadores en forma de *pellets* recubiertos con TiO₂ en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.4 se presentan las curvas de velocidad de reacción contra temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertas con TiO₂ en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de Au⁰, el catalizador Au/PI 3 es el que presenta valores más altos de velocidades hasta los 230 °C, el catalizador Au/PI 4 presenta velocidades de reacción más altas que Au/PI 5 y Au/PI 6 hasta la temperatura de 50 °C, después de ésta temperatura su velocidad de reacción se mantiene constante, y después de los 50 °C aumenta su velocidad de reacción muy poco; el catalizador Au/PI 5 es el que presentó las velocidades de reacción más bajas que todos los catalizadores, sólo supera al catalizador Au/PI 6 en el intervalo de temperatura de 10 a 40 °C; por último el catalizador Au/PI 6 presenta un aumento de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura en forma proporcional. A temperaturas menores de 40 °C presenta las menores

velocidades de reacción que todos los catalizadores, después de aproximadamente 55 °C presenta velocidades de reacción más altas que los catalizadores Au/PI 4 y Au/PI 5, a la temperatura mayor de 230 °C su velocidad de reacción se hace mayor que la de todos los catalizadores.

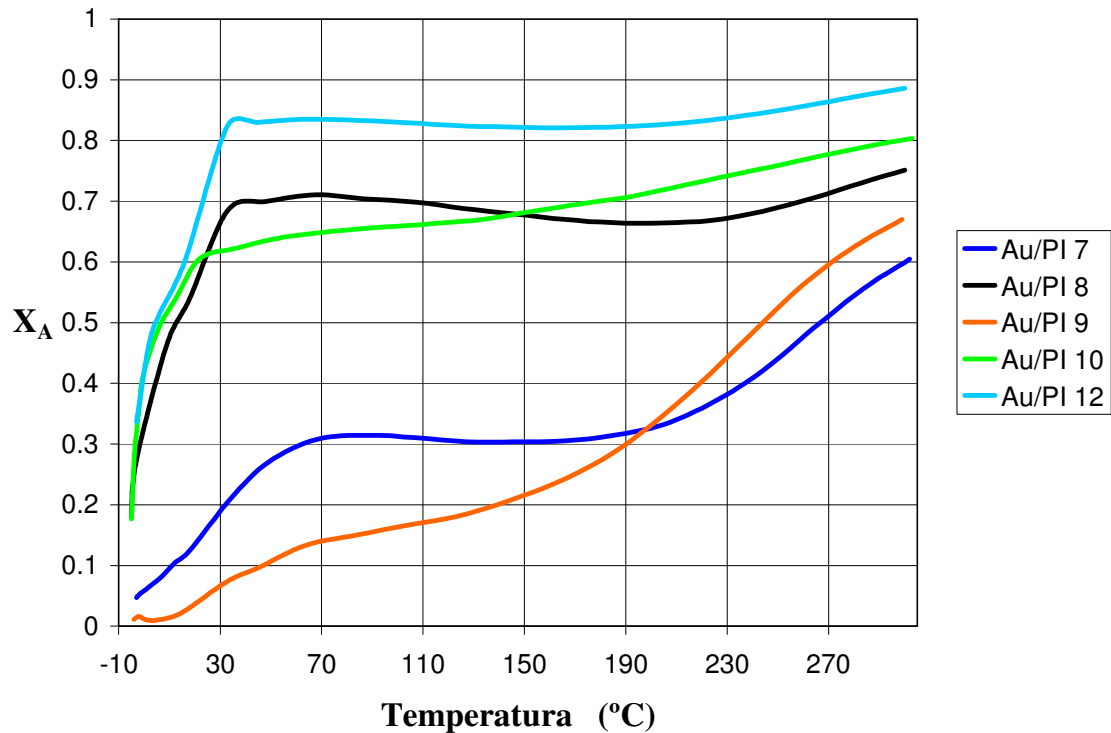


Figura 4.5. Comparación del grado de conversión respecto a la temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertas con ZrO_2 en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro metálico.

En la Figura 4.5 se presentan las gráficas de conversión contra temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertas con ZrO_2 en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de Au^0 , y se observa que la muestra de mayor grado de conversión es Au/PI 12, entre -7 °C y 30 °C tiene una conversión alta, pero a partir de esta última temperatura y hasta 240 °C se hace casi constante, después de esta temperatura la conversión solo aumenta un poco, las muestras Au/PI 8 y Au/PI 10 muestran comportamientos similares pero con un grado de

conversión más bajo, la muestra Au/PI 7 tiene un comportamiento similar, aunque las conversiones por este catalizador son mucho menores que las presentadas por Au/PI 8 y Au/PI 10; entre las temperaturas de 65 y 200 °C su grado de conversión es casi constante; a la temperatura mayor de 200 °C se incrementa de nuevo su grado de conversión; por último el catalizador Au/PI 9 es el que muestra el menor grado de conversión y lo va aumentando con la temperatura, a una temperatura de 200 °C en adelante aumenta su grado de conversión e incluso se hace más alto que el de la muestra Au/PI 7.

De acuerdo con la Tabla 4.1 el catalizador Au/PI 12 es el que contiene mayor cantidad de oro metálico (0.59 % en peso de Au) y es también el más activo de acuerdo a la Figura 4.5. Al catalizador Au/PI 12 le siguen en cantidad de oro depositado el Au/PI 7, el Au/PI 8, el Au/PI 9 y por último Au/PI 10, en este caso, al parecer coincide que el que tiene más oro metálico depositado es el que tiene mayor grado de conversión. Aunque nuevamente el tamaño de partícula del oro pudiera jugar un papel muy importante sobre el grado de conversión.

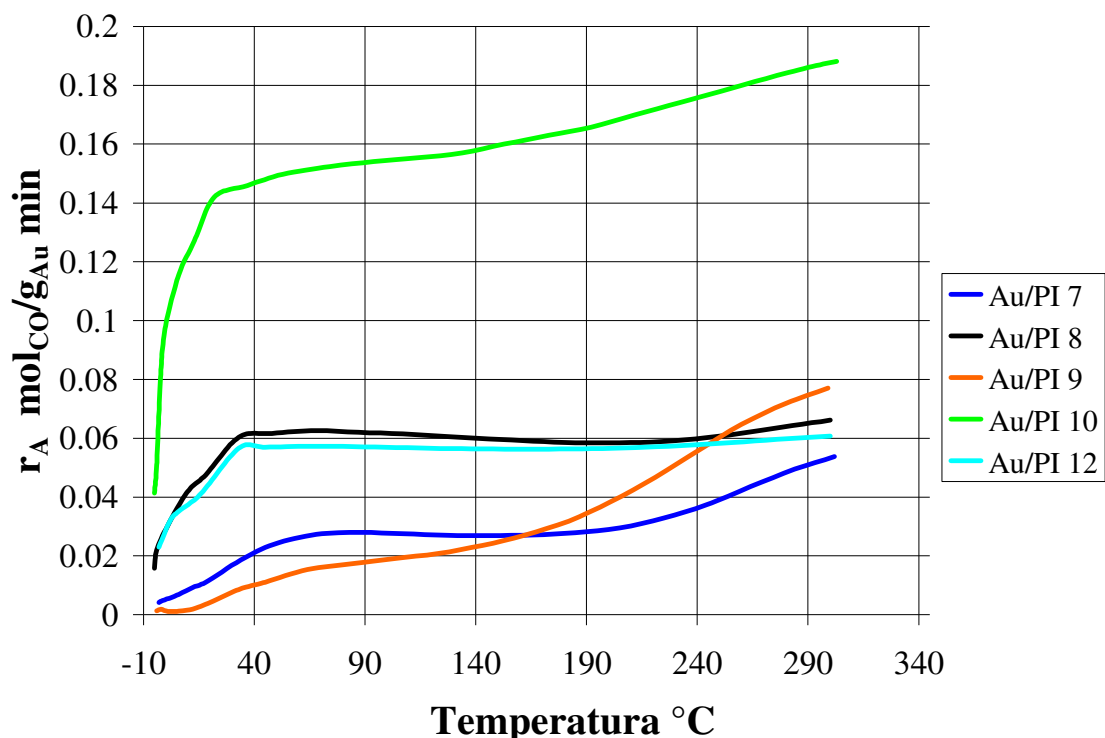


Figura 4.6. Gráfica de velocidad de reacción contra la temperatura para los catalizadores en forma de *pellets* recubiertos con ZrO_2 en la reacción de oxidación de CO.

En la Figura 4.6 se presentan las curvas de velocidad de reacción contra temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertas con ZrO_2 en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de Au^0 . El catalizador Au/PI 10 es el que muestra valores más altos de velocidades de reacción en todo el intervalo de temperaturas, le siguen los catalizadores Au/PI 8 y Au/PI 12 los cuales son muy similares, a una temperatura mayor de $30\text{ }^\circ\text{C}$ sus velocidad de reacción se hacen casi constantes, por último los catalizadores Au/PI 7 y Au/PI 9 los cuales tienen velocidades de reacción muy similares hasta una temperatura de alrededor de $160\text{ }^\circ\text{C}$, después de esta temperatura las actividades de Au/PI 9 y Au/PI 7 aumentan un poco, e incluso a una temperatura de aproximadamente $250\text{ }^\circ\text{C}$ se hace mayor su actividad catalítica que la de Au/PI 7, Au/PI 8, Au/PI 9 y Au/PI 12.

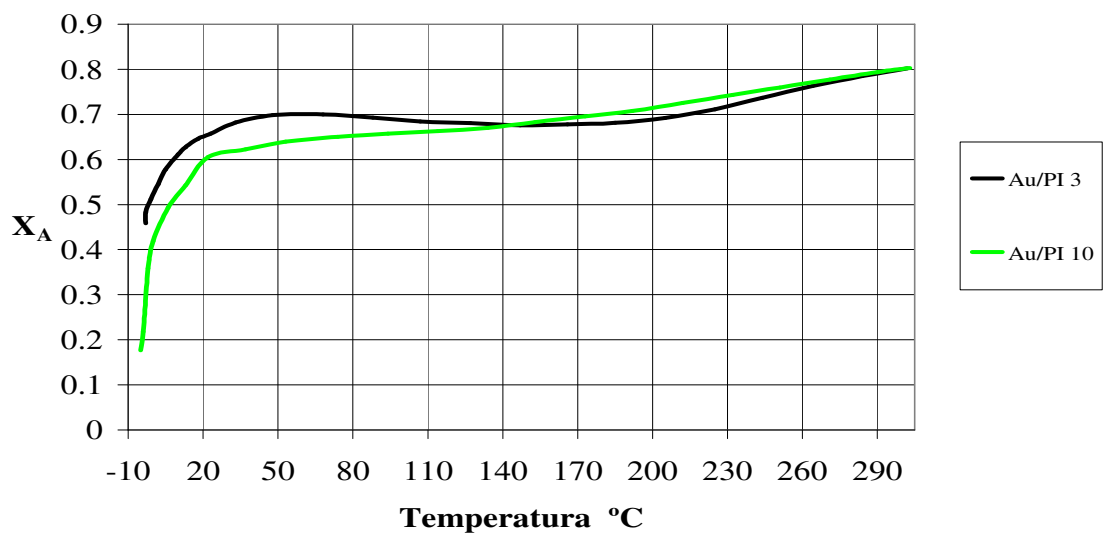


Figura 4.7. Comparación del grado de conversión respecto a la temperatura entre los *pellets* de mayor actividad recubiertos con TiO_2 (Au/PI 3) y los *pellets* de mayor actividad recubiertos con ZrO_2 (Au/PI 10).

En la Figura 4.7 se muestran las curvas de conversión contra temperatura de las muestras de Au/PI 3 y Au/PI 10 que fueron las muestras más activas para los *pellets* recubiertos con TiO_2 y ZrO_2 respectivamente en las cuales se observa que ambos catalizadores presentaron similitud en su grado de conversión en su especie. En ella se observa que la muestra recubierta con ZrO_2 (Au/PI 10) tuvo un menor grado de conversión que la muestra recubierta con TiO_2 (Au/PI 3) hasta una temperatura de aproximadamente $140\text{ }^\circ\text{C}$, entre las temperaturas de 140 y $290\text{ }^\circ\text{C}$, el Au/PI 10 presentó un grado de conversión un poco más alto que Au/PI 3, después de la temperatura de $290\text{ }^\circ\text{C}$ ambos presentaron el mismo grado de conversión.

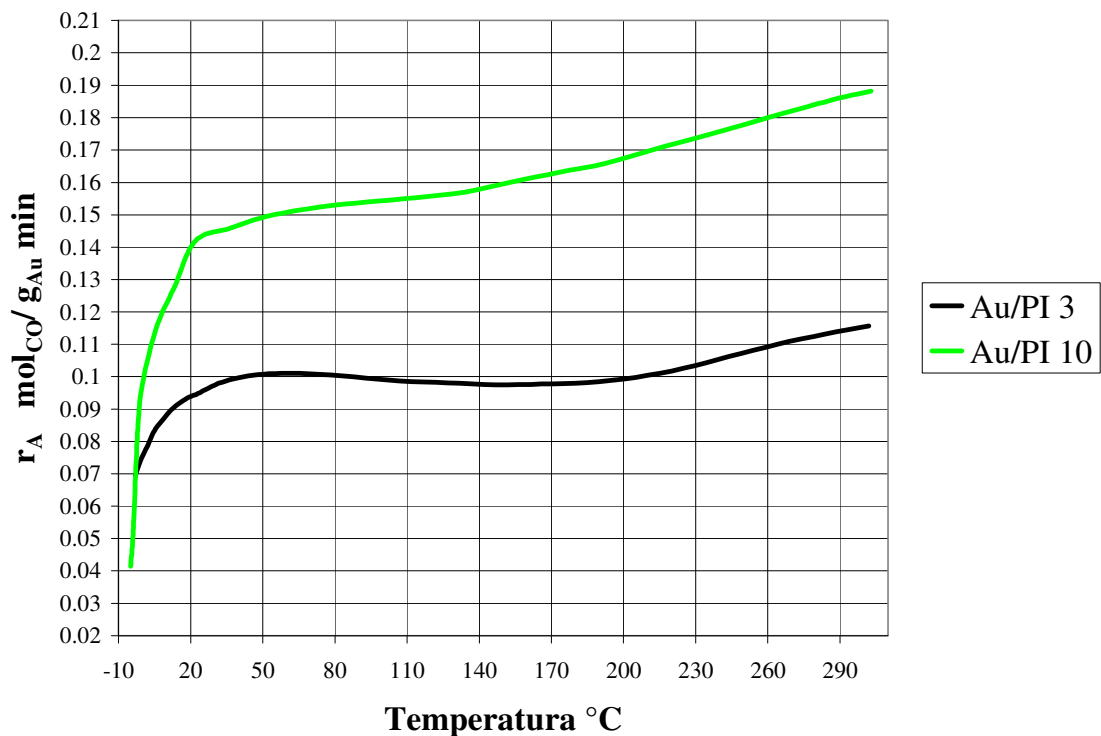


Figura 4.8. Gráfica de velocidad de reacción vs. Temperatura para los catalizadores Au/PI 3 y Au/PI 10 los cuales presentaron las mayores velocidades de reacción en su especie, (recubiertos con TiO_2 y con ZrO_2 respectivamente).

En la Figura 4.8 se presentan las curvas de la velocidad de reacción contra temperatura para las muestras en forma de *pellets* Au/PI 10 y Au/PI 3 recubiertas con ZrO_2 y TiO_2 respectivamente, las cuales tuvieron la mayor actividad catalítica. De acuerdo con la Figura 4.8 se observa que de los dos catalizadores, el catalizador Au/PI 3 tuvo valores más altos de velocidad de reacción respecto al Au/PI 10 a bajas temperaturas, a partir de la temperatura de aproximadamente $0\text{ }^\circ\text{C}$ el catalizador Au/PI 10 aumenta su velocidad de reacción y su velocidad de reacción se hace mayor que la de Au/PI 3 en todo el intervalo de temperaturas.

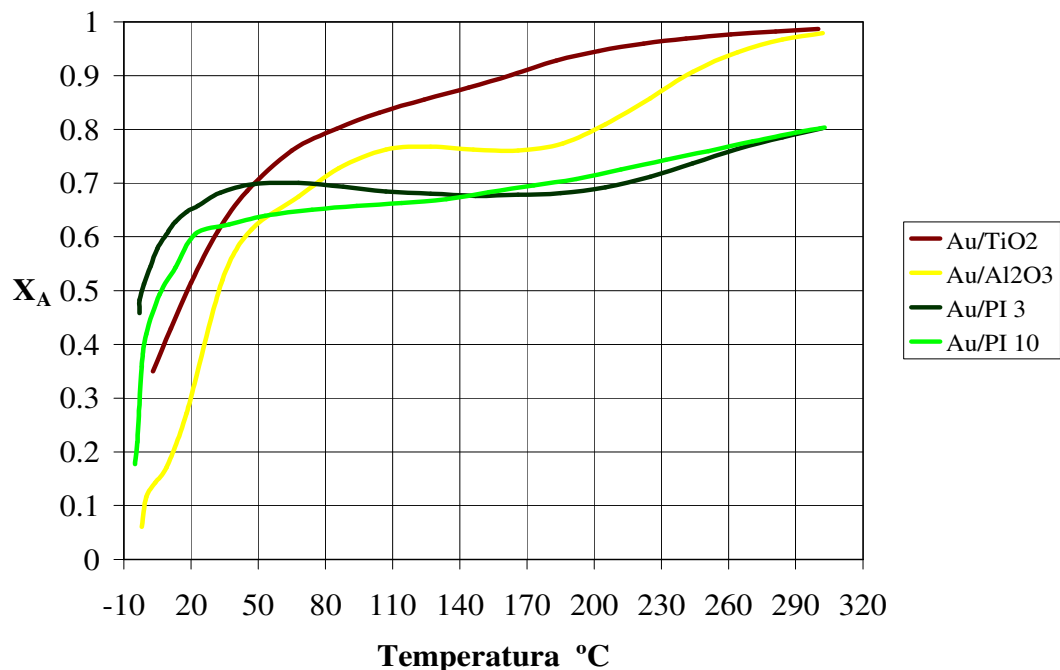


Figura 4.9. Comparación del grado de conversión contra temperatura para los catalizadores en forma de *pellets* recubiertos con TiO_2 (Au/PI 3), y recubiertos con ZrO_2 (Au/PI 10), así como también los catalizadores en forma de polvos

(Au/ TiO₂ y Au/Al₂O₃) en los cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro metálico.

En la Figura 4.9 se muestran las curvas de la conversión contra temperatura de los catalizadores en forma de *pellets* recubiertos con TiO₂ y ZrO₂ (Au/PI3 y Au/PI 10) y los catalizadores (Au/Al₂O₃ y Au/TiO₂) en forma de polvos.

A bajas temperaturas el catalizador Au/PI 3 presenta el mayor grado de conversión que todos los demás; a partir de la temperatura de aproximadamente 50 °C en adelante el catalizador que presenta el mayor grado de conversión es Au/TiO₂, le sigue en mayor grado de conversión el catalizador Au/Al₂O₃; los catalizadores en forma de *pellets* presentaron menor grado de conversión que los que están en forma de polvos y su grado de conversión es muy similar. A la temperatura de aproximadamente 300 °C el catalizador Au/TiO₂ alcanza casi el 100% de conversión, los pellets solo alcanzan un 80% de conversión a esta temperatura.

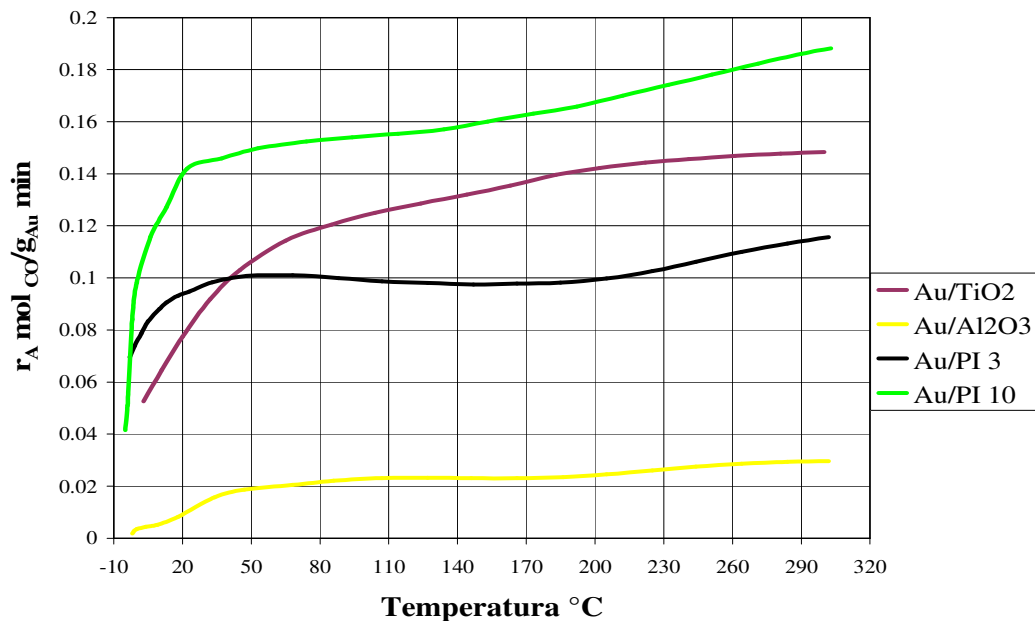


Figura 4.10. Comparación de la velocidad de reacción contra temperatura para los catalizadores en forma de *pellets* recubiertos con TiO₂ (Au/PI 3), y recubiertos con ZrO₂ (Au/PI 10), así como también para los catalizadores en

forma de polvos (Au/TiO_2 y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$) en los cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro metálico.

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de la velocidad de reacción contra la temperatura para las muestras en forma de *pellets* recubiertos con TiO_2 y ZrO_2 (Au/PI3 y Au/PI 10) y las muestras de $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ y Au/TiO_2 en forma de polvos; en la Figura 4.10 se observa que a bajas temperaturas el catalizador Au/PI 10 es la que presenta valores más altos de velocidades de reacción, siguiéndole el Au/PI 3 , Au/TiO_2 , y por último el $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$. A partir de la temperatura de 20°C en adelante el catalizador Au/PI 10 es el que presenta las mayores velocidades de reacción en todo el intervalo de temperaturas, a la temperatura de 20°C le sigue Au/PI 3 , Au/TiO_2 , y por último $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$; a la temperatura de aproximadamente 40°C el catalizador Au/TiO_2 aumenta su actividad catalítica y se hace mayor que la de Au/PI 3 ; el catalizador $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ el cual presentó la velocidad de reacción más baja que los demás, hasta la temperatura de 50°C presenta una velocidad de reacción en forma proporcional, de temperaturas de 50°C hasta 190°C su velocidad de reacción se hace casi constante, y a las temperaturas mayores de 190°C el catalizador $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ aumenta muy poco su velocidad de reacción.

Las diferencias entre el catalizador Au/PI 3 y la muestra en polvo de Au/TiO_2 pueden deberse a que en la muestra Au/PI 3 parte del oro pudo depositarse sobre el Al_2O_3 del *pellet*, ya que debido a que el recubrimiento con TiO_2 en la muestra Au/PI 3 es bajo, pudieron haberse creado huecos en el recubrimiento con TiO_2 , permitiendo que el Au se depositará sobre el Al_2O_3 . Como se observa en la Figura 4.10, la actividad catalítica del $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ es inferior a la del Au/TiO_2 , lo que explicaría la menor actividad catalítica de la muestra Au/PI 3 en relación con la Au/TiO_2 .

5. CONCLUSIONES.

Con el método de Depósito Precipitación con Urea (DPU) se logró el depósito de las nanopartículas de Au⁰ en los *pellets* recubiertos con TiO₂ y ZrO₂ y además en TiO₂ y Al₂O₃ en forma de polvos; se ha observado que cuando los óxidos metálicos tienen su PIE superior a 4, este método resulta ser adecuado para el depósito de las nanopartículas de oro presentes en solución hasta un 8% y se obtienen tamaño de partícula menor de 5 nm.

Con la espectroscopía UV-Visible se pudo confirmar la presencia de Au⁰ en las diferentes muestras, ya que se observó el máximo de la banda de plasmón a las longitudes de onda (540-550 nm), que caracteriza la presencia de Au⁰. También se pudo confirmar la presencia del recubrimiento de los *pellets* con TiO₂ y ZrO₂ con este tipo de radiación electromagnética. Entre las longitudes de onda de 250 a 350 nm se presentaron las bandas de transferencia de carga debida a la presencia de TiO₂, con excepción de la muestra de Au/PI 0, la cual desde su síntesis no fue recubierta con TiO₂, entre las longitudes de onda de 250 y 425 nm se presentaron las bandas de transferencia de carga debido a la presencia de ZrO₂ en todas las muestras, con excepción de la muestra Au/PI 0.

De las muestras recubiertas con TiO₂ en las cuales se hizo el depósito de nanopartículas de oro, el catalizador que obtuvo las más altas velocidades de reacción fue el Au/PI 3 a temperaturas bajas, el catalizador Au/PI 6 aumentó su velocidad de reacción con la temperatura; el Au/PI 4 y el Au/PI 5 presentaron bajas actividades catalíticas.

De las muestras recubiertas con ZrO₂ con nanopartículas de oro depositadas, el catalizador Au/PI 10 es el catalizador que presentó las mayores velocidades de reacción; los catalizadores Au/PI 8 y Au/PI 12 presentaron comportamientos similares, mientras que los catalizadores Au/PI 7 y Au/PI 9 presentaron las más

bajas velocidades de reacción. Al comparar los catalizadores en forma de (*pellets*) recubiertas con TiO_2 y ZrO_2 en los cuales se depositaron nanopartículas de oro, el catalizador Au/PI 10 fue el catalizador que presentó velocidades de reacción más altas que el Au/PI 3.

Al comparar los pellets recubiertos con TiO_2 y ZrO_2 con los catalizadores en forma de polvo (Au/TiO_2 y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$), en todo el intervalo de temperaturas el catalizador Au/PI 10 presentó las mayores velocidades de reacción respecto a los demás. A las temperaturas menores de $40\text{ }^\circ\text{C}$ la actividad catalítica de Au/PI 3 fue mayor que la de Au/TiO_2 y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$, de $40\text{ }^\circ\text{C}$ en adelante la actividad del catalizador Au/TiO_2 presentó un aumento en su velocidad de reacción respecto a Au/PI 3. El catalizador $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$ presentó las más bajas velocidades de reacción y la aumentó muy poco con la temperatura.

Del intervalo de temperaturas al cual se trabajó (-7 a $300\text{ }^\circ\text{C}$) se puede concluir que a bajas temperaturas todos los catalizadores tienen baja actividad catalítica y la aumentan con la temperatura, e incluso rebasando unos a otros, algunos alcanzan casi el 100% de conversión, aunque algunos presentan mayores velocidades de reacción que otros, el análisis elemental muestra que algunos catalizadores tuvieron mayor cantidad de oro que otros, pero fueron menos activos y viceversa, esto podría explicarse quizá por el tamaño y la distribución de las nanopartículas de oro depositadas, a problemas de difusión de los reactivos y a la naturaleza del soporte, en el cual se observó que los catalizadores más activos fueron los que estaban en forma de polvos, debido a que no se perdió tanto oro durante los lavados, ya que esto sí sucedió en los catalizadores en forma de *pellets*.

6. ANEXO 1.

Calculo de las gráficas de velocidad de reacción vs. Temperatura.

Mediante la ecuación 6.1

$$r_A = \frac{\Delta X_A F_{A0}}{W} \quad \text{Ec. 6.1}$$

Se hicieron los cálculos para la velocidad de reacción.

ΔX_A = La conversión de CO.

F_{A0} = Alimentación del CO (mol/min)

W = (Peso del catalizador en g) * (% en peso/100 del análisis elemental).

r_A = velocidad de reacción (mol_{CO}/ g_{Au} min).

Si analizamos cada uno de los factores de la ecuación 6.1 se tiene:

ΔX_A : es el valor experimental de la conversión del CO que se tomo de las pruebas en el cromatógrafo a cierta temperatura.

$F_{A0} = (\rho_{CO(18^\circ C)}) * Q * \text{Peso molecular del CO} * \text{Factor de conversión}$

Donde:

La densidad del CO a 18 °C = 1.17882 Kg/m³.

Q que es el flujo de la alimentación $0.000001 \text{ m}^3 / \text{min}$

El Peso molecular del CO es de $28 \text{ Kg} / \text{Kmol}$.

Factor de conversión $1000 \text{ mol} / \text{Kg}$

A continuación se presentará un ejemplo del cálculo de la velocidad de reacción contra la temperatura para una de las muestras. Ver Tabla 6.1, Tabla 6.2 , Tabla 6.3 y Tabla 6.4 para la muestra Au/PI 3

Tabla 6.1.Cálculo de F_{A0} .

$\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{\text{m}^3}{\text{min}}$	$\frac{1 \text{ Kmól}}{28 \text{ Kg}}$	$\frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ Kmól}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{min}}$
1.17882	0.000001	0.03571	1000	4.2096E-05

Tabla 6.2. Cálculo de **W**.

R.A.E. ¹	$\frac{\% \text{ peso de Au}}{100}$	Peso ²	W
$\% \text{ peso de Au.}$	100	g	g
			$(\% \text{ peso} / 100) * \text{peso}$
0.29	0.0029	0.1007	0.00029203

¹ R.A.E. Resultados del Análisis Elemental.

² Peso de la muestra del catalizador al que se le hicieron las pruebas catalíticas.

Tabla 6.3. Valores de ΔX_A con respecto a la temperatura.

Au/PI 3	
T(° C)	ΔX_A
-3	0.4825269

El valor de ΔX_A se obtuvo de los datos del cromatógrafo por medio de la ecuación $X_A = (C_{AO} - C_A) / C_{AO}$ a una determinada temperatura, en este caso fue de 0.4825269 a -3 °C, en esta forma se obtuvieron todos los demás datos de ΔX_A a su temperatura correspondiente para cada una de las pruebas.

Tabla 6.4. Cálculo de r_A .

F_{A0}	ΔX_A	W de Au	r_A
mol		g	mol _{CO}
<u>min</u>		(%peso/100) *peso	<u>g_{Au} min</u>
4.2096E-05	0.4825269	0.00029203	0.0695555

Con los valores de r_A y de la temperatura se elaboró la gráfica de r_A vs. Temperatura.

BIBLIOGRAFIA.

Revistas:

- (2) Bond G.C., Thomson D.T. (Catalysis by gold). *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1999. 41 (3and 4), 319-338
- (3) Cosandey F, Madey T.E. Growth, Morphology, interfacial effects and catalytic properties of Au on TiO₂. *Surf. Rev. Lett.* 2001. 8, 73.
- (4) Haruta M. (The abilities and potential of gold as a catalyst). *Report No. 393 The Osaka National Research Institute; Osaka Japan, 1999, 393: p. 1- 93.*
- (5) Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. (Novel gold catalyst for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. *Chem. Lett.*, 1987. 2: 405-408.
- (6) Haruta M., Kobayashi T., and Iijima S., Delannay F. *Proc. 9th Int. Congr. Catal. Calgary 1988, 1206.*
- (7) Haruta M., Saika K., Kobayashi T., Tsubota S., Nakahara Y. Preparation and Catalytic properties of gold finely disperse don beryllium oxide. *Chem. Express 1988, 3, 159.*
- (8) Haruta M. Size-and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today, 1997. 36: p. 153-166.*
- (9) Haruta M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. *Chem. Record. 2003. 3: p. 75-87.*
- (10) Valden M., Lai X., and Goodman D. W. Onset of catalytic Activity of gold clusters on Titania whit the appearance of nonmetallic properties. *Science 1998. 281, p. 1647-1650.*
- (11) Mavrikakis M., Stoltze P. and Noskov J.K., Making gold less noble. *Catal. Lett.* 2000. 64: p. 101-106.
- (12) Zanella R., Giorgio S., Shin C.H., Henry C.R., and Louis C. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation whit NaOH and urea. *J. Catal.*, 2004. 222: p. 357-367.

- (13) Zanella R., Giorgio S., Henry C.R. and Louis C. Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles deposited on TiO₂. *J. Phys. B*, 2002. 106: p. 7634-7642.
- (14) Haruta M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH*. 2002. 6 (3): P. 102-115.
- (15) Bamwenda G.R., Tsubota S., Naskamura T., Haruta M. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO. *Catal. Lett.* 1997. 44,83-87.
- (16) Valden M., Lai X., Goodman D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science*. 1998. 281: p. 1647-1650.
- (17) Haruta M., Kageyama H., Kamijo, N., Kobayashi, T., Delannay F. Fine structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 44, 33-42.
- (18) Haruta M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. *Catal. Surveys Japan*. 1997; 61-73.
- (19) Tsubota S., Haruta M., Kobayashi T., Ueda A., Nakahara Y. Preparation of catalyst V. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1991, 63: p. 695 - 704.
- (20) Tsubota S., Cunningham D. A., Bando Y., Haruta M. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995. 91. p. 227-235.
- (21) Parks, G. A., The isoelectric points of solids oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 1965. 65: p. 177-198.
- (22) Ertl, G., Knözinger, H., and Weitkamp, J., Preparation of solid catalysts, *Ed. Wiley-VCH*. 1999.
- (23) Epling, W. S., Hoflund, G. B. , Weaver, J. F., Tsubota, S. and Haruta, M., Surface Characterization Study of Au/Fe₂O₃ and Au/Co₃O₄ Low-Temperature CO Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem.*, 1996. 1000: p. 9929-9934.

- (24) Gardner, S. D., Hoflund, G.B., Davidson, M. R., Laitinen, H. A., Schryer, D. R., and Upchurch, B. T., Catalytic behavior of noble metal/reducible oxide materials for low-temperature carbon monoxide oxidation. Surface characterization of gold/manganese oxide. *Langmuir*.1991. 7: p. 2140-2145.
- (25) A. M. Visco, A. Donato., C. Milone., and S. Galvagno., Catalytic oxidation of carbon monoxide over Au/Fe₂O₃ preparations. *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1997. 61. p. 219.
- (26) Park, E. D. and Lee, J. S., Effects of Pretreatment Conditions on CO Oxidation over Supported Au Catalysts. *J. Catal.*, 1999. 186: p. 1-11.
- (27) Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., and Tabacova, T., FTIR Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ Catalysts. *J. Catal.*,1999. 188: p. 176-185.
- (28) Vaden, M., Pak, S., Lai, X., and Goodman, W., Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts. *Catal. Lett.*, 1998. 56: p. 7-10.
- (32) 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.
- (33) 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.
- (34) 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.
- (35) Bond, G.C., Gold: a relatively new catalyst. *Catal. Today*, 2002. **72** (1-2): 5-9
- (36) 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.

- (37) Buffat, P. and J.P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles. Phys. Rev. A, 1976. 13(6): 2287-2298.*
- (38) Daté, M., Y. Ichihashi, T. Yamashita, A. Chiorino, F. Boccuzzi and M. Haruta, Performance of Au/TiO₂ catalyst under ambient conditions. *Catal. Today, 2002. Today, 2002. 72(1-2): 89-94.*
- (39) 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.*
- (40) 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.*
- (41) 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.*

Correos electrónicos:

- (1) www.lenntech.com. Agosto 2007.
- (29) - www.aiha.org/pr/carbosp.html - Monóxido de Carbono Agosto 2007.
- (30) <http://weblogs.madrimasd.org/energiasalternativas/archive/2007/58813.aspx>
- (31) "http://es.wikipedia.org/wiki/Di%C3%B3xido_de_carbono" Septiembre 2007.

