



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN
TiO₂ DOPADAS CON Co PARA LA OXIDACIÓN DE CO A
TEMPERATURAS SUBAMBIENTALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

VICTOR MANUEL CAMACHO VALLE



CIUDAD MX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Cedeño Caero Luis

VOCAL: Profesor: Cuevas García Rogelio

SECRETARIO: Profesor: Zanella Specia Rodolfo

1er. SUPLENTE: Profesor: Gutiérrez Alejandro Aida

2° SUPLENTE: Profesor: Klimova Berestneva Tatiana Eugenieva

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTENOLOGÍA.

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO (CCADET).

CIUDAD UNIVERSITARIA

SUSTENTANTE

ASESOR

VICTOR MANUEL CAMACHO VALLE

VO BO. DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA.

Agradecimientos

En especial al Dr. Rodolfo Zanella Specia por el apoyo, la paciencia y colaboración brindada para la elaboración del presente trabajo de investigación.

Al proyecto: CONACYT 1216 de la convocatoria de atención a problemas nacionales.

PAPIIT 105416

A los técnicos académicos:

- M. en C Adriana Tejeda Cruz por el apoyo de los análisis de Difracción de Rayos X realizados en el instituto de investigaciones en materiales, UNAM.
- Fis. Roberto Hernández Reyes del laboratorio de Microscopia Electrónica del Instituto de Física, UNAM.
- Iván Puente Lee, F.Q. (USAI) por su apoyo con la microscopia EDS.
- En especial a la IQ Viridiana Maturano Rojas por su disposición, paciencia, y confianza brindada durante el trabajo de investigación y su apoyo en la síntesis, evaluación y caracterización de los catalizadores.

Contenido.

Resumen	1
Objetivos.....	4
1 Introducción.....	5
2 Antecedentes.....	7
2.1 Catálisis y catalizador.....	7
2.1.1 Catálisis heterogénea.	10
2.1.2 Preparación de catalizadores.....	13
2.1.3 Desactivación de catalizadores.....	14
2.1.4 Catálisis con oro.....	14
2.2. Métodos para obtener nanopartículas de oro.	16
2.3 Método de depósito precipitación.	18
2.4 Efecto del soporte.....	19
2.5 Oxidación de CO sobre Au/TiO ₂	20
2.5.1 Efectos de tamaño cuántico.....	22
2.5.2 Sitios de baja coordinación.	23
2.5.3 Transferencia de carga entre el oro y el soporte metálico.....	23
2.5.4 Formación de oro metálico reactivo en el perímetro de las interfaces del soporte.	25
2.6 Efecto del tratamiento térmico.....	27
2.7 Cobalto.	28
2.8 Monóxido de carbono el asesino silencioso.	30
2.9 Catalizadores dopados.....	32
2.10 Técnicas de caracterización.....	34
2.10.1 Determinación del área específica.....	34
2.10.2 Análisis elemental.....	37

2.10.3 Difracción de rayos X.....	38
2.10.4 Espectroscopia UV Vis.....	39
2.10.5 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).....	41
2.10.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	43
2.10.7 Reducción a temperatura programada.....	45
2.10.8 Espectroscopia RAMAN.....	46
3 Metodología experimental.....	48
3.1 Preparación de soportes.....	48
3.1.1 Método sol-gel.....	48
3.2 Preparación de catalizadores.....	49
3.2.1 Deposito precipitación con urea (DPU).....	50
3.2.2 Cálculos para DPU del primer catalizador.....	51
3.3 Procedimiento para la síntesis.....	52
3.3.1 Lavado de muestra.....	53
3.3.2 Precursores catalíticos.....	54
3.4 Tratamiento térmico y pruebas de estabilidad.....	54
3.4.1 Tratamiento térmico.....	55
3.4.2 Procedimiento para tratamiento térmico.....	55
3.4.3 Temperatura óptima de reacción.....	56
3.4.4 Pruebas de actividad catalítica.....	56
3.4.5 Pruebas de desactivación.....	58
3.5 Caracterización de los catalizadores.....	58
3.5.1 Determinación del área superficial específica.....	58
3.5.2 Análisis elemental EDS.....	60
3.5.3 Difracción de rayos X.....	60
3.5.4 Espectroscopia UV-Vis.....	60
3.5.5 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).....	60
3.5.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	61
3.5.7 Reducción a temperatura programada (TPR).....	62
3.5.8 Espectroscopia RAMAN.....	62

4 Resultados y discusión.....	63
4.1 Análisis elemental EDS.....	63
4.2 Área específica superficial.....	64
4.3 Espectroscopia UV-Vis.....	68
4.4 Análisis por difracción de rayos X.....	72
4.5 Microscopia electrónica de transmisión.....	73
4.6 Reducción a temperatura programada.....	77
4.7 Pruebas de actividad catalítica.....	78
4.8 Espectroscopia RAMAN.....	82
4.9 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa.....	83
Conclusiones.....	90
Referencias.....	91

Resumen

Cuando Masatake Haruta¹ y colaboradores descubrieron a finales de los ochenta que el oro podría ser utilizado como un catalizador se realizaron una gran cantidad de estudios, demostrando que éste podría ser catalíticamente activo siempre y cuando las partículas de oro fueran dispersadas en diámetros menores a 5 nm y además fueran depositadas en un óxido metálico reducible tal como, TiO_2 , Co_3O_4 , o Fe_2O_3 ,^{2,3} observando que son catalíticamente inactivos tanto el oro en forma nanométrica como los óxidos reductores cuando se encontraban sin interacción. A partir de este descubrimiento se han sintetizado catalizadores con alta actividad a bajas temperaturas que principalmente se ocupan en reacciones de índole ambiental tal como la oxidación de CO ¹. Recientemente se ha encontrado que una de las limitaciones más importantes en el uso de estos catalizadores es que se desactivan durante las pruebas catalíticas, esta limitación debida principalmente al depósito de especies ajenas a la reacción de oxidación de CO o por la sinterización de las partículas de oro. En este camino los soportes toman un papel fundamental para la estabilidad de las partículas de oro, ya que la estabilidad está ligada a su estructura y a la interacción específica entre las partículas de oro y la estructura misma del soporte.

En el presente trabajo se sintetizaron en total 6 catalizadores a base oro por el método de depósito precipitación con urea (DPU) de los cuales 2 de ellos se utilizaron de referencia (soportados en TiO_2 -P25 y TiO_2 -sol gel), los 4 soportes restantes, precursores de los catalizadores, se modificaron con Co por el método sol-gel y se trataron térmicamente a 500°C. Las proporciones teóricas de Co

fueron 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0% p/p. Todos los catalizadores sintetizados por el método de DPU se trataron térmicamente a 300 °C en flujo de aire con el fin de activar el catalizador.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por las siguientes técnicas: Fisisorción de N₂ (BET) para determinar el área superficial específica, espectroscopia RAMAN para determinar las fases cristalográficas, espectroscopia UV-Vis para determinar los estados de oxidación del oro, Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) para determinar los sitios activos, Reducción a Temperatura Programada (TPR) para determinar las especies oxidables, análisis elemental por EDS para determinar la composición química elemental, Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las estructuras cristalinas y Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) para determinar las características químicas y estructurales.

Se determinó la actividad y estabilidad de los catalizadores a base oro dopados con cobalto en proporción de 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 %, y se observó que el catalizador más activo fue el catalizador con 0.5 % de cobalto, por otro lado el menos activo fue el que contiene 5% de cobalto.

Con los resultados obtenidos se pudo determinar el efecto que se tiene al dopar un catalizador, desde el punto de vista catalítico, cuando se dopa el soporte con un metal como el cobalto se determinó que al adicionar 0.5% de Co se obtiene la mayor actividad. Con la información obtenida de la caracterización se pudo inferir sobre las causas del comportamiento, ya que se pudo ver cómo cambian los

parámetros de estos catalizadores con la incorporación del cobalto y con el aumento de su cantidad, además de comprobar si los precursores de cobalto, al ser diferentes, presentaron algún efecto que les haga ser un parámetro a considerar en la preparación de este tipo de catalizadores.

Objetivos:

En el presente trabajo se plantea como objetivo general:

- Sintetizar catalizadores a base oro con soportes modificados con Co, para determinar sus propiedades catalíticas en la reacción de oxidación de CO a CO₂ a bajas temperaturas.

Los objetivos particulares son:

- Determinar si el dopaje de Co influye en la estabilidad del catalizador y su actividad.
- Determinar la proporción óptima del Co en TiO₂ para la reacción catalítica de oxidación de CO.
- Caracterizar los catalizadores con distintas técnicas para determinar sus características fisicoquímicas.

Capítulo 1

Introducción

El oro llega a ser catalíticamente activo en varias reacciones químicas cuando es finamente dividido y soportado en óxidos de metales. Las propiedades catalíticas del oro soportado fueron observadas por Haruta en 1987¹ en la oxidación del CO a temperaturas subambientales. Desde entonces el catalizador más estudiado ha sido el oro soportado en titania.

El tamaño óptimo de las partículas de oro para aplicaciones catalíticas es de por lo menos 5 nm y cerca de 2 a 3 nm para la oxidación del CO.⁴ Para obtener tal tamaño de partícula solo puede ser logrado con un cuidadoso control en las condiciones de preparación. También se sabe que la mejora de la actividad catalítica del oro soportado depende del método de preparación,⁵⁻⁸ las condiciones de síntesis,^{5, 9, 11} el pretratamiento^{11, 12} y la naturaleza del soporte;¹³ sin embargo se ha encontrado que una de las limitaciones más importantes en el uso de los catalizadores de oro es que se desactivan durante las pruebas catalíticas mostrando baja resistencia a la sinterización.^{14, 15}

Se ha observado que la sinterización de partículas de oro se produce incluso en los catalizadores almacenados a pesar de tomar medidas como, contenerlos en desecadores protegidos contra luz solar y artificial.^{12, 16, 17, 18, 19} Las partículas soportadas de oro metálico son muy sensibles cuando son expuestas a fuentes de luz o condiciones atmosféricas. Su alta movilidad en la presencia de cloruros²⁰

y al bajo punto de fusión de las nanopartículas de oro (400°C) son inconvenientes que pueden limitar sus aplicaciones.²¹⁻²³

Bajo las condiciones de reacción, la estabilidad a largo plazo durante la oxidación de CO es también una característica clave ya que la actividad progresivamente disminuye con el tiempo,²⁴⁻²⁶ en este caso la desactivación catalítica del oro soportado es producida por la adsorción del CO ya sea en las partículas de oro o el soporte, formando carbonatos que bloquean los sitios activos coparticipando en la reacción catalítica.^{24, 25, 27, 28} La desactivación catalítica producida por esta vía es reversible, después de calentar el catalizador, la actividad referente a la formación de CO₂ es restaurada. Adicionalmente, la aglomeración de las pequeñas partículas de oro da partículas más grandes pero menos activas, en este caso la desactivación es irreversible y con una desactivación más significativa.^{15, 24, 29, 30}

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Catálisis y catalizador.

La humanidad ha utilizado catalizadores desde hace más de 2000 años.³¹ Los primeros catalizadores que se tiene conocimiento se usaron en la elaboración de vino, queso y pan. Se observó que siempre era necesario añadir pequeñas cantidades del lote anterior para elaborar un nuevo lote. Sin embargo no fue sino hasta 1836 que Berzelius³² utiliza el término de catálisis para describir algunas reacciones de conversión y descomposición causada por ciertas sustancias. Este efecto se describió en aquella época como una nueva manifestación de la afinidad electroquímica de la materia.

La velocidad de un gran número de reacciones es afectada por la presencia de materiales que no son ni reactivos originales ni productos de la reacción. Estas sustancias llamadas catalizadores, pueden acelerar un millón de veces, o más, la velocidad de reacción, o también pueden disminuir la velocidad (catalizadores negativos).

Un catalizador es en esencia, una sustancia que introducida en pequeñas cantidades origina un gran cambio en la composición de un sistema reaccionante. Se define como catalizador a una sustancia que afecta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin intervenir permanentemente en la

reacción, es decir promueve un diferente camino molecular (mecanismo) para la reacción. Es importante aclarar que el catalizador no afecta en absoluto a la constante de equilibrio.

Un ejemplo sencillo para explicar lo anterior es la reacción entre H_2 y O_2 , estos gases a temperatura ambiente son prácticamente inertes pero en presencia de platino reaccionan rápidamente.

Las características principales de los catalizadores pueden resumirse en:

1. Un catalizador acelera la reacción al proporcionar otros posibles mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica inferior a la de la reacción homogénea (no catalítica).
2. En el ciclo de la reacción, los centros de catálisis activos se combinan con cuando menos un reactante y quedan libres al aparecer el producto. El centro liberado se puede recombinar con otro reactante para producir otro ciclo, y así sucesivamente.
3. Se requieren cantidades de centros catalíticos comparativamente pequeñas para formar grandes cantidades del producto.
4. La conversión del equilibrio no es alterada por la catálisis. Cualquier catalizador que acelere la reacción directa en un sistema en equilibrio también cataliza la reacción inversa.
5. El catalizador puede afectar radicalmente a la selectividad.

Es difícil exagerar la importancia de la catálisis (se le conoce como catálisis al proceso por el que la velocidad de reacción aumenta) pues muchos procesos industriales, y otros relacionados con la actividad de los seres vivos, no serían posibles, en la práctica, sin ella. Se estima que el 90% de los procesos actuales de producción de sustancias químicas y de refino son catalíticos. Los catalizadores además también son esenciales en la conversión de residuos peligrosos a productos menos nocivos, por ejemplo en el sistema de escape de los automotores.

En general la catálisis se ha clasificado como:

- Homogénea: El catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos, las reacciones suelen ser selectivas (actividad, selectividad y vida útil, son las propiedades típicas de un catalizador, para que un catalizador sea interesante industrialmente, su comportamiento en operación debe ponderar de forma adecuada las tres propiedades. Las prioridades de la industria hacen énfasis en el orden de importancia: selectividad>vida útil>actividad) y con rendimientos elevados con el producto deseado, pero presentan limitantes de temperatura y presión, y problemas en la separación de productos y catalizador.
- Heterogénea: Los reactantes y el catalizador están en fases diferentes. La situación más frecuente es la catálisis por sólidos con los reactantes en fase líquida o gaseosa, otras veces se tienen dos fases líquidas inmiscibles. Una implicación muy importante de la catálisis heterogénea es que la velocidad de la reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el

efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia entre fases sobre la velocidad de la reacción. La importancia de la catálisis por sólidos es enorme, pues el 90% de la producción de todos los procesos catalíticos está basada en reacciones catalizadas por sólidos.

- Enzimática: Las enzimas son moléculas de proteínas o aminoácidos de tamaño coloidal intermedio entre el catalizador homogéneo (molecular) y heterogéneo (sólido macroscópico). Sin ellos las reacciones bioquímicas y biológicas no ocurrirían. Se caracterizan por eficacias y selectividades muy altas.

2.1.1 Catálisis heterogénea

Los intentos de esclarecer el funcionamiento de los catalizadores heterogéneos demostraron que la reacción debe tener lugar sobre la superficie del catalizador, y que el proceso de adsorción es fundamental para entenderlo, por lo tanto debemos empezar a examinar las posibles interacciones entre los reactivos y la superficie del catalizador.

El término adsorción se refiere al proceso de unión de una sustancia a la superficie de otra, esta es una condición necesaria (pero no suficiente) para asegurar la reacción, y la subdivisión de este proceso es, adsorción física y adsorción química (o también llamadas quimisorción y fisorción), la diferencia entre ambas radica en las fuerzas atractivas entre la molécula adsorbida (adsorbato) y la superficie del sólido (adsorbente) y las entalpías estándar, siendo fisorción cuando intervienen fuerzas atractivas de Van der Waals y quimisorción

cuando intervienen fuerzas de enlace químico, por otro lado las entalpías estándar para el caso de fisisorción suelen ser exotérmicas comprendidos entre -20 y -50 kJ/mol y para la quimisorción suelen ser variables.

La adsorción física se asemeja a la condensación de las moléculas de un vapor sobre un líquido de la misma composición. La adsorción física tiene un gran interés en la catálisis por sólidos, pues proporciona un método de medida de áreas superficiales de catalizador y por la determinación de tamaño de poro y su distribución.

La quimisorción se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato. La importancia de la quimisorción es capital ya que la mayoría de las reacciones catalizadas por un sólido requieren, como etapa intermedia en el proceso global, la quimisorción de uno o más reactantes. En otras palabras la quimisorción es fundamental para los procesos catalíticos heterogéneos, tanto por las fuerzas atractivas químicas superiores a las de Van der Waals, como las temperaturas tan elevadas a las que la fisisorción no tendría lugar.

Otros aspectos importantes que se deben tomar en cuenta son, área superficial, porosidad, actividad, estabilidad entre otras pero las retomaremos más adelante. También se debe considerar los diferentes eventos y la secuencia entorno a la partícula, desde que no se tiene contacto entre el adsorbente y el adsorbato hasta que se libera el producto, tales eventos y secuencia son los siguientes:

- 1) Transporte de los reactantes del fluido global a la interface fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- 2) Transporte de los reactantes en el interior de la partícula.
- 3) Adsorción de los reactantes en puntos internos de la partícula catalítica.
- 4) Reacción química de los reactantes adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5) Desorción de los productos adsorbidos.
- 6) Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie externa de la partícula de catalizador.
- 7) Transporte de los productos de la interface fluido-sólido a la corriente del fluido global.

En condiciones de estado estable, las velocidades de las etapas individuales serán idénticas. Esta igualdad puede usarse para desarrollar una ecuación de velocidad global en términos de las concentraciones y las temperaturas del fluido global.

La velocidad de reacción global es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo. Si los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos en comparación con los pasos de reacción (3, 4 y 5), las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido. En esta situación, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad de reacción global. En otras situaciones si los pasos de reacción son muy rápidos en comparación con los pasos de difusión, el transporte de masa si afecta la velocidad de reacción.

En los sistemas en los que la difusión desde el seno del gas o líquido hasta la superficie del catalizador o a las aberturas de los poros del catalizador afecta la velocidad, un cambio en las condiciones de flujo sobre el catalizador deberá modificar la velocidad de reacción global. En cambio en el caso de catalizadores porosos, la difusión dentro de los poros del catalizador podría limitar la velocidad de reacción. En estas circunstancias, las condiciones de flujo externas no afectaran la velocidad global aunque la difusión afecte la velocidad de reacción global.

2.1.2 Preparación de catalizadores.

Existen dos vías para la preparación de catalizadores, la primera en donde todo el material constituye el catalizador y por otro lado en donde el ingrediente activo, el ingrediente activo es el responsable de la actividad catalítica; y en algunos casos es capaz por si solo de llevar a cabo la reacción bajo condiciones específicas, puede ser un metal puro o una aleación, se deposita en un material de soporte. Para la preparación de catalizadores del primer tipo se utilizan los métodos de precipitación, formación de un gel o una mezcla simple de los componentes.

Para el caso de los catalizadores depositados en un soporte en general pueden ser los siguientes pasos:

1. Eliminar el aire del portador por medio de vacío.
2. Poner en contacto el portador con la solución imprégnete.
3. Eliminar el exceso de solución.
4. Secado.
5. Calcinación y activación.

Los soportes catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo, esto es de vital importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel, plata y oro. La naturaleza del portador puede afectar a la actividad y la selectividad lo que probablemente se deba a la estructura de los átomos del ingrediente activo depositado.

Además del soporte pueden existir en el catalizador sustancias llamadas promotores (los promotores se agregan en cantidades muy pequeñas y tienen por si mismas muy poca actividad), con el objeto de mejorar la actividad, selectividad o estabilizar el agente catalítico para prolongar su vida.

2.1.3 Desactivación de catalizadores.

Por lo general, la actividad de un catalizador disminuye con el tiempo. La disminución lenta se debe a los venenos (Productos o impurezas de la corriente) que se encuentran en los reactantes o que se producen en la reacción. La desactivación rápida es causada por el depósito físico de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador.

2.1.4 Catálisis con oro.

En un principio el oro había sido considerado un metal químicamente inerte, eliminándose la posibilidad de utilizarlo como catalizador. Sin embargo, a finales de los 80's Haruta¹ y colaboradores demostraron que al depositar nanopartículas de este metal (<5nm) sobre óxidos metálicos, se podían obtener materiales con

alta actividad en la oxidación de CO a bajas temperaturas (menores a 200K). Desde entonces, la catálisis con oro se ha desarrollado ampliamente tanto en el ámbito académico como el industrial.

En la actualidad, se ha previsto que los catalizadores basados en oro pueden usarse en cuatro áreas principalmente:³³

1. En sensores para detectar gases venenosos o inflamables, tales como el CO o NO_x, o sustancias en solución, como la glucosa en fase líquida.
2. En procesos químicos, entre ellos la producción de cloruro de vinilo, óxido de propeno, peróxido de hidrógeno, precursores para la síntesis de nylon, así como la hidrogenación de dienos y alquinos.
3. En la producción de hidrógeno limpio por medio de la reacción de desplazamiento de agua (WGS) y en el sistema de celdas de energía para la remoción de CO de la corriente de alimentación de H₂.
4. En el control de emisiones y contaminación ambiental, prácticamente los estudios se han enfocado en la síntesis de materiales para la oxidación a baja temperatura de CO y de compuestos orgánicos volátiles, la reducción de NO_x y la descomposición de ozono.

En el caso de la oxidación de monóxido de carbono a baja temperatura se ha encontrado que la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportado está muy relacionada con:³⁴

- I. El tamaño de partícula del oro(<5nm)
- II. El método de síntesis empleado
- III. La naturaleza del soporte
- IV. Al tipo de pretratamiento de activación al que son sometidos

2.2 Métodos para obtener nanopartículas de oro.

Uno de los catalizadores más estudiado para la oxidación de CO es el oro soportado en TiO₂ porque es un catalizador muy activo para esta reacción a bajas temperaturas.³⁸ Y ha sido observado que la actividad del catalizador Au/TiO₂ depende fuertemente de las dimensiones de los cúmulos de oro.^{39, 40}

Para la preparación de nanopartículas inicialmente se utilizó el método desarrollado por Haruta y colaboradores en 1987³⁵⁻³⁷ denominado depósito-precipitación con NaOH con en el cual era posible obtener partículas de oro en un rango de 2-3 nm, pero las cargas de oro correspondientes eran realmente bajas alrededor del 3% p/p, Zanella y colaboradores⁴¹ estudiaron distintos métodos para determinar el mejor método para obtener altas cargas de oro con un rango de partículas de 2-3 nm, en el trabajo mencionado se estudiaron los métodos de impregnación, adsorción aniónica con AuCl₄⁻, adsorción catiónica con Au(en)₂³⁺ y el método de depósito precipitación con urea, arrojando los siguientes resultados:

El método de impregnación demostró que solo el 0.9% de una carga total de 4% p/p de Au es depositado en TiO_2 , las partículas obtenidas después de calcinar las muestras fueron de alrededor de 10 nm, con microscopía se corroboró la baja cantidad de partículas depositadas en el soporte.

El método de adsorción aniónica con AuCl_4^- , demostró que el tamaño de partículas obtenidas fue de alrededor de 4 nm y las cargas de oro no eran mayores a 1.5 % p/p, y como en el caso anterior solo algunas partículas se pudieron observar con microscopía de tal modo que el promedio de partículas obtenido podría no ser muy confiable. Sin embargo es de mencionarse que a 80°C la carga de oro máxima (1.5%) se alcanza en un tiempo de 15 min.

El método de adsorción catiónica demostró que en las muestras preparadas a un pH de 9.4 y con un tiempo de adsorción corto, las partículas de oro obtenidas eran de alrededor de 2 nm pero las cargas de oro también eran pequeñas. En otra muestra se aumentó el tiempo de contacto con lo que se logró que la carga de Au llegara a 6 % p/p pero las partículas obtenidas también incrementaron de tamaño.

Para el caso de depósito-precipitación con urea los resultados demostraron que las cargas de oro eran independientes del tiempo de contacto, se observó que desde la primera hora de contacto se obtenían cargas de Au superiores a 6% y que al aumentar el tiempo de contacto se lograban partículas de menor tamaño, llegando a un máximo de 16 h de contacto y un tamaño de partícula de alrededor de 2 nm y con prácticamente el 100% de oro teórico depositado en el soporte.

En conclusión el método de Depósito-Precipitación con Urea es el mejor método para obtener partículas de oro menores a 5 nm con cargas de oro próximas al 100%.

2.3 Método de Depósito-precipitación.

El método de Depósito precipitación consiste en el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la solución en la que el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos como NaOH, el KOH, los carbonatos y las bases de retardo como la urea (Zanella y colaboradores⁶ 2005; Zanella y colaboradores⁴¹ 2002). El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo correctamente toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución. Este método así como las adsorciones iónicas presentan la ventaja sobre la impregnación de que la mayor parte de los contraiones del precursor metálico pueden eliminarse de manera eficiente por medio de lavados repetidos de las muestras luego del depósito del precursor metálico. La obtención de las nanopartículas depositadas se logra luego de un tratamiento térmico del precursor metálico en interacción con el soporte en atmosferas reductoras u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada y el estado de oxidación deseado del material depositado. El tamaño y la morfología de las partículas soportadas son altamente dependientes de los parámetros utilizados durante la síntesis (temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, tipo de gas y temperatura utilizados durante el

tratamiento térmico) del soporte utilizado (características electrónicas, morfológicas, defectos superficiales, etc.) y la del precursor metálico.⁴¹

2.4 Efecto del soporte.

Otro aspecto importante y que ha sido objeto de estudio es la interacción entre el soporte y la fase activa ya que en estudios realizados se ha comprobado que el soporte⁴² juega un papel importante para la estabilidad de las partículas de oro que dependen tanto de su estructura y la interacción específica que se produce entre las partículas de oro y el soporte.

La razón por la cual el soporte es objeto de estudio es debido a que la sinterización de las nanopartículas de oro es causada por la débil adsorción del oro sobre la superficie libre de defectos (vacancias) del TiO_2 , provocando la movilidad de las partículas, se ha observado que la sinterización de las partículas de oro ocurre incluso en catalizadores almacenados. Además de lo anterior las partículas de oro soportadas son muy sensibles a la sinterización cuando se exponen a una fuente de luz o a condiciones atmosféricas.⁴³⁻⁴⁷ También su alta movilidad es debida a la presencia de cloruros⁴⁸ y a su bajo punto de fusión (400°C), estos son inconvenientes que limitan sus aplicaciones prácticas.⁴⁹⁻⁵¹

Por consecuencia, muchos estudios se han realizado para estabilizar las nanopartículas de oro soportadas.⁵²⁻⁶² Se ha sugerido que el uso de óxidos mixtos binarios como soportes de oro podría ser una buena solución para la estabilización de las nanopartículas de oro.⁵² Un ejemplo de esto es el trabajo realizado por Yan⁶² que preparó un catalizador altamente estable por impregnación de oro sobre

una capa delgada de alúmina en TiO_2 (anatasa) ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$), los catalizadores mostraron una alta actividad para la oxidación de CO, incluso después de la calcinación del catalizador a 773 K. Otro caso similar es el trabajo de Venezia y colaboradores,⁶⁴ y Tay y colaboradores,⁶³ que trabajaron con una mezcla de óxidos ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) a los que se les depositó Au mostrando alta resistencia a la sinterización.

Otro campo estudiado es la adición de un metal al soporte, por ejemplo, ha sido reportado que la adición de hierro a óxidos como TiO_2 , SnO_2 o CeO_2 disminuye el grado de desactivación.⁶⁵

En esta vía de investigación otro caso reportado es el de Goodman⁶⁶ quien trabajó con In depositado en TiO_2 llegando a la conclusión de que la actividad y estabilidad eran mayores que la mostrada por el oro depositado en titania.

2.5 Oxidación de CO sobre Au/ TiO_2 .

Uno de los catalizadores más estudiado para la oxidación de CO es el oro soportado sobre óxido de titanio, descubierto por Haruta y colaboradores,¹ a fines de los 80's, este catalizador principalmente se utiliza para fines ambientales ya que muestra una gran selectividad para la reacción de oxidación de CO. En la actualidad se ha observado que esta actividad depende fuertemente del tamaño de los cúmulos de oro.^{67, 68}

Numerosas investigaciones han abordado la correlación entre la actividad catalítica y las distintas propiedades del material como, la estructura, las

propiedades electrónicas de la superficie de oro y las partículas como tal; sin embargo el mecanismo de reacción y la naturaleza de los sitios activos de las nanopartículas de oro soportadas todavía no se entiende bien, esto porque las distribuciones de tamaños y formas así como el contacto interfacial y las estructuras no son uniformes.

Haruta informó que el rendimiento de las nanopartículas de oro se define por tres factores principales:⁶⁹ la estructura de contacto del soporte, la naturaleza del soporte y el tamaño de la partícula, siendo la más importante la estructura de contacto. Recientemente, algunos investigadores⁷⁰⁻⁷² han informado que la periferia entre la interfaz de oro y el soporte es el sitio activo para la oxidación del CO en el catalizador a base oro (Au/TiO₂). También las investigaciones teóricas han puesto atención en la periferia de las partículas de oro.⁷³⁻⁷⁵

En contraste al modelo de la periferia, las investigaciones realizadas por Goodman^{76, 77} afirman que el soporte actúa principalmente como dispersante y como promotor, y una bicapa de oro que bloquea el acceso directo de los reactivos en el soporte es responsable de la oxidación del CO. Por lo tanto, aunque se han llevado a cabo extensos estudios experimentales y teóricos para aclarar el origen de la actividad única del oro soportado, se continúa argumentando acerca de la naturaleza de las especies activas de oro, sus estructuras, y los sitios catalíticos.

En principio, los orígenes de la actividad catalítica de oro se considera que provienen de: (1) efectos de tamaño cuántico, (2) la presencia de sitios de oro de

baja coordinación, (3) la transferencia de carga entre el soporte y oro, y (4) la interfaz de perímetro entre el oro y el soporte de óxido.

2.5.1 Efectos de tamaño cuántico.

Es bien conocido que la actividad de las nanopartículas de oro soportadas en un óxido metálico para la oxidación de CO está fuertemente correlacionada con el tamaño de las partículas de oro.^{3, 4} Chen y Goodman⁸⁵ informaron que bicapas de oro fueron significativamente más activas que las monocapas de oro. Además Bondzie y colaboradores,⁹⁸ examinaron la influencia del espesor de los cúmulos de oro en el soporte para la oxidación del CO. El grado de oxidación de CO a temperatura ambiente era ligeramente más baja en cúmulos de oro delgados que en cúmulos gruesos. Valden y colaboradores, proponen que la pronunciada sensibilidad a la estructura a la oxidación de CO de nanopartículas de oro soportada en óxidos metálicos, surge principalmente de los cambios de las propiedades electrónicas de los cúmulos de oro como una función de su tamaño, con cúmulos de oro de dos capas de espesor como tamaño óptimo. El tamaño de estos cúmulos de oro tiene un alto calor de adsorción de CO ($-\Delta H_{ads}$) que es muy cercano al que presenta la máxima actividad catalítica para la oxidación de CO. El tamaño de las partículas de oro puede ser también crucial para la activación del oxígeno molecular debido a que la actividad de oxidación de CO en la reacción catalizada por Au/TiO₂ es solo débilmente dependiente del tamaño de partículas de oro cuando la superficie se rellena con oxígeno atómico.

2.5.2 Sitios de baja coordinación.

Se ha propuesto que el origen de la actividad catalítica de las partículas de oro está ligado a la presencia de átomos de oro de baja coordinación en sitios tales como esquinas y bordes.⁸¹

Lemire y colaboradores, mostraron claramente que el efecto del tamaño de los depósitos de oro eran un factor importante en la adsorción de CO ya que los pequeños adsorbían más fuertemente que los grandes, proponiendo que la adsorción de CO involucra solo átomos de baja coordinación y consecuentemente independiente de las dimensiones de las partículas excepto en que afectan al número de átomos no coordinados. Los efectos del tamaño de partícula por lo tanto no se atribuyen a los efectos de tamaño cuántico, sino más bien a la presencia de átomos de oro altamente coordinados en partículas muy pequeñas.

2.5.3 Transferencia de carga entre el oro y el soporte metálico.

La interacción entre el oro y el soporte de un óxido metálico modifica la estructura electrónica del oro y juega un papel importante en la oxidación del CO a baja temperatura.⁸⁰ Campbell indica que las especies activas son las partículas metálicas de oro. Goodman y colaboradores,⁸³ además encontraron que el oro metálico era indispensable para la génesis de la actividad catalítica en el modelo de catalizadores Au/TiO₂. Carrettin y colaboradores, informan que el oro catiónico en Au/TiO₂ fue rápidamente reducido a cero durante la oxidación de CO. Schwartz y su equipo concluyen que el oro oxidado no era necesario para una alta

actividad en catalizadores de Au/TiO₂. La necesidad de nanopartículas de oro metálicas para las altas tasas de oxidación de CO fueron confirmadas por Yan y colaboradores y Calla con su equipo, también indican que catalizadores como Au/TiO₂ y Au/Al₂O₃ contienen partículas metálicas predominantemente. Pero en contraste a lo anterior Bond y Thompson¹¹⁸ sugieren que los átomos de oro en la interface de las partículas de oro y el soporte podrían ser catiónicas y responsables de la activación del dioxígeno en el proceso catalítico. Kobayashi y colaboradores, encontraron que los iones Au⁺ en catalizadores de Au/Mg(OH)₂ juegan un papel muy importante en la actividad catalítica a 200 K. Guzman y Gates demostraron que la tasa de formación de CO₂ del CO y O₂ catalizado por Au/MgO se incrementa con la concentración de Au⁺. Además Guzman y colaboradores, mostraron que la actividad catalítica para la oxidación de CO catalizado por Au/CeO₂ se correlaciona con la concentración de Au³⁺.

Por otro lado, se ha sugerido que las nanopartículas de Au enriquecidas con electrones (Au^{δ-}) que juegan un papel importante para la oxidación del CO. Stiehl y colaboradores demostraron la presencia de oxígeno molecular adsorbido en cúmulos de oro con electrones enriquecidos en la superficie del TiO₂. El oxígeno molecular quimisorbido puede participar directamente en la oxidación del CO. Minato y colaboradores por otra parte concluyeron que el oro cargado negativamente y soportado en el óxido de titanio mostraba una alta actividad catalítica. Defectos puntuales en el soporte del óxido tienen también un papel muy importante en la transferencia de cargas de los cúmulos de oro, resultando en la formación de cúmulos cargados negativamente.

2.5.4 Formación de oro metálico reactivo en el perímetro de las interfaces del soporte.

Los sitios del perímetro interfacial entre las nanopartículas de oro y el soporte se han considerado recientemente como sitios de reacción para la oxidación del CO. Esta hipótesis fue propuesta inicialmente por Haruta,⁷⁰ por la elevada área superficial de los catalizadores con oro. Estas propiedades catalíticas del oro soportado pueden ser explicadas asumiendo que el perímetro interfacial entre el oro metálico y el óxido actúan como un sitio para la activación de por lo menos uno de los reactantes por ejemplo el oxígeno. La vía de reacción dominante presumiblemente implica la adsorción de una especie móvil, las especies de oxígeno molecular sobre el soporte y la reacción en las partículas de oro y/o en la periferia con el CO adsorbido en el oro. Schubert y colaboradores reportaron que la disociación del oxígeno molecular ocurre en la interface antes de reaccionar con el CO en catalizadores de Au/Fe₂O₃.

Grunwaldt y Baiker investigaron el papel que juega la interface de un catalizador Au/TiO₂ para la oxidación de CO a bajas temperaturas y la quimisorción de los reactantes CO y O₂ utilizando estructuralmente diferentes modelos de catalizadores de Au/TiO₂. Estas observaciones de las propiedades de quimisorción se basan en la adsorción del oxígeno en los sitios con vacancias en la titania y la adsorción del CO sobre el oro. Recientemente Green y colaboradores¹⁴⁶ informaron que el mecanismo de la oxidación de CO a bajas temperaturas (120K) tiene lugar en la zona perimetral o en la superficie del soporte

(Fig 1). Los autores de estas investigaciones convergen en que las especies activas de oxígeno se encuentran en los sitios del perímetro entre el oro y el soporte.

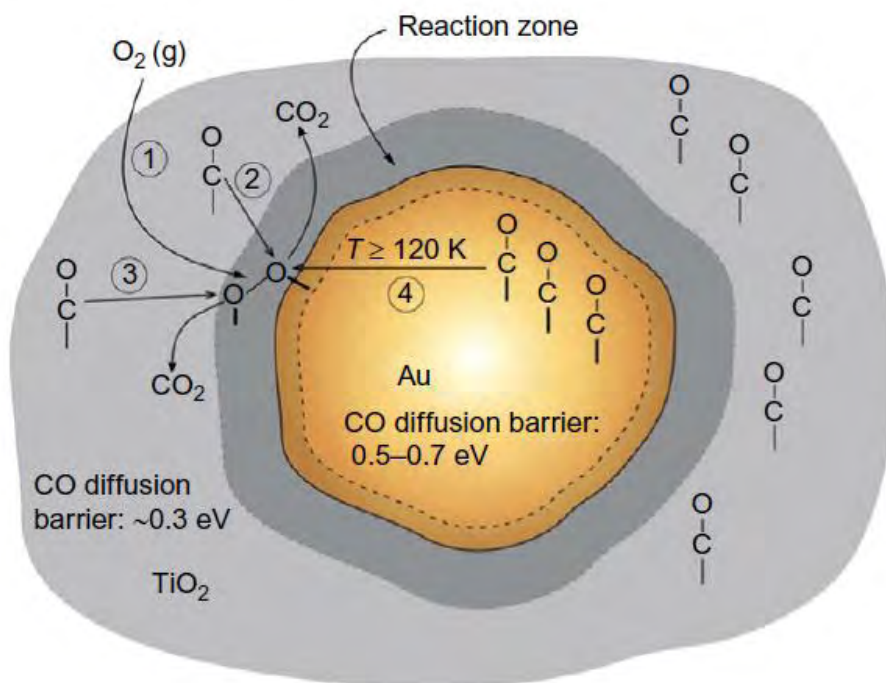


Fig 1. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de CO a baja temperatura en un catalizador de Au/TiO₂ a una zona perimetral de la reactividad.⁷¹

Otro factor importante es la humedad del medio ya que se sabe que el agua reacciona con átomos de oxígeno para formar hidróxidos que están directamente implicados en la reacción de oxidación del CO en catalizadores a base oro. Haruta y Daté^{160, 161} proponen que la humedad en el medio juega dos funciones en la reacción de oxidación: una es activar las moléculas de oxígeno y aumentar la descomposición de los carbonatos. En contraste Gao y colaboradores investigaron el efecto del agua en la oxidación del CO catalizado por Au/TiO₂/Mo y encontraron

que para los catalizadores el agua causaba dos efectos principalmente: el primero disminuyó la cobertura de CO y el segundo la aparición de especies carbonatadas. Dado que ambos efectos inhiben la oxidación de CO, el papel desempeñado del agua encontrada por investigadores anteriores solo se puede relacionar con los efectos de adsorción molecular y activación del oxígeno.

2.6 Efecto del tratamiento térmico.

El tamaño de las partículas de oro no solo depende del método de preparación, sino también de las condiciones utilizadas para obtener las partículas metálicas. En el caso del Au el precursor es HAuCl_4 que serán depositadas en el soporte, pero hasta este punto el catalizador no es más que un simple polvo sin propiedades catalíticas y para lograr su función como catalizador se debe realizar un calentamiento controlado llamado tratamiento térmico (La descomposición del precursor y la reducción a Au^0 comienza aproximadamente a 373 K, y la extensión de la reducción puede depender de muchos parámetros, tales como la naturaleza del soporte) para pasar de Au^{3+} a Au^0 . Hay que tener en cuenta que dicho tratamiento no garantiza que absolutamente todas las partículas se reducirán a Au^0 y que podrían permanecer especies iónicas. Frecuentemente se utiliza aire como gas de arrastre para el tratamiento térmico.

Daté¹⁶³ y colaboradores estudiaron el efecto del tratamiento térmico en catalizadores de Au/TiO_2 y llegaron a la conclusión de que la temperatura óptima para activar el catalizador fue de 573 K.

2.7 Cobalto.

Con el fin de obtener catalizadores más estables y resistentes a la sinterización, se han realizado diversos estudios al respecto, desde el tamaño de partículas, el método de preparación, tratamiento térmico, efecto del metal al soporte, efecto del soporte al metal, adición de metales al soporte entre otros y en esta última vía de estudio nos enfocaremos en adición de metales como estabilizadores del catalizador, más concretamente en la adición de Co.

El Co se encuentra principalmente en minerales de arseniuro y sulfuro, por ejemplo, la cobalita (CoAsS) que es un agregado cristalino de Co^{2+} , As_2^{2-} . Pero el metal y sus compuestos se obtienen, principalmente, como subproductos en la extracción de otros metales, en particular el níquel. Los diversos procesos utilizados finalizan con la separación de Co como óxido, Co_3O_4 , que se reduce con aluminio o carbono y se refina electrolíticamente. Los compuestos de cobalto se utilizan ampliamente como pigmentos y como catalizadores. La vitamina B12, que previene la anemia perniciosa, es un complejo de cobalto.

El Co es un metal blanco azulado, algo menos reactivo que el hierro; el E° para el sistema Co^{2+}/Co es -0.28 V . Se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos, no reacciona con el oxígeno a menos que se le caliente o que se encuentre finamente dividido, entonces es pirofórico.

El cobalto metálico está constituido de una mezcla de formas alotrópicas con estructuras cristalinas hexagonales y cúbica centrada en las caras con una temperatura de transición entre ambas de 722 K .

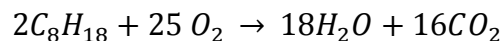
Se emplea sobre todo en superaleaciones de alto rendimiento, siendo estas normalmente más caras que las de níquel. Su principal característica es su elevada dureza y resistencia al desgaste.

Presenta estados de oxidación bajos los más frecuentes son 2+ y 3+, existen estados con 1+ como complejos y 3+ pero son poco frecuentes. El cobalto presenta un diámetro atómico de 2.52 Å.

Posterior a los años 50's Haruta encontró que el cobalto en su forma de óxido Co_3O_4 presentaba una actividad considerable en la oxidación de CO a baja temperatura en ausencia de humedad. Haruta y colaboradores reportaron que este óxido podría alcanzar una conversión del 50% a una temperatura de 120°C, mientras que Cunningham y colaboradores hallaron que esta misma conversión podría ser alcanzada a -70°C. Por otra parte Quian y colaboradores mostraron que al adicionar CoO_x al catalizador Au/SiO_2 , se favorece el anclaje y dispersión de las partículas de oro, lográndose a temperatura ambiente un 78% de conversión. No obstante existen otros catalizadores en donde el cobalto no tiene buenos resultados, siendo el caso de los catalizadores de oro soportado sobre CeO_2 modificado con cobalto, en donde el catalizador base (Au/CeO_2) sugiriendo que el Co_3O_4 promueve el aumento de tamaño de las partículas de oro y por consiguiente la desactivación del material.

2.8 Monóxido de carbono: el asesino silencioso.

Cuando un hidrocarburo arde con suficiente oxígeno, los productos son dióxido de carbono y agua. Dado que los dos son componentes normales del aire, generalmente no se consideran contaminantes. Un ejemplo del proceso es la combustión del octano, que es uno de muchos constituyentes de la gasolina:



Cuando no hay suficiente oxígeno presente, se forma otro óxido del carbono, monóxido de carbono. Cada año se vierten en el aire millones de toneladas métricas de este invisible pero letal gas, y casi el 75% proviene de los automóviles. El gobierno de los Estados Unidos fijó niveles de peligro de 9 ppm de monóxido de carbono (Estándares de calidad de aire EPA de CO en 1971) durante 8 h, y de 35 ppm durante 1h en promedio. Incluso en áreas urbanas alejadas de las calles, los niveles a menudo alcanzan promedios de 7 a 8 ppm. En las calles, los niveles de peligro se exceden durante una buena parte del tiempo. Estos niveles no causan la muerte de inmediato, pero a la larga la exposición a ellos puede causar un deterioro físico y mental.

El monóxido de carbono es un gas invisible, inodoro e insípido. Una persona no puede saber si lo hay a su alrededor (si no cuenta con un detector de CO). La somnolencia suele ser el único síntoma, y no siempre suele ser desagradable. El humo de los cigarrillos también contiene una concentración elevada de CO.

El monóxido de carbono no es un irritante; ejerce su efecto insidioso utilizando la hemoglobina de la sangre. La función normal de la hemoglobina es transportar oxígeno. El monóxido de carbono sustituye al oxígeno y se une a la hemoglobina con tal fuerza que impide el transporte de oxígeno. Por ello, los síntomas del envenenamiento por monóxido de carbono son los de la privación de oxígeno. Todos los casos de envenenamiento con monóxido de carbono, excepto los más severos, son reversibles. El mejor antídoto es suministrar oxígeno puro. La respiración artificial puede ayudar si no se cuenta con un tanque de oxígeno.

El envenenamiento con monóxido de carbono reduce la capacidad de la sangre para transportar oxígeno, y el corazón debe trabajar más para suministrar el oxígeno a los tejidos. La exposición crónica a niveles, aunque sean bajos, de monóxido de carbono podría someter al corazón a un mayor esfuerzo y aumentar las posibilidades de sufrir un ataque cardiaco.

La concentración de monóxido de carbono, como contaminante atmosférico, no debe rebasar el valor permisible de 11.00 ppm o lo que es equivalente a 12,595 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en promedio móvil de ocho horas una vez al año, como protección a la salud de la población susceptible. NORMA Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-1993, Salud ambiental.

2.9 Catalizadores dopados.

Dopar un soporte consiste en adicionar impurezas de un material en su estructura, en cantidades mínimas suficientes, para considerar que estas no afectan su composición. El dopaje del soporte puede tener consecuencias en la estabilidad de las fases presentes, así como favorecer la presencia de defectos estructurales en su superficie, teniendo efectos favorables sobre la actividad del catalizador. En este contexto, varios intentos se han centrado en incrementar la eficiencia de los catalizadores, ya sea por el dopaje con iones o por depósito de metales de transición a nivel superficial; ya sea con cationes de valencia menor a las del Ti^{4+} (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Y^{3+}), en cuyo caso se trata de un dopaje tipo p ; o con iones de valencia mayores que la del Ti^{4+} (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}), en este caso se trata de un dopaje tipo n.

La adición de cationes en la estructura de la titania también modifica el desempeño de la fase activa metálica soportada, en este caso el oro. Debido a que la titania es un semiconductor, participa con el oro en los fenómenos de transferencia de carga en la interface metal-soporte, modificando la distribución de carga del oro y afectando su capacidad de adsorción de las especies reactivas y las interacciones de estas con el metal soportado. Para poder explicar estos cambios, Loannides y Verykios proponen que la actividad catalítica de los metales soportados en titania depende también de las propiedades electrónicas del soporte, las cuales determinan las interacciones metal-soporte y que se pueden modificar con la adición de cationes en la red cristalina de la titania (dopaje), manipulando la transferencia de carga entre ambos. Se propone que la valencia

del catión dopante juega un papel fundamental en el balance de carga entre el metal y el soporte, ya que al estar en el soporte puede modificar su potencial de transferencia de carga electrónica, que no es más que la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido fuera de su superficie. La diferencia que existe entre la transferencia de carga electrónica del metal (Φ_m) y del soporte (Φ_s) representa la fuerza impulsora para la transferencia de carga del metal al soporte o viceversa ($\Phi_m - \Phi_s$). Para el caso de un dopaje tipo p, se provoca una diferencia mayor entre Φ_m y Φ_s en comparación con la que se genera en un dopaje tipo n; por lo que sus efectos por desplazamiento de carga entre el metal y el soporte son más evidentes, generando disminución de la actividad. De esta manera puede afectar positiva o negativamente la actividad del catalizador.

Para este trabajo se utilizó cobalto como catión dopante, este tiene una valencia menor que el titanio, por lo que el dopaje es del tipo p. Esto obedece a la intención de generar un efecto positivo en la actividad y estabilidad del catalizador.

2.10 Técnicas de caracterización.

Es fundamental la caracterización de los catalizadores, ya que mediante las técnicas seleccionadas se logró determinar características tanto físicas como químicas. El objetivo principal de estas técnicas es: obtener resultados confiables que nos ayuden a determinar propiedades tanto físicas como químicas que influyen en distinta manera a cada catalizador. De esta manera los resultados obtenidos nos ayudaran a determinar características, que en última instancia, se reflejarán en su aplicación práctica o mejora de materiales. El presente trabajo utiliza técnicas que arrojan parámetros fundamentales para el estudio de distintas ramas de investigación, las técnicas utilizadas son, Área superficial BET, Análisis elemental (EDS), Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman (RS), espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), Reducción a temperatura programada (TPR)

2.10.1 Determinación del área superficial específica.

El método más común para determinar la medición del área superficial específica se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Es

posible calcular la superficie del catalizador a partir de los datos de una isoterma mediante el método propuesto por Brunauer Emmett y Teller, comúnmente conocido como el método BET. Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis por lo siguiente: el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en toda la extensión superficial del catalizador pero no garantiza que la totalidad del nitrógeno adsorbido haya ocupado los centros activos efectivos para la quimisorción de un reactante.

El método de Brunauer Emmett y Teller localiza volumen de una capa de gas v_m a partir de una ecuación obtenida extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples. El desarrollo se puede resumir en la siguiente forma: de la ecuación

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{p}{v_m} \quad \text{Ec. 2.10.1}$$

Brunauer Emmett y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción de capas múltiples:

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)p}{C v_m p_o} \quad \text{Ec. 2.10.2}$$

De donde:

p_o Es la presión de vapor (N_2)

C Es una constante

v_m Volumen de una monocapa de gas (N_2).

p Presión sometida mm Hg

v Volumen adsorbido en cm^3

De la ecuación anterior y con los datos experimentales podemos obtener la pendiente y la ordenada al origen para despejar v_m .

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)p}{C v_m p_o} \quad \text{Ec. 2.10.3}$$

$$Y = \frac{p}{v(p_o - p)} \quad b = \frac{1}{v_m C} \quad m = \frac{(C - 1)}{C v_m} \quad X = \frac{p}{p_o}$$

De la ordenada despejamos C sustituimos en la pendiente y despejamos v_m :

$$v_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{Ec. 2.10.4}$$

Ahora el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales y suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas su área proyectada en la superficie se obtiene de:

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_0 \rho} \right]^{\frac{2}{3}} \quad \text{Ec. 2.10.5}$$

De donde:

α Es el área cubierta por una molécula adsorbida.

M Es el peso moléculas del gas adsorbido.

N_0 Es el número de Avogadro.

ρ Es la densidad de las moléculas adsorbidas.

Y por último para determinar el área superficial total se obtiene de:

$$A_s = \left[\frac{v_m x N_0}{V} \right] \alpha \quad \text{Ec. 2.10.6}$$

De donde:

A_s Es el área superficial total.

V Es 22400 cm³/mol g

2.10.2 Análisis elemental.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que permite la caracterización superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos; a partir de esta técnica es posible conocer su morfología, topografía y composición química elemental. La información se obtiene a partir del análisis de las señales emitidas por la muestra al hacer incidir un haz de electrones cuyo voltaje de aceleración se encuentra entre 0 y 50 KeV. Las señales emitidas provienen de las interacciones elásticas (no hay pérdida de energía) e inelásticas (pérdidas de energía) entre la materia y el haz incidente; siendo estas últimas las que proporcionan la mayoría de la información sobre la muestra. Entre las interacciones inelásticas se pueden encontrar la emisión de rayos X, de la cual se puede realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos que constituyen la muestra. Para esto el microscopio electrónico cuenta con un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Los rayos X se producen cuando un electrón de la capa interior de un átomo es expulsado al hacer incidir un haz de electrones con una energía mayor a la de ionización; en ese momento el átomo se encuentra en un estado excitado. El átomo ionizado vuelve a un estado basal al sustituir el hueco con el electrón de una capa exterior del átomo emitiéndose un fotón (rayos X). Dado que la energía de los rayos X depende de la energía de la capa interna, y esta difiere con el incremento en el número cuántico, se puede usar la detección de los rayos X de cierta energía para establecer los elementos presentes en la muestra

El EDS produce un espectro en el cual están graficados las cuentas de los rayos X (también denominadas arbitrariamente intensidad) contra la energía de estos. Sabiendo que la intensidad de los picos generados es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra es posible obtener un análisis cuantitativo preciso.

2.10.3 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es un método que permite conocer las estructuras cristalinas que forman una muestra.

Los rayos X son una radiación electromagnética de alta energía, con valor de 200 eV a 1 eV, que se encuentran en el espectro electromagnético entre la radiación de rayos gama y ultravioleta.

Los rayos son producidos por la pérdida de energía que sufren electrones altamente acelerados cuando colisionan con un ánodo metálico. Si un electrón

incidente tiene la energía suficiente para expulsar un electrón de la capa interna de un átomo, entonces el átomo está en estado excitado con un hueco en su capa electrónica; cuando este hueco se llena con un electrón de una capa exterior, se producirá un fotón de rayos X con una energía igual a la diferencia entre los niveles de energía, siendo la energía de este fotón característica del blanco metálico.

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra cristalina, los electrones de los átomos que forman el material oscilan con la misma frecuencia de la radiación incidente. Entonces las ondas provenientes de cada átomo que se encuentren en fase se interferirán de manera constructiva para dar una onda que corresponda al átomo. El haz difractado en una dirección específica es el que resulta de las ondas de cada uno de los átomos que forman al cristal; si todas las ondas se encuentran en fase sobre un plano perpendicular a una dirección considerada, sus amplitudes se suman y la intensidad resultante es alta, pero si existe una diferencia en la fase entre las ondas dispersadas por dos átomos vecinos, las ondas se anulan entre sí por una interferencia destructiva, por lo tanto el cristal sólo difractará haces en ciertas direcciones.

2.10.4 Espectroscopia UV-Vis.

La radiación UV-Vis presenta longitudes de onda entre 190 y 800 nm. Al interactuar la radiación UV-Vis con la materia se producen transiciones electrónicas, esto es, cuando se irradia una molécula orgánica con energía electromagnética, la radiación pasa a través de la muestra o es absorbida,

dependiendo de su energía. La energía corresponde a la cantidad necesaria para promover un electrón de un orbital a otro en una molécula conjugada.

La espectroscopia UV-Vis se usa habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de materiales de transición y compuestos orgánicos conjugados. Sin embargo, se han desarrollado técnicas a base de esta radiación para la determinación de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. La incidencia de la radiación electromagnética a estas partículas permite la absorción de ciertos fotones que ayudan al monitoreo de las propiedades ópticas de las nanopartículas por UV-Vis.

Cuando una nanopartícula esférica es irradiada por luz, el campo eléctrico oscilatorio provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente. Cuando la nube electrónica es desplazada respecto al núcleo, una fuerza surge restaurando la atracción electrónica entre el núcleo y la nube de electrones generándose la oscilación de la nube electrónica.

La frecuencia de esta oscilación es determinada por: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación que presenta la nube de electrones libres de un metal es conocido como plasmón.

En la región UV-Vis, cada metal presenta una banda de absorción llamada banda de plasmón. Para el oro esta banda se encontrará entre 550 y 560 nm.

En el presente trabajo esta técnica se emplea para la caracterización de las muestras preparadas con la finalidad de corroborar la presencia de nanopartículas de oro metálico en los catalizadores, así como para conocer la influencia que tiene el soporte, sobre las nanopartículas soportadas en ellos.

2.10.5 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).

La materia al absorber energía de una radiación electromagnética puede sufrir transmisiones o excitaciones (electrónicas, vibracionales, rotacionales o ionización).

Cuando la materia es irradiada por una radiación electromagnética tiende a absorber o emitir esta radiación cuánticamente, esto es, usa los fotones de energía para pasar de un estado basal a un estado excitado o viceversa. Esta relación se describe mediante la Ec:

$$E = \hbar\nu \quad \text{Ec 2.10.7}$$

Dónde:

E Es la energía de la radiación absorbida (cal.)

\hbar Es la constante de Plank 1.58×10^{-34} cal s

ν Es la frecuencia de la radiación Hz o cm^{-1}

La energía también puede ser expresada en términos de la longitud de onda mediante su relación con la frecuencia esto es,

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Ec. 2.10.8

Sustituyendo en la ec. anterior se obtiene,

$$E = \frac{\hbar c}{\lambda}$$

Ec. 2.10.9

donde λ es la longitud de onda y c es la velocidad de la luz. Usualmente en el espectro del infrarrojo la posición de las bandas de adsorción se expresa mediante el inverso de la longitud de onda, al cual se le denomina, número de onda.

Para que ocurra una excitación es necesario aplicar una energía determinada (cuantizada). Por lo tanto, para que se dé una transición, la molécula absorberá energía de cierta longitud de onda.

Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas si las comparamos con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible). La espectroscopia infrarroja se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Sin embargo no todas las vibraciones provocan una absorción de la radiación incidente. Sólo son activos al infrarrojo los modos vibracionales de las moléculas con momento dipolar diferente a cero o aquellos modos que introduzcan un momento diferente a cero en la molécula.

El espectro del infrarrojo se obtiene al determinar la cantidad de radiación que se absorbe a una energía particular cuando se hace incidir una radiación infrarroja.

La energía a la cual aparece cierto pico en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de la molécula.

La espectroscopia de reflectancia difusa infrarroja (DRIFT por sus siglas en inglés) es una forma eficaz de obtener directamente espectros infrarrojos de muestras pulverizadas. Al irradiar la muestra con IR, la radiación incidente puede ser reflejada por la superficie de una partícula o transmitida a otra. Normalmente, la energía reflejada por la superficie se pierde mientras que la transmitida puede ser transportada a otra partícula y ser reflejada o nuevamente transmitida. Este fenómeno puede presentarse nuevamente. Las reflexiones generadas, son entonces recolectadas por medio de un espejo esférico para ser canalizadas hacia el detector y dar como resultado un espectro.

Esta técnica permite conocer los sitios activos que existen en un catalizador mediante el monitoreo de la adsorción de una molécula (CO, NO, etc.) específica sobre el material. Además, de analizar la fuerza con que esta se adsorbe a la superficie del catalizador a diferentes condiciones de temperatura.

2.10.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite conocer la estructura, concentración y morfología de los materiales.

El microscopio electrónico de transmisión trabaja bajo los mismos principios básicos de un microscopio óptico. Sin embargo, este instrumento emplea como fuente de radiación un haz de electrones, lo que permite trabajar con longitudes de

onda muy bajas, siendo posible tener una resolución diez mil veces mayor que el microscopio óptico. Mediante esta técnica es posible observar objetos del orden de unos cuantos Angstroms (Å). Este instrumento está formado por una columna que se encuentra a vacío y una serie de lentes electromagnéticas que permiten el paso del haz de electrones emitidos.

En un microscopio electrónico de transmisión, al irradiar una muestra con un haz de electrones de densidad de corriente constante, éste la atraviesa produciéndose interacciones elásticas e inelásticas (rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, etc.) útiles para determinar las características químicas y estructurales del material. La formación de imágenes por TEM se da mediante dos señales elásticas, los electrones transmitidos directamente y los electrones difractados. Las imágenes creadas son grabadas por cámaras CCD (Charge-Coupled Devices).

Mediante las imágenes obtenidas por la Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) se determinará el tamaño promedio y distribución de tamaños de partícula dispersadas en los soportes sintetizados.

El tamaño promedio y la desviación estándar de las partículas de cada catalizador se calcularán mediante la ecuación:

$$d = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{Ec. 2.10.10}$$

$$\sigma = \left[\frac{\sum (d_i - d)^2}{\sum n_i} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2.10.11}$$

Dónde:

d Es el diámetro promedio de las partículas (nm).

σ Es la desviación estándar.

n_i Es el número de partículas con diámetro d_i .

d_i Es el diámetro promedio de cada partícula (nm).

2.10.7 Reducción a temperatura programada (TPR).

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente usada para la caracterización de metales, óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos dispersados sobre un soporte. El TPR permite hacer un análisis cuantitativo de la cantidad de especies oxidables sobre la superficie del material, así como la heterogeneidad de la superficie reducible.

En esta técnica, la muestra es sometida a un calentamiento programado mientras se hace pasar una mezcla reductora (normalmente una mezcla de H_2 y un gas inerte). Es entonces cuando, un detector de conductividad térmica (TDC) es usado para medir los cambios en la conductividad térmica de la corriente del gas obteniéndose una señal que es convertida a una concentración de gas activo mediante una calibración.

El TPR es un método que da como resultado un panorama cualitativo, y en ocasiones cuantitativo, de las especies de la fase activa así como el grado y

condición en que éstas son reducidas, debido a su gran sensibilidad a los cambios químicos provocados por promotores o la interacción metal-soporte.

2.10.8 Espectroscopia RAMAN.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico, lo que permite su identificación. La espectroscopia Raman se basa en el efecto Raman, que ha sido importante como un método para la elucidación de la estructura molecular, para la localización de varios grupos funcionales o ligaduras químicas en las moléculas y para el análisis cuantitativo de muestras complejas, particularmente de componentes principales. El efecto Raman se origina cuando un haz de radiación monocromática excitada pasa a través de un medio transparente que contiene moléculas capaces de soportar un cambio en su polarizabilidad. Algunos de los fotones incidentes chocan con moléculas de la muestra la mayoría de las colisiones son elásticas (Dispersión de Rayleigh) en el sentido de que la frecuencia de la luz esparcida no cambia con la frecuencia de la radiación incidente. Una pequeña fracción de las colisiones no es elástica e involucra un intercambio de energía entre el dispersor y el fotón incidente. La polarizabilidad en el efecto Raman, mide el momento dipolar inducido en la dispersión por la radiación electromagnética incidente. Si la polarizabilidad de la molécula cambia con el modo vibracional, la molécula será activa tipo Raman. La observación de un espectro Raman vincula la iluminación de la muestra con la luz monocromática y la observación de la luz dispersada en ángulos rectos para la radiación incidente.

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes.

Para exhibir el efecto Raman, la molécula requiere un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman. Por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

Los espectros Raman tienden a mostrar menos picos y ser menos confusos que los espectros de infrarrojo. Por lo menos es menos probable la superposición parcial de los picos en las mezclas y en consecuencia las mediciones cuantitativas son más sencillas.

Capítulo 3

Metodología experimental.

En el actual capítulo se describe el método utilizado para la preparación de los soportes y catalizadores de oro soportado, además de mencionar las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales preparados.

3.1 Preparación de los soportes TiO_2 de referencia y dopados.

3.1.1 Método sol-gel.

Los soportes fueron preparados por el método sol-gel utilizando como precursores iniciales butóxido de titanio (IV) (Aldrich 97 %) y nitrato de cobalto (Sigma aldrich); dos soluciones con 63 mL de butóxido de titanio y nitrato de cobalto, fueron adicionadas simultáneamente gota a gota a un recipiente que contenía 115 mL de agua destilada y 190 mL de n-butanol. Después la solución se mantuvo en reflujo durante 48 h hasta formar un gel para favorecer la formación de materiales nanoestructurados. Después, el sólido se secó lentamente en aire a 70 °C durante 12 h y luego se trató en aire a 500 °C por 4 h utilizando un programa de temperatura de 2 °C/min. La cantidad de nitrato de cobalto sigma-aldrich utilizado se calculó con el alcóxido de titanio proporcional a 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 % p/p de Co.

Los soportes obtenidos se etiquetaron de la siguiente forma:

- TiO₂ Degussa P25
- TiO₂
- TiO₂-0.5 % Co
- TiO₂-1.0 % Co
- TiO₂-3.0 % Co
- TiO₂-5.0 % Co

El TiO₂ tratado a 500 °C fue preparado bajo condiciones idénticas sin la incorporación de nitrato de cobalto. Como referencia se utilizó óxido de titanio de Degussa P25 (área superficial BET: 56 m²/g, no porosa, 70 % anatasa y 30 % rutilo, pureza > 99.5 %)

3.2 Preparación de los catalizadores.

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó TiO₂ (Degussa P25, 54 m²/g, 70% anatasa y 30 % rutilo) como referencia y los soportes obtenidos por el método sol-gel TiO₂, TiO₂-Co 0.5%, TiO₂-Co 1%, TiO₂-Co 3.0% y TiO₂-Co 5.0% p/p.

El método empleado para la síntesis de los catalizadores fue el método de depósito precipitación con urea.

La cantidad de sal precursora empleada en la preparación de los catalizadores y el volumen de la solución utilizado en los métodos de DPU fue calculado por medio de las siguientes ecuaciones.

$$m_{Precursor} = m_{TiO_2} \left(\frac{x}{1-x} \right) \left(\frac{PM_{Precursor}}{PM_{Metal}} \right) \quad Ec. 3.2.1$$

$$V = \left(\frac{1}{C_{Precursor}} \right) \left(\frac{m_{Precursor}}{PM_{Precursor}} \right) \quad Ec. 3.2.2$$

De donde:

$m_{Precursor}$ Masa de sal precursora (g).

m_{TiO_2} Masa de TiO_2 utilizado para la preparación del catalizador (g).

x Fracción del metal (Au)

$PM_{Precursor}$ Peso molecular de la sal precursora (g/mol)

PM_{metal} Peso molecular del metal (g/mol).

V Volumen de la solución (L)

$C_{Precursor}$ Concentración del precursor en disolución (M).

Antes de cada preparación todo soporte se sometió a un proceso de secado en aire a 100 °C por lo menos 24 h antes de sintetizar, para eliminar la humedad o cualquier otro contaminante.

3.2.1 Depósito Precipitación con Urea (DPU).

La preparación de los catalizadores por este método se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio con doble pared, el cual se protegió previamente contra cualquier tipo de luz para garantizar que el precursor de oro no se degradara.

Para sintetizar los catalizadores se utilizaron 1.3 g de soporte respectivamente con el 3% p/p de metal con una relación de urea:Au de 100:1 y una concentración molar del precursor de oro de 4.2×10^{-3} M.

3.2.2 Cálculos para DPU del primer catalizador.

Se tomó como base 1.3 g de TiO_2 para los cálculos en la preparación de un catalizador con 3 % p/p de Au.

$$m_{\text{precursor}} = m_{\text{TiO}_2} \left(\frac{x}{1-x} \right) \left(\frac{PM_{\text{precursor}}}{PM_{\text{Metal}}} \right)$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} g = 1.3g \left(\frac{0.03}{1-0.03} \right) \left(\frac{\frac{393.76g}{mol}}{\frac{197g}{mol}} \right)$$

$$m_{\text{HAuCl}_4} g = 0.08036g$$

Para calcular el volumen de agua se tomó como base la concentración de 4.2×10^{-3} M

$$V = \left(\frac{1}{C_{\text{precursor}}} \right) \left(\frac{m_{\text{precursor}}}{PM_{\text{precursor}}} \right)$$

$$V = \left(\frac{1}{4.2 \times 10^{-3} M} \right) \left(\frac{0.08036g}{393.76 g/mol} \right)$$

$$V = 0.0485L = 48.5mL$$

Por último la relación de urea con oro es de 100:1

Urea: Oro

100: 1

$$100(2.042 \times 10^{-4} \text{ mol})(60.06 \text{ g/mol urea})$$

$$\text{Urea} = 1.23 \text{ g}$$

Obtenidas todas las cantidades de reactivos se procede a pesar e iniciar la reacción por el método DPU.

3.3 Procedimiento para la síntesis.

Antes de pesar los reactivos, se conectó el recirculador al reactor (el reactor antes de cada síntesis se lavó en dos ocasiones con agua del suministro y una tercera con agua destilada para asegurar que el reactor se encuentre limpio y sin restos de síntesis anteriores) y se esperó a que la temperatura del agua llegará a 72 °C. Ya con el reactor protegido, con el recirculador a 72 °C y corroborado que no entrará ningún tipo de luz se procedió a verter los reactivos en el siguiente orden (el precursor de oro y la urea se disuelven con agua destilada y la titania se agrega seca).

- H₂AuCl₄
- Urea
- TiO₂

Vertidos los reactivos se agregó un agitador magnético y se inició una agitación constante y vigorosa para asegurar la reacción, por último se tapó el reactor y se dejó reaccionando durante 16 h.

3.3.1 Lavado de muestra.

Pasadas la 16 h de reacción se procedió a lavar la muestra, se vertió todo el líquido del reactor en contenedores de plástico para centrifugar durante 5 min a 10500 RPM, transcurridos los 5 minutos se retiró de la centrifuga y se decantó el agua de los sólidos, al agua se le midió el pH y los sólidos se disolvieron en agua con una relación de 100 mL/g de soporte preparado, ya disueltos los sólidos se vertieron al reactor y se dejaron durante 10 min más con la misma agitación, transcurridos los 10 min se centrifugaron y se lavaron nuevamente.

Este procedimiento se repitió por 4 ocasiones para asegurar que las impurezas así como los cloruros fueron eliminados.

Al concluir los lavados la muestra solida se secó en vacío a 100 °C. Transcurrido el secado se retiró del equipo se dejó secar y se pulverizó en un mortero de ágata para obtener el producto final, el catalizador activado.

Este procedimiento se repitió para todas las muestras.

3.3.2 Precursores catalíticos.

Los catalizadores obtenidos por el método de DPU fueron etiquetados de la siguiente manera:

- Au/TiO₂ a 500
- Au/TiO₂ P25 DEGUSSA
- Au/TiO₂-Co 0.5%
- Au/TiO₂-Co 1.0%
- Au/TiO₂-Co 3.0%
- Au/TiO₂-Co 5.0%

Hasta este punto el material obtenido no era más que simple polvo sin propiedades catalíticas y no es hasta después del tratamiento térmico que el material obtiene su singular propiedad de catalizar el peligroso CO a un CO₂ con propiedades menos nocivas para la salud humana.

Es importante mencionar que los materiales obtenidos después de depositar las partículas de oro se contuvieron en desecadores aislados de la exposición a la luz hasta que se procedió a realizar el tratamiento térmico.

3.4 Tratamiento térmico y pruebas de estabilidad

Con la síntesis de los catalizadores se realizó el correspondiente tratamiento térmico y pruebas catalíticas, mismas que nos proporcionaron información necesaria para determinar su desempeño en la reacción de oxidación de CO.

3.4.1 Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico al que se sometieron las muestras fue para activar las partículas de oro depositadas en el soporte correspondiente, pero cada catalizador tiene su tratamiento térmico óptimo para la oxidación del CO, es por esto que el siguiente paso para caracterizar los catalizadores es encontrar la temperatura óptima de TT. Sabemos por estudios anteriores que la temperatura para reducir el Au^{3+} a Au^0 es de 300 °C, para catalizadores a base oro, por lo tanto las temperaturas en las cuales se trataron los catalizadores fueron 150, 200, 300 y 400°C, en atmosferas de H_2 y aire.

3.4.2 Procedimiento para tratamiento térmico.

Se pesaron 40 mg de catalizador los cuales se vaciaron en un reactor tubular con un plato poroso (Para evitar el taponamiento del plato poroso se coloca una cama de fibra de vidrio) de aproximadamente 0.5 cm de diámetro, se insertó en el equipo RIG, y para asegurar que no existan fugas (Las fugas se detectarían con una solución jabonosa que se aplica en las juntas del reactor y el equipo) se sometió a una corriente de N_2 durante 10 min con un flujo de 100 mL/min, que además sirvió para purgar la línea, posterior a purgar se programó la temperatura de tratamiento, el programa elevó la temperatura de 2°C cada minuto hasta llegar a la temperatura de tratamiento, después se mantuvo por 2h y por último la temperatura descendió hasta la temperatura ambiente. El gas de tratamiento utilizado fue H_2 y aire con un flujo de 1 mL/min por cada gramo depositado en el reactor.

3.4.3 Temperatura óptima de reacción.

La temperatura óptima de reacción se determinó para tener un parámetro controlado el cual nos indica el mayor desempeño catalítico para las muestras sintetizadas en el presente trabajo. Para esto se seleccionó el catalizador que presentó una mayor actividad (Au/TiO₂-0.5 % Co). El procedimiento realizado es el descrito anteriormente (3.4.2), la variable a controlar es la temperatura la cual se modificó en cada corrida en rangos de 50°C.

3.4.4 Pruebas de Actividad Catalítica.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un sistema de microreacción (in-situ research, RIG-150) acoplado a un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6098N) el cual está equipado con un detector FID y una columna HP Plot Q.

Antes de llevar a cabo la prueba de actividad la muestra se sometió a un tratamiento térmico o activación in-situ, en el microreactor descrito en la sección anterior, con la finalidad de evitar que agentes externos pudieran afectar la muestra y en consecuencia los resultados. Durante la prueba, la mezcla gaseosa de salida fue analizada por el cromatógrafo, obteniéndose las proporciones de CO y CO₂.

La actividad catalítica de los materiales preparados se estudió en la reacción de oxidación del CO. Para ello 0.040 g de muestra se trataron térmicamente bajo un flujo de aire de 1 mL/g de catalizador. Con ayuda de una chaqueta de calentamiento, la muestra se calentó, con una rampa de temperatura de 2 °C/min.,

desde la temperatura ambiente a 300 °C, manteniéndose a esta temperatura durante 2 h. Al término de este tiempo la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Posteriormente, al reactor se le colocó la chaqueta de enfriamiento y se purgó el reactor con un flujo de 100 mL/min por 10 min de N₂. Al alcanzar los 0 °C, se hizo pasar la mezcla gaseosa reactiva con un flujo de 60 mL/min de N₂, 20 mL/min de mezcla reactiva con una composición de 1 % de CO, 1% de O₂. La temperatura se elevó hasta alcanzar el 100% de conversión o hasta los 300 °C.

Mediante esta prueba se elaboró un perfil de conversión respecto a la temperatura de reacción. La conversión de CO se calculó mediante la ecuación:

$$X = \frac{1 - (C_A/C_{A0})}{1 + \varepsilon(C_A/C_{A0})} \quad \text{Ec. 3.4.11}$$

donde

X Es la conversión de CO a una temperatura determinada.

ε Es el factor de expansión.

C_A Son los conteos registrados a una temperatura determinada.

C_{A0} Son los conteos iniciales a temperatura ambiente.

3.4.5 Pruebas de desactivación.

Las pruebas de desactivación se desarrollaron en el mismo equipo utilizado en la sección anterior. El objetivo de esta prueba es conocer que tan estable puede resultar el catalizador bajo una corriente de mezcla de reacción durante un determinado tiempo.

La prueba consistió en colocar 0.040 g de muestra en el reactor de cuarzo, para tratarla térmicamente a 300 °C durante 2 h. Pasado este tiempo se enfrió a aproximadamente la temperatura ambiente y enseguida se colocó la chaqueta de enfriamiento para llegar a 0°C e iniciar la desactivación, los flujos para la desactivación fueron los mismos utilizados descritos anteriormente. El comportamiento de los catalizadores se monitoreo durante aproximadamente 24 h.

La conversión se calculó mediante la ecuación:

$$X = \frac{1 - (C_A/C_{A0})}{1 + \varepsilon(C_A/C_{A0})} \quad Ec\ 3.4.11$$

3.5 Caracterización de los catalizadores.

3.5.1 Determinación del área superficial específica.

En el método clásico se determina el área superficial utilizando un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido. El equipo opera a presiones bajas que pueden variarse desde cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una

serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación.

El primer paso para obtener el área superficial fue desgasificar la muestra ya que la humedad y otros gases del medio interfieren en la medición de la adsorción de N₂.

Para la desgasificación primero se pesó una muestra de aproximadamente 350 mg, y la celda de cuarzo, después la muestra se vertió en la celda y se pesaron nuevamente en conjunto, por último se colocó la celda en el equipo BET y se inició la desgasificación con los parámetros establecidos en el ordenador. El tiempo de desgasificación es de aproximadamente 12 h. Transcurrido este tiempo se verificó en el ordenador si la muestra está lista para obtener las isotermas, si la muestra no se ha desgasificado se deja por más tiempo, si la muestra pasa se desmonta y se pesa nuevamente para determinar el peso de la muestra desgasificada; ya que es uno de los datos que se introducen al ordenador. Para obtener las isotermas se montó nuevamente en el equipo y se introdujo en el ordenador los datos del peso de muestra, tiempo de desgasificación, temperatura y nombre, por último se inició la medición de isotermas en el ordenador y se verificó que el vaso Dewar tuviera suficiente nitrógeno líquido.

3.5.2 Análisis elemental EDS.

El contenido real de Au y de metal modificante (Co) se determinó por medio de EDS en un microscopio de barrido JEOLJSM-5900-LV con sistema de microanálisis Oxford modelo ISIS.

3.5.3 Difracción de rayos X.

Las muestras analizadas por esta técnica fueron previamente tratadas a 300°C bajo un flujo de aire, respectivamente. Los patrones de difracción fueron obtenidos por un instrumento BRUKER AX modelo D8 ADVANCE con radiación Cu-K α . y con ayuda de M. en C. Adriana Tejeda cruz en el instituto de investigaciones en materiales, UNAM

3.5.4 Espectroscopia UV-Visible.

Las muestras analizadas fueron previamente tratadas térmicamente a 300°C bajo un flujo de aire con el fin de reducir las partículas de Au³⁺ a Au⁰. La prueba se realizó en un equipo CARY 500.

3.5.5 Espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT).

Esta prueba se realizó mediante un espectrofotómetro Nicolet Nexus 670, equipado con una celda DRIFT con ventanas de ZnSe.

Se colocó una cantidad suficiente de muestra para cubrir el portamuestra de la celda DRIFT y se trató térmicamente in situ con flujo de aire a 40 mL/min., el

material se calentó a una rampa de temperatura de 2°C/min hasta una temperatura de 300°C, manteniéndose a esta temperatura por 2 h; terminado este tiempo la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se hizo pasar un flujo de N₂ (40 mL/min) con el fin de purgar la muestra durante un periodo de 20 min. Previo a la adsorción de CO, se tomó un espectro de referencia del polvo aún bajo el flujo de N₂; después, se inició la adsorción de CO al hacer pasar una mezcla de 5% CO/N₂ con un flujo de 40 mL/min, a partir de este momento se tomaron espectros cada 5 min por alrededor de 20-50 min. Al estabilizarse el espectro a temperatura ambiente, se incrementó la temperatura a 50 °C y se tomó un espectro aún bajo el flujo de CO; posteriormente se continuó aumentando la temperatura en rangos de 50°C y tomando los espectros respectivamente hasta alcanzar los 300°C.

3.5.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Los catalizadores observados al microscopio fueron tratados térmicamente a 300 °C bajo un flujo de aire. Las muestras fueron observadas por medio de un microscopio electrónico de transmisión STEM JEM 2010 Fast TEM equipo de detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z, y con ayuda del Físico Roberto Hernández Reyes ubicado en laboratorio de microscopia electrónica del instituto de Física UNAM.

3.5.7 Reducción a temperatura programada (TPR).

Los experimentos de TPR se realizaron en un sistema de microreacción (in-situ research, RIG-150) equipado con un detector de conductividad térmica. En este caso se analizaron los soportes con cobalto al 3 y 5 % p/p y todos los catalizadores de oro soportado no tratados.

Se colocan 50 mg de muestra en un microreactor de cuarzo con un plato poroso, al cual se le hace pasar un flujo de 100 mL/min de una mezcla de 5% H₂/Ar. La muestra se calentó hasta los 600 °C con rampa de temperatura de 10°C/min.

Para la calibración de la celda se utilizó CuO, al ser un material que es totalmente reducible bajo las condiciones a las que se llevó a cabo el experimento. Mediante esta calibración se estimó el hidrogeno consumido durante la prueba por las muestras analizadas.

3.5.8 Espectroscopia RAMAN.

Para realizar las pruebas de espectroscopia Raman, se utilizó un equipo Raman dispersivo Nícolet-Omega XR. Los espectros son colectados en la frecuencia de 110 a 3000 cm⁻¹, con resolución de 4cm⁻¹. Como fuente de excitación se utiliza una longitud de onda de 532 nm (láser de Nd:YVO₄).

Capítulo 4.

Resultados y discusión.

4.1 Análisis elemental EDS.

Con la técnica de análisis elemental EDS se determinó la cantidad presente de los elementos de interés en cada una de las muestras sometidas al análisis, para el presente trabajo los elementos objetos de estudio son Co y Au. Los resultados se presentan en **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Análisis elemental EDS.

Muestra	Co Teórico (%)	Au Teórico (%)	Co Real (%)	Au Real (%)
Au/TiO ₂ a 500°C	0.0	3	0	2.64
Au/TiO ₂ 0.5% Co	0.5	3	0.55	2.85
Au/TiO ₂ 1.0% Co	1.0	3	0.83	2.2
Au/TiO ₂ 3.0% Co	3.0	3	2.51	2.58
Au/TiO ₂ 5.0% Co	5.0	3	4.6	2.04
Au/TiO ₂ DEGUSSA P25	0.0	3	0	2.79

Se puede apreciar que las cantidades reales obtenidas con esta técnica son menores a las teóricas lo cual se debe principalmente a las pérdidas en el proceso de lavado, errores durante el pesado del precursor metálico, entre otras.

En la tabla se puede observar que la cantidad de oro depositado en los soportes dopados con Co es afectado, se observa una tendencia negativa en (excepto en la muestra con de Co del 3%) en el depósito de oro con forme va aumentando la cantidad de cobalto depositado. Este efecto posiblemente se deba a que la

estructura cristalina del TiO_2 es afectada por la interacción de cobalto o bien a que cuando se aumenta la cantidad de cobalto éste puede migrar a la superficie, formando óxido de cobalto, al tener el óxido de cobalto un punto isoeléctrico diferente al del TiO_2 , es posible que el oro se deposite en menor proporción en la superficie del material debido a una menor afinidad entre el precursor de oro y el soporte.

Respecto la cantidad de cobalto depositado, en la **Tabla 4.1** se puede observar que la cantidad de Co real en el material es muy cercana a la teórica, con una pequeña disminución al ir aumentando la cantidad de Co teórico, esto nos indica que es probable que después de una carga de 0.5 % la estructura cristalina de TiO_2 ya no pueda aceptar más Co y este comienza a salir a la superficie del material, lo que probablemente genere que una parte pequeña del precursor de Co no interaccione con el material y quede en la solución remanente en el proceso sol-gel.

4.2 Área específica superficial BET.

Es muy importante determinar el área superficial de un sólido ya que puede tener un efecto pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador, las áreas se determinaron mediante el análisis BET, así como el tamaño promedio de poro y el volumen de poro, los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2 Área específica superficial BET.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Tamaño promedio de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)
TiO ₂ P25	54.1	No poroso	
TiO ₂	28.6	12.3	8.86E-03
TiO ₂ 0.5% Co	42.0	12.2	1.28E-02
TiO ₂ 1% Co	44.6	12.1	1.35E-02
TiO ₂ 3% Co	39.5	12.2	1.21E-02
TiO ₂ 5% Co	33.0	12.0	9.91E-03

En relación con las áreas BET, se puede observar que los soportes dopados con Co presentan aumento en su área con respecto al TiO₂ puro sintetizado por el método sol-gel hasta un contenido de Co del 1%, posteriormente a partir del 3% de Co se observa una disminución del área específica. En lo que respecta al tamaño promedio de poro se observa un aumento con respecto a las muestras de referencia (TiO₂ TT 500°C) para todos los materiales. En el caso de volumen de poro podemos decir que prácticamente no cambia excepto para la muestra que contiene 5% Co en la que disminuye ligeramente.

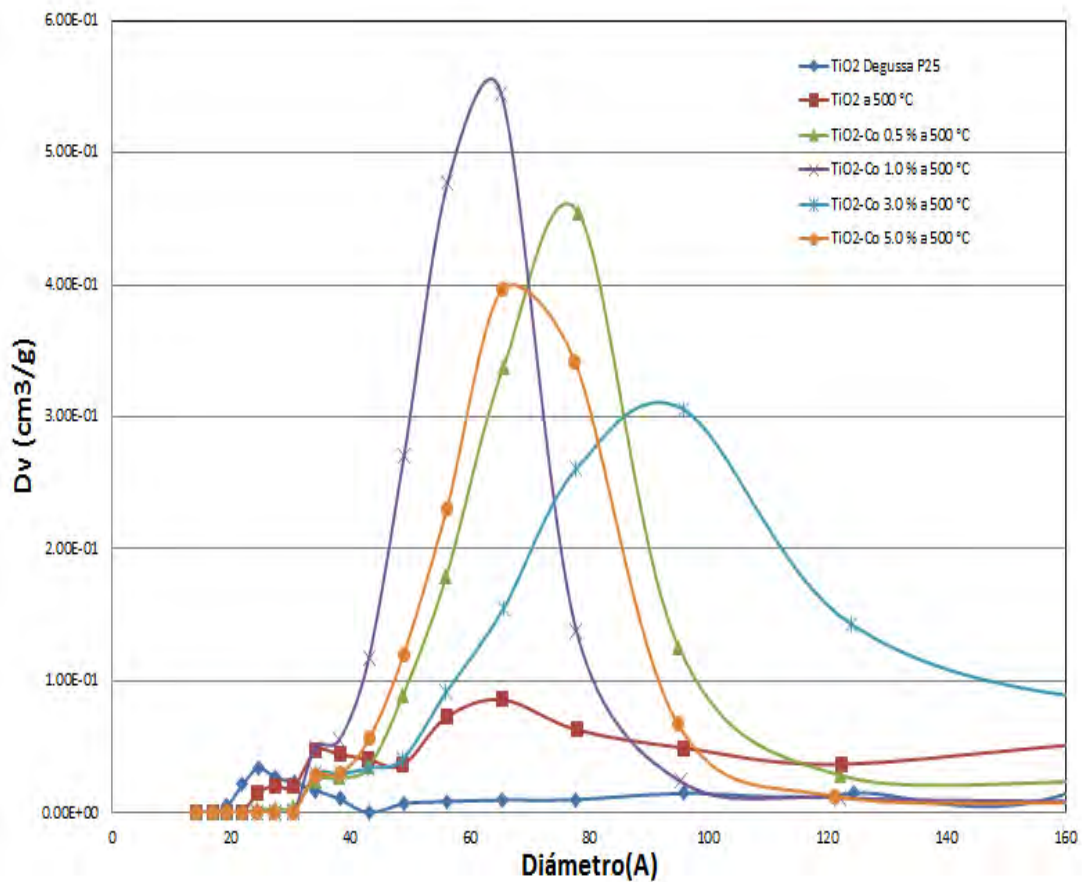


Figura 4.1 Distribución de volumen de poros en un gránulo.

En la **Figura 4.1** se puede notar que para el caso de distribución de volumen de poros en las muestras de interés son simétricas y se encuentran comprendidas en un rango de 30 a 100 Å.

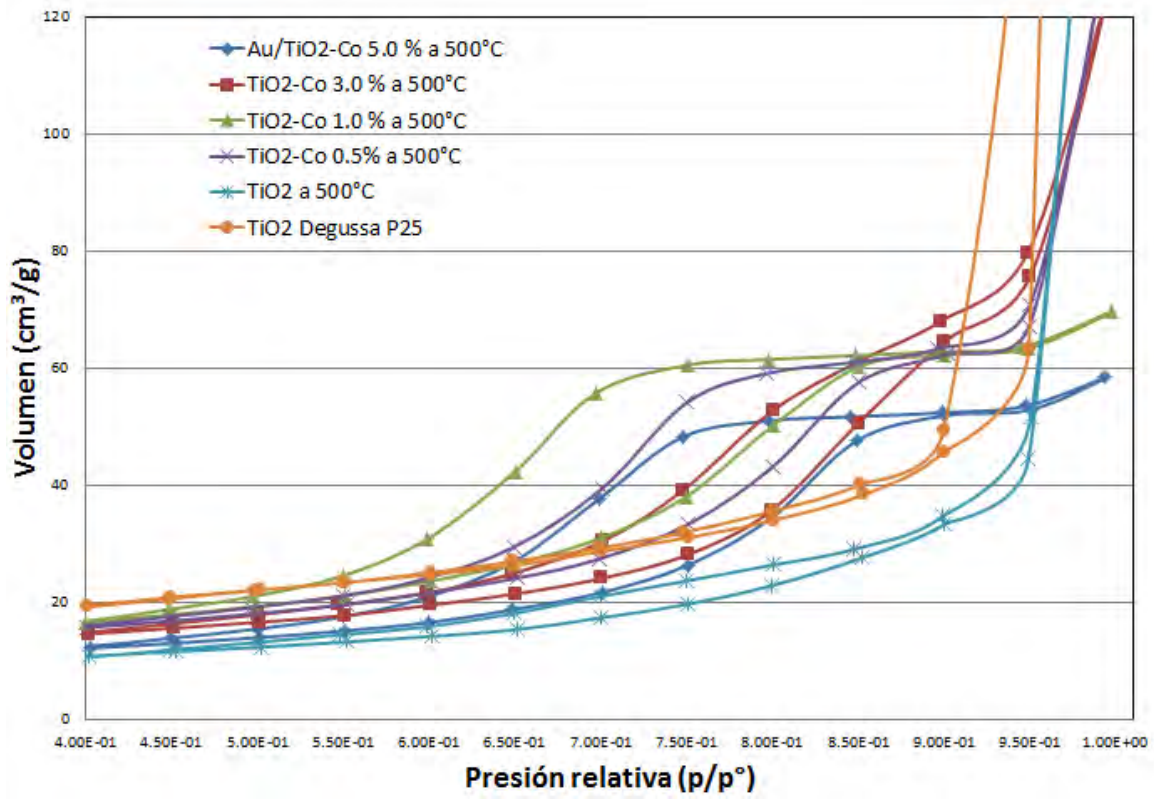


Figura 4.2 Curvas de adsorción-desorción.

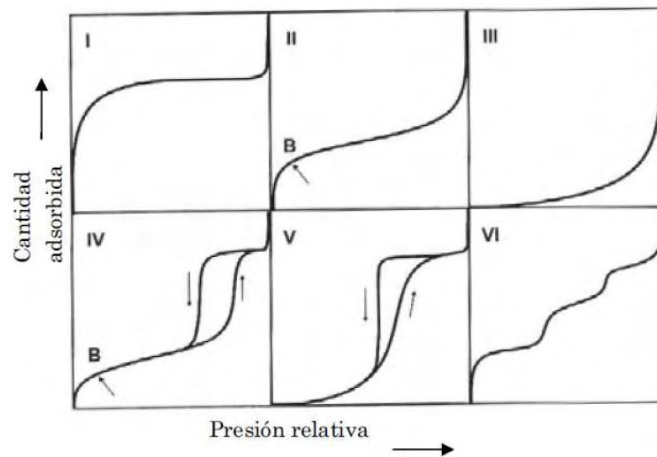


Figura 4.3 Clasificación de isothermas según la IUPAC.¹⁷⁵

Con respecto a las curvas de histéresis las muestras presentan una forma similar a las de tipo IV de la **Figura 4.3**, La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

4.3 Espectroscopia UV.

La espectroscopia UV-Vis es usada habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de metales de transición y compuestos orgánicos conjugados. Sin embargo, se han desarrollado técnicas a base de esta radiación para la determinación de propiedades ópticas de nanopartículas metálicas. La incidencia de radiación electromagnética a estas partículas permite la absorción de ciertos fotones que ayudan al monitoreo de las propiedades ópticas de las nanopartículas por UV-Vis.

Cuando la nanopartícula esférica es irradiada por luz, el campo eléctrico oscilatorio provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente. Cuando la nube electrónica es desplazada respecto al núcleo, una fuerza surge restaurando la atracción electrónica entre el núcleo y la nube de electrones generándose la oscilación de la nube electrónica.

La frecuencia de esta oscilación es determinada por: la densidad electrónica, la masa efectiva del electrón y la forma y tamaño de la distribución de carga. La oscilación que presenta la nube de electrones libres de un metal es conocida como plasmón. Cada metal presenta una banda de absorción llamada banda de plasmón que es característica de cada metal.

Con espectroscopia UV-visible se determinara si existe Au en estado metálico (Au^0) en los catalizadores activados, por estudios anteriores sabemos que la ubicación del plasmón característico de Au^0 se encuentra en un rango de 550 y 585 nm¹⁷⁰. La **Figura 4.4** muestra los espectros de absorción de los soportes, mientras que la **Figura 4.5** muestra los espectros de absorción de los catalizadores con Au. Como puede observarse de la comparación de ambas Figuras, los materiales conteniendo oro muestran la absorción característica del plasmón de superficie, indicando la presencia de nanopartículas de oro en estado metálico.

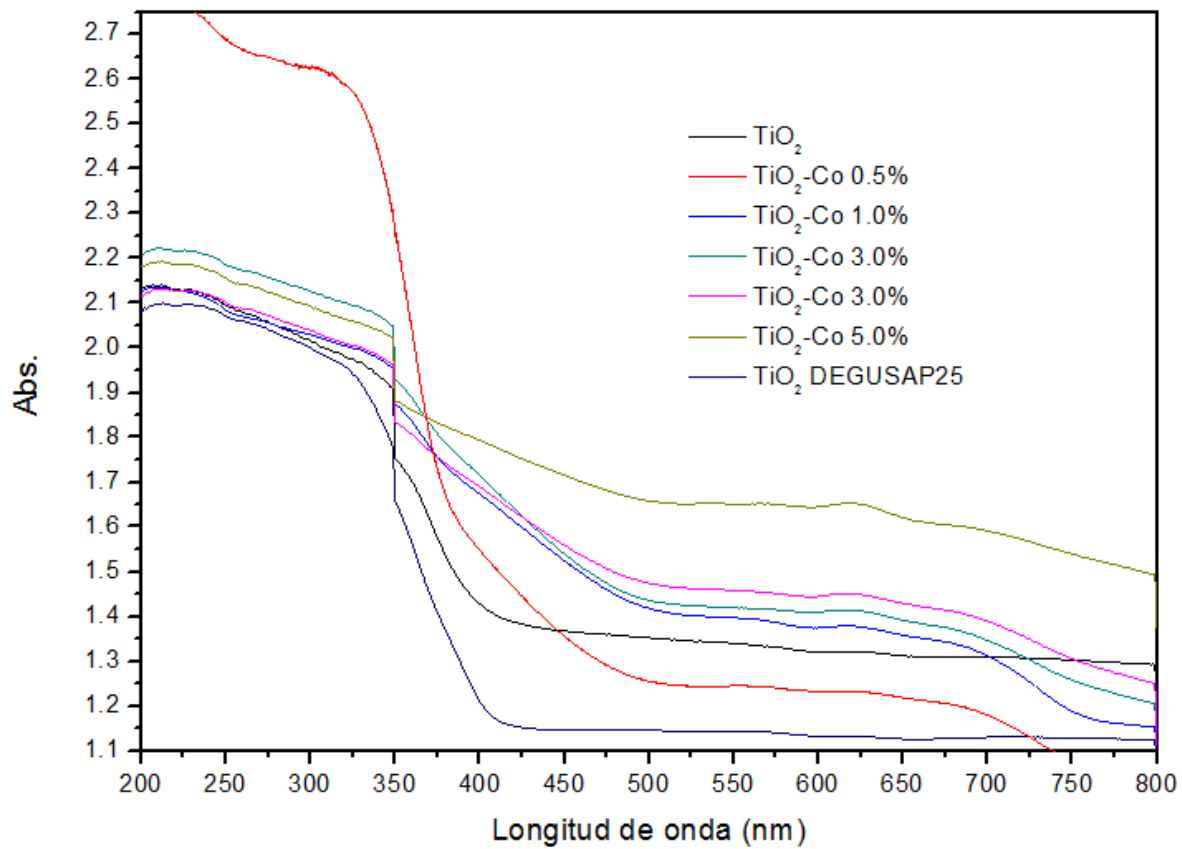


Figura 4.4 Espectroscopia UV-Visible de soportes.

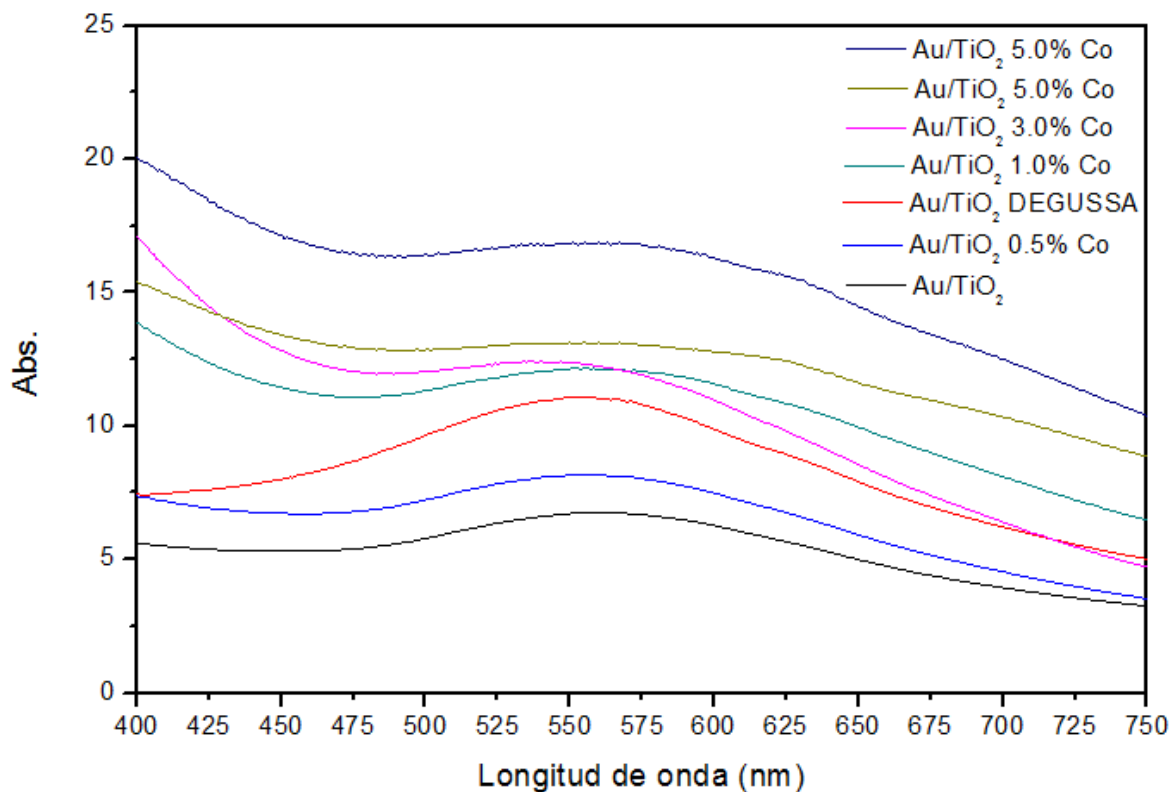


Figura 4.5 Espectroscopia UV-Visible de catalizadores.

Tabla 4.3 Longitud de onda en la que se presenta la banda de plasmón en los catalizadores sintetizados.

Muestra	Long de onda (nm)	Absorbancia
Au/TiO ₂	562	6.8
Au/TiO ₂ 0.5% Co	555	8.2
Au/TiO ₂ 1.0% Co	556	12.2
Au/TiO ₂ 3.0% Co	540	12.4
Au/TiO ₂ 5.0% Co	555	13.1
Au/TiO ₂ 5.0% Co	567	16.9
Au/TiO ₂ DEGUSSA P25	555	11.1

La **Tabla 4.3** nos muestra la posición de la banda de plasmón obtenida de la **Figura 4.5** La presencia de la banda de plasmón en los espectros UV-vis de las muestras confirma la presencia de Au⁰, ya que dicha banda se encuentra en el rango reportada en la literatura¹⁷⁰.

4.4 Análisis por Difracción de Rayos X.

Los resultados de DRX nos proporcionaron información respecto a las fases cristalográficas presentes en los catalizadores en el caso de que las fases se encuentren en forma cristalina.

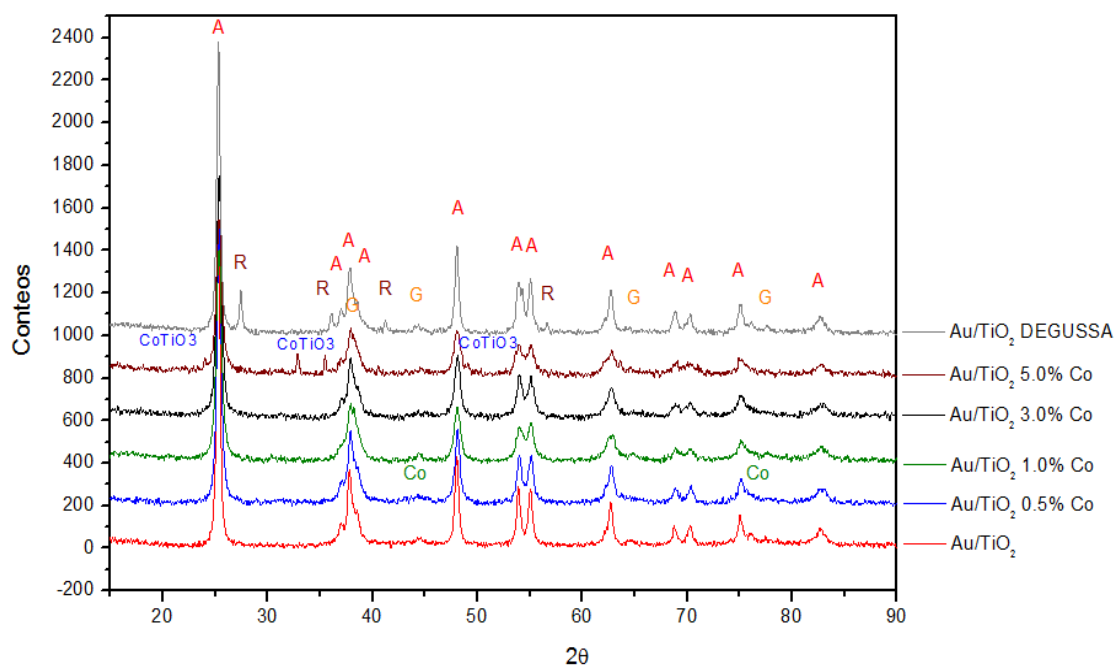


Figura 4.6 Difracción de rayos X catalizadores, A= Anatasa, R= Rutilo, G=Oro, Co=Cobalto.

Los resultados de esta técnica (**Figura 4.6**) nos indican que el TiO_2 en los soporte se encuentra mayoritariamente en fase anatasa y solo la muestra TiO_2 DEGUSSA P25 presenta la fase rutilo. En la **Figura 4.6** se puede apreciar que el grosor de los picos aumentó directamente con el incremento de la cantidad de Co, lo que significa que hay una disminución de tamaño de partícula de anatasa. Por otra parte, se detectó presencia de oro en los difractogramas pero con intensidades muy bajas y los picos fueron muy anchos, lo cual es una manera

indirecta de determinar que el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño y que las partículas tienen una buena dispersión, lo que les impide ser detectadas por esta técnica ya que el tamaño mínimo de detección es de 5nm. Adicionalmente, en la muestra con 5% de Co se puede detectar la aparición de picos relacionados con las difracciones del óxido de cobalto y de CoTiO_3 , lo que demuestra que parte del Co migró a la superficie en forma de óxido.

4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Por medio del análisis de los catalizadores por microscopía electrónica de transmisión, principalmente utilizando el modo de contraste Z (HAADF) es posible obtener los tamaños promedio y las distribuciones de tamaño de partícula de oro en los catalizadores preparados.

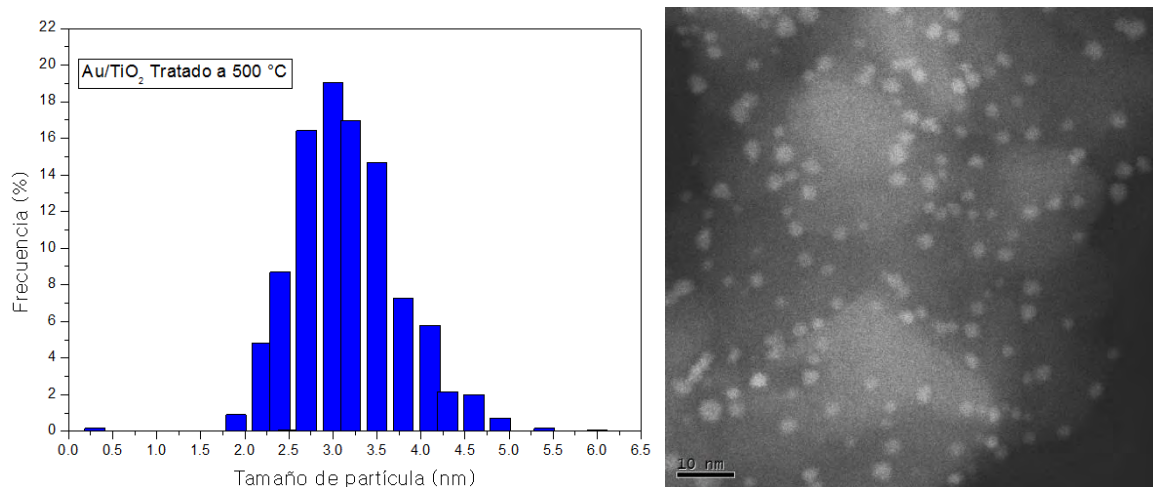


Figura 4.7 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para la muestra Au/TiO_2 tratado térmicamente a 500°C .

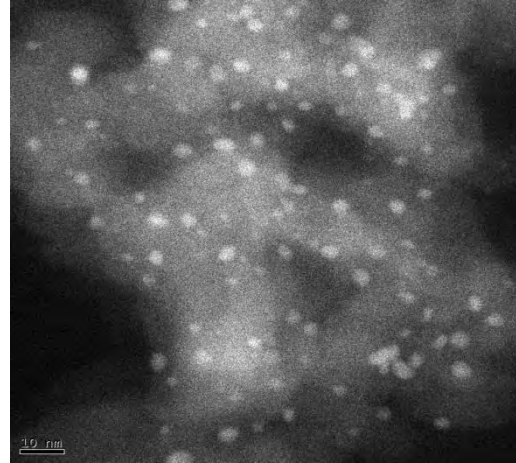
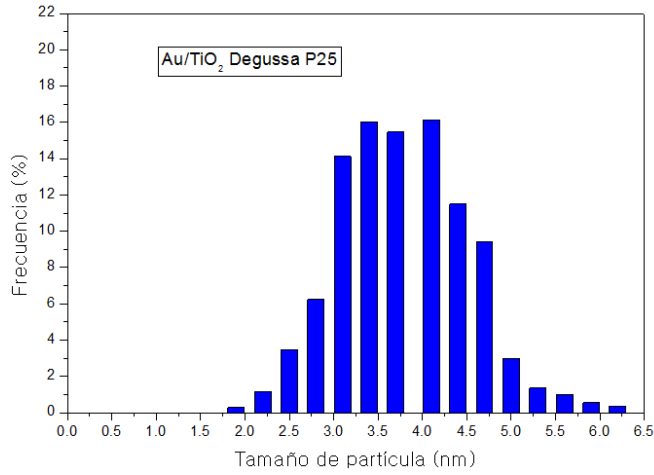


Figura 4.8 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para la muestra **Au/TiO₂** tratado térmicamente a 500 °C.

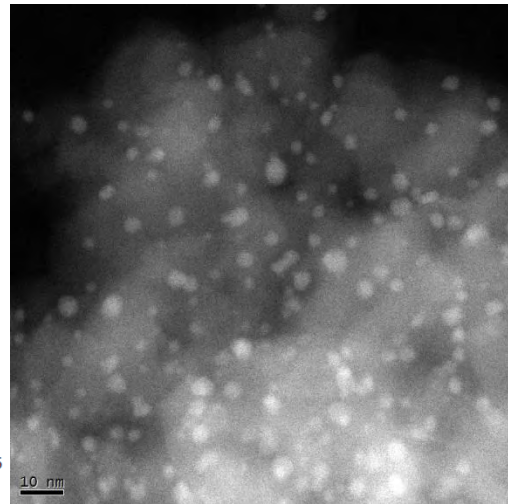
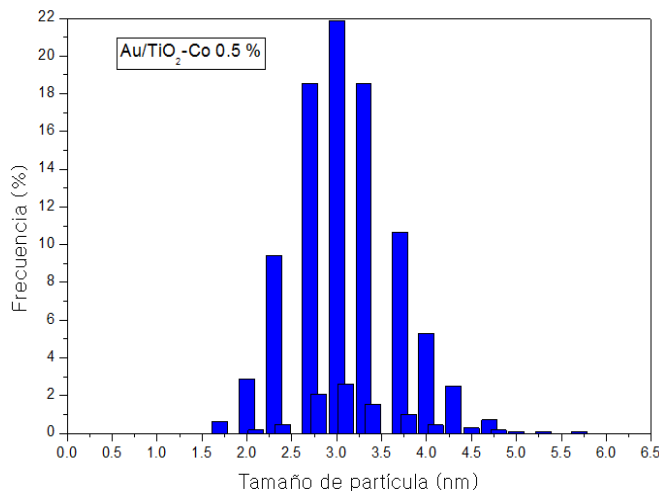


Figura 4.9 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para el catalizador **Au/TiO₂ 0.5% Co**.

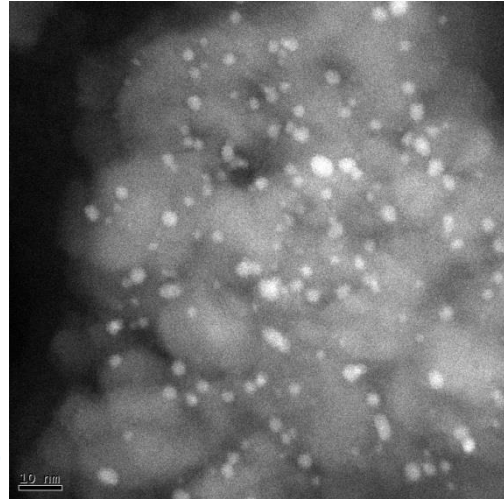
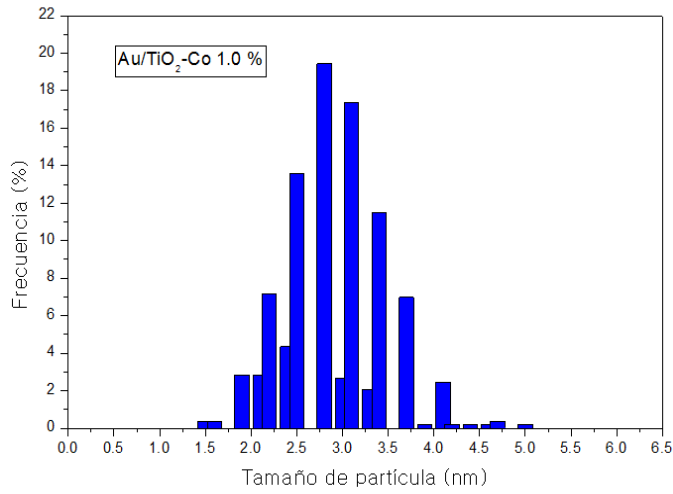


Figura 4.10 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para el catalizador Au/TiO₂ 1.0% Co.

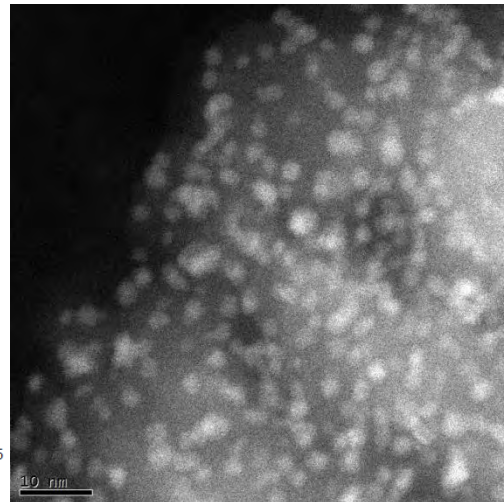
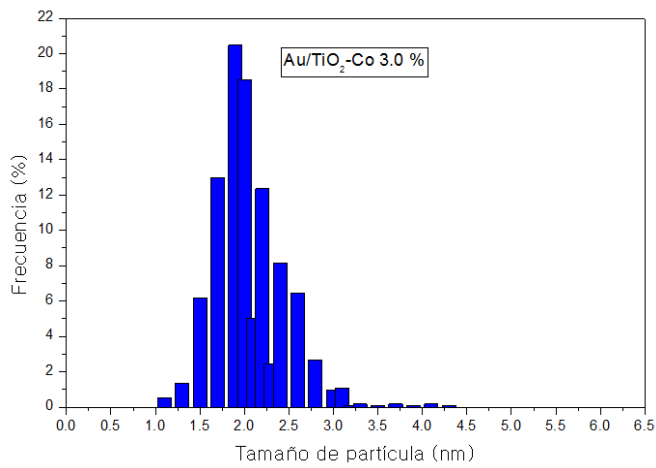


Figura 4.11 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para el catalizador Au/TiO₂ 3.0% Co.

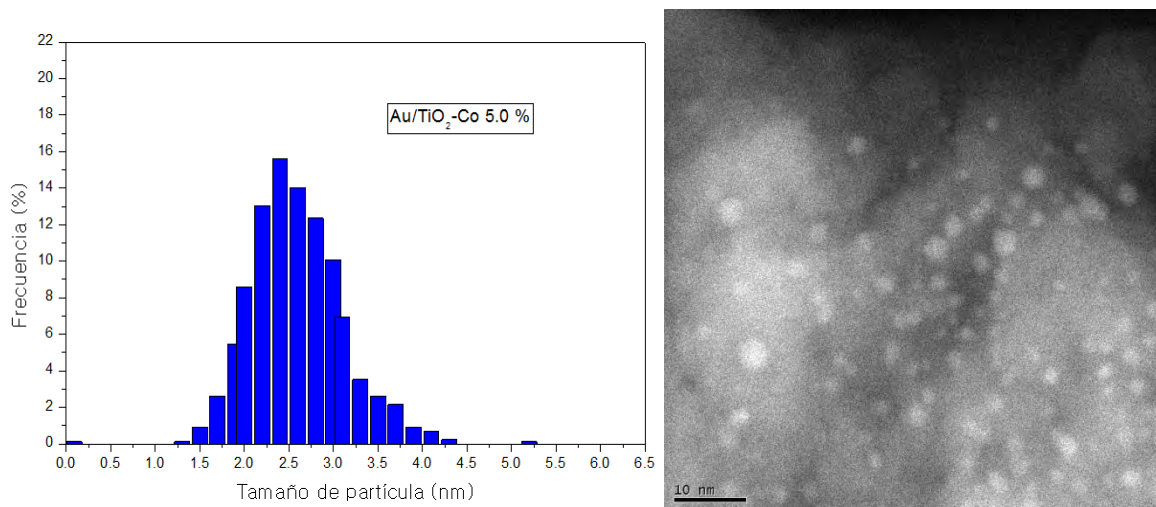


Figura 4.12 Distribución de tamaño de partícula e imagen típica de HAADF para la muestra Au/TiO₂ 5.0% Co.

Tabla 4.4 Tamaño promedio de partícula.

Catalizador	Promedio (nm)
Au/TiO ₂ TT a 500	3.0
Au/TiO ₂ P25	3.5
Au/TiO ₂ -Co 0.5%	3.0
Au/TiO ₂ -Co 1.0%	2.0
Au/TiO ₂ -Co 3.0%	2.0
Au/TiO ₂ -Co 5.0%	2.8

Como puede observarse en los resultados presentados en las **Figuras 4.7 a 4.12** y en la **Tabla 4.4** el tamaño promedio de las partículas de oro es muy cercano a 3 nm, salvo en la muestra Au/TiO₂Co-3.0 % en la que el tamaño de partícula es ligeramente menor, presentando un valor de 2.0 nm.

4.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

Los resultados de esta prueba nos permitieron conocer la temperatura de reducción del oro, de estado Au^{3+} a Au^0 .

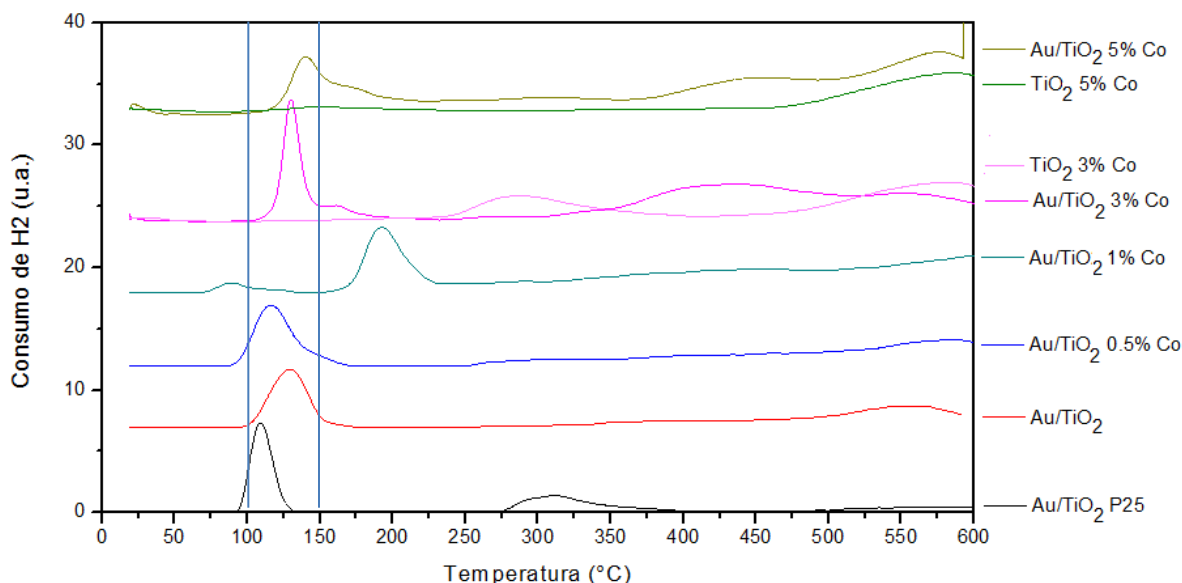


Figura 4.13 Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores antes de ser tratados térmicamente.

Como puede observar en la **Figura 4.13** el rango de temperatura en la que se lleva a cabo la reducción del oro va de 100 $^{\circ}\text{C}$ hasta aproximadamente 150 $^{\circ}\text{C}$ excepto para la muestra que contiene 1% Co, en la que se observa que la reducción del oro se extiende a 250 $^{\circ}\text{C}$, sin embargo, dado que las muestras se trataron a 300 $^{\circ}\text{C}$ antes de exponerlas a la prueba de actividad catalítica, se puede concluir que el oro, como ya se había visto en los resultados de absorción en la figura 4.3 de espectroscopia UV-Visible, se encuentra en estado metálico.

También se puede observar que en las dos muestras con cargas de 3 y 5% de Co respectivamente, presentan una especie de hombro entre 150 y 200°C que se podría atribuir a la formación de óxidos de cobalto.

Pruebas de actividad catalíticas.

4.7 Pruebas de actividad catalítica hacia la reacción de oxidación de CO.

Esta prueba nos indica la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados hacia la reacción de oxidación de CO, comparado respecto del porcentaje de cobalto que contiene cada uno de los soportes sintetizados. Todos los catalizadores fueron tratados a 300°C antes de exponerlos a la reacción de oxidación de CO.

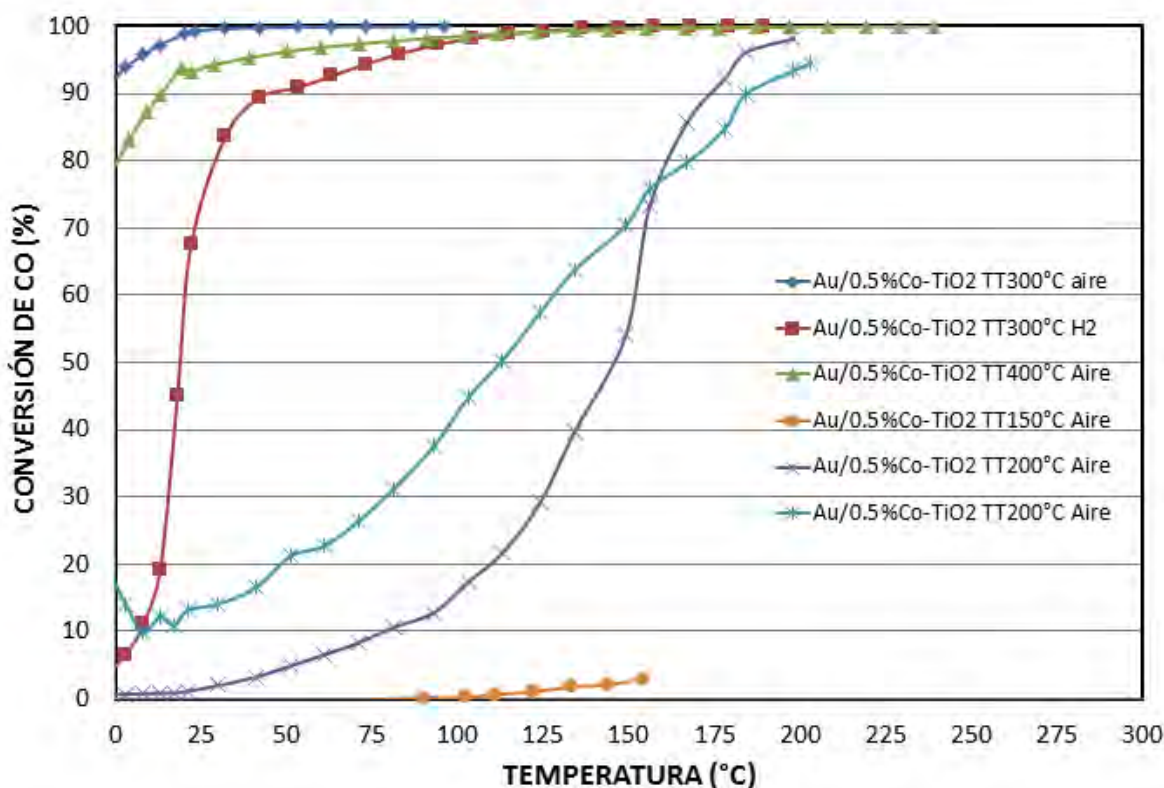


Figura 4.14 Determinación de la temperatura óptima de tratamiento térmico, así como del tipo de gas utilizado.

Los resultados de la **Figura 4.14** muestran que la máxima conversión de CO se logra al tratar térmicamente la muestra a 300 °C en aire. Si la muestra se trata a temperaturas más altas o más bajas la actividad catalítica disminuye, inclusive se observa que si la muestra se trata a 150 °C, la conversión de CO es extremadamente baja, esto es debido a que a ésta temperatura de tratamiento térmico el oro aún se encuentra en forma oxidada¹² y es bien sabido que el oro en forma de Au³⁺ es menos activo que el oro en forma metálica. Cuando la muestra se trata en hidrógeno, la conversión de CO es más baja comparada con la misma muestra, pero tratada en aire. Esto puede ser debido a un tamaño de partícula diferente o bien a cambios en la forma y la interacción de las partículas de oro

cuando son expuestas a un flujo de hidrógeno en lugar de un flujo de aire. En conclusión, las condiciones óptimas de tratamiento térmico para estas muestras es 300 °C en flujo de aire, que serán las condiciones en las que se tratarán el resto de los catalizadores, para compararlos entre sí.

La **Figura 4.15** muestra que al aumentar la cantidad de Co en el catalizador disminuye la actividad catalítica, esto probablemente debido a que, como se mostró por DRX, conforme se aumenta la cantidad de cobalto en el catalizador, este en lugar de dopar el TiO_2 , migra a la superficie del soporte, formando un óxido mixto, lo que provoca que al interaccionar las nanopartículas de oro con el óxido de cobalto o con la fase CoTiO_3 , se genere un catalizador con una efectividad catalítica menor, lo que como se observa en la **Figura 4.15** genera un efecto adverso sobre la actividad catalítica.

Con el objeto de determinar si la presencia de óxido de cobalto o de la fase CoTiO_3 en el soporte tenía un efecto positivo sobre la estabilidad del catalizador, estas muestras fueron evaluadas, durante más de 24 h en la reacción de oxidación de CO a una temperatura de reacción constante de 20 °C. Como puede observarse en la **Figura 4.16**, la presencia de cobalto en el soporte tampoco tuvo un efecto positivo sobre la estabilidad del catalizador, ya que prácticamente todos los catalizadores se desactivan de la misma manera, observándose una caída inicial importante de la actividad, seguida de una relativa estabilización de la actividad catalítica, aunque en todos los casos sigue existiendo una ligera desactivación por lo que ninguno de estos catalizadores logra una estabilidad importante.

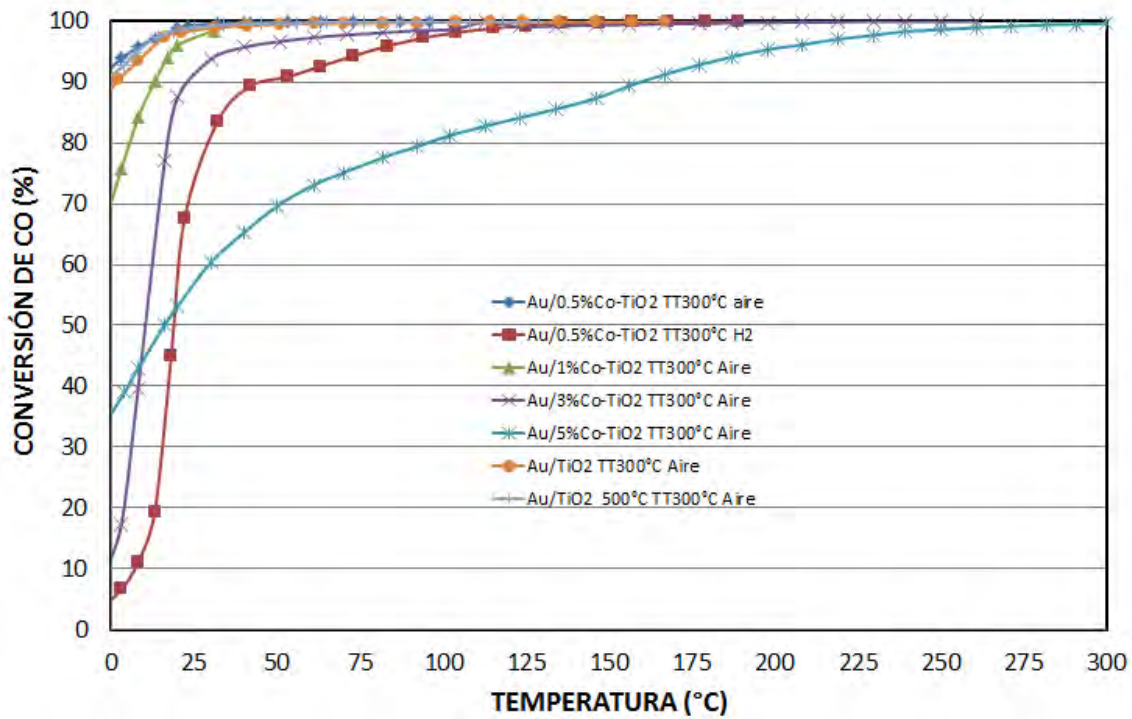


Figura 4.15 Comparación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores sintetizados, tratados en aire a 300 °C

Tabla 4.5 Conversión de CO a 0 °C y a 25 °C de los catalizadores tratados en aire a 300 °C

Catalizador	Conversión de CO (%)	
	Tratamiento térmico en aire	
	0°C	25 °C
Au/TiO2 TT 500°C	91	99
Au/TiO2 P25 DEGUSSA	90	98
Au/TiO2 0.5% Co	92	99
Au/TiO2 1.0% Co	69	97
Au/TiO2 3.0% Co	10	89
Au/TiO2 5.0% Co	34	55

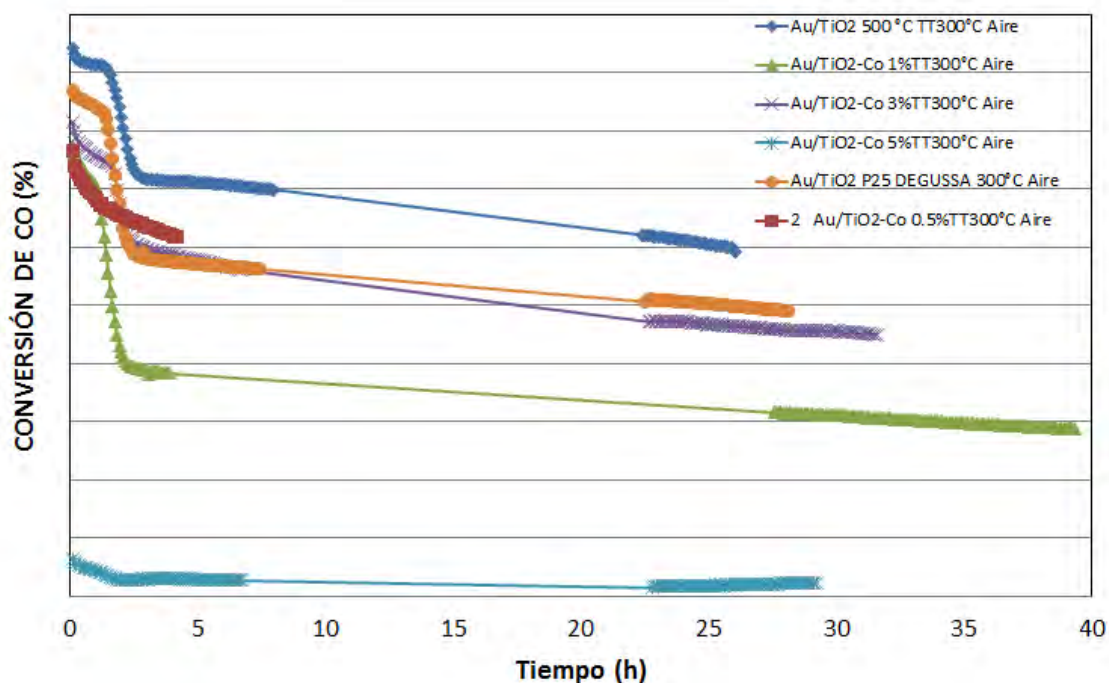


Figura 4.16 Estabilidad de los catalizadores sintetizados en función del tiempo de reacción.

4.8 Espectroscopia RAMAN.

Como se había mencionado anteriormente ésta técnica nos proporciona información química y estructural, en la **Figura 4.17** podemos observar que se detecta tres bandas bien definidas 630, 510 y 390cm^{-1} , las cuales corresponden a fase anatasa del óxido de titanio.

Otro aspecto importante que se puede notar es la disminución de la intensidad de los picos, en otras palabras al aumentar las cargas de Co la intensidad de los picos disminuye, se ha reportado que la intensidad de las bandas disminuye con el decremento del tamaño de las partículas de óxido de titanio.

También se puede observar un pequeño desplazamiento de los picos con respecto a las dos muestras de referencia que no presentan Co, y posiblemente esto podría estar relacionado al dopado sustitucional de iones de Co en la red cristalina del compuesto de TiO_2 .

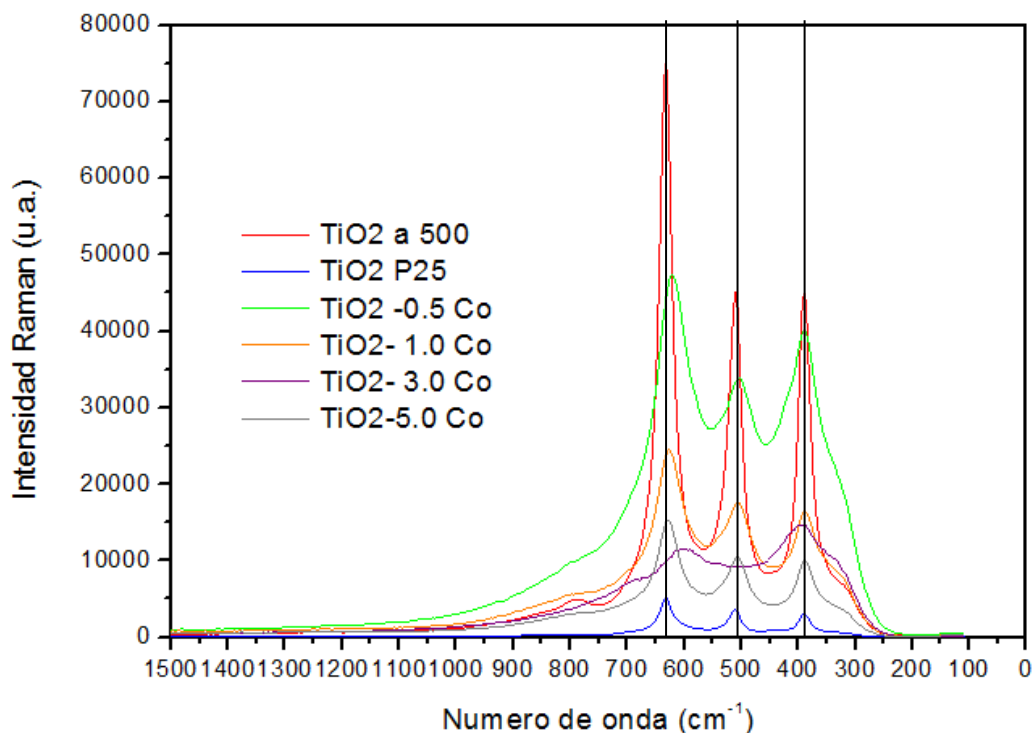


Figura 4.17 Espectroscopia RAMAN de soportes.

4.9 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa DRIFT.

Uno de los métodos más prometedores para el estudio de superficies de catalizadores es la espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFT), en particular con muestras que contienen oro, esta técnica entre otros aspectos nos permite hacer

distinción entre sitios superficiales de oro de acuerdo a su estado de oxidación. En este caso se puede diferenciar sitios catiónicos o metálicos con base en la frecuencia y estabilidad de las especies superficiales de carbonilo formadas posterior a la adsorción de CO.

Varios tipos de especies de carbonilo de oro han sido detectadas en diversos experimentos: I) $\text{Au}^0\text{-CO}$ alrededor de 2107cm^{-1} , II) $\text{Au}^+\text{-CO}$ en 2175cm^{-1} , III) $\text{Au}^{\delta+}\text{-CO}$, en la región entre $2140\text{-}2137\text{cm}^{-1}$ y IV) $\text{Au}^{\delta'+}\text{-CO}$ ($\delta'+ > \delta^+$), en alrededor de 2155cm^{-1} . Por otro lado de acuerdo con lo reportado en la literatura especializada en investigaciones previas, las bandas en 2208 y 2166cm^{-1} son asignadas a tres diferentes especies de $\text{Ti}^{4+}\text{-CO}$ formadas por cationes de Ti^{4+} (α , β y γ respectivamente), diferenciadas entre sí por el tipo de acidez (Ácidos de Lewis) de cada una.

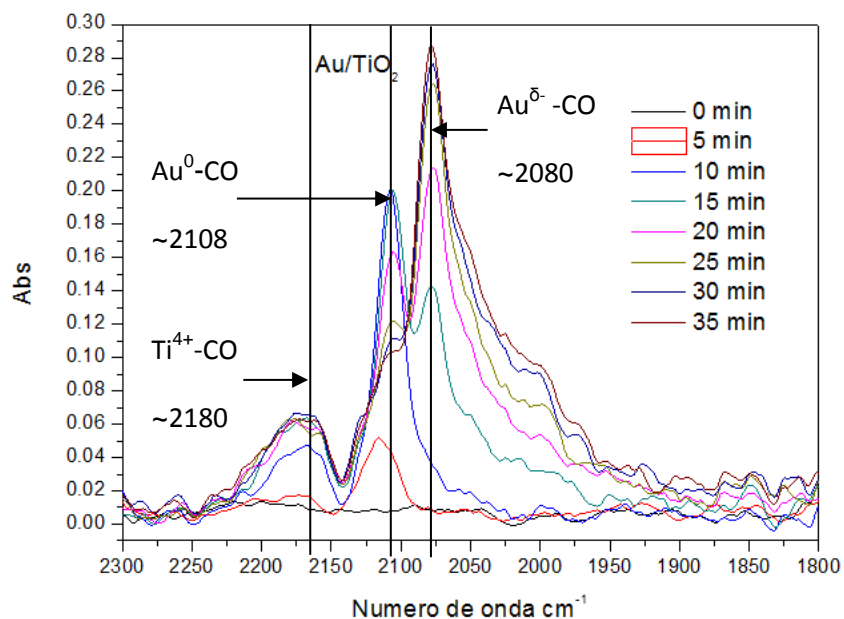


Figura 4.18 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de muestra Au/TiO_2 .

En la **Figura 4.18** podemos observar que existen 3 señales con máximos a 2170, 2108 y 2070 cm^{-1} , de las cuales la primera que aparece a los 5 min es la de 2108 cm^{-1} la cual es asociada a la especie $\text{Au}^0\text{-CO}$ y que a los 10 minutos tiene un máximo de adsorción, posterior a los 15 min se presenta la señal de la especie $\text{Au}^\delta\text{-CO}$ mostrando un máximo a los 30 min. Otro aspecto importante es que a partir de los 15 min también se presenta un ensanchamiento de la señal aproximadamente en el rango de 2000 a 2050 cm^{-1} que se relaciona a la adsorción de CO entre dos átomos de oro formando un enlace tipo puente entre estos.

En la **Figura 4.19** se observa un comportamiento similar con respecto a los picos presentes, la diferencia en este caso es la intensidad de los picos ya que no son tan intensos como el anterior, hay que recordar que en estos dos casos son muestras sin Co adicionado.

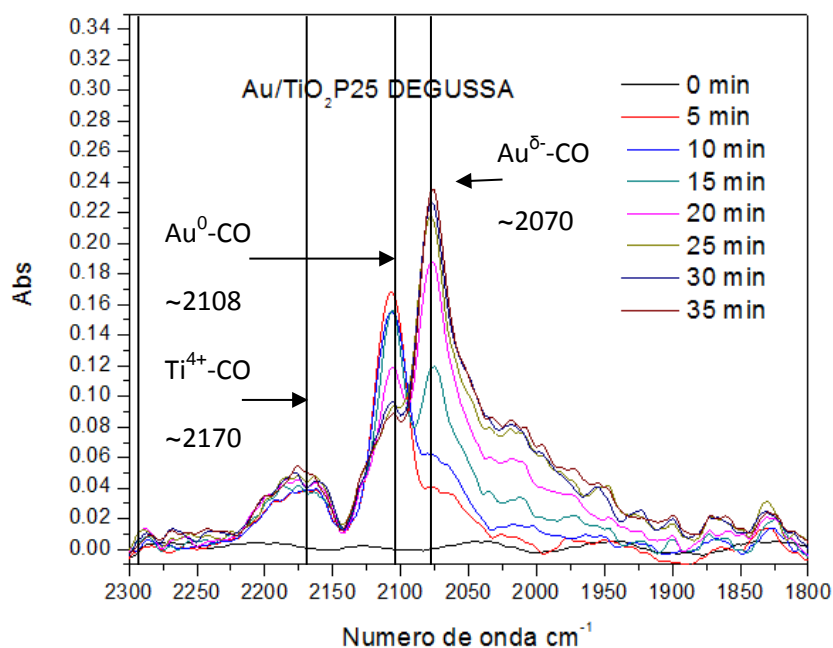


Figura 4.19 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de la muestra Au/TiO₂ P25 DEGUSSA.

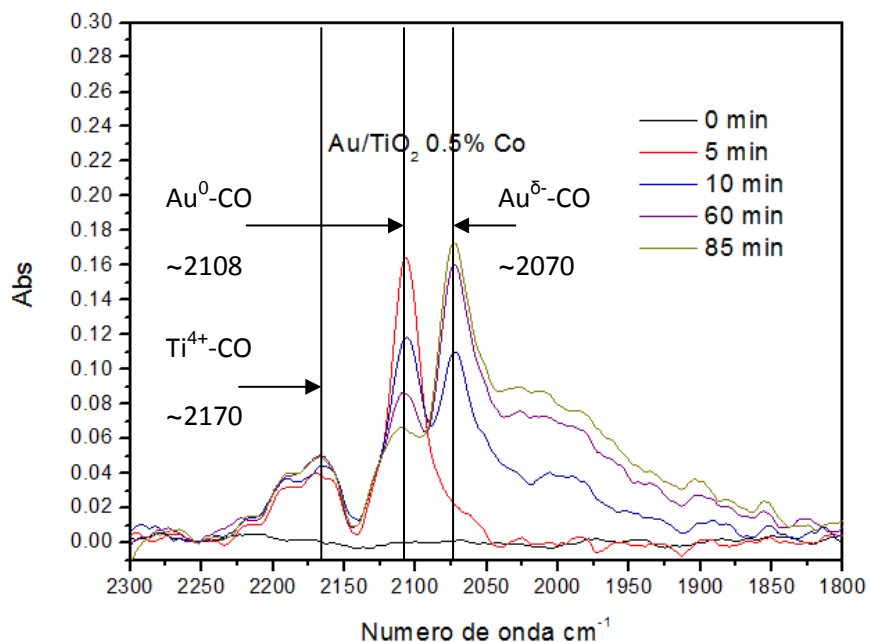


Figura 4.20 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de muestra Au/TiO_2 0.5% Co.

Para el caso de los resultados en la **Figura 4.20** se nota un cambio importante en las intensidades de los picos y que se alcanza un máximo con respecto a la banda de 2070 correspondiente a la especie $\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$ ya que ésta banda en los catalizadores de referencia se estabilizó a los 30 min y para este catalizador dopado con cobalto llega a estabilizar a los 85 min.

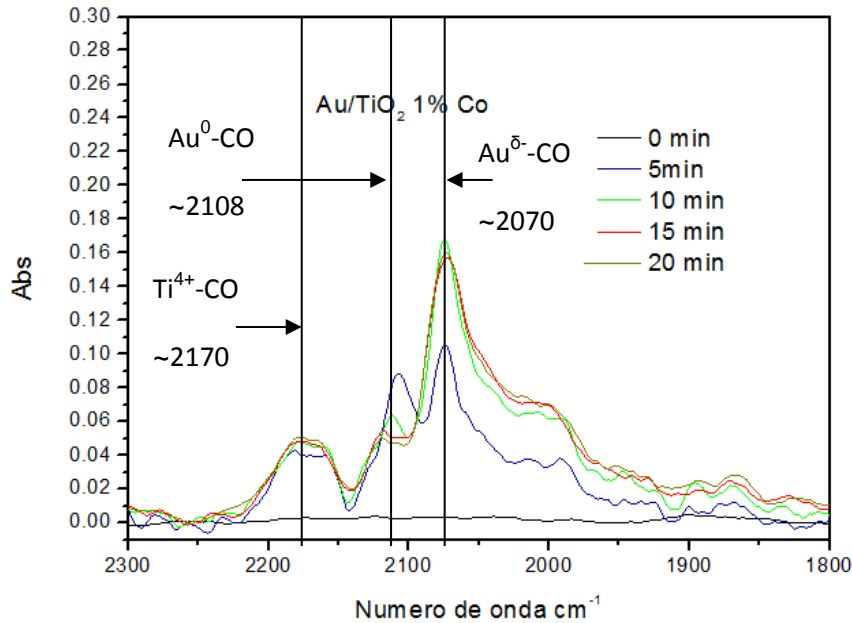


Figura 4.21 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de muestra Au/TiO₂ 1.0% Co.

Para el caso de los resultados de la **Figura 4.21** difiere en el anterior con la aparición casi inmediata de la especie Au^{δ-}-CO y se estabiliza en un tiempo menor que las anteriores muestras.

En la **Figura 4.22** se puede apreciar que la aparición del pico asociado a la especie Au^o-CO nuevamente se estabiliza y posteriormente va decrece al aparecer el pico relacionado a la especie Au^{δ-}-CO, pero continúa la disminución de la intensidad de los picos así como también aparece la señal asociada a la adsorción entre átomos de oro de alrededor de 2000 cm⁻¹.

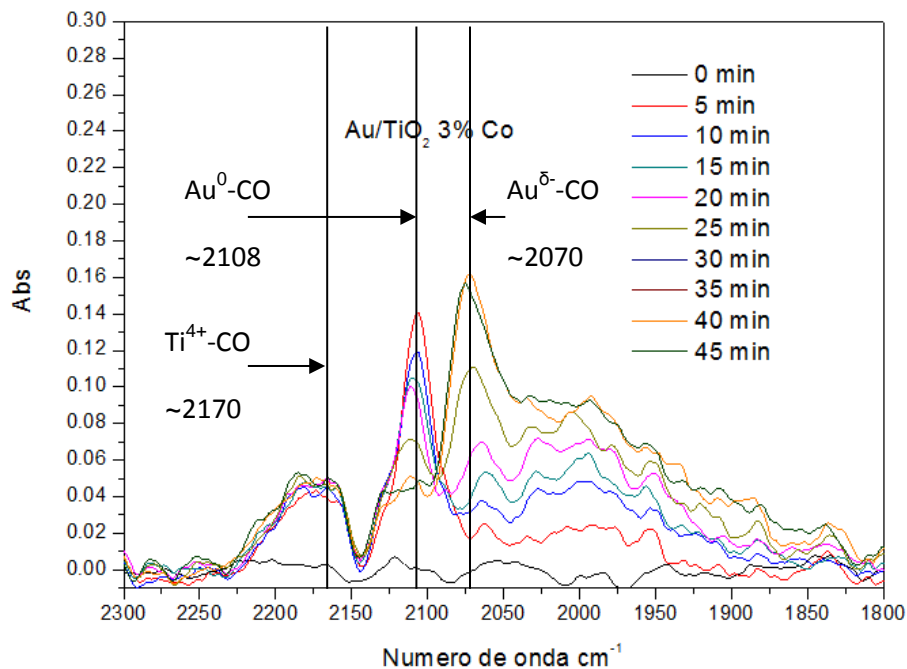


Figura 4.22 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de muestra Au/TiO₂ 3.0% Co.

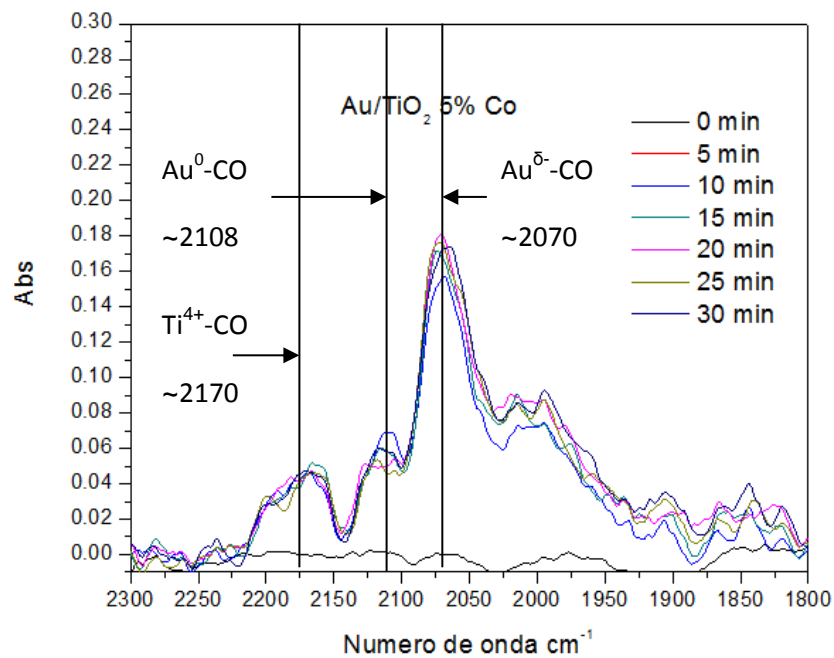


Figura 4.23 Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa de muestra Au/TiO₂ 5.0% Co.

Por último la muestra con mayor carga de Co presenta prácticamente una señal de la especie Au^0-CO y la señal de la especie $Au^{\delta-}-CO$ presentó su máximo casi al instante de iniciada la adsorción.

En general podemos decir que en las **Figuras** DRIFTS se observa que conforme se va incrementando la carga de cobalto en el catalizador, la transformación de Au^0 a $Au^{\delta-}$ se incrementa y se da con mucha mayor rapidez, ésta rápida pérdida adsorción sobre los sitios de Au^0 cuando se incrementa la carga de cobalto en el catalizador, pudiera estar relacionada con la menor actividad (más baja conversión de CO) observada en la **Figura 4.23**. Es decir el óxido de cobalto pudiera estar promoviendo la hiper-reducción del oro y esto presenta un efecto negativo en su capacidad para catalizar la reacción de oxidación de CO.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores a base oro en forma metálica en proporciones de 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0% de Co, conteniendo nanopartículas de oro con tamaños promedio entre 2 y 3 nm. La evaluación catalítica de estos materiales en la oxidación de CO mostró que el catalizador más activo fue el dopado con 0.5% Co, el menos activo el que contenía 3.0% de Co, en el caso de la estabilidad en función del tiempo de reacción, se determinó que el catalizador más estable de los dopados con Co fue el que contenía 3.0% de Co, el menos estable el catalizador con 5.0% de Co. Los resultados DRX muestran que a medida que aumentó la cantidad de Co se detectaron señales características de óxidos de cobalto, estos óxidos posiblemente afectaron las propiedades catalíticas y de estabilidad de los catalizadores, ya que el envenenamiento por carbonatos es una de las principales causas de desactivación de catalizadores. Se observó que la formación de óxidos de cobalto o la formación de la fase CoTiO_3 afecta de manera negativa la actividad y estabilidad de los catalizadores, debido a que la interacción de dichos compuestos de Co con las nanopartículas de oro disminuye la actividad catalítica. .

Referencias bibliográficas.

1. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* 2 (1987) 405.
2. Haruta, M.; Tsubota, S.; Kobayashi, T.; Kageyama, H.; Genet, M. J.; Delmon, B. J. *Catal.* 1993, 144, 175.
3. Bond, G. C.; Thompson, D. T. *Catal. Rev.sSci. Eng.* 1999, 41, 319.
4. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. J. *Catal.* 1989, 115, 301–309.
5. Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R.; Louis, C. J. *Phys. Chem. B* 2002, 106, 7634.
6. Zanella, R.; Delannoy, L.; Louis, C. *Appl. Catal., A* 2005, 291, 62-72.
7. Andreeva, D.; Tabakova, T.; Idakiev, V. *Appl. Catal., A* 1998, 169,
8. Bamwenda, G. R.; Tsubota, S.; Nakamura, T.; Haruta, M. *Catal. Lett.* 1997, 44, 83.
9. Zanella, R.; Sandoval, A.; Santiago, P.; Basiuk, V. A.; Saniger, J. M. J. *Phys. Chem. B* 2006, 110, 8559.
10. Wolf, A.; Schu"th, F. *Appl. Catal., A* 2002, 226, 1.
11. Su, Y.-S.; Lee, M.-Y.; Lin, S. D. *Catal. Lett.* 1999, 57, 49.
12. Zanella, R.; Louis, C. *Catal. Today* 2005, 107-108, 768.i
13. Bokhimi, X.; Zanella, R.; Morales, A. J. *Phys Chem. C* 2007, 111, 15210.
14. Choudhary, T. V.; Goodman, D. W. *Top. Catal.* 2002, 21, 25.
15. Andreeva, D. *Gold Bull.* 2002, 35, 82.
16. Akita, T.; Lu, P.; Ichikawa, S.; Tanaka, K.; Haruta, M. *Surf. Interface Anal.* 2001, 31, 73.
17. Date´, M.; Ichihashi, Y.; Yamashita, T.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; Haruta, M. *Catal. Today* 2002, 72, 89.
18. Schumacher, B.; Plzak, V.; Kinne, K.; Behm, R. J. *Catal. Lett.* 2003, 2003, 109.
19. Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. N.; Marks, L. D.; Kung, M. D.; Kung, H. H. *Appl. Catal., A* 2003, 243, 15.
20. Kung, H. H.; Kung, M. C.; Costello, C. K. *J. Catal.* 2003, 216, 425.

21. Pattrick, G.; van-der-Lingen, E.; Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. *Top. Catal.* 2004, 30/31, 273.
22. Haruta, M.; Date, M. *Appl. Catal., A* 2001, 222, 427.
23. Yan, W. F.; Mahurin, S. M.; Overbury, S. H.; Dai, S. *Top. Catal.* 2006, 39, 199.
24. Konova, P.; Naydenov, A.; Venkov, C.; Mehandjiev, D.; Andreeva, D.; Tabakova, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 213, 235.
25. Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. J. *J. Catal.* 2004, 222, 32.
26. Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garche, J.; Behm, R. J. *Catal. Lett.* 2001, 76, 143.
27. Knell, A.; Barnickel, P.; Baiker, A.; Wokaun, A. *J. Catal.* 1992, 137, 306.
28. Wang, G. Y.; Lian, H. L.; Zhang, W. X.; Jiang, D. Z.; Wu, T. H. *Kinet. Catal.* 2002, 43, 433.
29. Kolmakov, A.; Goodman, D. W. *Catal. Lett.* 2000, 70, 93.
30. Kielbassa, S.; Kinne, M.; Behm, R. J. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 19184.
31. S.T Oyamata y G.A. Somoriaji, *J. Chem. Educ.*, 65, 756 (1986)
32. J. J. Berzelius, *Jahresher, Chem.*, 15, 237 (1836).
33. C. W. Corti, R.J. holliday, D. T. Thompson, *Appl. Catal Gen.*, 2005. 291: p 253.
34. V. Rodriguez, R. Zanella, L. A. Calzada, R. Gomez, *J. Phys. Chem. C.*, 2009, 113: p 8911
35. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* 1987, 2, 405.
36. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Iijima, S.; Delannay, F. *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary 1988, 1206.
37. Haruta, M.; Saika, K.; Kobayashi, T.; Tsubota, S.; Nakahara, Y. *Chem. Express* 1988, 3, 159.
38. Zanella, R.; Giorgio, S.; Shin, C. H.; Henry, C. R.; Louis, C. J. *Catal.* 2004, 222, 357.
39. Haruta, M. *Catal. Today* 1997, 36, 153.
40. Bokhimi, X.; Zanella, R.; Morales, A. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 12463.

41. Rodolfo Zanella, Suzanne Giorgio, Claude R. Henry, and Catherine Louis, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 7634-7642
42. Bokhimi, X.; Zanella, R.; Morales, A. J. Phys Chem. C 2007, 111, 15210.
43. Zanella, R.; Louis, C. Catal. Today 2005, 107-108, 768.
44. Akita, T.; Lu, P.; Ichikawa, S.; Tanaka, K.; Haruta, M. Surf Interface Anal. 2001, 31, 73.
45. Date, M.; Ichihashi, Y.; Yamashita, T.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; Haruta, M. Catal. Today 2002, 72, 89.
46. Schumacher, B.; Plzak, V.; Kinne, K.; Behm, R. J. Catal. Lett. 2003, 2003, 109.
47. Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Wang, Y.; Lin, J. N.; Marks, L. D.; Kung, M. D.; Kung, H. H. Appl. Catal., A 2003, 243, 15.
48. Kung, H. H.; Kung, M. C.; Costello, C. K. J. Catal. 2003, 216, 425.
49. Patrick, G.; van-der-Lingen, E.; Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T. Top. Catal. 2004, 30/31, 273.
50. Haruta, M.; Date, M. Appl. Catal., A 2001, 222, 427.
51. Yan, W. F.; Mahurin, S. M.; Overbury, S. H.; Dai, S. Top. Catal. 2006, 39, 199.
52. Liu, Z. P.; Jenkins, S. J.; King, D. A. Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 156102.
53. Wang, C.-M.; Fan, K.-N.; Liu, Z.-P. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 13539.
54. Hou, K.-J.; Meng, M.; Zou, Z.-Q.; Lu, Q. Chin. J. Inorg. Chem. 2007, 23, 1538.
55. Ma, Z.; Overbury, S. H.; Dai, S. J. Mol. Catal. A 2007, 273, 186.
56. Debeila, M. A.; Wells, R. P. K.; Anderson, J. A. J. Catal. 2006, 239, 162.
57. Moreau, F.; Bond, G. C. Top. Catal. 2007, 44, 95.
58. Grisel, R. J. H.; Kooyman, P. J.; Nieuwenhuys, B. E. J. Catal. 2000, 191, 430.
59. Grisel, R. J. H.; Nieuwenhuys, B. E. Catal. Today 2001, 64, 69.
60. Tai, Y.; Murakami, J.; Tajiri, K.; Ohashi, F.; Date, M.; Tsubota, S. Appl. Catal., A 2004, 268, 183.
61. Wang, C.-M.; Fan, K.-N.; Liu, Z.-P. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 13539.

62. Yan, W.; Mahurin, S. M.; Pan, Z.; Overbury, S. H.; Dai, S. J. *Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10480.
63. Tai, Y.; Murakami, J.; Tajiri, K.; Ohashi, F.; Date, M.; Tsubota, S. *Appl. Catal., A* 2004, 268, 183.
64. Venezia, A. M.; Liotta, F. L.; Pantaleo, G.; Beck, A.; Horvath, A.; Geszti, O.; Kocsonya, A.; Gucci, L. *Appl. Catal., A* 2006, 310, 114.
65. Moreau, F.; Bond, G. C. *Catal. Today* 2006, 114, 362.
66. Min, B. K.; Wallace, W. T.; Goodman, D. W. *J. Phys Chem. B* 2004, 108, 14609.
67. Haruta, M. *Catal. Today* 1997, 36, 153.
68. Bokhimi, X.; Zanella, R.; Morales, A. J. *J. Phys Chem. C* 2008, 112, 12463.
69. Haruta, M. *CATTECH* 2002, 6, 102–115.
70. Fujitani, T.; Nakamura, I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2011, 50, 10144–10147.
71. Green, I.X.; Tang, W.; Neurock, M.; Yates, J.T., Jr. *Science* 2011, 333, 736–739.
72. Widmann, D.; Behm, R.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2011, 50, 10241–10245.
73. Pyykko, P. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1967–1997.
74. Molina, L.M.; Rasmussen, M.D.; Hammer, B. J. *Chem. Phys.* 2004, 120, 7673–7680.
75. Arenz, M.; Landman, U.; Heiz, U. *Chem. Phys. Chem.* 2006, 7, 1871–1879.
76. Chen, M.S.; Goodman, D.W. *Science* 2004, 306, 252–255.
77. Choudhary, T.V.; Goodman, D.W. *Appl. Catal. A* 2005, 291, 32–36.
78. Hutchings, G.J. *J. Catal.* 1985, 96, 292–295.
79. Louis, C.; Pluchery, O. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. World Scientific: Singapore, 2012.
80. Hashmi, A.S.K.; Hutchings, G.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006, 45, 7896–7936.
81. Min, B.K.; Friend, C.M. *Chem. Rev.* 2007, 107, 2709–2724.
82. Ma, Z.; Dai, S. *Nano Res.* 2011, 4, 3–32.

83. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D.W. *Science* 1998, 281, 1647–1650.
