



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Síntesis, evaluación y caracterización de  
catalizadores de La-Co/TiO<sub>2</sub> dopados con K y Au  
para la combustión de hollín y oxidación de CO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A :**

**RICARDO POOL MAZUN**

**DIRECTOR DE TESIS :**

**RODOLFO ZANELLA SPECIA**



**Ciudad Universitaria, CD. MX.**

**2019**



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**

<b>Presidente:</b>	Rogelio Cuevas García
<b>Vocal:</b>	Rodolfo Zanella Specia
<b>Secretario:</b>	Juan Arturo Mendoza Nieto
<b>1er. Suplente:</b>	Alejandra Mendoza Campos
<b>2do. Suplente:</b>	Yamileth Yazmín Martínez Vega

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) en Ciudad Universitaria, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:** Dr. Rodolfo Zanella Specia

**SUPERVISOR TÉCNICO:** Dra. Nora Soyuki Portillo Vélez

**SUSTENTANTE:** Ricardo Pool Mazún

## **AGRADECIMIENTOS**

A la comisión PASPA del ICAT. Por otorgarme una beca por realización de trabajo de tesis de licenciatura durante 2018.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento otorgado a esta investigación a través del proyecto No. 1216 Atención a Problemas Nacionales 2015, “Nanocatalizadores para el control de contaminación de ambientes cerrados” y por la beca otorgada durante la realización de este trabajo (EXP. INV. 33716, EXP. AYTE. 17721).

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto 103719 “Oxidación catalítica de hollín, hidrocarburos y monóxido de carbono utilizando nanopartículas soportadas”.

## **SIGLAS**

**BET:** Brunauer-Emmet-Teller.

**BJH:** Barret-Joyner-Halenda.

**CDMX:** Ciudad de México.

**CoDPU:** Co Depósito Precipitación con Urea.

**COV:** Compuestos Orgánicos Volátiles.

**DPF:** Diesel Particulate Filter (Filtro de Partículas Diesel).

**DP NaOH:** Depósito Precipitación con NaOH.

**DPU:** Depósito Precipitación con Urea.

**DRIFTS:** Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier).

**EDS:** Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X).

**FWHM:** Full Width at Half Maximum (Anchura Máxima a Media Altura).

**HRTEM:** High Resolution Transmission Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución).

**ICAT:** Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

**ICDD:** International Center of Diffraction Data.

**ICP-AES:** Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo).

**IMP:** Impregnación Incipiente.

**LUCE:** Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica.

**LUNA:** Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental.

**NOM:** Norma Oficial Mexicana.

**PAH:** Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos).

**PFR:** Plug Flow Reactor (Reactor de Flujo Pistón).

**REDOX:** Reducción-Oxidación.

**SDD:** Si DRIFT Detector (Detector Si DRIFT).

**SEM:** Scanning Electron Microscopy (Microscopía Electrónica de Barrido).

**STEM-HAADF:** Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angular Anular Dark Field (Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido – Detector Anular de Campo Oscuro de Alto Ángulo).

**SOC:** Soot Oxidation Catalyst (Catalizador para Combustión de Hollín).

**SOF:** Soluble Organic Fraction (Fracción Orgánica Soluble).

**STP:** Standard Temperature and Pressure (Temperatura y Presión Estándar).

**TPR:** Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada).

**TPO:** Temperature Programmed Oxidation (Oxidación a Temperatura Programada).

**UNAM:** Universidad Nacional Autónoma de México.

**USAI:** Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria.

**UV-VIS-NIR:** Ultra Violet – Visible – Near Infra Red (Ultravioleta – Visible – Cercano al Infrarrojo).

**XRD:** X Ray Diffraction (Difracción de Rayos X).

**%m/m:** % masa/masa.

## SÍMBOLOS

**d:** Tamaño promedio de NP [nm].

**D:** Tamaño promedio de cristal [nm].

$\lambda$ : Longitud de onda [nm].

$\sigma$ : Desviación estándar.

**NO<sub>x</sub>:** Óxidos de nitrógeno.

**NP:** Nanopartículas.

**PM<sub>x</sub>:** Particulate Matter (Materia Particulada) [ $\mu\text{m}$ ].

**ppm:** Partes Por millón.

**S<sub>BET</sub>:** Área Superficial Específica BET [ $\text{g}/\text{m}^2$ ].

**T<sub>MAX</sub>:** Temperatura de conteo máximo de CO<sub>2</sub>.

**T<sub>50</sub>:** Temperatura de 50% de conversión de hollín/CO.

**%m/m:** % masa/masa.

**O<sub>ads</sub>:** Oxígeno adsorbido de superficie.

**O<sub>sup</sub>:** Oxígeno superficial.

**O<sub>red</sub>:** Oxígeno de red o bulto.

# CONTENIDO

SIGLAS.....	I
SÍMBOLOS.....	III
LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABLAS.....	IX
RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	3
1. ANTECEDENTES.....	7
1.1. Contaminantes de interés y sus fuentes de emisión en la CDMX.....	7
1.1.1 Inventarios de emisión.....	9
1.1.2 Normatividad .....	11
1.2. Hollín generalidades.....	12
1.2.1. Pirólisis en la formación de hollín.....	13
1.2.2. Proceso de nucleación partículas de hollín.....	14
1.2.3. Proceso de crecimiento de partículas de hollín.....	14
1.2.4. Combustión de hollín no catalizada .....	15
1.2.5. Combustión de hollín catalizada .....	17
1.2.5.1. Mecanismo Mars Van Krevelen modificado .....	18
1.2.5.2. Catalizadores para la combustión de hollín .....	20
1.2.5.2.1. Catalizadores de Co .....	21
1.2.5.2.2. Catalizadores de La.....	22
1.2.5.2.3. K como agente dopante en catalizadores soportados .....	24
1.2.5.2.4. Au como agente dopante en catalizadores soportados .....	25
1.2.5.3. Oxidantes intermediarios .....	26
1.2.5.3.1. NOx.....	26
1.3. Monóxido de carbono.....	27
1.3.1. Oxidación de monóxido de carbono catalizada.....	27
1.3.1.1. NP de Au depositados sobre óxidos de metales de transición.....	28
1.3.1.2. Mecanismo Mars Van Krevelen para oxidación de CO .....	29
1.4. Método Deposito Precipitación con Urea (DPU) .....	30
HIPÓTESIS .....	33
OBJETIVOS .....	34
Objetivo general.....	34
Objetivos particulares.....	34
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
2.1. Síntesis de los catalizadores .....	35
2.1.1. Síntesis de catalizadores por DPU .....	35
2.1.2. Síntesis de catalizadores por Impregnación Incipiente (IMP).....	37

2.2.	Evaluación catalítica y tratamiento térmico .....	38
2.2.1.	Tratamiento térmico con aire a 500°C .....	40
2.2.2.	Reacción de combustión de hollín catalizada .....	41
2.2.3.	Reacción de oxidación de CO catalizada.....	42
2.3.	Técnicas de caracterización .....	43
2.3.1.	Espectroscopía Ultravioleta Visible Cercana al Infrarrojo (UV-VIS-NIR) .....	43
2.3.2.	Espectroscopía de dispersión Raman .....	45
2.3.3.	Difracción de rayos X (XRD).....	47
2.3.4.	Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) .....	52
2.3.5.	Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) .....	54
2.3.6.	Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	56
2.3.7.	Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS).....	58
2.3.8.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	61
2.3.9.	Adsorción de N <sub>2</sub> .....	63
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	66
3.1.	Técnicas de caracterización .....	67
3.1.1.	Análisis elemental por EDS e ICP-AES .....	67
3.1.2.	Espectroscopía UV-VIS-NIR.....	69
3.1.3.	Espectroscopía Raman. ....	72
3.1.4.	Difracción de Rayos X (XRD) .....	75
3.1.5.	Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	79
3.1.6.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM-HAADF).....	85
3.1.7.	Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS).....	88
3.1.8.	Datos selectos de adsorción de N <sub>2</sub> .....	91
3.2.	Evaluación de la actividad catalítica .....	93
3.2.1.	Reacción de Combustión de Hollín.....	93
3.2.1.1.	Serie La-Co/TiO <sub>2</sub> sin NO <sub>x</sub> .....	95
3.2.1.2.	Serie La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> . ....	96
3.2.1.3.	Serie K-La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> .....	98
3.2.1.4.	Serie Au-K-La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> . ....	99
3.2.1.5.	Análisis de NO <sub>x</sub> .....	101
3.2.1.6.	Ciclos de uso .....	103

3.2.2. Oxidación de CO .....	105
3.2.2.1. Serie La-Co/TiO <sub>2</sub> .....	105
3.2.2.2. Catalizadores de La-Co dopados con Au y K .....	107
4. CONCLUSIONES .....	111
5. ANEXOS.....	113
Anexo A. Cálculo para la síntesis de catalizadores por el método DPU e impregnación incipiente para catalizadores con K. ....	113

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Formación de hollín y procesos implicados. <sup>19</sup> .....	13
Figura 1.2. Reacción tipo Diels-Alder para la formación de anillos aromáticos. <sup>19</sup> .....	13
Figura 1.3. Partículas adyacentes de hollín sobre una capa de carbón. <sup>19</sup> .....	15
Figura 1.4. Diagrama reacción de carbono superficial con oxígeno. <sup>20</sup> .....	15
Figura 1.5. Representación del mecanismo “spill-over”, propuesto para explicar efectos sinérgicos de los óxidos metálicos en reacciones de oxidación selectiva. <sup>24</sup> .....	18
Figura 1.6. Procesos que ocurren en la superficie de distintos óxidos de metales de transición: (A) $\text{Co}_3\text{O}_4$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (B) $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (C) $\text{MoO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ . <sup>24</sup> .....	19
Figura 1.7. Esquema de mecanismo de reacción La-K en combustión de hollín. <sup>31</sup> .....	23
Figura 2.1. Reactor batch de doble pared y compuestos utilizados en la síntesis DPU.....	36
Figura 2.2. Tubos de polipropileno con mezcla de reacción centrifugada y horno de secado al vacío. ....	37
Figura 2.3. Equipo In-situ Research RIG-150 Cat Characterization System. ....	41
Figura 2.4. Diagrama energético. Dispersión Rayleigh y Raman. <sup>55</sup> .....	46
Figura 2.5. Sistema de coordenadas xyz y plano (100) en sistema cristalino cúbico. ....	48
Figura 2.6. Plano (110) y (111) en sistema cristalino cúbico. ....	48
Figura 2.7. Diagrama de apoyo Ley de Bragg. <sup>57</sup> .....	49
Figura 2.8. Diagrama de un equipo ICP-AES. <sup>60</sup> .....	54
Figura 2.9. Ejemplo de espectro ED. <sup>62</sup> .....	56
Figura 2.10. Diagrama esquemático de una cámara ambiental de espectroscopía DRIFT. <sup>64</sup> .....	59
Figura 2.11. Frecuencias para los distintos tipos de carbonilos metálicos. <sup>65</sup> .....	60
Figura 2.12. Esquema de ruta del haz de electrones para un microscopio electrónico de transmisión (TEM). <sup>66</sup> .....	62
Figura 2.13. Dispersión inelástica y elástica de electrones. <sup>67</sup> .....	63
Figura 3.1. Espectros UV-VIS-NIR para el soporte $\text{TiO}_2$ y los catalizadores $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ y $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ .....	70
Figura 3.2. Espectros UV-VIS-NIR para los catalizadores de la serie $\text{La-Co}/\text{TiO}_2$ y $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . ....	71
Figura 3.3. Espectros UV-VIS-NIR para catalizadores con $\text{Au}3\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , $\text{Au}3\%/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ . ....	72
Figura 3.4. Espectros Raman para $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ , $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ . ....	72
Figura 3.5. Espectros Raman para catalizadores de la serie $\text{La-Co}/\text{TiO}_2$ . Las bandas señaladas corresponden a fase espinela de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	74
Figura 3.6. Difractogramas para el soporte $\text{TiO}_2$ y los catalizadores $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ . ....	75
Figura 3.7. Difractogramas para catalizadores $\text{La}1\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , $\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ y $\text{La}5\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . ....	77
Figura 3.8. Difractogramas para catalizadores $\text{K}4\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , $\text{Au}3\%-\text{K}4\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ y $\text{Au}3\%/\text{TiO}_2$ . ....	79

Figura 3.9. TPR de los catalizadores Co10%/TiO <sub>2</sub> y La10%/TiO <sub>2</sub> .....	81
Figura 3.10. TPR de los catalizadores La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub> , La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> y La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	82
Figura 3.11. TPR de los catalizadores La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> y K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 3.12. TPR de los catalizadores Au3%/TiO <sub>2</sub> , Au3%/-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> y K4%-Au3%/-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> .....	84
Figura 3.13. STEM-HAADF (A y B), HRTEM (C), e histogramas de distribución de tamaño de partícula (D) para el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	86
Figura 3.14. STEM-HAADF (A y B), HRTEM (C), e histogramas de distribución de tamaño de partícula (D) para el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	86
Figura 3.15. Espectros DRIFT con adsorción de CO a distintos tiempos para catalizadores a T ambiente (20°C): Co10%/TiO <sub>2</sub> (A), La10%/TiO <sub>2</sub> (B) y La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> (C). ....	89
Figura 3.16. Espectros DRIFT con adsorción de CO a distintos tiempos para catalizadores a T ambiente (20°C): Au3%/TiO <sub>2</sub> (A), Au3%- La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> (B), K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> (C).....	91
Figura 3.17. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> de los catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> , La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> y Co10%/TiO <sub>2</sub> .....	93
Figura 3.18. Conteos de CO <sub>2</sub> vs T para la serie La-Co/TiO <sub>2</sub> sin NO <sub>x</sub> .....	95
Figura 3.19. Conteos de CO <sub>2</sub> vs T para serie La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> .....	97
Figura 3.20. Conteos de CO <sub>2</sub> vs T para la serie K-La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> . ....	99
Figura 3.21. Conteos de CO <sub>2</sub> vs T para la serie Au-K-La-Co/TiO <sub>2</sub> con NO <sub>x</sub> .....	100
Figura 3.22. Concentración de NO <sub>x</sub> vs T para el catalizador La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	101
Figura 3.23. Concentración de NO <sub>x</sub> vs T para catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> .....	102
Figura 3.24. Concentración de NO <sub>x</sub> vs T para catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	103
Figura 3.25. Ciclos de uso para los catalizadores La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> y K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub> . ....	104
Figura 3.26. Conversión de CO vs temperatura para los catalizadores bimetalicos de La-Co/TiO <sub>2</sub> . ....	107
Figura 3.27. Conversión de CO vs temperatura para catalizadores bimetalicos de La-Co/TiO <sub>2</sub> dopados con Au y K.....	110

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Inventario de emisiones de contaminantes de interés por tipo de fuente, Ciudad de México 2016.....	10
Tabla 1.2. Porcentaje de contribución de emisiones de contaminantes de interés por tipo de fuente, Ciudad de México 2016.....	10
Tabla 1.3. NOM para contaminantes de interés en materia de salud vigentes. ....	11
Tabla 2.1. Compuestos utilizados en la preparación de los catalizadores .....	35
Tabla 2.2. Líneas de flujo para reacción de hollín.....	42
Tabla 2.3. Líneas de flujo para la oxidación de CO.....	43
Tabla 3.1. Catalizadores, nomenclatura y método de preparación. ....	66
Tabla 3.2. Resultados experimentales EDS e ICP-AES.....	67
Tabla 3.3. Asignación de modos vibracionales y desplazamientos Raman para la fase anatasa de titania. ....	73
Tabla 3.4. Asignación de modos vibracionales bandas y desplazamientos Raman para la fase espinela de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . ....	74
Tabla 3.5. Tamaño de cristal para compuestos principales en catalizadores. ....	76
Tabla 3.6. Propiedades texturales catalizadores selectos.....	91
Tabla 3.7. Resumen de resultados. Combustión de hollín sin $\text{NO}_x$ .....	94
Tabla 3.8. Resumen de resultados. Combustión de hollín con $\text{NO}_x$ . ....	94
Tabla 3.9. Resumen de resultados. Oxidación de CO. ....	105

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de catalizadores de La-Co soportados en óxido de titanio Evonik-P25, así como su evaluación en las reacciones de combustión de hollín y en la oxidación de CO. Al mismo tiempo, se estudiaron los efectos de la adición de potasio y nanopartículas de oro a los catalizadores con carga óptima La-Co en las reacciones antes mencionadas. Esto con la finalidad de abatir la temperatura de combustión del hollín y de la oxidación del CO.

Como referencia se sintetizaron los catalizadores monometálicos Co/TiO<sub>2</sub>, La/TiO<sub>2</sub>, así como Au/TiO<sub>2</sub>. La preparación de los catalizadores bimetálicos de La-Co se realizó por un depósito simultáneo con el método de Depósito Precipitación con Urea (DPU). La adición de K se realizó por Impregnación Incipiente (IMP) y el depósito de Au por un DPU secuencial utilizando los catalizadores óptimos de las series La-Co/TiO<sub>2</sub> y K-La-Co/TiO<sub>2</sub> previamente preparados como soportes.

Los catalizadores más representativos fueron caracterizados por las técnicas espectroscopía UV visible cercana al infrarrojo (UV-VIS-NIR), espectroscopía de dispersión Raman, difracción de rayos X (XRD), análisis elemental por EDS e ICP-AES, Reducción a Temperatura Programada (TPR), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión por contraste Z (STEM-HAADF). Se seleccionaron algunos catalizadores con y sin K para estudiar el efecto de su adición en la superficie específica, la cual se determinó por adsorción de N<sub>2</sub>. También se realizaron estudios de los sitios de adsorción por espectroscopía DRIFT utilizando CO como molécula sonda. Esto último principalmente para los catalizadores con nanopartículas de Au depositadas.

Se realizaron pruebas de actividad catalítica para los catalizadores de la serie LaX%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (X=1, 2, 3, 4 y 5%), donde el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> presentó la mejor actividad en las reacciones de combustión de hollín con NO<sub>x</sub> y

oxidación de CO. Posteriormente, al catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> se le adicionó K al 2, 4 y 6% m/m por IMP para estudiar los efectos de este elemento, de donde se encontró que el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> presentó una mejora en actividad para la combustión de hollín comparado con su catalizador análogo sin K.

Se realizó la adición de Au3% m/m por DPU al sistema La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> al cual posteriormente se le impregnó K para dar lugar al catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. Esto con la finalidad de estudiar el efecto del Au en los catalizadores. Sin embargo, no se observó un efecto significativo en la actividad catalítica ni en la selectividad en generación de CO<sub>2</sub> en la combustión de hollín.

El catalizador con mayor actividad para la combustión de hollín resultó ser el K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>x</sub>. Este catalizador también presentó una gran estabilidad térmica después de someterse a ciclos de uso, lo cual lo convierte en el catalizador más adecuado para la combustión de hollín de este trabajo.

Para el caso de la oxidación de CO, los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> sólo mostraron un pequeño aumento en la actividad para cargas de La de 3 a 5% m/m, comparado con el catalizador monometálico Co10%/TiO<sub>2</sub>. El depósito de nanopartículas de Au sobre el sistema La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> mejoró significativamente la actividad para la oxidación de CO. En contraste, la adición de K a los sistemas Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, así como La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> resultó en un pronunciado decremento en la actividad catalítica. Sin embargo, ninguno de los sistemas estudiados para la oxidación de CO resultó tener mejor desempeño que el sistema Au3%/TiO<sub>2</sub>.

## INTRODUCCIÓN

La preocupación por la calidad del aire en espacios cerrados de zonas urbanas, tales como casas, oficinas y transporte público se ha incrementado recientemente debido al tiempo que las personas permanecen expuestos a los contaminantes nocivos presentes en el aire de estos espacios. Según el último reporte de la organización mundial de la salud sobre prevención de enfermedades vía ambientes más saludables publicado en 2012<sup>1</sup> se atribuyen 3.7 millones de muertes prematuras debido a la contaminación del aire en exteriores y 4.2 millones de muertes prematuras debido a la contaminación del aire en espacios interiores.

Entre los contaminantes más importantes en espacios cerrados que se han identificado (que en gran parte provienen del uso de combustibles), se encuentran el monóxido de carbono (CO), los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV), los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), el ozono (O<sub>3</sub>), el formaldehído (HCHO) y la materia particulada (PM<sub>s</sub>), principalmente de hollín.<sup>2</sup>

Dentro de este último tipo de contaminantes, las partículas con diámetros de 10 micrones (PM<sub>10</sub>) o menores son de interés, ya que representan grandes riesgos a la salud debido a que estas pequeñas partículas pueden introducirse tanto en los pulmones como en el torrente sanguíneo, causando enfermedades respiratorias y cardiovasculares, así como muerte prematura. Por otro lado, las partículas de hollín (PM<sub>2.5</sub>) como todos los otros tipos de partículas suspendidas absorben energía solar, calentando la atmósfera.

Es importante mencionar que en el año 2018 en la CDMX se registraron concentraciones anuales y máximas concentraciones promedio de 24 horas de

---

<sup>1</sup> World Health Organization. *Preventing Disease Through Healthy Environments*. Villars-sous-Yens, Suiza: Vivien Stone, 2016.

<sup>2</sup> S. Lee, M. J. Kim, J.C. Kim y C.K. Yoo «In search for modeling predictive control of indoor air quality and ventilation energy demand in subway station.» *Energy and Buildings*. 98, 2015: 56-65.

PM<sub>2.5</sub> y PM<sub>10</sub> por arriba de la de las concentraciones máximas permitidas marcadas por la NOM-025-SSA1-2014.<sup>3,4</sup>

Una alternativa para abatir estos niveles de contaminación son los catalizadores para la oxidación de hollín (SOC; Soot Oxidation Catalyst por sus siglas en inglés) y monóxido de carbono, los cuales combinan metales altamente activos (Au, Ag, Cu, Ni, Ru, Co, Ir y Fe) u óxidos de metales (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, ZnO, CuO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con distintos soportes como zeolitas u óxidos metálicos, entre otros.<sup>5</sup> Es bien conocido en la literatura científica que los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas son particularmente interesantes en varias reacciones que pueden transformar los contaminantes de espacios cerrados, a otros menos nocivos o totalmente inocuos. Entre estas reacciones destacan la oxidación de CO,<sup>6,7</sup> que puede llevarse a cabo a temperatura

---

<sup>3</sup> Gobierno de la Ciudad de México. *Cumplimiento de las NOM para PM<sub>2.5</sub>*. 7 de febrero de 2019.

<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmOkZA==%27>.

<sup>4</sup> Gobierno de la Ciudad de México. *Cumplimiento de las NOM para PM<sub>10</sub>*. 7 de febrero de 2019.

<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmOkZA==%27>.

<sup>5</sup> I. Atribak, I. Such Basáñez, A. Bueno López. Comparison of the catalytic activity of MO<sub>2</sub> (M = Ti, Zr, Ce) for soot oxidation under NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 250, (2007) 75-84.

<sup>6</sup> M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Novel Gold Catalysts for The Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0°C. *Chemistry Letters*. 2, (1987) 405.

<sup>7</sup> B. Roldan-Cuenya. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films* 518, (2010) 3127-3150.

ambiente<sup>8,9,10,11</sup>, la oxidación de COV,<sup>12,13,14</sup> en la reducción de NO<sub>x</sub>, así como en la combustión de hollín.<sup>15</sup>

Los DPF (Diesel Particulate Filters) son considerados como una solución muy efectiva para mantener los estándares de emisiones de PM desde que se probó que reducen la contaminación de motores de diesel con eficiencias que exceden el 90%. Por lo tanto, la regeneración de los catalizadores presentes en los DPF es necesaria para mantener estos porcentajes de eficiencia.<sup>16</sup>

Las bajas temperaturas (por debajo de los 0°C) a las que pueden funcionar los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas para la oxidación de CO, los hacen muy prometedores para la degradación de estos contaminantes en ambientes cerrados. El buen desempeño catalítico depende de factores como tamaño de nanopartícula, naturaleza fisicoquímica del soporte, así como del método de preparación del catalizador. A pesar de que los catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas son altamente activos para la oxidación de CO, éstos llegan a experimentar una desactivación considerable durante la reacción catalítica, siendo uno de los principales factores la aglomeración y coalescencia de

---

<sup>8</sup> X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales. Au/Rutile Catalysts: Effect of Support Dimensions on the Gold Crystallite Size and the Catalytic Activity for CO Oxidation. *Journal of Physical Chemistry. C*. 111, (2007) 15210-15216.

<sup>9</sup> G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson. *Catalysis by gold 1st ed.* London: Imperial College Press, 2006.

<sup>10</sup> M. Haruta. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications. *Gold Bulletin*. 37, (2004) 27-36.

<sup>11</sup> R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *Journal of Catalysis* 222, Issue 2, (2004) 357-367.

<sup>12</sup> L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Méthivier, C. Louis. Supported gold catalysts for the decomposition of VOC: Total oxidation of propene in low concentration as model reaction. *Applied Catalysis. B* 94, (2010) 117-124.

<sup>13</sup> A.G. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys. The beneficial effect of the addition of base metal oxides to gold catalysts on reactions relevant to air pollution abatement. *Catalysis. Today*. 90, (2004) 175-181.

<sup>14</sup> D. Syomin, B.E. Koel. Probing the reactivity of C6-hydrocarbons on Au surfaces: cyclohexane, cyclohexyl and cyclohexene on Au (1 1 1). *Surface Science*. 498, (2002) 61-73.

<sup>15</sup> Y. Wei, Z. Zhao, X. Yu, B. Jin, J. Liu, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, S. Ma. One-pot synthesis of core-shell Au@CeO<sub>2</sub>- $\delta$  nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous ZrO<sub>2</sub> with enhanced catalytic activity and stability for soot combustion. *Catalysis. Science and Technology*. 3, (2013) 2958-2970.

<sup>16</sup> N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia. Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters. *Catalysis. Today*. 137, (2008) 306-311.

las partículas de oro, disminuyéndose el número de sitios activos. Una forma de contrarrestar este fenómeno es la incorporación de otro metal.

Por lo anterior, en este trabajo se prepararon catalizadores bimetálicos de La-Co soportados en  $\text{TiO}_2$ , a los cuales se les adicionó Au y K, con la finalidad de estudiar el efecto de estos sistemas multicomponente en las reacciones de combustión de hollín y oxidación de CO.

La incorporación de Co a los sistemas catalíticos se debe a la buena actividad que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  presenta por contacto íntimo en la reacción de combustión de hollín, abatiendo considerablemente la temperatura de combustión de hollín sin catalizar.

La incorporación de La se realizó debido a su reconocida estabilidad térmica y a su capacidad de conferir una mayor resistencia a la desactivación y sinterización a altas temperaturas.

Por otro lado, la impregnación de K como dopante se realizó debido a que este elemento favorece a los sistemas catalíticos con Co soportado, confiriendo una mayor movilidad de las especies activas de oxígeno en la superficie, lo cual incrementa el área de contacto catalizador-hollín, a su vez que confiere una mayor estabilidad térmica a los sistemas catalíticos.

Adicionalmente, se decidió añadir Au a los sistemas catalíticos empleados, para de esta manera promover la oxidación del CO generado durante la combustión de hollín, favoreciendo así la oxidación completa del hollín hacia  $\text{CO}_2$ .

Debido a la complejidad de estos sistemas catalíticos resulta apremiante establecer metodologías que permitan obtener catalizadores con un alto desempeño, estabilidad, así como selectividad hacia las reacciones que permitan la eliminación de la contaminación por partículas de hollín o gases tóxicos como CO en ambientes cerrados.

# 1. ANTECEDENTES

## 1.1. Contaminantes de interés y sus fuentes de emisión en la CDMX

Dentro de los alcances de este trabajo de tesis está el abatimiento de la contaminación ambiental, abarcando principalmente el estudio de la reducción en las concentraciones de hollín y de CO en los sistemas reaccionantes empleados y sus interacciones físicas y químicas con los catalizadores bimetálicos soportados en TiO<sub>2</sub> modificados con La y Co. El abatimiento en la concentración de otros contaminantes clave como los PM<sub>10</sub>, los PM<sub>2.5</sub> y los COV están dentro de los propósitos de aplicación de estos catalizadores, sin embargo, su estudio experimental no se cubre en este trabajo. Dado lo anterior, resulta apremiante conocer las cantidades y fuentes de emisión de estos contaminantes, esto para tener una idea clara de cuál será el mejor nicho de implementación para los catalizadores preparados en este trabajo.

El inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016<sup>17</sup> es el reporte más detallado y completo que se tiene a la fecha de las cantidades emitidas y fuentes de emisión de los contaminantes ambientales en la CDMX.

Entre los contaminantes en los que se profundizará se encuentran:

- Hollín o carbono negro.

Este se produce principalmente por la combustión incompleta de combustibles fósiles y su emisión está asociada a efectos negativos sobre la salud humana y daños a los ecosistemas, es importante comentar que la bibliografía reporta valores de potencial de calentamiento de este compuesto de 460 y hasta 1500 veces más que el del CO<sub>2</sub>. El carbono negro forma parte de las partículas finas, por lo cual es importante reducir la exposición de la población a este contaminante.

---

<sup>17</sup> Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. Contaminantes criterio, tóxicos y compuestos de efecto invernadero. 2016.

- Monóxido de carbono (CO).

Los autos son la fuente más importante de monóxido de carbono, tan solo en la Ciudad de México, se cuenta con un parque vehicular de 5 millones de unidades. En altas concentraciones, el monóxido de carbono puede ser letal. La intoxicación por este contaminante es uno de los tipos más comunes de envenenamiento, puede inhabilitar el transporte de oxígeno hacia las células y provocar mareos, dolor de cabeza, náuseas, estados de inconsciencia e inclusive la muerte.

- Partículas menores a 10 micrómetros (PM<sub>10</sub>).

Las partículas suspendidas tienen una diversidad de fuentes y composición. Son emitidas de manera natural o por las actividades humanas, también se pueden formar en la atmósfera a través de reacciones químicas. Las partículas suspendidas representan el principal problema de salud pública, ya que sus efectos dependen de la concentración, composición química y tamaño. El riesgo es mayor a medida que se reduce el tamaño de la partícula, y el incremento en la concentración está relacionado con enfermedades respiratorias, cardiovasculares y un incremento en el riesgo de mortalidad.

- Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM<sub>2.5</sub>).

Las partículas menores a 2.5 micrómetros (PM<sub>2.5</sub>) son de importancia por los impactos a la salud de la población, ya que son partículas que se introducen al sistema respiratorio, y que además participan en la formación de aerosoles secundarios. En la CDMX, en el año 2016, se liberaron a la atmósfera más de 5 mil toneladas de PM<sub>2.5</sub>, mismas que representan el 48% de las PM<sub>10</sub>; se identificó al sector transporte como el principal emisor de partículas finas, destacando la contribución de los tractocamiones y autobuses, que en su mayoría portan placa federal y utilizan diésel como combustible.

- Compuestos Orgánicos Volátiles (COV).

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) son los principales compuestos que participan en la formación del ozono. La principal emisión de los COV está asociada a las actividades de la población, así como al uso de solventes en comercios e industrias. De manera general, el uso comercial y doméstico de solventes genera más del 37% de estos compuestos, además se tienen altas emisiones por su uso en las actividades de artes gráficas y la limpieza de superficies industriales.

### 1.1.1 Inventarios de emisión

Entre las fuentes de emisiones principales podemos definir cuatro rubros acorde a los resultados reportados en el Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016:

- Fuentes puntuales o fijas.  
Instalación de ubicación fija, que tiene como propósito ejecutar operaciones o procesos industriales, comerciales o de servicios, que generen emisiones contaminantes a la atmósfera. Incluyen a las industrias, comercios y servicios regulados.
- Fuentes de área.  
Instalaciones emisoras de contaminantes, que son pequeñas, numerosas y dispersas, pero que en conjunto las emisiones pueden ser considerables. Esta fuente incluye: emisiones domésticas, de combustibles, de solventes, de residuos agrícolas y ganaderas, así como comercios y servicios no regulados, entre las principales.
- Fuentes móviles.  
Cualquier transporte automotor que circula por vialidades.
- Fuentes naturales (vegetación y suelos).

Emisiones que se generan por procesos naturales en la vegetación y los suelos, para este inventario se incluyen las emisiones biogénicas (COV de vegetación y NO<sub>x</sub> de los suelos) y la erosión eólica.

En las tablas 1.1 y 1.2 se muestra un resumen de los reportes de emisión por tipo de fuente y emisiones totales en ton/año para los contaminantes de interés en la CDMX en el año 2016.<sup>17</sup>

*Tabla 1.1. Inventario de emisiones de contaminantes de interés por tipo de fuente, Ciudad de México 2016.*

<b>Fuente contaminante</b>	<b>Emisiones totales (ton/año)</b>				
	Hollín	CO	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	COV
Puntual	100.4	904	890	661	13,288
Área	58.1	37,306	3,775	1,518	113,668
Móviles	1,104.7	248,826	5,642	2,864	28,268
Vegetación y Suelos	0.1	N/A	438	99	8,734
<b>Total</b>	<b>1,263</b>	<b>281,036</b>	<b>10,745</b>	<b>5,142</b>	<b>163,959</b>

*Tabla 1.2. Porcentaje de contribución de emisiones de contaminantes de interés por tipo de fuente, Ciudad de México 2016.*

<b>Fuente contaminante</b>	<b>Contribución porcentual de las emisiones [%]</b>				
	Hollín	CO	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	COV
Puntual	7.97	0.3	8.3	12.9	8.1
Área	4.58	13.3	35.1	29.5	69.3
Móviles	87.45	86.4	52.5	55.7	17.2
Vegetación y Suelos	0.01	N/A	4.1	1.9	5.3
<b>Total [%]</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Total [ton/año]</b>	<b>1,263</b>	<b>281,036</b>	<b>10,745</b>	<b>5,142</b>	<b>163,959</b>

### 1.1.2 Normatividad

El gobierno federal es el responsable de establecer los estándares para la protección de la salud pública y vigilar su cumplimiento. Estos estándares se encuentran publicados en las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y son de observación obligatoria en todo el país. Las NOM describen los límites permisibles para los contaminantes criterio. Estas normas están condicionadas a una revisión periódica para reflejar la información reciente sobre los efectos en la salud y la gestión de la calidad del aire.

En el monitoreo de la calidad del aire se emplean dos tipos de normas: las NOM de salud ambiental que establecen los límites permisibles para los contaminantes criterio, y las NOM técnicas que definen los métodos de medición de los contaminantes criterio.

Las NOM en materia de salud vigentes son las siguientes:<sup>18</sup>

*Tabla 1.3. NOM para contaminantes de interés en materia de salud vigentes.*

<b>Contaminante</b>	<b>NOM</b>	<b>Publicación</b>	<b>Descripción</b>
Monóxido de carbono (CO)	NOM-021-SSA1-1993	23 de diciembre de 1993	11.0 ppm, máximo anual como promedio móvil de 8 h
Partículas menores a 10	NOM-025-SSA1-2014	20 de agosto de 2014	75 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 h

<sup>18</sup> Gobierno de la Ciudad de México. El monitoreo de la calidad del aire. Normatividad. 20 de Febrero de 2019. <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnmI=&dc=%27Yw==>.

micrómetros (PM <sub>10</sub> )			40 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual
Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM <sub>2.5</sub> )	NOM-025-SSA1- 2014	20 de agosto de 2014	45 µg/m <sup>3</sup> , promedio 24 horas  12 µg/m <sup>3</sup> , promedio anual
Dióxido de Nitrógeno (NO <sub>2</sub> )	NOM-023-SSA1- 1993	23 de diciembre de 1993	0.210 ppm, promedio horario

## 1.2. Hollín generalidades

La principal fuente de emisión de este contaminante son los motores a diésel. Esto como consecuencia de una combustión incompleta de los combustibles empleados. Varias teorías han sido propuestas para explicar la formación de hollín. La teoría más probable para explicar esa formación, en un sistema de combustión premezclada (aire-combustible) con evolución temporal y espacial constante, consiste en los procesos siguientes: las primeras partículas de hollín (o núcleos) se forman a partir de la colisión de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), considerados como precursores del hollín. Luego, aumenta la superficie de los núcleos, debido a reacciones que ocurren en su superficie formando partículas primarias. Y esas partículas primarias se unen para formar aglomerados de gran tamaño (clúster o agregación). El proceso anterior se esquematiza en la Figura 1.1.<sup>19</sup>

<sup>19</sup> J. Lahaye, F. Ehrburger. Mechanism of carbón black formation correlation with the morphology of the aggregates. *Carbon Vol. 32 Num. 7*, (1994) 1319-1342.

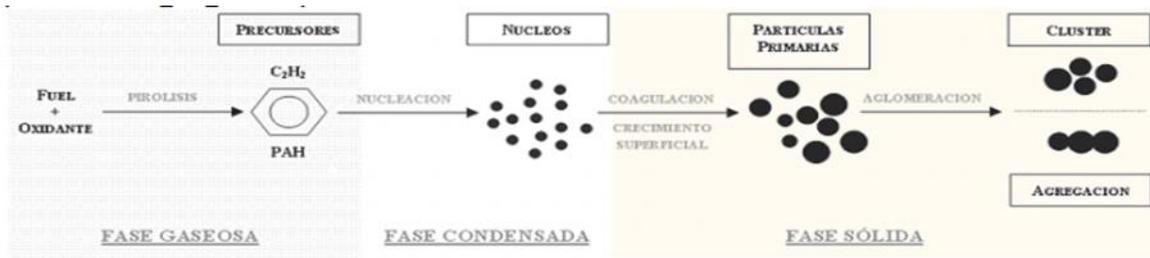


Figura 1.1. Formación de hollín y procesos implicados.<sup>19</sup>

### 1.2.1. Pirólisis en la formación de hollín

Es un proceso por el cual se altera la estructura molecular del combustible debido a las temperaturas altas a las que se realiza su combustión, degradándose en compuestos de cadena corta, principalmente, acetileno.

De manera simplificada, la pirolisis afecta la estructura molecular siguiendo la siguiente secuencia:

*Combustible* → Moléculas de cadena corta ( $C_2H_2$ ) → Macro moléculas PAH Combustible

La formación de los PAH puede explicarse a partir de varios mecanismos de reacción en fase gaseosa a través de los cuales los compuestos de cadena corta pueden formar anillos aromáticos. Uno de ellos es la reacción de ciclación de Diels-Alder, la cual se muestra en la Figura 1.2.

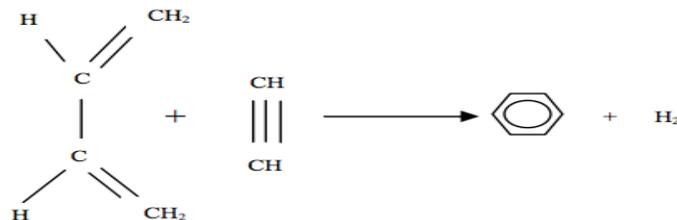


Figura 1.2. Reacción tipo Diels-Alder para la formación de anillos aromáticos.<sup>19</sup>

### 1.2.2. Proceso de nucleación partículas de hollín

La nucleación es el proceso de formación de las primeras partículas de hollín a partir de los precursores macromoleculares, proceso homogéneo que tiene lugar en fase gaseosa.

Aún no se conoce con certeza el mecanismo a través del cual tiene lugar la transición de macromoléculas PAH a partículas de hollín. Sin embargo, en general, los investigadores coinciden en la mayor probabilidad de colisión de dos PAH, haciendo que las moléculas condensen físicamente.

Durante ese proceso, numerosos núcleos se han formado, pero tienen tamaños muy pequeños y no participan de manera significativa en la masa total de hollín.

### 1.2.3. Proceso de crecimiento de partículas de hollín

Solo un 10% del hollín se forma durante el proceso de nucleación, el 90% restante es debido al crecimiento de superficie. A causa de la relación entre la rapidez de crecimiento de la superficie y la rapidez de formación de especies gaseosas durante la combustión, el acetileno es considerado el hidrocarburo principal responsable del crecimiento de superficie en los núcleos de hollín, ya que la concentración de los PAHs no es suficiente para hacer una contribución significativa durante el proceso de crecimiento. Es importante saber si el crecimiento en la superficie es debido a contribuciones de otras partículas individuales o debido a la adición de agregados o cúmulos a la superficie. Utilizando microscopía electrónica de contraste de fase se ha encontrado que el crecimiento de superficie ocurre por ambos mecanismos, adición de partículas y adición de agregados, de los cuales estos últimos se forman a partir de las colisiones entre partículas individuales. Este crecimiento en la superficie es responsable de la estabilidad de los agregados de hollín, la cual no es consecuencia de fuerzas débiles de interacción de corta distancia, si no, debido a una red continua de carbón. En el esquema que se presenta en la Figura 1.3 puede observarse a dos partículas adyacentes de hollín en un agregado (capa de carbón).

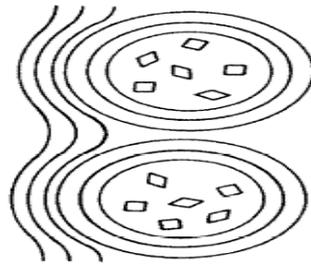


Figura 1.3. Partículas adyacentes de hollín sobre una capa de carbón.<sup>19</sup>

#### 1.2.4. Combustión de hollín no catalizada

J.A. Moulijn y F. Kapteijn<sup>20</sup> propusieron una teoría unificada para explicar la reacción de carbono (hollín) con moléculas que contienen oxígeno. En la formulación de esta teoría, reacciones entre carbono y moléculas como  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  y  $N_2O$  fueron consideradas. En todos los casos descritos en esta teoría existen dos pasos comunes:

1. La transferencia de moléculas con oxígeno de la fase gas a las moléculas de carbono superficiales, ocasionando la creación de complejos de oxígeno superficiales (SOC por sus siglas en inglés). El proceso se esquematiza en la Figura 1.4.

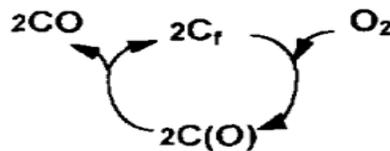


Figura 1.4. Diagrama reacción de carbono superficial con oxígeno.<sup>20</sup>

2. La descomposición de estos SOC por medio de la liberación de moléculas de monóxido de carbono (CO) o dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Reacción global:

<sup>20</sup> J.A. Moulijn, F. Kapteijn. Towards a Unified Theory of reactions of carbon with oxygen containing molecules. *Carbon* vol 33, (1995) 1155-1165

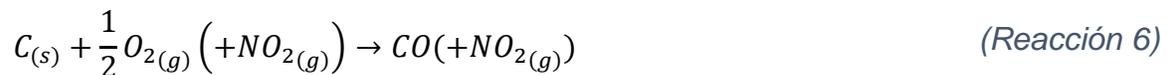


En las emisiones de combustión de diesel, el O<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> son los principales oxidantes presentes. Por lo tanto, la oxidación de hollín por estos oxidantes es una alternativa para regenerar los DPF (Diesel Particulate Filters).

En los estudios realizados por N. Zouaoui y colaboradores<sup>21</sup> muestran que el mecanismo de reacción entre las moléculas de NO<sub>2</sub> y el hollín es el siguiente:



Por otro lado, se ha comparado la existencia de un mecanismo de reacción cooperativo en la reacción de combustión de hollín, la cual involucra tanto al O<sub>2</sub> como al NO<sub>x</sub> simultáneamente:



---

<sup>21</sup> N. Zouaoui, M. Labaki, M. Jeguirim . Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism. *Comptes Rendus Chimie*, (2014) 672-680.

En los mecanismos anteriormente propuestos no se asume que el CO<sub>2</sub> se pueda formar a partir de la oxidación de CO con O<sub>2</sub>, debido a algunos autores<sup>22</sup> encontraron que el CO<sub>2</sub> se forma en sitios distintos de aquellos en los que se forma el CO.

#### 1.2.5. Combustión de hollín catalizada

La oxidación de hollín en presencia de óxidos de metales de transición ha sido estudiada por J. Neeft y colaboradores<sup>23</sup>, encontrándose que es cerca de 100 veces mayor en actividad en comparación a la oxidación de hollín sin catalizar. En este estudio, se encontró una relación directa entre el efecto catalítico y el tipo de contacto al que el hollín y el catalizador se sometían antes de llevarse a cabo la reacción. Los tipos de contacto utilizados en este trabajo fueron los siguientes:

- Contacto débil (loose contact).

Consiste en mezclar el hollín con el catalizador previamente activado por un determinado tiempo hasta obtener una mezcla sólida homogénea.

- Contacto fuerte (tight contact)

Consiste en mezclar mecánicamente el hollín comercial con el catalizador previamente activado en un mortero de ágata, moliéndose y mezclándose por un determinado tiempo.

---

<sup>22</sup> Z. Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, C.A. Mims . Kinetic measurement and modeling of carbon oxidation. *Energy Fuels*. vol. 5, (1991) 214-221.

<sup>23</sup> J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn . Catalytic oxidation for carbon black. Activity of catalysts and classification of oxidation profiles. *Fuel*. vol. 77, (1998) 111-119.

### 1.2.5.1. Mecanismo Mars Van Krevelen modificado

En los experimentos realizados por G. Mul et al.<sup>24</sup> con  $^{18}\text{O}$  se realizó un estudio para determinar el mecanismo de reacción de la combustión de hollín catalizada por óxidos de metales de transición.

Los resultados experimentales presentados en ese trabajo y la formación de complejos superficiales de oxígeno pueden ser explicados definiendo tres tipos de oxígeno presentes en el proceso de oxidación de hollín: oxígeno adsorbido de superficie ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ), oxígeno superficial ( $\text{O}_{\text{sup}}$ ) y oxígeno de red o bulto ( $\text{O}_{\text{red}}$ ). El  $\text{O}_{\text{ads}}$  se define como un oxígeno activado localizado sobre la superficie de un óxido metálico (es decir, no se encuentra incorporado en la capa superficial del óxido metálico). Estas especies de oxígeno pueden migrar sobre la superficie del óxido y el hollín. Este efecto es conocido como spill-over, cuya representación se ilustra en la Figura 1.5.

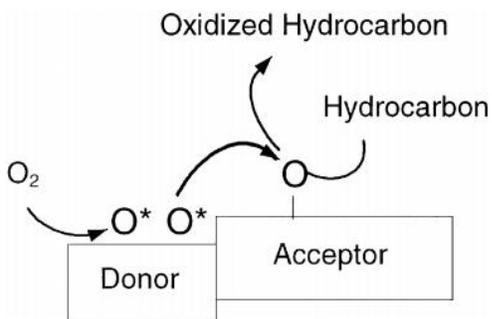


Figura 1.5. Representación del mecanismo "spill-over", propuesto para explicar efectos sinérgicos de los óxidos metálicos en reacciones de oxidación selectiva.<sup>24</sup>

El  $\text{O}_{\text{sup}}$  es oxígeno activado, el cual se incorpora en la superficie (la primera capa de oxígeno) y se transporta por la superficie hacia la interfase catalizador/hollín. El  $\text{O}_{\text{sup}}$  se define como el oxígeno asociado con el bulto del óxido metálico, por debajo del oxígeno superficial. Una vista general de las interacciones

<sup>24</sup> G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J.A. Moulijn. Transition Metal Oxide Catalyzed Carbon Black Oxidation: A Study with  $^{18}\text{O}_2$ . *Journal of Catalysis*. 179, (1998) 258-266.

entre las especies de oxígeno presente y los óxidos metálicos se muestran en la Figura 1.6:

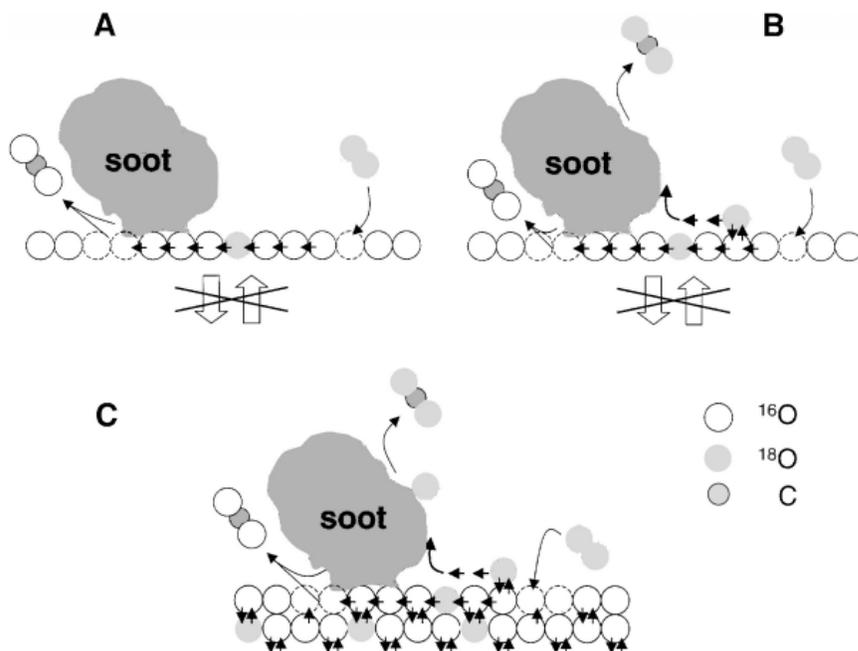


Figura 1.6. Procesos que ocurren en la superficie de distintos óxidos de metales de transición: (A)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (B)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; (C)  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .<sup>24</sup>

El modelo A de la Figura 1.6 representa un mecanismo de reacción Mars-Van Krevelen modificado, el cual es válido para la combustión de hollín catalizado por  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Primero, los átomos  $^{16}\text{O}$  reaccionan en la interfase catalizador/hollín para generar  $\text{CO}/\text{CO}_2$  y son reemplazados por otros átomos  $^{16}\text{O}$  inicialmente presentes en la capa superficial de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Simultáneamente, átomos de  $^{18}\text{O}$  son generados en las vacancias y se incorporan en la capa superficial del óxido metálico. Estos átomos  $^{18}\text{O}$  se comportan de manera idéntica a los átomos  $^{16}\text{O}$  y pueden ser transportados desde la superficie de la capa superficial del óxido metálico hacia la interfase catalizador/hollín. Finalmente, los átomos  $^{18}\text{O}$  reaccionan en la interfase superficie/hollín. Los resultados encontrados por G. Mul et al. sugieren que la reacción de oxígeno superficial con hollín sólo es posible si existe oxígeno presente en la fase gas. Aparentemente, una fase gas de oxígeno es necesaria para activar el oxígeno superficial para mantener un gradiente

de concentración del oxígeno superficial (o un gradiente de potencial químico) para “desplazar la cadena de átomos de oxígenos superficiales” hacia la interfase óxido metálico/hollín. Una ligera reducción de la superficie provoca el estancamiento de esta cadena, ya que el oxígeno residual de la superficie está más fuertemente unido, debido a la deficiencia de oxígeno en esta capa.

Para la superficie del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (modelo B de Figura 1.6) es necesaria una explicación más compleja. Además del oxígeno superficial, muchos átomos de  $^{18}\text{O}$  no se incorporan en la capa superficial de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pero se asume que están presentes como especies de oxígeno adsorbido de superficie activado, las cuales se mueven sobre la superficie en un estado activado hacia las partículas de hollín por efecto spill-over formando complejos de oxígeno en la superficie del carbono. Estos complejos se descomponen lentamente conllevando a la formación de óxidos de carbono con átomos  $^{18}\text{O}$ . El hecho de que átomos  $^{18}\text{O}$  adsorbidos de superficie activados pueden intercambiarse con los oxígenos  $^{16}\text{O}$  de superficie antes de que los complejos de oxígeno de superficie de carbono se formen queda por dilucidar.

Combinando el efecto de intercambio de oxígenos de bulto con oxígenos superficiales junto al mecanismo de oxidación de hollín que presenta el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se tiene el mecanismo de reacción propuesto para  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  (modelo C de Figura 1.6).

#### 1.2.5.2. Catalizadores para la combustión de hollín

Diversos materiales con actividad catalítica para la combustión de hollín han sido ampliamente estudiados y reportados en la literatura. La mayoría de los catalizadores para la oxidación de hollín están compuestos principalmente por óxidos de metales de transición bajo un flujo de  $\text{NO}_x/\text{O}_2$  como lo son los  $\text{MO}_2$  (M= Ti, Zr, Ce) como lo reportaron en sus estudios I. Atribak et al.<sup>5</sup> con un rango de  $T_{50}$  para la combustión de hollín entre 593-606°C. Entre otros estudios importantes se encuentran los realizados por J. Neeft et al.<sup>25</sup> quienes evaluaron la actividad

---

<sup>25</sup> J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn . Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot . *The Chemical Engineering Journal*. 64, (1996) 295-302.

catalítica de diversos óxidos metálicos en contacto del tipo “loose” y “tight” con el hollín como lo son: CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO/CuO<sub>2</sub>, PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag<sub>2</sub>O, etc. La importancia de este último trabajo radica en las diferencias en actividad que presentan los óxidos metálicos en la combustión de hollín según el tipo de contacto que se emplee entre ambos. Un ejemplo es el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el cual es un catalizador activo con contacto íntimo, pero que por contacto débil muestra actividad catalítica pobre. Por el contrario, el MoO<sub>3</sub> por contacto débil con el hollín exhibe una actividad que es ligeramente menor que la actividad correspondiente al mismo sistema por contacto fuerte.

Dado lo anterior es importante conocer el comportamiento y las propiedades de las especies presentes en los catalizadores que se prepararon en este trabajo. Esto con la finalidad de identificar los posibles efectos sinérgicos que en conjunto tendrán los catalizadores preparados.

#### 1.2.5.2.1. Catalizadores de Co

Para los catalizadores másicos de óxido de cobalto en forma de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se ha encontrado un amplio intervalo de temperaturas para la combustión de hollín, abarcando desde los 385 °C hasta los 569°C en los trabajos de John Neeft et al.<sup>25</sup> y los de Y. Wei et al.<sup>26</sup> Este último grupo de investigadores preparó óxidos de metales de transición macroporosos tridimensionales de Co con paredes nanoporosas.

También, se ha reportado en la literatura el desempeño catalítico de Co soportado en otros óxidos metálicos en un ambiente de O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> como en los trabajos de J. Liu y colaboradores<sup>27</sup>, en el que se encontró un intervalo de temperaturas de T<sub>50</sub> para la combustión de hollín en un ambiente O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> que va de los 368-495°C

---

<sup>26</sup> Y. Wei, Z. Zhao, T. Li, J. Liu, A. Duan, G. Jiang . The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous oxides (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 146, (2014) 57-70.

<sup>27</sup> J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang. The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* 8, (2008) 185-195.

para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el sistema catalítico  $\text{Co}/\text{CeO}_2$  con distintas cargas en %m/m para Co. Los sistemas  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Co}/\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  estudiados por C. B. Grzona et al.<sup>28</sup>, en presencia de una mezcla de  $\text{O}_2/\text{NO}_x$  mostraron una  $T_{\text{MAX}}$  para la combustión de hollín dentro del rango 420-580°C.

Se ha encontrado<sup>25</sup> que la temperatura de calcinación de los precursores es un parámetro importante que impacta directamente en la actividad catalítica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El mecanismo de reacción implicado en este catalizador para la combustión de hollín es uno del tipo Mars Van Krevelen modificado (Figura 1.6 A), del cual ya se comentó en detalles en la sección de combustión de hollín catalizada.

#### 1.2.5.2.2. Catalizadores de La

Los catalizadores de  $\text{La}_2\text{O}_3$  no han presentado una alta actividad para la oxidación de hollín, abarcando un intervalo de temperatura de combustión entre 490 y 600°C para una combustión con tipo de contacto fuerte y contacto débil respectivamente.<sup>25</sup> A pesar de lo anterior, el La ha sido seleccionado para este estudio debido a su reconocida estabilidad térmica y la presencia de iones  $\text{La}^{3+}$  lo cual confiere un carácter básico al catalizador. En el estudio realizado por A. Bueno-López<sup>29</sup> se ha encontrado que la modificación de  $\text{CeO}_2$  con iones del grupo de los lantanoides trae consigo una mayor resistencia a la desactivación y sinterización a temperaturas altas.

Entre otros estudios, se encuentran los realizados por I. Atribak et al.<sup>30</sup> donde prepararon catalizadores de  $\text{TiO}_2$  modificados con La para la combustión de hollín en presencia de  $\text{O}_2$ , obteniendo una  $T_{50} \sim 550^\circ\text{C}$  para el catalizador  $\text{La}0.2\%-\text{TiO}_2$ . Asimismo, encontraron que la adición de La previene la transformación de la fase

---

<sup>28</sup> C.B. Grzona, I.D. Lick, E. Rodriguez-Castellón, M.I. Ponzi, E.N. Ponzi. Cobalt and  $\text{KNO}_3$  supported on alumina catalysts for diesel soot combustion. *Materials Chemistry and Physics*, (2010) 557-562.

<sup>29</sup> A. Bueno-López. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 146, (2014) 1-11.

<sup>30</sup> I. Atribak, I. Such-Basáñez, A. Bueno-López, A. García García. Catalytic activity of La-modified  $\text{TiO}_2$  for soot oxidation by  $\text{O}_2$ . *Catalysis Communications*. 8, (2007) 478-482.

anatasa a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ , evitando la sinterización de la fase anatasa de  $\text{TiO}_2$  a temperaturas altas, necesaria para la transformación a fase rutilo. Otra conclusión importante fue que debido a que el radio atómico del  $\text{Ti}^{4+}$  (0.69 Å) es menor al del  $\text{La}^{3+}$  (1.22 Å), la entrada de cationes  $\text{La}^{3+}$  a la red de  $\text{TiO}_2$  se encuentra obstaculizada. Por lo que, los iones  $\text{La}^{3+}$  deben encontrarse principalmente en la superficie de estos sistemas catalíticos.

De acuerdo con al estudio de M. L. Pisarello et al.<sup>31</sup> el  $\text{La}_2\text{O}_3$  promueve la formación de carbonatos intermediarios, los cuales se descomponen liberando  $\text{CO}_2$  durante la combustión del hollín. Este tipo de mecanismo también aplica para el K, para el que se ha encontrado un efecto sinérgico al combinarlo con La por medio de mezclas mecánicas de K y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Figura 1.7), mostrando una mayor rapidez en la reacción comparada con catalizadores en donde el K y La fueron depositados sobre la superficie de hollín.

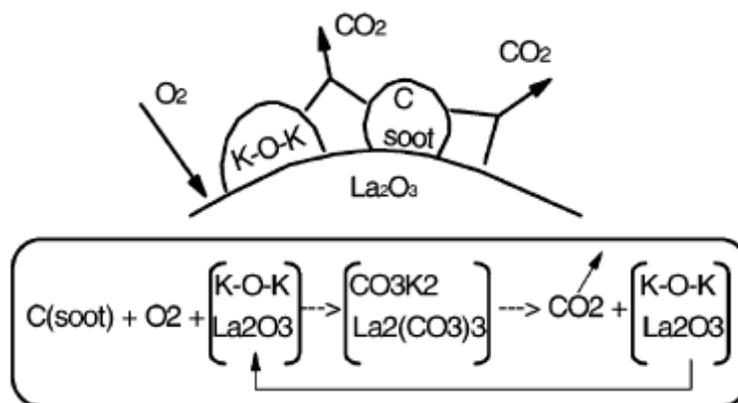


Figura 1.7. Esquema de mecanismo de reacción La-K en combustión de hollín.<sup>31</sup>

Al no encontrarse un estudio de La soportado en  $\text{TiO}_2$  por DPU en la literatura resulta interesante el estudio de estos sistemas para develar el efecto que pueda tener sobre la actividad catalítica y propiedades fisicoquímicas de estos catalizadores.

<sup>31</sup> M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró. Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts. *Catalysis Today*. 75, (2002) 465-470.

#### 1.2.5.2.3. K como agente dopante en catalizadores soportados

En el trabajo realizado por C.A. Querini et al.<sup>32</sup> se estudió a los sistemas catalíticos de Co/MgO y Co-K/MgO preparados por impregnación húmeda en la reacción de combustión de hollín. Se evaluó la actividad catalítica vía una oxidación a temperatura programada en presencia de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y una relación en masa de hollín/catalizador de 1:20, los cuales se mezclaron mecánicamente. Entre los resultados más destacables se encontró la influencia de la temperatura de activación de los catalizadores, obteniéndose la mayor actividad catalítica para el catalizador Co12%-K4.5%/MgO con un tratamiento térmico con aire a 400°C, comparado con los catalizadores tratados a 300 y 500 °C. Otra conclusión importante es que si bien, la carga de potasio que presentó la mayor actividad catalítica fue la de 4.5%, el catalizador análogo con carga de potasio 7.5% presentó una mayor estabilidad a temperaturas altas de calcinación, esto es, los picos característicos de reducción en los TPR del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se mantienen prácticamente invariables para las distintas temperaturas de calcinación empleadas. Además de que la actividad en la oxidación de hollín está altamente relacionada a la reducibilidad del óxido de cobalto presente. En este trabajo también se mencionan los roles que tiene el K depositado en los catalizadores. El primero de ellos es que el K incrementa el contacto catalizador-hollín, confiriendo una mayor movilidad de superficie al O<sub>2</sub>. Otro de sus roles es preservar la capacidad oxidativa del cobalto cuando se calcina a 400°C o más. Además, previene el sinterizado de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (según los resultados reportados de XRD) y favorece a la oxidación de hollín consumiendo parte del carbón presente para formar carbonatos durante la combustión.

---

<sup>32</sup> C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró. Catalytic combustion of diesel soot on Co,K/MgO catalysts. Effect of the potassium loading on activity and stability. *Applied Catalysis B: Environmental* 20, (1999)165-177.

Respecto al sistema catalítico preparado por mezcla mecánica de K y La se ha encontrado un efecto sinérgico en la combustión de hollín. Siguiendo el mecanismo explicado en la sección anterior.<sup>31</sup>

#### 1.2.5.2.4. Au como agente dopante en catalizadores soportados

Y. Wei et al.<sup>33</sup> estudiaron las nanopartículas de Au soportados en  $Ce_{1-x}Zr_xO_2$  macroporoso tridimensionalmente ordenado para la oxidación de hollín empleando una mezcla reaccionante de  $O_2/NO$ , obteniendo  $T_{50}$  en el intervalo de 361-407°C y mostrando que el desempeño catalítico del Au depende del tamaño de nanopartícula, donde pequeños tamaños conllevan a una mayor reactividad, debido a que estas últimas son las que activan al oxígeno molecular para posteriormente reaccionar con el hollín.

Por otra parte, en el estudio realizado por M. L. Ruiz et al.<sup>34</sup> se estudiaron los sistemas Au/SiO<sub>2</sub> y Au/ZrO<sub>2</sub> para la combustión de hollín en  $O_2/NO/He$ , reportando  $T_{MAX}$  en el intervalo de 549-567°C, concluyendo que el Au contribuye muy poco en la actividad de los catalizadores.

Los catalizadores basados en nanopartículas Au soportadas en óxidos metálicos presentan una muy buena actividad catalítica para la oxidación de CO.<sup>6</sup> Es por esta razón que se decidió añadir Au a los sistemas catalíticos empleados, para promover la oxidación del CO generado durante la combustión de hollín, favoreciendo así la oxidación total del hollín hacia CO<sub>2</sub>.

---

<sup>33</sup> Y. Wei, Z. Zhao, T. Li, J. Liu, A. Duan, G. Jiang . The novel catalysts of truncated polyhedron Pt nanoparticles supported on three-dimensionally ordered macroporous oxides (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) with nanoporous walls for soot combustion. *Applied Catalysis B: Environmental*. 146, (2014) 57-70.

<sup>34</sup> M.L.Ruiz, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E. Rodriguez-Castellón, A. Jiménez-López, E.N. Ponzi . Combustion of diesel soot in  $NO/O_2$  presence. Cesium nitrate and gold catalysts. *Applied Catalysis A: General* 392, (2011) 45-46.

Dentro de los estudios realizados en el ICAT, se ha estudiado la actividad de los catalizadores Au-Cu/CeO<sub>2</sub> modificado con La por M. Rodríguez<sup>35</sup> y Au-K/TiO<sub>2</sub> por H. R. Mendoza<sup>36</sup> en la reacción de combustión de hollín. En el primero de los casos se encontró que el catalizador óptimo fue el Au1.8%-Cu0.7%/CeO<sub>2</sub> modificado con lantano y preparado por el método hidrotermal. Este material presentó una T<sub>MAX</sub> para la combustión de hollín de 334°C. En el segundo caso, se encontró que el catalizador con mejor desempeño catalítico fue Au2.41%-K3.31%/TiO<sub>2</sub> en donde el Au se depositó por el método DPU y posteriormente se depositó K por impregnación incipiente. La T<sub>MAX</sub> para el proceso de combustión de hollín se reportó a 316°C con una selectividad de 99.7% en generación de CO<sub>2</sub>.

### 1.2.5.3. Oxidantes intermediarios

#### 1.2.5.3.1. NO<sub>x</sub>

Los óxidos de nitrógeno están presentes en los escapes de motores a diesel y varios estudios han reportado que el NO<sub>2</sub> en particular tiene un efecto benéfico en la actividad catalítica de combustión de hollín. Por lo tanto, una reacción directa ocurre entre el NO<sub>2</sub> y el carbón superficial. Esto conlleva a que la presencia de NO<sub>x</sub> da como resultado mayores rapidezces de reacción de combustión de hollín debido al mecanismo que se presenta a continuación:<sup>37</sup>




---

<sup>35</sup> M.B. Ruiz. Catalizadores bimetálicos basados en oro y soportados en óxidos metálicos para la combustión de hollín. (2018) CDMX.

<sup>36</sup> H.R. Vera. Síntesis de nanopartículas de Au y Cu soportados en TiO<sub>2</sub> dopados con K para la oxidación de CO y hollín. (2019) CDMX.

<sup>37</sup> B. Barrias. NO<sub>x</sub> Assisted High Temperature Soot Oxidation. Screening of the catalytic systems based on high-surface area ZrO<sub>2</sub> as support. (2008) 16.

### 1.3. Monóxido de carbono

El monóxido de carbono es uno de los contaminantes más comunes en la atmósfera terrestre. Cada año una mayor cantidad de CO es emitida directamente hacia la atmósfera en comparación con cualquier otro contaminante (excluyendo el CO<sub>2</sub>) y sus emisiones anuales han incrementado. Sus emisiones provienen de orígenes tanto antropogénicos como naturales.

Respecto a las emisiones antropogénicas la principal fuente de emisión es la combustión incompleta de combustibles fósiles aunado a las contribuciones en emisiones de las plantas generadoras de energía, las industrias (particularmente la industria de refinación petrolera) entre otros.

Entre las fuentes de emisión naturales se encuentran las relacionadas a los ambientes marinos, los incendios forestales, las reacciones fotoquímicas que involucran al metano y otros hidrocarburos, gases volcánicos, gas natural y otras fuentes de emisiones.<sup>38</sup>

#### 1.3.1. Oxidación de monóxido de carbono catalizada

Los catalizadores compuestos por óxidos de metales de transición y metales nobles representan un tipo importante en la categoría de los materiales catalíticos compuestos, los cuales, usualmente muestran propiedades físicas y químicas mejoradas con respecto a los materiales que tienen un solo componente.<sup>39,40,41</sup> Esta mejora en propiedades puede ser atribuida a un efecto sinérgico que ocurre en la interfase del metal noble y el óxido metálico presente en proporción mayor en el

---

<sup>38</sup> O. Badr, S.D. Probert. Sources of atmospheric Carbon Monoxide. *Applied Energy* vol. 49, (1994) 145.

<sup>39</sup> M. Valden, X. Lai, D.W. Goodman. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* 281, (1998) 1647.

<sup>40</sup> M.S. Chen, D.W. Goodman. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. *Science* 306, (2004) 252.

<sup>41</sup> C. Milone, R. Ingoglia, S. Galvagno. Gold supported on iron oxy-hydroxides: a versatile tool for the synthesis of fine chemicals *Gold Bulletin* 39, (2006) 54.

catalizador.<sup>42,43,44,45,46</sup> Por ejemplo, el oro es usualmente un metal inerte, pero en tamaños nanométricos y depositado sobre un óxido metálico exhibe una mayor actividad catalítica para la oxidación del monóxido de carbono.<sup>47</sup>

El descubrimiento de M. Haruta et al. sobre la oxidación de CO a temperaturas menores a 0°C utilizando nanopartículas de oro depositadas en óxidos metálicos, inició una era de investigación nueva en el ámbito de los catalizadores de Au.<sup>6</sup> Esto debido a que la oxidación de CO es un tema importante en los sectores industriales, ambientales y domésticos de la sociedad, ya que las continuas emisiones de CO son un problema en muchos procesos industriales que involucran la combustión y oxidación parcial de hidrocarburos.

#### 1.3.1.1. NP de Au depositados sobre óxidos de metales de transición

Los catalizadores de oro empleados por M. Haruta et al. fueron preparados por coprecipitación a partir de una solución acuosa de ácido cloro áurico y nitratos de metales de transición. Los autores encontraron que los catalizadores estaban compuestos por partículas ultrafinas de oro y uno de los óxidos de los metales de transición 3d del grupo VIII, principalmente, Fe, Co, o Ni. Después llevaban a cabo la medición de la actividad catalítica en un pequeño reactor tubular empacado, concluyendo que la mayor actividad catalítica fue alcanzada utilizando oro combinado con  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o NiO. Estos catalizadores con oro son capaces de oxidar completamente el CO incluso a -70°C, exhibiendo una mayor actividad

---

<sup>42</sup> Z.P. Liu, X.Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu. Catalytic Role of Metal Oxides in Gold-Based Catalysts: A First Principles Study of CO Oxidation on TiO<sub>2</sub> Supported Au. *Physical Review Letters*. 91, (2003) 266102.

<sup>43</sup> N. Zheng, G.D. Stucky. A General Synthetic Strategy for Oxide-Supported Metal Nanoparticle Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 128, (2006) 14278.

<sup>44</sup> M. Comotti, W.C. Li, B. Spliethoff, F. Schuth. Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*. 128, (2006) 917.

<sup>45</sup> J. D. Grunwaldt, A. Baiker. Gold/Titania Interfaces and Their Role in Carbon Monoxide Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry. B* 103, (1999) 1002.

<sup>46</sup> L.M. Molina, B. Hammer. Active Role of Oxide Support during CO Oxidation at Au/MgO. *Physical Review Letters*. 90, (2003) 206102.

<sup>47</sup> M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide. *Journal of Catalysis*. 115, (1989) 301.

comparado con la de oro o los óxidos de metales de transición. Estos componentes por separado necesitan una temperatura considerablemente mayor para oxidar el CO, teniendo un intervalo de temperatura entre 100°C para  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hasta 300°C para el oro bajo las mismas condiciones de reacción.

En el trabajo de Haruta<sup>47</sup> se compararon catalizadores con la misma composición química preparados por y por el método de impregnación. En catalizadores convencionales de oro soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , incluso cuando son calcinados a 200°C, se encontró que las partículas de oro eran considerablemente más grandes (~20 nm). También se encontró que estos catalizadores solo son activos a temperaturas mayores a 100 °C. Por lo tanto, es claro que el método de coprecipitación conlleva a una mayor dispersión de las partículas de oro que la que se obtiene con el método de impregnación. Además, una alta dispersión de las nanopartículas de oro brinda una actividad extremadamente alta para la oxidación de CO por debajo de los 0°C. Además, la selección del óxido metálico sobre el cual se depositará el oro es otro factor importante, ya que las interacciones entre las partículas de oro y los óxidos de Fe, Co y Ni también son responsables de la mejora en la actividad catalítica de acuerdo con la evidencia de varios otros estudios realizados.<sup>33,34,35,36</sup>

### 1.3.1.2. Mecanismo Mars Van Krevelen para oxidación de CO

El estudio de P. Schlexer et al,<sup>48</sup> demostró que la oxidación de CO en catalizadores de oro soportados en  $\text{TiO}_2$  en ambientes ricos en oxígeno, se basa en un mecanismo de reacción tipo Mars Van Krevelen el cual, puede ser dividido en dos partes. La primera parte es la reducción del catalizador vía substracción de oxígeno de red, debido a su interacción con el monóxido de carbono (CO) y el segundo paso consiste en la reoxidación del catalizador vía reacción del espacio vacante con oxígeno molecular.

---

<sup>48</sup> P. Schlexer, D. Widmann, R.J. Behm , G. Pacchioni. CO Oxidation on a Au/ $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Catalyst via the Au-Assisted Mars-van Krevelen Mechanism. *ACS. Catal. Vol. 8*, (2018) 6513-6525.



En la primera reacción (Reacción 9) el catalizador es reducido por el monóxido de carbono formando dióxido de carbono. En la segunda reacción (Reacción 10) queda libre un átomo de oxígeno adsorbido de la molécula de oxígeno, la cual, puede reaccionar con otro sitio vacante o reaccionar con otra molécula de CO.

#### 1.4. Método Deposito Precipitación con Urea (DPU)

Está bien establecido que el método de depósito precipitación, en el cual un óxido metálico utilizado como soporte se pone en agitación con una solución de un compuesto de oro mientras que el valor del pH de la solución varía por la adición de una base (por ejemplo, NaOH o urea), puede utilizarse para obtener nanopartículas con tamaños entre 2 y 7 nm de oro depositadas sobre la superficie del óxido metálico utilizado como soporte. El mecanismo para el método de depósito precipitación en el sistema Au/TiO<sub>2</sub> fue estudiado en gran detalle por R. Zanella et al.<sup>49</sup> Ellos prepararon catalizadores de Au soportados en TiO<sub>2</sub> por adsorción catiónica y depósito precipitación con NaOH (DP NaOH) y urea (DPU), los caracterizaron por varias técnicas durante su preparación para determinar la naturaleza de las especies depositadas y estudiaron los fenómenos químicos que ocurrían durante estas preparaciones. Encontraron que por el método DP NaOH, el complejo [AuCl(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, la principal especie presente a pH 8 en la preparación, reacciona con

---

<sup>49</sup> R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO<sub>2</sub> during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Applied Catalysis*. 291, (2005) 62-72.

los grupos hidroxilo en la superficie del TiO<sub>2</sub> formando hidróxido de oro. Esto explica la cantidad limitada de oro que se deposita sobre el TiO<sub>2</sub> con este método. Para el método DPU, todo el oro presente en la solución es depositada sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> como Au<sup>3+</sup> precipitado, el cual no es hidróxido de Au<sup>3+</sup>, si no un compuesto amorfo que contiene nitrógeno, oxígeno y carbono. Este compuesto se obtiene de la reacción entre el precursor de oro y los productos de la descomposición de la urea. Las partículas metálicas de oro después de la calcinación exhiben un decremento en tamaño directamente relacionado con el tiempo en que se lleva a cabo la síntesis por DPU.

El método depósito precipitación con urea (DPU) es utilizado para realizar el depósito de nanopartículas metálicas, en donde, el soporte se añade a una solución acuosa de los precursores metálicos y subsecuentemente precipitan como hidróxidos al elevarse el pH del sistema. La superficie del soporte actúa como un agente nucleante por lo que este método, de emplearse adecuadamente, permite que gran parte de los precursores metálicos queden adheridos a la superficie del soporte. El factor clave de este método de preparación en solución es la prevención de la precipitación lejana a la superficie del soporte. El método de depósito precipitación utilizando urea (desarrollado por D.J.A. Van et al.<sup>50</sup>) como la base precipitante permite la homogénea y gradual liberación de los iones hidroxilo a través de la solución completa.



Evitándose así incrementos locales de pH en la solución y la súbita precipitación del hidróxido metálico en la solución, dando como resultado nanopartículas más pequeñas (~3 nm) y mejor dispersas.

---

<sup>50</sup> D.J.A. Van , J.W. Geus, L.A. Hermans, J. van der Meijden. In proceedings of the 6th International Congress on catalysis. (G. C. Bond, Ed.), (1977) 677.

La preparación de catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> por el método de depósito precipitación ha sido estudiado a detalle por F. Moreau et al.<sup>51</sup> Ellos observaron que el método es controlado por varias variables experimentales, las cuales fueron resumidas por Hashmi y Hutchings<sup>52</sup> como se indica a continuación:

- La concentración de la solución de HAuCl<sub>4</sub>.
- La relación de volumen y concentración en masa del soporte.
- El tipo de TiO<sub>2</sub> utilizado (Degussa P-25 es el más común).
- La base seleccionada para neutralizar la solución de HAuCl<sub>4</sub>.
- La temperatura.
- El valor de pH, cuando el TiO<sub>2</sub> es añadido y el valor durante la reacción.
- El tiempo y la temperatura a la que el depósito ocurre.
- El método de filtración, lavado o secado.
- Las condiciones a las que se realiza la calcinación.
- La aparente sensibilidad del precursor de oro con la luz.

En este trabajo se utilizó como soporte un tipo diferente de TiO<sub>2</sub>, el Evonik P25.

---

<sup>51</sup> F. Moreau, G.C. Bond, A.O. Taylor. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*. 231, (2005) 105.

<sup>52</sup> A.S.K. Hashmi, G.J. Hutchings. *Angew. Chem., Int. Ed.* 45, (2006) 7896.

## HIPÓTESIS

- Los catalizadores bimetálicos de La-Co/TiO<sub>2</sub> presentarán una mejor actividad catalítica para la reacción de combustión de hollín y oxidación de CO comparado con los catalizadores monometálicos de los mismos elementos.
- La adición de K a los catalizadores bimetálicos de La-Co/TiO<sub>2</sub> brindará un mejor desempeño catalítico en la combustión de hollín, debido al mejoramiento en la estabilidad térmica y la prevención del sinterizado de partículas que este elemento provee al sistema catalítico La-Co/TiO<sub>2</sub>.
- La adición de nanopartículas de Au a los catalizadores bimetálicos de La-Co/TiO<sub>2</sub> dará como resultado, catalizadores con actividad mayor a temperaturas bajas para la oxidación de CO. En el caso de la combustión de hollín mejorará la selectividad hacia la formación de CO<sub>2</sub> debido a la afinidad de este metal por el CO, ocasionando una combustión completa.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Sintetizar catalizadores de La-Co/TiO<sub>2</sub> dopados con K y nanopartículas de Au con la finalidad de disminuir las temperaturas T<sub>MAX</sub> y T<sub>50</sub> de combustión de hollín y oxidación CO alcanzando altas selectividades hacia la formación de CO<sub>2</sub>.

## Objetivos particulares

- Establecer la carga óptima de La presente en los catalizadores bimetálicos La-Co/TiO<sub>2</sub> sintetizados por coDPU, en la reacción de combustión de hollín.
- Estudiar el efecto de los NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) en la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos La-Co/TiO<sub>2</sub> en la reacción de combustión de hollín.
- Analizar el efecto de la adición de K y Au en el catalizador óptimo de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> en las propiedades fisicoquímicas, selectividad y actividad catalítica para las reacciones de hollín y CO.
- Realizar la caracterización de los catalizadores mediante las técnicas de espectroscopía UV-VIS-NIR, espectroscopía de dispersión Raman y Difracción de rayos X para conocer su estructura y naturaleza fisicoquímica.
- Realizar el análisis químico por EDS e ICP, así como experimentos DRIFTS, TPR, HRTEM y STEM-HAADF para conocer las especies oxidadas presentes en la reacción y tener información respecto a las nanopartículas de Au depositadas.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen las metodologías experimentales utilizadas para la síntesis de los catalizadores soportados en titania, así como los equipos y procedimientos utilizados para la evaluación catalítica en la reacción de combustión de hollín y oxidación de CO. Además, se mencionan los procedimientos y equipos utilizados en las distintas técnicas de caracterización.

### 2.1. Síntesis de los catalizadores

#### 2.1.1. Síntesis de catalizadores por DPU

Para llevar a cabo la síntesis de los catalizadores, el soporte utilizado, TiO<sub>2</sub> comercial Evonik P25, fue sometido a un proceso de secado a 80°C, con un día de antelación, con el fin de eliminar el agua o cualquier especie adsorbida en la superficie del soporte. Por otro lado, los reactivos empleados en la preparación de las soluciones precursoras de La, Co y Au se enlistan en la Tabla 2.1.

*Tabla 2.1. Compuestos utilizados en la preparación de los catalizadores*

Nombre	Fórmula	Pureza	Marca
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥ 98%	SIGMA-ALDRICH
Nitrato de lantano hexahidratado	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99.99%	SIGMA-ALDRICH
Cloruro áurico trihidratado	$HAuCl_4 \cdot 3H_2O$	≥ 99.9%	SIGMA-ALDRICH
Urea	$CH_4N_2O$	99.99%	SIGMA-ALDRICH

Los catalizadores monometálicos: La10%/TiO<sub>2</sub>, Co10%/TiO<sub>2</sub> y Au3%/TiO<sub>2</sub> fueron preparados por el método de Depósito Precipitación con Urea (DPU), con cargas de Co, La y Au de 10, 10 y 3% m/m respectivamente. Estas cargas para los catalizadores monometálicos se seleccionaron basados en las cargas óptimas obtenidas en estudios previos dentro del mismo grupo de laboratorio. El depósito de lantano y cobalto en los catalizadores bimetálicos de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub>, se llevó a

cabo de manera simultánea, es decir, mediante un co-DPU. La carga de Co fue fijada en 10%*m/m*, mientras que la carga de La se varió de 1 a 5%*m/m*.

La síntesis de cada catalizador se llevó a cabo en un reactor batch de 150 mL de doble pared con agitación magnética forrado con papel aluminio (Figura 2.1), a una temperatura de 80°C por 16 h. La secuencia de mezcla dentro del reactor fue la siguiente:

Solución del precursor metálico → Solución de Urea → Soporte

Tanto los precursores metálicos como la urea se disolvieron previamente en el volumen necesario de agua, para obtener una relación molar establecida. Para el Co y La, la relación molar con la urea fue 1:25 ( $M^{n+}$ :Urea), mientras que en el caso del Au fue 1:100 ( $Au^{3+}$ :Urea). Finalmente se agregó la cantidad de soporte  $TiO_2$  requerida.

En el Anexo A se muestra la memoria de cálculo con las ecuaciones utilizadas para obtener las cantidades necesarias de los compuestos y volumen de agua necesario para cada DPU.



*Figura 2.1. Reactor batch de doble pared y compuestos utilizados en la síntesis DPU.*

Al término de las 16 h, el producto obtenido se centrifugó a 10500 RPM por un tiempo de 5 min en el equipo EPPENDORF CENTRIFUGE 5804 utilizando tubos de polipropileno (Figura 2.2). Posteriormente, las aguas madre fueron separadas de

la fase sólida para determinar su pH con un potenciómetro CORNING SCHOLAR 425 previamente calibrado.

Se realizaron 4 lavados con la finalidad de eliminar las especies de descomposición de la urea y de los precursores que no reaccionaron. En cada lavado, el sólido es redispersado en un volumen de agua (100 mL de agua por cada gramo de catalizador) colocándolo nuevamente en el reactor bajo agitación por 10 min a una temperatura de 60°C, para volver a centrifugar y redispersar el producto.

Al terminar los lavados, el catalizador se secó a 80°C en un horno de secado al vacío (VACUUM DRY OVEN CNW VDO-6050) por 2.5 h, para posteriormente pulverizar el catalizador en un mortero y colocarlo en un vial en forma de un polvo fino, el cual se almacenó en un desecador en ausencia de luz.



*Figura 2.2. Tubos de polipropileno con mezcla de reacción centrifugada y horno de secado al vacío.*

Posteriormente, el catalizador con el mejor desempeño catalítico de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> se utilizó como soporte para realizar el depósito de Au con una carga 3%/m, siguiendo la metodología descrita anteriormente.

### 2.1.2. Síntesis de catalizadores por Impregnación Incipiente (IMP)

Este método se empleó para llevar a cabo la adición de K (con cargas de 2, 4 y 6%/m) en el catalizador La-Co/TiO<sub>2</sub> con carga óptima. El proceso de impregnación se realizó en tres etapas:

- Una etapa de impregnación propiamente dicha, en la cual el soporte se mantuvo en contacto con la solución impregnante de hidróxido de potasio (KOH, SIGMA-ALDRICH) durante 10 min bajo agitación constante con ayuda de una espátula.
- Una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior del soporte y
- Una etapa de activación del catalizador por calcinación.

En la impregnación seca la solución se absorbe dentro del soporte. En cuanto al secado de catalizadores impregnados, éste se realizó a 80°C. Como el solvente se evapora, el soluto se precipita, dando lugar a la impregnación. En la etapa final de la preparación, el precursor catalítico se convierte a su forma activa, por calcinación a 500°C.

En el anexo A se muestra la memoria de cálculo para la impregnación de K con las ecuaciones utilizadas para obtener la cantidad necesaria de KOH que se disolvió en los ~0.3 mL de agua para realizar la impregnación.

## 2.2. Evaluación catalítica y tratamiento térmico

En estudios a escala en el laboratorio, la actividad catalítica de los materiales en la oxidación de hollín es comúnmente evaluada con una oxidación/combustión a temperatura programa (TPO por sus siglas en inglés). En una prueba típica, una cantidad apropiada de hollín comercial (utilizada como modelo de hollín proveniente de los motores a diesel) y otra de catalizador se cargan dentro de un reactor tubular de cuarzo y se calienta en una atmósfera rica en oxígeno con una rampa de calentamiento establecida (2°C/min en este trabajo). Los perfiles de concentración de CO<sub>x</sub> a la salida del del reactor son usualmente monitoreados por un cromatógrafo de gases. La temperatura que coincide con la señal de CO<sub>2</sub> (en este trabajo

denotado como  $T_{MAX}$ ) es usualmente utilizado como parámetro de actividad catalítica. Otros parámetros usados para estudiar la actividad catalítica son la  $T_{50}$  y  $T_{10}$ , las cuales corresponden a las temperaturas a las que existe una conversión del 50% y 10% del hollín cargado inicialmente en el reactor, respectivamente.

Por otro lado, la actividad catalítica puede incluso ser investigada en términos de un análisis termogravimétrico de las mezclas catalizador/hollín, utilizando espectrometría de masas o cromatografía de gases. Este método puede utilizarse para obtener una información más completa respecto a las curvas masa-temperatura. En general, las principales variables que influyen en el desempeño catalítico de los catalizadores para la combustión de hollín son: la composición del hollín, la relación en masa catalizador/hollín, el tipo de contacto entre el catalizador y el hollín y el contenido de oxígeno en la mezcla de alimentación. Desafortunadamente, existe una gran variación de estos parámetros en la literatura y, por lo tanto, es difícil comparar las actividades catalíticas entre distintos laboratorios.

La utilización de hollín comercial es la mejor opción para estas evaluaciones, puesto que el hollín real proveniente de motores a diesel tiene como característica principal una heterogeneidad inherente. Sin embargo, muestras comerciales de hollín como el Printex-U pueden presentar diferencias significativas con el proveniente de motores diesel, en términos tanto de microestructura como en reactividad. Las características fisicoquímicas del hollín real dependen de muchos aspectos, incluyendo el aceite lubricante de motor utilizado, el cual contribuye al contenido de la fracción soluble orgánica (SOF por sus siglas en inglés). Mas aún, el hollín real puede venir acompañado de diferentes cantidades de hidrocarburos sin combustión (parafinas, aromáticos, y compuestos oxigenados). Sin embargo, la conveniencia de usar Printex-U como sustituto del hollín real en experimentos catalíticos recae en el hecho de que resultados reproducibles son generalmente obtenidos con el Printex-U, debido a la ausencia de SOF en su composición.

Muchas relaciones en peso de hollín/catalizador han sido reportadas en la literatura, cuyos valores típicos rondan desde 1:5 hasta 1:20. Un incremento en la relación hollín/catalizador más allá de un cierto valor en el que el catalizador ya no cuenta con superficie disponible para estar en contacto con las partículas de hollín, resultará en un desfase en las temperaturas de oxidación hacia valores mayores. En otras palabras, relaciones hollín/catalizador por debajo de 1/10 generalmente no influyen en el desempeño catalítico, mientras que efectos negativos pueden observarse en la actividad catalítica para valores arriba de los 1/5.<sup>53</sup>

La composición de la alimentación también afecta a la actividad catalítica. El O<sub>2</sub> es el gas reactivo que generalmente se utiliza para la oxidación de hollín, a pesar de que el NO<sub>2</sub> es un oxidante más poderoso y por tanto una mayor actividad puede obtenerse a partir de una mezcla reaccionante conteniendo NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>. La concentración de oxígeno en la mezcla gaseosa generalmente varía desde el 5 hasta el 21%, siendo aire el que más se utiliza.

### 2.2.1. Tratamiento térmico con aire a 500°C

Los catalizadores utilizados en las reacciones de combustión de hollín y oxidación de CO para su evaluación catalítica se activaron previamente con un flujo de aire a 500°C por 2 h.

Se pesó en la balanza analítica una cantidad de catalizador aproximada de 0.045g (para oxidación de CO) y 0.060g (para combustión de hollín), los cuales se depositaron en un reactor tubular de cuarzo con un plato poroso al cual previamente se le colocó una cama de lana de cuarzo. Posteriormente, el reactor tubular de cuarzo se colocó en el sistema de caracterización de catalizador (In-situ Research RIG-150 Cat Characterization System, Figura 2.3) para verificar fugas y realizar la activación con aire. Se utilizó un flujo de aire a razón de 1mL/min por cada mg de

---

<sup>53</sup> I. Atribak, A. Bueno-López, A. García García. Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO<sub>x</sub> + O<sub>2</sub>: Real diesel versus model soots. *Combustion and Flame* 157, (2010) 2086-2094.

catalizador. La temperatura del sistema se incrementó a razón de 2°C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C, temperatura a la cual permanece por un período de dos horas, esto con ayuda de una chaqueta de calentamiento con temperatura programable.



*Figura 2.3. Equipo In-situ Research RIG-150 Cat Characterization System.*

### 2.2.2. Reacción de combustión de hollín catalizada

Para la reacción de combustión de hollín se realizó una mezcla de 50 mg del catalizador previamente activado con hollín comercial (PRINTEX U CARBON BLACK) en una relación en masa 5:1.

En todos los casos el tipo de contacto de la mezcla catalizador-hollín fue del tipo fuerte (tight contact). Para esto, se utilizó un mortero de ágata, en el cual las respectivas masas de catalizador y hollín se pulverizaron por 10 minutos. Posteriormente, la mezcla hollín-catalizador en forma de polvo fino se colocó en el reactor tubular de cuarzo, el cual contenía una cama de lana de cuarzo.

El reactor se colocó en el sistema de caracterización de catalizador (In-situ Research RIG-150 Cat Characterization System), el cual se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N Network GC System), para detectar los conteos tanto de monóxido como de dióxido de carbono que se generan durante la reacción. Las líneas de flujo utilizadas para cada gas se resumen en la Tabla 2.2:

Tabla 2.2. Líneas de flujo para reacción de hollín.

	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>
<b>Gas</b>	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub> (NO, NO <sub>2</sub> )	Aire
<b>Flujo</b>	50 mL/min	50 mL/min	50 mL/min

Se realizaron dos tipos de prueba para los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub>:

- Con NO<sub>x</sub>, L2 y L3 activas (11.8% O<sub>2</sub>, 500 ppm NO<sub>x</sub> en balance con N<sub>2</sub>).
- Sin NO<sub>x</sub>, L1 y L3 activas (11.8% O<sub>2</sub>, en balance con N<sub>2</sub>).

Mientras que para las siguientes pruebas solo se realizaron experimentos con NO<sub>x</sub> presente. Para la detección de la concentración de NO y NO<sub>2</sub> se utilizó un detector Thermo Scientific modelo 42i-HL. La reacción se llevó a cabo con incrementos de temperatura programados a razón de 2°C por minuto desde temperatura ambiente hasta ~600°C. Por lo general las corridas experimentales se detenían poco después de pasar por la T<sub>MAX</sub> cuando los conteos de CO<sub>2</sub> ya no eran cuantitativamente significantes.

### 2.2.3. Reacción de oxidación de CO catalizada

Para la reacción de oxidación de monóxido de carbono se colocaron 40 mg de catalizador previamente activado en forma de polvo fino en un reactor tubular de cuarzo con plato poroso sobre una cama de lana de cuarzo. La reacción de oxidación se realizó en presencia de un flujo formado por 1% vol. de CO, 1% vol. de O<sub>2</sub> en balance con N<sub>2</sub>.

El reactor se colocó en el sistema de caracterización de catalizador (In-situ Research RIG-150 Cat Characterization System) el cual se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 7820A Network GC System), para detectar los conteos tanto de CO que no reaccionó como del CO<sub>2</sub> que se generó durante la reacción.

Se utilizó un archivo de calibración de flujos con el cual las líneas de flujo eran específicas para cada gas. Los flujos utilizados en la reacción se resumen en la Tabla 2.3:

*Tabla 2.3. Líneas de flujo para la oxidación de CO.*

	<b>Carrier</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>
<b>Gas</b>	Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	Monóxido de carbono (CO/N <sub>2</sub> al 5%)	Oxígeno (O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> al 5%)
<b>Flujo</b>	60 mL/min	20 mL/min	20 mL/min

A diferencia de la reacción de combustión de hollín para este sistema de reacción se comenzó con temperaturas por debajo de 0°C para los catalizadores preparados con Au, esto debido a la alta actividad catalítica que presentan las nanopartículas de Au en la oxidación del CO. La reacción se llevó a cabo con incrementos de temperatura programados a razón de 2°C por minuto desde los -5 hasta 500°C. Esto con ayuda de un recirculador y una chaqueta aislante, ambos con temperatura programada.

## 2.3. Técnicas de caracterización

### 2.3.1. Espectroscopía Ultravioleta Visible Cercana al Infrarrojo (UV-VIS-NIR)

La espectroscopía UV-visible se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia en el intervalo de longitudes de onda 190-800 nm, la cual permite obtener información acerca de la simetría local de los iones metálicos presentes en el catalizador. Como en este caso el catalizador es una muestra sólida, se utiliza la medida de reflectancia difusa. La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando

como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizado (generalmente BaSO<sub>4</sub>).<sup>54</sup>

Los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk. La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, en forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$ . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$R_{\infty}$ : *Reflectancia absoluta de la muestra*

$k$ : *Constante de absorción*

$s$ : *Constante de dispersión*

Con lo que respecta al procedimiento experimental. Las muestras de catalizador se empaquetaron en el porta muestras del equipo (aproximadamente 40mg) y posteriormente se colectó el espectro.

Respecto al tratamiento previo de las muestras y el equipo utilizado. Todas las muestras fueron tratadas con aire a 500°C por 2 h antes de caracterizarse. La caracterización de los materiales por Espectroscopía UV-Visible Cercano al Infrarrojo se llevó a cabo en el LUCE del ICAT, UNAM; en un espectrómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR de la marca Agilent Technologies.

---

<sup>54</sup> N. Gómez-Cerecero. Síntesis caracterización y propiedades fotocatalíticas de compuestos basados en CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (2013).

### 2.3.2. Espectroscopía de dispersión Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, examinando la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh (choque elástico) y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman (choque inelástico). Para el caso del choque elástico pueden darse los siguientes casos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes.
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

En la Figura 2.4 se muestra un diagrama energético de los distintos tipos de dispersión mencionados anteriormente.

Las nuevas frecuencias,  $\nu_r$  y  $\nu_r$ , son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

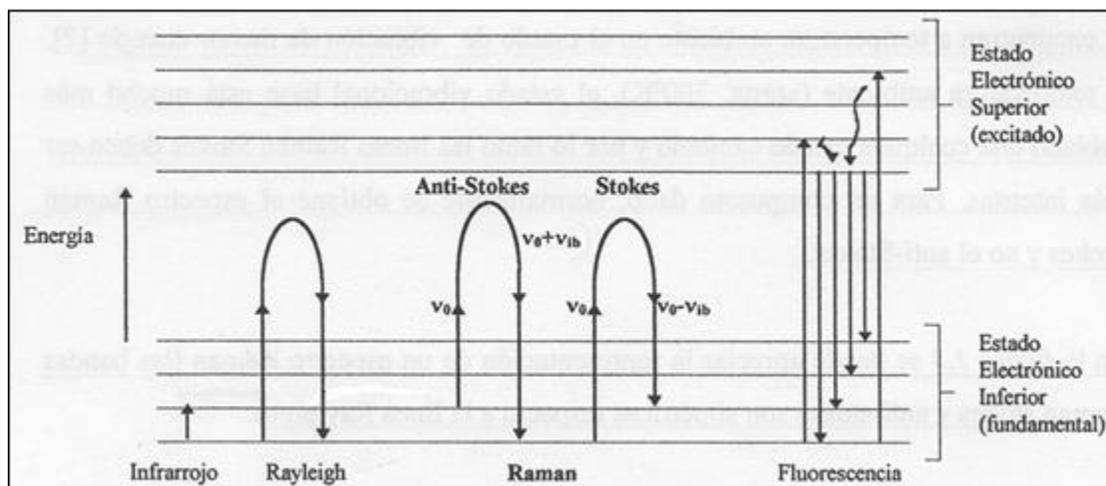


Figura 2.4. Diagrama energético. Dispersión Rayleigh y Raman.<sup>55</sup>

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.<sup>55</sup>

<sup>55</sup> *Fundamentos de espectroscopía Raman*. 20 de Noviembre de 2018.  
<https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>.

Respecto al tratamiento previo de las muestras y el equipo utilizado, todas las muestras fueron tratadas con aire a 500°C por dos horas antes de caracterizarse. La caracterización de los materiales por Espectroscopía de Dispersión Raman se llevó a cabo en el LUCE del ICAT, UNAM; en un microscopio confocal Raman acoplado a un equipo AFM Alpha 300AR-WITec, con un láser de longitud de onda  $\lambda=532$  nm y una potencia de 14.4mW.

### 2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

A pesar de que en la catálisis heterogénea los sitios activos se encuentran localizados en la superficie del sólido, la estructura de bulto juega un rol fundamental debido a que muchas de las características del catalizador dependen de ello.

En un patrón de difracción de una red cristalina, un número de reflexiones son generadas, cada una asociada a un plano cristalográfico (identificado por los índices de Miller  $h, k, l$ ) y ocurriendo en una posición angular  $2\theta$  dependiendo en el espaciado interplanar ( $d_{(hkl)}$ ) y en la longitud de onda de los rayos X como se define en la ley de Bragg.

Los índices de Miller son un conjunto de números que cuantifican las intersecciones entre un plano y los ejes cristalográficos. Se usan para identificar de manera inequívoca un plano o superficie de un cristal. De manera simple y sólo para el caso de un cubo con dimensiones  $a_x a_y a_z$  se pueden determinar los índices de Miller con el siguiente tratamiento:

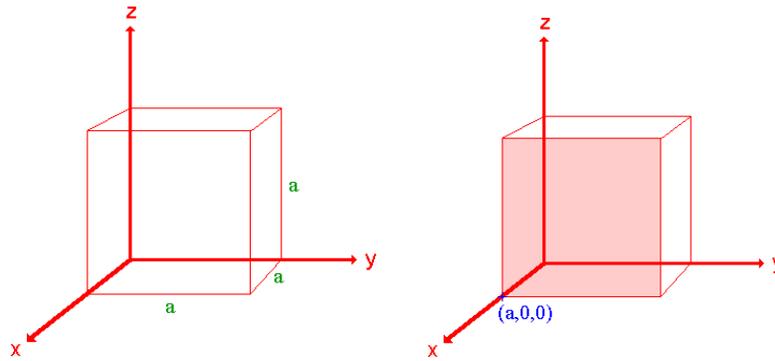


Figura 2.5. Sistema de coordenadas xyz y plano (100) en sistema cristalino cúbico.

- Identificar las intersecciones con los ejes  $x, y, z \rightarrow a, \infty, \infty$
- Especificar las intersecciones en coordenadas fraccionales. Se obtienen dividiendo la coordenada entre la dimensión de la celda unidad.  $\left(\frac{a}{a}, \frac{\infty}{a}, \frac{\infty}{a}\right) \rightarrow (1, \infty, \infty)$
- Para obtener los índices de Miller se saca el recíproco de las intersecciones en coordenadas fraccionales. Se escriben sin comas entre paréntesis redondos.  $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{\infty}, \frac{1}{\infty}\right) \rightarrow (100)$

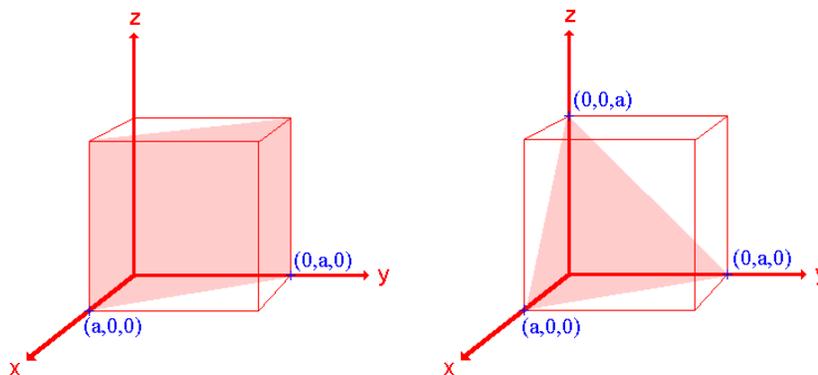


Figura 2.6. Plano (110) y (111) en sistema cristalino cúbico.

Las superficies (100) (Figura 2.5), (110) y (111) (Figura 2.6) son conocidas como superficies de bajo índice de un sistema cristalino cúbico. La palabra bajo se refiere a que los índices de Miller son números pequeños (0 y 1 en este caso).

Estas superficies son particularmente importantes, pero hay un número infinito de planos que se pueden definir usando la notación de Miller.<sup>56</sup>

Cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se pueden observar reflexiones de distinta intensidad los cuales pueden ser explicados por la Ley de Bragg. La hipótesis de Bragg consiste en imaginar la reflexión de los rayos X causada por “espejos” imaginarios formados por planos atómicos en la red cristalina (mostrándose como líneas horizontales conteniendo los centros de dispersión como los átomos representados con círculos azules en la siguiente imagen). Debido a la naturaleza repetitiva del cristal, estos planos estarían separados por una distancia constante  $d$ .

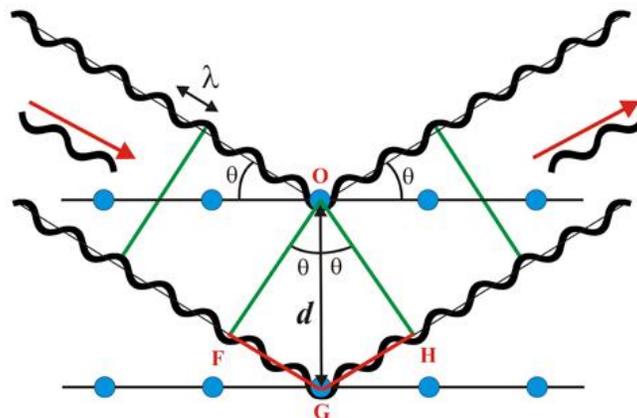


Figura 2.7. Diagrama de apoyo Ley de Bragg.<sup>57</sup>

En la Figura 2.7 los dos haces de rayos X de longitud  $\lambda$  llegan hasta la fase cristalina en sus respectivos planos imaginarios, con un ángulo de incidencia  $\theta$  y formando un frente de onda (primera línea verde a la izquierda).

Con la finalidad de obtener un efecto cooperativo, después de la reflexión ambos haces de rayos X deberían mantener el mismo frente de onda (última línea

<sup>56</sup> L.P. Torres-Mancera *Cristalografía*. s.f.

verde a la derecha), lo cual solo ocurrirá si el recorrido realizado por los frentes de onda OF y OH (frentes de onda antes y después de la reflexión) es un número entero de longitudes de onda.

Esta condición equivale a decir que la suma de los segmentos FG y GH corresponde a un número entero (n) de longitudes de onda ( $n\lambda$ ). Se tiene entonces apoyados por el diagrama:

$$FG + GH = n\lambda \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$FG = GH \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\text{Sin}(\theta) = \frac{FG}{d} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$2d\text{Sin}(\theta) = n\lambda \quad (\text{Ecuación 5})$$

En donde a la última expresión se le conoce como Ley de Bragg.<sup>57</sup>

Un patrón de difracción contiene mucha información estructural. La posición angular de las reflexiones está relacionada con el tamaño y forma de la celda unitaria (la unidad reticular que se repite en el cristal) mientras que la intensidad arroja datos de simetría de red y densidad electrónica (prácticamente la posición y tipos de átomos) dentro de la celda unitaria. En el caso de un solo cristal, se obtiene un patrón 3D sin ningún traslape entre las diferentes reflexiones. Por el contrario, en una difracción de polvos, un gran número de cristales en todas las orientaciones posibles se irradian simultáneamente. Como consecuencia, el patrón 3D típico de un cristal solo se convierte en un patrón 1D con traslapes inevitables, cuya pronunciación depende del tamaño de la celda y la simetría de red.

---

<sup>57</sup> Department of Crystallography and Structural Biology. *Scattering and Diffraction. The Bragg's Law*. 11 de Febrero de 2019. [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5-en.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html).

La intensidad de una reflexión de Bragg es proporcional a  $F(hkl)$  (el llamado “factor estructural”, que es prácticamente la transformada de Fourier de la densidad electrónica en la celda unitaria). Por lo tanto, la distribución de materia dispersa puede ser determinada en términos de la transformada inversa de Fourier solo si la “fase” del número complejo  $F(hkl)$  es conocido.<sup>58</sup>

El tamaño de grano/cristalito es usualmente relacionado con el perfil de DRX a través del ancho a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) de la línea de difracción ( $hkl$ ), mediante la bien conocida ecuación de Scherrer:<sup>59</sup>

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos(\theta)} \quad (\text{Ecuación 6})$$

$L_{hkl}$ : Tamaño medio de cristal, en nm

$K$ : Constante relacionada con la forma del cristal,  $\approx 0.9$

$\lambda$ : Longitud de onda del haz de RX, en nm

$\beta_{hkl}$ : Ancho del pico de difracción correspondiente a la dirección  $hkl$ , en radianes

$\theta$ : Angulo de Bragg, en grados

La ecuación de Scherrer es el caso limite en el que sólo se considera el tamaño de grano de los cristalitos como responsable del ensanchamiento de los picos de difracción, y solo predice valores de  $L$  cercanos a los obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido cuando el cristalito y el grano son similares.

La caracterización de las muestras por difracción de Rayos X se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM, con un

<sup>58</sup> G. Perego. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray. *Catalysis Today*. 41, (1998) 251-259.

<sup>59</sup> J.R. Fermin, D.Y. Salcedo, C. Durante Rincón, J.A. Castro. Analisis de tensión/tamaño en compuestos ternarios  $AgIn_5VI_8$  ( $VI = S, Se, Te$ ) mediante difracción de Rayos-x. *Revista Mexicana de Física* 63, (2017) 345-350.

difractómetro Bruker D8, con radiación Cu-K $\alpha$  de longitud de onda  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , en un intervalo de  $10^\circ$  a  $100^\circ$  en la escala de  $2\theta$ , con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$  y una rapidez de barrido de  $1^\circ/\text{min}$ .

#### 2.3.4. Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES)

La Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES por sus siglas en inglés) es una técnica de emisión espectrofotométrica, la cual aprovecha el hecho de que los electrones excitados emiten energía a una longitud de onda dada a medida que regresan a su estado fundamental después de ser excitados por un plasma de argón a alta temperatura. La característica fundamental de este proceso es que cada elemento emite energía a una longitud de onda específica la cual es característica del átomo. La transferencia de energía para los electrones cuando regresan a su estado fundamental es única para cada elemento debido a que dependen de la configuración electrónica del orbital donde se encuentra el electrón. La energía que se transfiere es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación electromagnética.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 7})$$

*h*: Constante de Planck

*c*: Velocidad de la luz

$\lambda$ : Longitud de onda

Por lo tanto, la longitud de onda de la luz emitida es también única.

A pesar de que cada elemento emite energía a múltiples longitudes de onda, en la técnica ICP-AES es muy común seleccionar una sola longitud de onda (o muy

pocas) para un elemento dado. La intensidad de la energía emitida a una longitud de onda seleccionada es proporcional a la cantidad (concentración) de cada elemento en la muestra que está siendo analizada. Por tanto, determinando cada longitud de onda emitida y determinando sus intensidades el analista puede cualitativa y cuantitativamente encontrar los elementos presentes en una muestra dada en relación con un estándar de referencia.

Las longitudes de onda utilizada en AES van de la parte superior del ultravioleta de vacío (160 nm) hasta el límite de la luz visible (800 nm). Como el vidrio de borosilicato absorbe luz por debajo de 310 nm y el oxígeno en el aire absorbe luz por debajo de 200 nm, las lentes ópticas y los prismas generalmente se fabrican a partir de vidrio de cuarzo y las vías ópticas se evacúan o llenan con un gas no absorbente como el argón.

Las muestras de metales y aleaciones pueden ser analizadas utilizando solamente ácido nítrico, o ácido clorhídrico o una combinación de los dos (agua regia). Las muestras cristalinas que son solubles en agua pueden ser analizadas en su forma disuelta. Los solventes orgánicos deben ser volatilizados o destruidos ya que pueden ser determinados,<sup>60</sup> debido a que el plasma no puede ser sostenido en presencia de solventes orgánicos.

La experimentación en este trabajo se realizó en un equipo Agilent Technologies de la serie 7500 ICP-MS. En la figura 2.8 se muestra un esquema con los componentes de un equipo ICP-AES.

---

<sup>60</sup> IIT Bombay. Sophisticated Analytical Instrument Facility. *ICP-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)*. 17 de Febrero de 2019. <http://www.rsic.iitb.ac.in/icp-aes.html>.

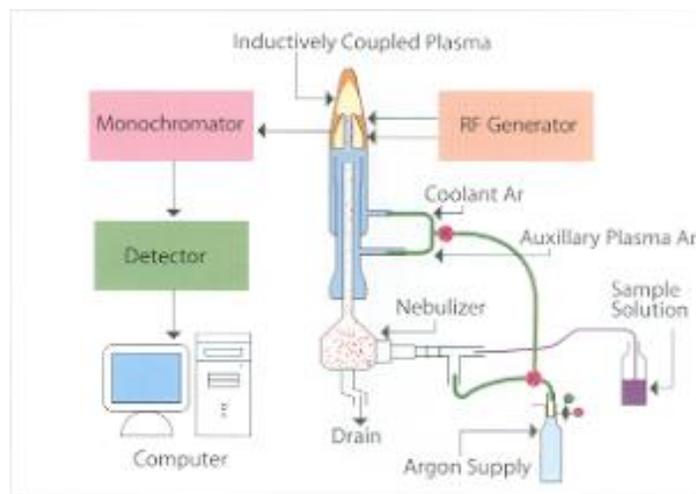


Figura 2.8. Diagrama de un equipo ICP-AES.<sup>60</sup>

### 2.3.5. Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

La espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) es un método estandarizado para la identificación y cuantificación de composición elemental en muestras de material muy pequeñas (incluso unos pocos micrómetros cúbicos). En un equipo SEM propiamente equipado, los átomos de la superficie del material son excitados por un haz de electrones, emitiendo longitudes de onda específicas de rayos X que son característicos de la estructura atómica de los elementos. Un detector de dispersión de energía puede analizar estas emisiones de rayos X. Asignando los elementos apropiados y conllevando a la composición de las especies atómicas en la superficie. Este procedimiento es útil para el análisis de la composición superficial de una muestra dada.<sup>61</sup>

La técnica EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz de electrones para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos con número atómico desde el 4 (Be) hasta 92 (U) pueden en principio ser detectados, aunque no todos los instrumentos cuentan con el equipo necesario para detectar elementos “ligeros” ( $Z < 10$ ). Un análisis cualitativo

<sup>61</sup> E. Sina. Surface and Material Characterization. *n Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition) (2014).*

implica la identificación de líneas en el espectro lo cual es bastante sencillo debido a la simplicidad del espectro de rayos X. Un análisis cuantitativo (determinación de concentración de los elementos presentes) conlleva la medición de intensidad de las líneas para cada elemento en la muestra elementos según los estándares de calibración para una composición conocida. Al escanear el haz en un ráster similar a un televisor y mostrar la intensidad de una línea de rayos X seleccionada, se pueden producir imágenes de distribución de elementos o "mapas". Además, las imágenes producidas por los electrones recolectados de la muestra revelan la topografía de la superficie o las diferencias en el número atómico medio según el modo seleccionado. El microscopio electrónico de barrido (SEM), que está estrechamente relacionado con la sonda de electrones, está diseñado principalmente para producir imágenes de electrones, pero también se puede usar para el mapeo de elementos, e incluso para el análisis de puntos, si se agrega un espectrómetro de rayos X. Por lo tanto, existe una considerable superposición en las funciones de estos instrumentos.

Los espectrómetros de dispersión de energía emplean un análisis de altura de pulso: un detector que emite pulsos de salida proporcionales en altura a la energía del fotón de rayos X junto con un analizador de altura de pulsos (en este caso, uno del tipo multicanal). Un detector de estado sólido es utilizado debido a su mejor resolución de energía. Los fotones de rayos X incidentes ocasionan ionización en el detector, produciendo una carga eléctrica, la cual es amplificada por un preamplificador sensible localizado cerca del detector. Ambos, detector y preamplificador son enfriados con nitrógeno líquido para minimizar el ruido electrónico. Comúnmente son utilizados detectores de Si-Li o detectores DRIFT Si (SDD por sus siglas en inglés).

El espectro ED se muestra en forma digitalizada con el eje de abscisas representando la energía de rayos X (usualmente en canales de 10 o 20 eV de amplitud) y el eje de las ordenadas representando el número de conteos por canal (Figura 2.9). Una línea de rayos X (que consiste en fotones efectivos mono

energéticos) es ensanchada por la respuesta del sistema, produciendo un perfil Gaussiano. La resolución de energía se define como el ancho total del pico a la mitad de su altura máxima (FWHM por sus siglas en inglés).<sup>62</sup>

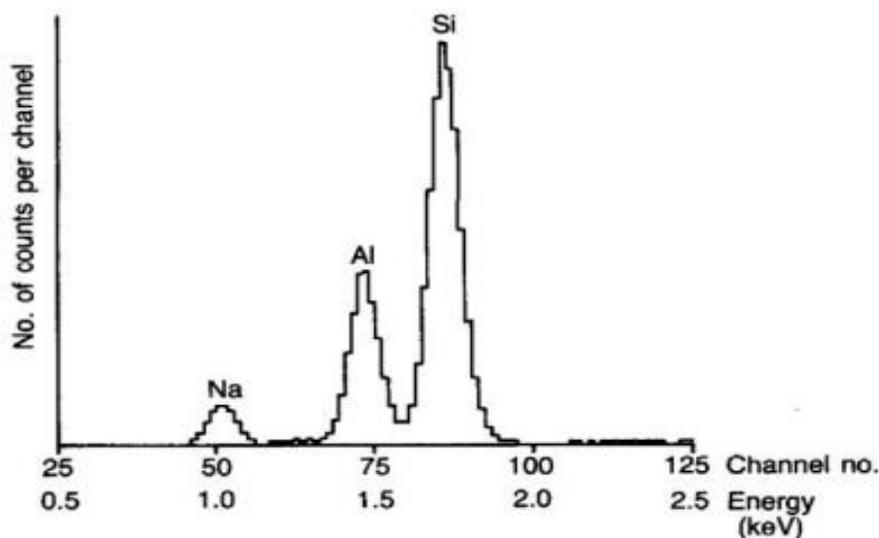


Figura 2.9. Ejemplo de espectro ED.<sup>62</sup>

El análisis químico elemental EDS de las muestras se realizó en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la UNAM, en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900-LV con un aditamento de microanálisis EDS marca Oxford, modelo ISIS. Se analizaron diferentes zonas de cada muestra para obtener un promedio de la composición másica de los materiales analizados.

### 2.3.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Una Reducción a Temperatura Programada (TPR por sus siglas en inglés) con hidrógeno es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos y catalizadores reducibles. En un TPR un catalizador reducible o un precursor de catalizador es expuesto a un flujo de mezcla de gas reductora (típicamente un pequeño %v/v de hidrógeno y un gas inerte) mientras que la

<sup>62</sup> University of California Riverside. Central Facility for Advanced Microscopy and Microanalysis. *Introduction to Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)*. 17 de Febrero de 2019. <https://cfamm.ucr.edu/documents/eds-intro.pdf>.

temperatura del sistema incrementa linealmente. La reducción se monitorea continuamente midiendo la composición (contenido de H<sub>2</sub>) de la mezcla de gas reductor a la salida del reactor. Este experimento permite determinar la cantidad total de hidrógeno consumido, desde el cual el grado de reducción y, por lo tanto, el estado de oxidación promedio del sólido después de la reducción puede ser determinado.

En un experimento TPR, un gas de reducción diluido (comúnmente 5% H<sub>2</sub>, 95% N<sub>2</sub>) en lugar de un gas carrier inerte se pasa sobre el catalizador en un reactor tubular. Dependiendo de la reducibilidad de los componentes presentes en la superficie del catalizador, uno o más máximos son obtenidos en la caracterización por el consumo del gas reductor.

En un TPR no existe un modelo cinético general a aplicar para los perfiles de reducción debido a la complejidad del proceso de reducción. Por lo tanto, el método TPR es usualmente utilizado para análisis cualitativos de la reducibilidad de la superficie del catalizador y su gran sensibilidad a cambios químicos que resultan de los promotores o interacciones metal/soporte. El análisis cuantitativo del espectro TPR se utiliza para conocer más sobre los mecanismos de superficie. La mayor parte del trabajo hecho sobre TPR se relaciona con la reducción de óxidos usando hidrógeno. Los óxidos metálicos soportados han sido ampliamente estudiados utilizando la técnica TPR.

Entre los datos que pueden obtenerse por esta técnica se encuentran: los estados de valencia de los iones metálicos en catalizadores soportados, interacciones entre óxidos metálicos y soporte e identificación de aleaciones metálicas en el caso de los catalizadores bimetálicos soportados.<sup>63</sup>

---

<sup>63</sup> S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do. Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems. *Catalysis Today*. volume 7, (1990) 309-438.

Los experimentos TPR se llevaron a cabo en el LUNA del ICAT, UNAM; en un equipo in situ Research RIG-150, equipado con una celda de conductividad térmica TCD a 100 mV. Se utilizaron 50 mg de muestra. El flujo de gases fue de 100 cm<sup>3</sup>/min (10%v/v H<sub>2</sub> usando Ar como Carrier) con un intervalo desde temperatura ambiente hasta 600°C y con una rapidez de calentamiento de 10°C/min.

### 2.3.7. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS)

La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS por sus siglas en inglés) es una herramienta poderosa para el estudio de materiales tales como polímeros y catalizadores. La morfología de superficie o del bulto de estos materiales es un parámetro experimental importante que puede ser alterado vía el método de preparación utilizado en las técnicas espectroscópicas más comunes. La espectroscopía DRIFT ha demostrado ser más sensible con las especies de superficie que otras mediciones de transmisión y también es una técnica in situ excelente.

Debido a que la muestra no se encuentra comprimida para la espectroscopía DRIFT es posible un buen contacto gas-sólido con toda la muestra una distancia ventajosa para mediciones in situ. El flujo de aire a través de la muestra es una cualidad que hace de la espectroscopía DRIFT útil para el estudio de interacciones gas-superficie. En la Figura 2.10 se muestra un diagrama esquemático de una cámara ambiental de espectroscopía DRIFT.

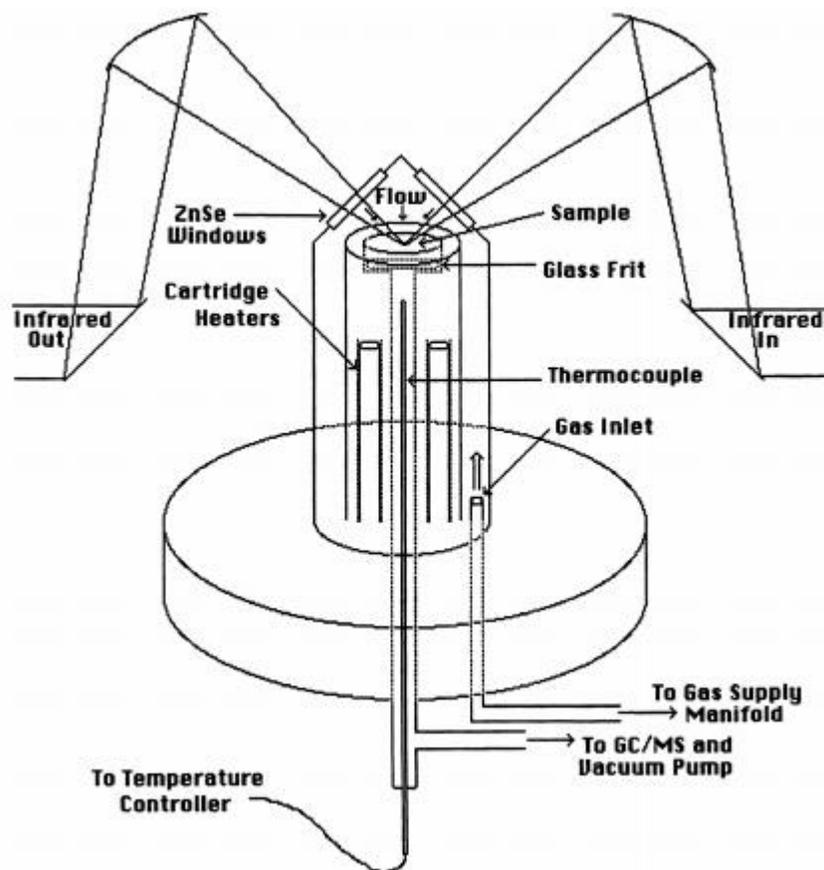


Figura 2.10. Diagrama esquemático de una cámara ambiental de espectroscopía DRIFT.<sup>64</sup>

La reflectancia difusa ha sido ampliamente utilizada en las regiones del espectro electromagnético visible y ultravioleta para la caracterización de materiales sólidos como los polvos inorgánicos. Muchos de los efectos y restricciones que gobiernan la espectroscopía de reflectancia difusa fueron determinados como resultado de experimentos con radiación ultravioleta y visible. En estas investigaciones, la expresión de Kubelka-Munk resultó particularmente útil para relacionar el espectro de reflectancia observada con las constantes ópticas del material estudiado en cuestión.<sup>64</sup>

Por medio de esta técnica es posible caracterizar los sitios de adsorción en las nanopartículas metálicas soportadas utilizando como molécula sonda el CO. Por

<sup>64</sup> M.B. Mithchel. Fundamentals and Applications of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy. (1993) 351-375.

lo tanto, se puede obtener información específica sobre el estado de oxidación y las propiedades electrofílicas de los sitios accesibles a la adsorción.

La adsorción de CO sobre las nanopartículas metálicas se asocia con el comportamiento que presentan los carbonilos metálicos. Las estructuras que puede adoptar el CO adsorbido sobre una nanopartícula son similares a la forma en la que los grupos carbonilos se enlazan al metal (Figura 2.11). En los espectros vibracionales de los carbonilos metálicos la posición de las bandas de carbonilo depende principalmente del modo de enlace del CO (lineal o puente) y la densidad electrónica que está siendo retro donada del metal al CO. La intensidad de la banda depende del número de CO presentes y de la simetría del complejo.<sup>65</sup>

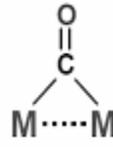
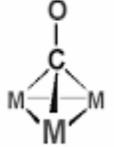
	$O \equiv C$	$O \equiv C \rightarrow M$		
	free CO	terminal mode	$\mu_2$ -bridging	$\mu_3$ -bridging
$\nu_{CO}$ IR (cm <sup>-1</sup> )	2143	2120 - 1850	1850 - 1720	1730 - 1500
<small>(for neutral metal complexes)</small>				

Figura 2.11. Frecuencias para los distintos tipos de carbonilos metálicos.<sup>65</sup>

Los experimentos se realizaron en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT-UNAM con un espectrofotómetro de IR de la marca Nicolet iS50R, equipado con una celda Praying Mantis® para polvos y una cámara de reacción para alta y baja temperatura, ambas de la marca Harrick. En donde una muestra de ~0.040g de catalizador se activaba a 500°C por una hora con aire utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min.

<sup>65</sup> S.R. Sánchez-Islas. Respuesta plasmática de nanoestructuras de Au/TiO<sub>2</sub>: influencia del ambiente químico. (2018) 75.

### 2.3.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión tiene mucho que ofrecer para la catálisis, tanto para el entendimiento de la dependencia en propiedades de la estructura del catalizador, como una ayuda para el desarrollo de mejores catalizadores, como una herramienta para identificar las fuentes de inactividad o mal comportamiento en los catalizadores industriales. Entre las necesidades más básicas se encuentran la determinación del tamaño, forma y distribución de partículas muy pequeñas en un sistema multicomponente y la determinación de las imperfecciones cristalinas del material a nivel atómico.

En un microscopio de transmisión electrónica convencional (TEM por sus siglas en inglés) una muestra delgada de espécimen es irradiada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. La energía de los electrones está en el rango 60-150 keV (usualmente 100 keV) o 200 keV-3 MeV en el caso de los microscopios electrónicos de alto voltaje.

Los electrones son emitidos desde el cañón de electrones por emisión termiónica, los cuales provienen usualmente de filamentos de tungsteno. Después un sistema compuesto por dos etapas de lentes condensadores que permiten la variación de la apertura de iluminación y el área iluminada de la muestra. Después la distribución de intensidad electrónica que traspasa la muestra es “fotografiada” con un sistema de lentes de 3 ó 4 etapas sobre una pantalla fluorescente. La imagen puede ser entonces grabada vía exposición directa con una emulsión fotográfica dentro del vacío del sistema (Figura 2.12).<sup>66</sup>

---

<sup>66</sup> L. Reimer. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer-Verlag Berlin heidelberg GmbH. (1984)

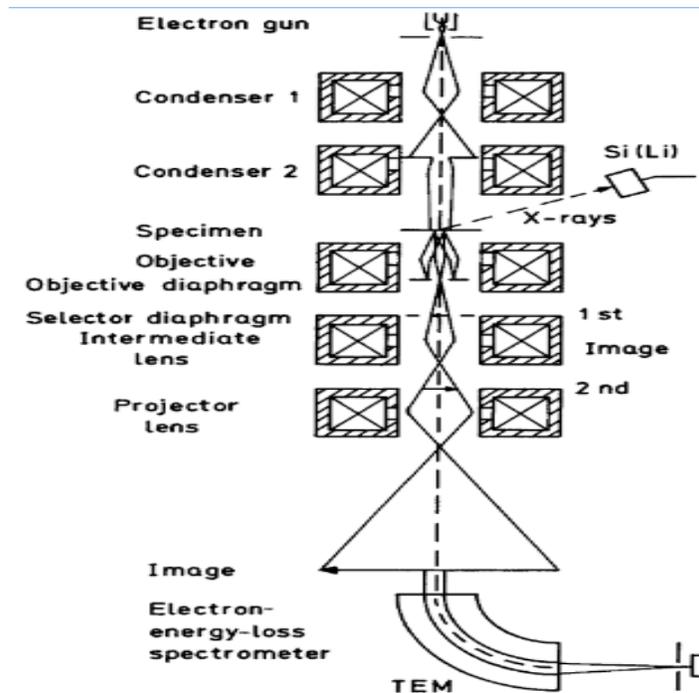


Figura 2.12. Esquema de ruta del haz de electrones para un microscopio electrónico de transmisión (TEM).<sup>66</sup>

El principio de obtención de las imágenes TEM se basa en el hecho de que los electrones son dispersados por los átomos de la muestra. Varios conceptos involucrados pueden ser comprendidos considerando un solo átomo objetivo, representado de la manera más simple como un núcleo central rodeado de partículas orbitando (modelo de Rutherford). Las interacciones entre el electrón entrante a gran velocidad y un núcleo atómico da pie a una dispersión elástica donde casi nada de energía se transfiere. Las interacciones entre electrones entrantes a gran velocidad y electrones atómicos resultan en dispersiones inelásticas, en cuyo proceso los electrones transmitidos pueden perder una cantidad apreciable de energía (Figura 2.13).<sup>67</sup>

<sup>67</sup> Egerton, Ray. F. *Physical Principles of Electron Microscopy. An introduction to TEM, SEM and AEM.* New York: Springer, 2005.

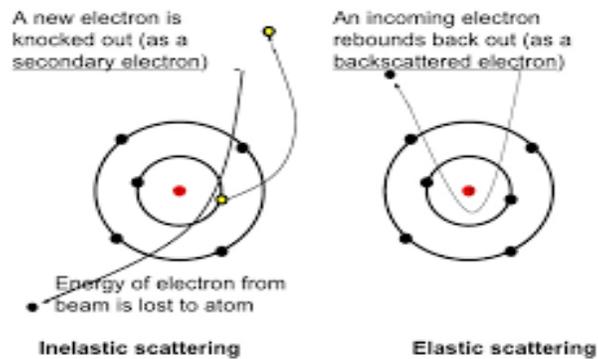


Figura 2.13. Dispersión inelástica y elástica de electrones.<sup>67</sup>

La técnica se realizó en Laboratorio Central de Microscopía, IF-UNAM, con un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM JEM2010 FEG. El cual provee el escaneo TEM convencional y de alta resolución, y cuenta con detectores GIF (Gatan Image Filter), una unidad por modo STEM y HAADF o contraste Z para obtener el tamaño de partícula promedio.

### 2.3.9. Adsorción de N<sub>2</sub>

El área específica de un material poroso es determinada por la adsorción física de un gas en la superficie del sólido y por el cálculo de la cantidad de gas adsorbato correspondiente a una monocapa sobre la superficie. La adsorción física resulta de fuerzas relativamente débiles (fuerzas de Van der Waals) entre las moléculas de gas adsorbato y el área superficial de adsorbente del material de prueba. La determinación es usualmente llevada a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77.4 K). La cantidad de gas adsorbido puede ser medida vía un procedimiento volumétrico o de flujo continuo.

Los datos son tratados siguiendo la ecuación de isoterma de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET):

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P_0}{P} - 1\right)\right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (\text{Ecuación 8})$$

En donde:

$P$ : Presión parcial de vapor del gas adsorbato en equilibrio con la superficie a 77.4 K (punto de ebullición del  $N_2$ ) en Pa.

$P_0$ : Presión de saturación del gas adsorbato, en Pa.

$V_a$ : Volumen de gas adsorbido a temperatura y presión estándar (STP), en mL.

$V_m$ : Volumen de gas adsorbido a STP para producir una aparente monocapa sobre la superficie de la muestra, en mL.

$C$ : Constante adimensional relacionada con la entalpía de adsorción del gas adsorbato sobre la muestra.

Donde el valor BET (lado izquierdo de la ecuación) es graficado contra  $P/P_0$ . Esta gráfica debe llevar a una línea recta, usualmente en el intervalo de presión relativa desde 0.05 hasta 0.3. De los resultados de la gráfica lineal, la pendiente, es igual a  $(C-1)/V_m C$  y la ordenada al origen a  $1/V_m C$ . Estos valores son evaluados utilizando una regresión lineal, calculando así  $V_m$  y  $C$ . Una vez determinada  $V_m$  se calcula el área superficial específica ( $S$ ) en  $m^2 g^{-1}$  con la siguiente ecuación:<sup>68</sup>

$$S = \frac{V_m \alpha N}{m * 22400} \quad (\text{Ecuación 9})$$

En donde:

$\alpha$  = Área seccional efectiva de un molécula de adsorbato, en  $m^2$ .

$m$  = Masa de la muestra, en g.

22400: Volumen ocupado por un mol de gas adsorbato a STP, en mL.

La caracterización de los materiales por adsorción física de  $N_2$  se realizó en el LUNA del ICAT de la UNAM, en un equipo Quantachrome Autosorb. El

---

<sup>68</sup> Particle Analytical . *BET theory*. 30 de Marzo de 2019. <https://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>.

procedimiento de la adsorción física de N<sub>2</sub> inició con la desgasificación de la muestra en condiciones de vacío por 18 h, posteriormente se llevó a cabo la adsorción de N<sub>2</sub> a la temperatura del punto de ebullición del N<sub>2</sub> (-195.8 °C) y presiones relativas (P/P<sub>0</sub>) menores a uno.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las técnicas de caracterización y la evaluación catalítica de los catalizadores preparados. Para lo anterior resulta conveniente establecer una nomenclatura para todos los catalizadores estudiados en este trabajo, la cual se presenta a continuación en la Tabla 3.1:

*Tabla 3.1. Catalizadores, nomenclatura y método de preparación.*

Serie	Nomenclatura y %m/m teórico de componentes	Método de preparación
<b>Blancos</b>	TiO <sub>2</sub>	-
	Au3%/TiO <sub>2</sub>	DPU
	Co10%/TiO <sub>2</sub>	DPU
	La10%/TiO <sub>2</sub>	DPU
	La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	coDPU
<b>La-Co</b>	La2%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	coDPU
	La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	coDPU
	La4%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	coDPU
	La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	coDPU
	K2%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	IMP a cat. La3%- Co10%/TiO <sub>2</sub>
<b>K-La-Co</b>	K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	IMP a cat. La3%- Co10%/TiO <sub>2</sub>
	K6%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	IMP a cat. La3%- Co10%/TiO <sub>2</sub>
<b>K-Au-La-Co</b>	Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	DPU
	K4%-Au3%-La3%- Co10%/TiO <sub>2</sub>	IMP a cat. Au3%-La3%- Co10%/TiO <sub>2</sub>

### 3.1. Técnicas de caracterización

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante las técnicas EDS, ICP-AES, UV-VIS-NIR, espectroscopía Raman, XRD, TPR, SEM, TEM, DRIFTS y adsorción de N<sub>2</sub>. Todas las muestras (salvo los casos en los que se indique lo contrario) fueron previamente activadas mediante un tratamiento térmico con aire a 500°C por dos horas.

#### 3.1.1. Análisis elemental por EDS e ICP-AES

La Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) se utilizó para determinar la concentración en %m/m de K, Co y Au de algunos catalizadores selectos.

Debido a que con la técnica ICP-AES no fue posible determinar el %m/m de La presente en las muestras, se optó por utilizar el análisis elemental EDS para determinar su composición. En la Tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis elemental por EDS e ICP-AES realizado a los catalizadores.

*Tabla 3.2. Resultados experimentales EDS e ICP-AES.*

Muestra y composición nominal en %m/m	%m/m Nominal				%m/m Experimental			
	Co	La	K	Au	Co	La	K	Au
<b>Au3%/TiO<sub>2</sub></b>	-	-	-	3	-	-	-	2.6, 2.9*
<b>Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	-	-	-	10.1*	-	-	-
<b>La10%/TiO<sub>2</sub></b>	-	10	-	-	-	18	.	.
<b>La1%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	1	-	-	8.45	0.904	-	-
<b>La2%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	2	-	-	7.6	1.85	-	-
<b>La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	-	-	9.13	2.33	-	-
<b>La4%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	4	-	-	9.32	3.39	-	-

<b>La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	5	-	-	6.86	2.28	-	-
<b>K2%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	2	-	8.41*	-	1.94*	-
<b>K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	4	-	8.41*	-	3.49*	-
<b>K6%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	6	-	8.41*	-	5.69*	-
<b>Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	-	3	8.46	2.33	-	2.9*
<b>K4%-Au3%-La3%- Co10%/TiO<sub>2</sub></b>	10	3	4	3	8.46	2.33	3.71	2.59

\*Composición en %m/m determinada por ICP-AES.

Como puede observarse en la Tabla 3.2, la síntesis por DPU permitió en el catalizador monometálico Co10%/TiO<sub>2</sub>, un depósito prácticamente total de cobalto (10.1%). De la misma manera, en el catalizador monometálico Au3%/TiO<sub>2</sub> se determinó una carga experimental (2.9%) muy cercana al valor teórico. En contraste, en el catalizador La10%/TiO<sub>2</sub> se obtuvo un valor alejado de la carga teórica (18%), lo cual puede ser atribuido a que el depósito de La no ocurre de manera homogénea lo que conlleva a la formación de aglomerados en la superficie del soporte.

El depósito simultáneo de Co y La en los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> por coDPU resultó en un depósito ligeramente menor de Co con respecto a su carga teórica del 10%/m. Mientras que en los catalizadores con cargas teóricas 1, 2, 3 y 4%/m de La, se obtuvo un depósito más uniforme dando como resultado cargas experimentales más cercanas a su valor teórico. Sin embargo, para la carga de La 5%/m, el resultado es bastante alejado, confirmando que para cargas mayores el depósito de La no es homogéneo.

El depósito de Au utilizando el método DPU en los catalizadores Co10%/TiO<sub>2</sub> y La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> resultó en un depósito homogéneo con %m/m experimentales cercano a los valores teóricos (2.53 y 2.9% respectivamente).

Los catalizadores con K presentaron valores experimentales muy acordes a los valores teóricos en %m/m de K. Debido a esto último se confirma que la impregnación incipiente es un método viable para la adición de este elemento a los sistemas catalíticos.

### 3.1.2. Espectroscopía UV-VIS-NIR

La espectroscopía UV-VIS-NIR se utilizó para obtener información sobre el entorno de las especies metálicas, así como de las transiciones electrónicas presentes en los catalizadores preparados. A continuación, se presentan los espectros UV-VIS-NIR para el soporte  $\text{TiO}_2$ , así como de los catalizadores monometálicos  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$  y  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . Como puede observarse en la Figura 3.1, los dos catalizadores presentan un conjunto de bandas a longitudes de onda menores a 360 nm, estas bandas corresponden a las transiciones  $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$  del  $\text{TiO}_2$  utilizado como soporte.<sup>69</sup> En el espectro del catalizador  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$  se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a dichas transiciones del  $\text{TiO}_2$ , mientras que para el catalizador  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  se observa un incremento en la intensidad de estas, adicionalmente, presenta dos nuevas bandas de absorción con máximos en 475 y 745 nm, aproximadamente.

La ausencia de señales para el La tanto para el catalizador  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ , como para los demás catalizadores que contienen La se debe a que no existe ninguna transición en la región visible del espectro para  $\text{La}^{3+}$ , debido a que este catión no cuenta con electrones en sus orbitales tipo “d” ( $d^0$ ).

---

<sup>69</sup> I. Tamiolakis, I.T. Papadas, K.C. Spyridopoulos, G.S. Armatas. Mesoporous assembled structures of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen generation from water. *Royal society of Chemistry. Vol 6*, (2016) 54848-54855.

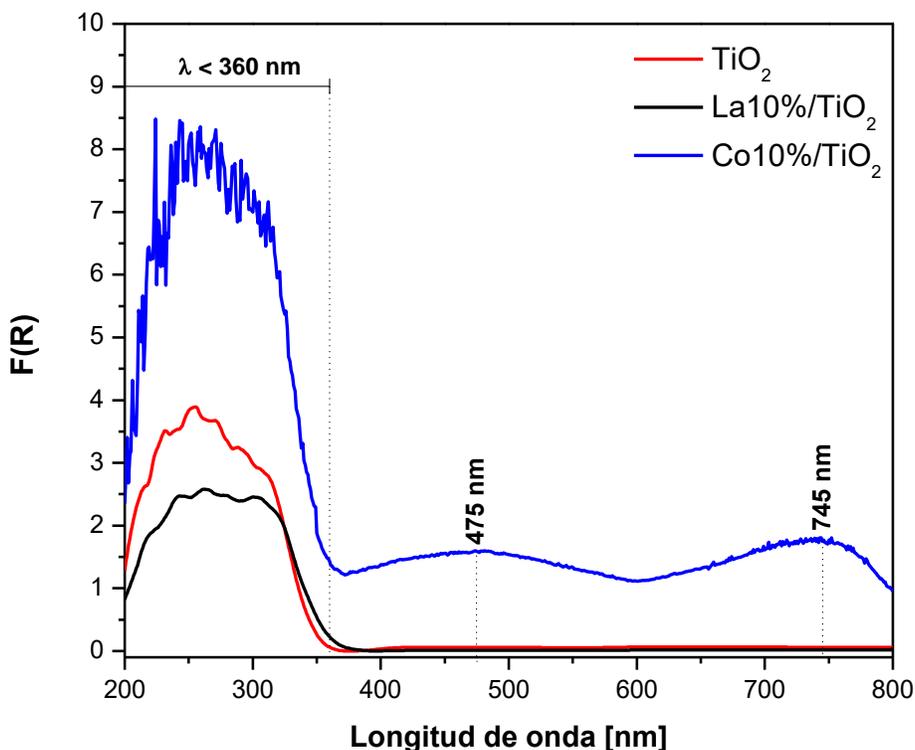


Figura 3.1. Espectros UV-VIS-NIR para el soporte  $\text{TiO}_2$  y los catalizadores  $\text{Co10\%/TiO}_2$  y  $\text{La10\%/TiO}_2$ .

Se tienen registros en la literatura de dos bandas atribuidas al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  localizadas en 425 y 720 nm. Estas mismas bandas pueden llegar a presentar desplazamientos cuando el Co se encuentra soportado y es tratado a temperaturas mayores de  $350^\circ\text{C}$ <sup>70</sup>. En la Figura 3.2 se pueden apreciar que todos los espectros de los catalizadores de la serie La-Co/ $\text{TiO}_2$  presentan dos bandas de absorción en 460 y 745 nm, las cuales confirman la presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como compuesto predominante final de Co después de la activación a  $500^\circ\text{C}$  con aire. Estas bandas son asignadas a las transferencias de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  respectivamente<sup>71</sup>, las cuales presentan un ligero desplazamiento debido a la presencia e interacción de La con el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

<sup>70</sup> G.A.H Mekhemer, H.M.M. Abd-Allah, S.A.A. Mansour. Surface characterization of silica-supported cobalt oxide catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol 160, (1999) 251-259.

<sup>71</sup> S. Farhadi, M. Javanmard, G. Nadri. Characterization of Cobalt Oxide Nanoparticles Prepared by the Thermal Decomposition of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  Complex and Study of Their Photocatalytic Activity. *Acta Chim. Slov.* Vol 63., (2016) 335-343.

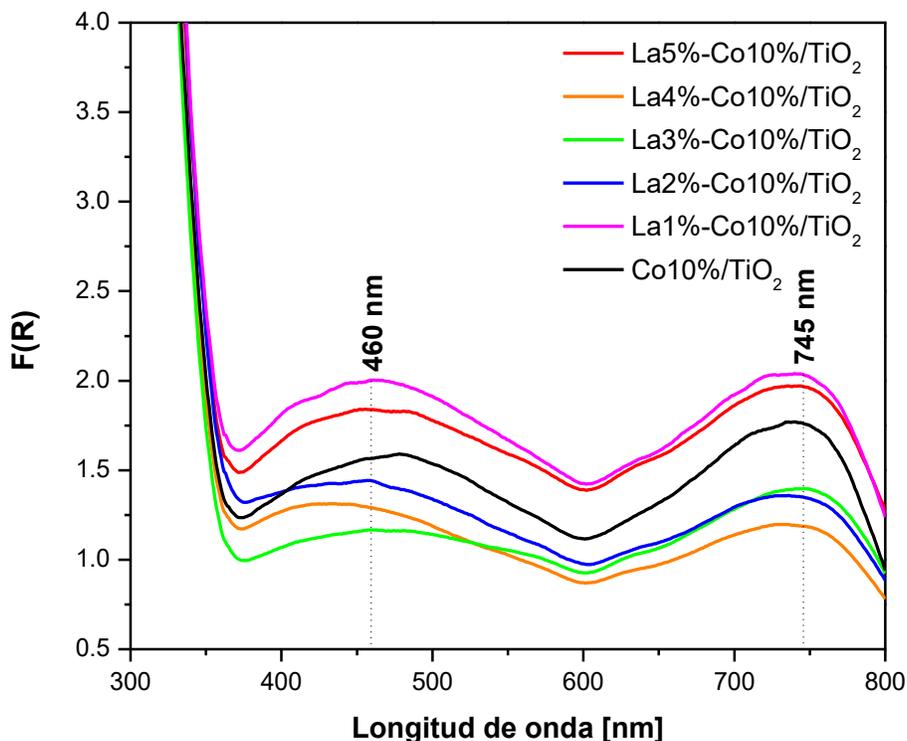


Figura 3.2. Espectros UV-VIS-NIR para los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> y Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores a los cuales se les realizó el depósito de Au también fueron caracterizados por espectroscopía UV-VIS-NIR. En la Figura 3.3 puede observarse que para el catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub> aparece una banda de absorción a una longitud de onda cercana a 560 nm. Esta banda corresponde al plasmón de resonancia superficial de las nanopartículas de Au depositadas en el soporte TiO<sub>2</sub>, la cual se presenta típicamente en el intervalo de 500-650 nm<sup>72</sup>. Esta misma banda se presenta en el espectro de los catalizadores Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, pero se encuentra traslapada con las bandas que corresponden al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con una menor intensidad, confirmando la presencia Au en el catalizador.

<sup>72</sup> C. Gomes-Silva, R. Juárez, T. Marino. Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water. *JACS articles*. Vol 133, (2010) 599-600.

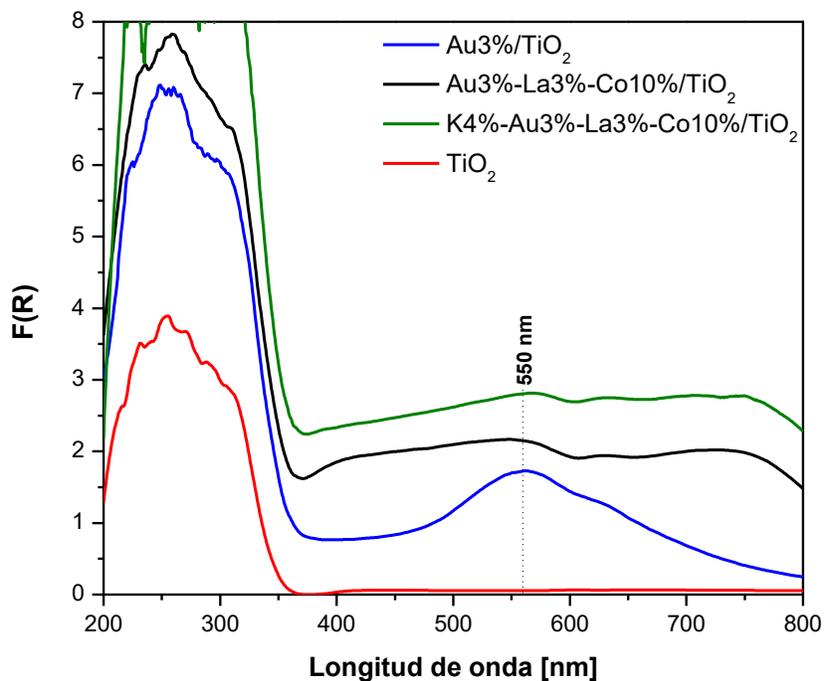


Figura 3.3. Espectros UV-VIS-NIR para catalizadores con Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, Au3%/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.3. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman se utilizó para obtener información estructural relacionada con los óxidos metálicos de los catalizadores preparados.

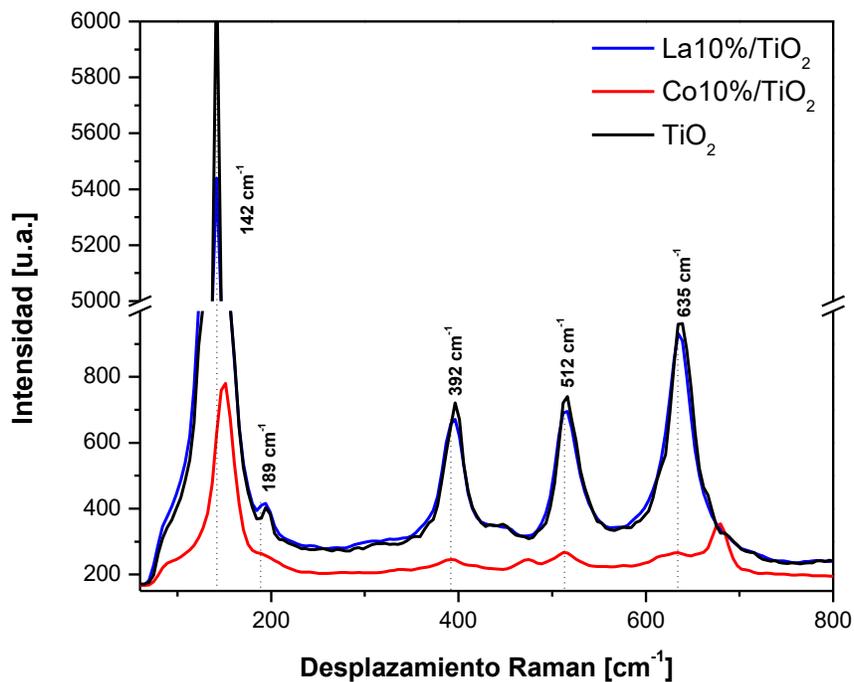


Figura 3.4. Espectros Raman para La10%/TiO<sub>2</sub>, Co10%/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>.

Del espectro Raman del TiO<sub>2</sub> en la Figura 3.4 se pueden observar claramente las señales correspondientes a la fase anatasa, cuyas asignaciones coinciden prácticamente con los datos reportados en la literatura como se resume en la Tabla 3.3.<sup>73</sup> Por otra parte, el espectro Raman del catalizador La10%/TiO<sub>2</sub> no presenta diferencias significativas con el espectro del TiO<sub>2</sub> en intensidad ni la aparición de nuevas señales que se puedan asignar a la presencia de La.

Tabla 3.3. Asignación de modos vibracionales y desplazamientos Raman para la fase anatasa de titania.

<b>Modos vibracionales y desplazamientos Raman para la fase anatasa TiO<sub>2</sub></b>		
<b>Desplazamiento Raman (cm<sup>-1</sup>)<sup>73</sup></b>	<b>Modo vibracional</b>	<b>Desplazamiento Raman (cm<sup>-1</sup>) (experimental)</b>
144	E <sub>v</sub>	142
198	E <sub>B</sub>	189
394	B <sub>1g</sub>	392
514	A <sub>1g</sub> , B <sub>1g</sub>	512
634	E <sub>g</sub>	635

En el caso del catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub>, en el espectro Raman se observa una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes al TiO<sub>2</sub>, así como la presencia de nuevos modos vibracionales, los cuales se atribuyen al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fase espinela, cuya comparación con datos de la literatura se resumen en la Tabla 3.4<sup>74,75</sup>:

<sup>73</sup> U. Balanchandlar, N.G. Eror. Raman Spectra of Titanium Dioxide. *Journal of solid state chemistry*. Vol 42, (1982) 276-282.

<sup>74</sup> T. Chih-Weig, W. Chen-Bin, C. Shu-Hua. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. *Thermochimica Acta* 473, (2008) 68-73.

<sup>75</sup> V.G. Hadjiev, M.I. Iliev, I.V. Vergilov. The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. C: Solid State Phys.* Vol 21, (1988) L199-L201.

Tabla 3.4. Asignación de modos vibracionales bandas y desplazamientos Raman para la fase espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Modos vibracionales y desplazamientos Raman para la fase espinela para $\text{Co}_3\text{O}_4$		
Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>75</sup>	Modo vibracional.	Desplazamiento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) (experimental)
482	$E_g$	475
519	$F_{2g}$	512
621	$F_{2g}$	635
690	$A_{1g}$	680

En los catalizadores de la serie La-Co/ $\text{TiO}_2$ , el incremento en la carga de La parece favorecer la formación de la fase espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , esto debido a que a medida que incrementa la carga másica de La de 3-5%*m/m*, se observa un incremento en la intensidad de bandas correspondientes al  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en fase espinela, tal como se puede observar en la Figura 3.5.

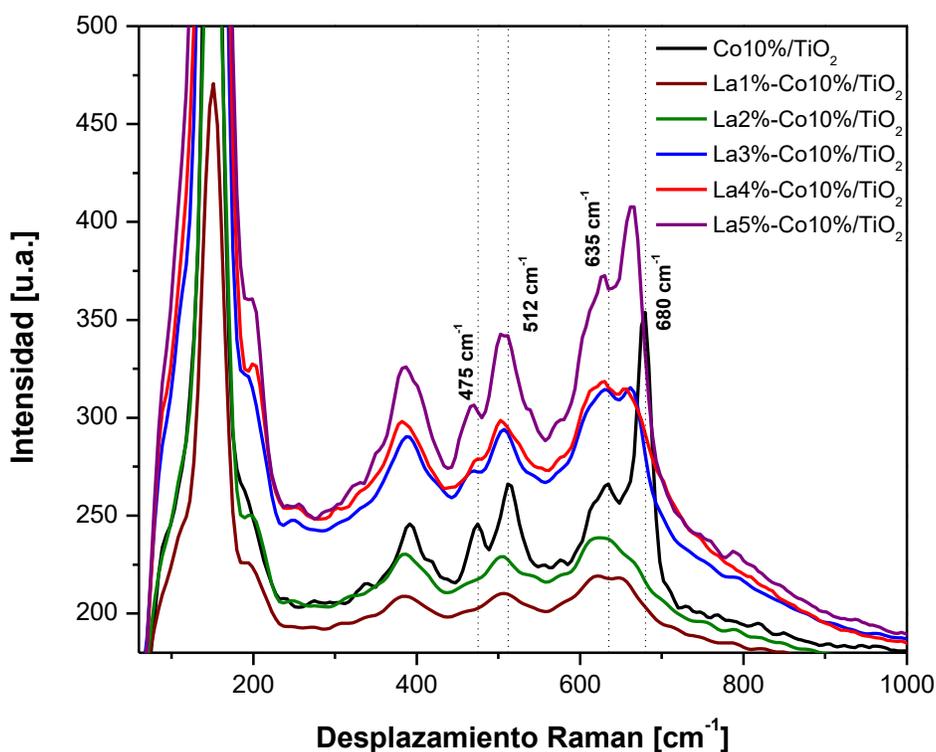


Figura 3.5. Espectros Raman para catalizadores de la serie La-Co/ $\text{TiO}_2$ . Las bandas señaladas corresponden a fase espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### 3.1.4. Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de Difracción de Rayos X en polvos permitió determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados después de su activación. En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas del soporte  $\text{TiO}_2$ , así como de los catalizadores monometálicos  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  y  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ . Las fases cristalinas identificadas fueron el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, con la ficha 00-021-1272 International Center of Diffraction Data (ICDD), el  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo (00-021-1276), el carbonato de óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , 00-048-1113) para el catalizador  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$  y el óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (00-042-1467) para el catalizador  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . Para el análisis de tamaño de cristal se utilizaron las reflexiones más intensas que no se traslaparan con otras señales de planos distintos de otros compuestos. Para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa se utilizó el plano (101), para el  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo se utilizó el plano (110), para el óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  los planos (220) y (311) y para el carbonato de óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) el plano (031).

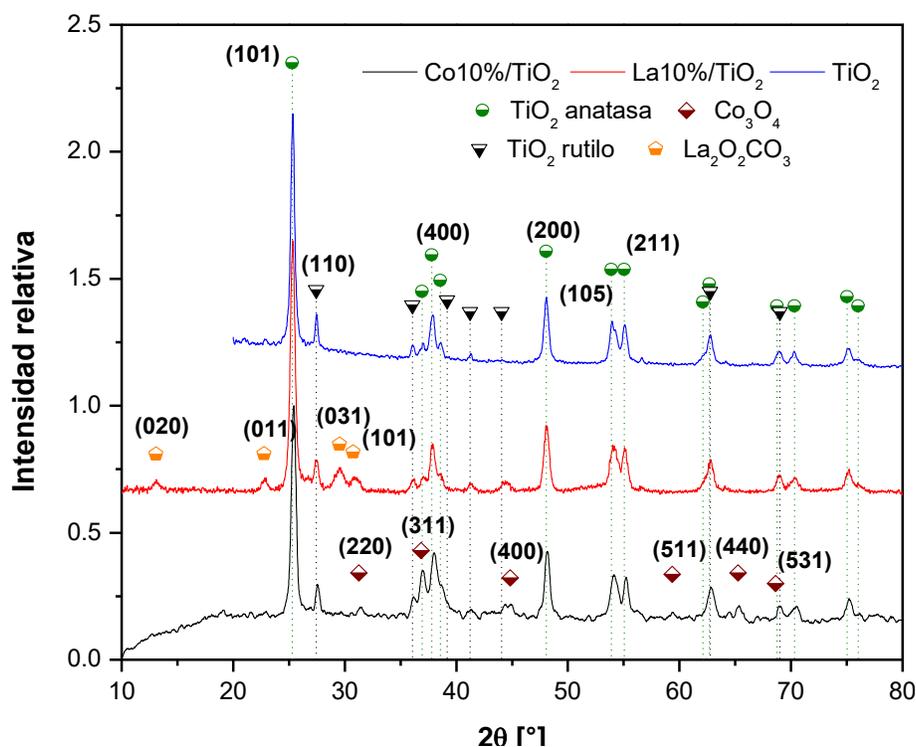


Figura 3.6. Difractogramas para el soporte  $\text{TiO}_2$  y los catalizadores  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ ,  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$ .

Tabla 3.5. Tamaño de cristal para compuestos principales en catalizadores.

Muestra	Tamaño de cristal D[nm]					
	TiO <sub>2</sub> Anatasa (101)	TiO <sub>2</sub> Rutilo (110)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Espinela (220)	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Espinela (311)	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Monoclínica (031)	K <sub>3</sub> Ti <sub>8</sub> O <sub>17</sub> Monoclínica (200)
TiO <sub>2</sub>	17.72	28.19	-	-	-	-
Co10%/TiO <sub>2</sub>	16.05	23.07	-	17.11	-	-
La10%/TiO <sub>2</sub>	16.08	16.80	-	-	9.22	-
Au3%/TiO <sub>2</sub>	18.61	25.61	-	-	-	-
La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	14.59	18.63	13.11	18.18	-	-
La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	12.83	17.83	11.26	14.75	-	-
La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	14.93	18.31	14.51	16.67	-	-
K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	14.68	18.45	-	15.35	-	-
K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	15.25	16.68	-	20.13	-	15.98

Como puede observarse en la Tabla 3.5, el tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub> correspondiente al plano (101) en fase anatasa se reduce de 17.7 nm a ~16.05 nm debido al depósito de La y Co. De manera similar, el tamaño de cristal de TiO<sub>2</sub> correspondiente al plano (110) en fase rutilo se reduce de 28.2 nm hasta 23 nm y 16.8 nm para los catalizadores Co10%/TiO<sub>2</sub> y La10%/TiO<sub>2</sub>, respectivamente. Es importante notar que el catalizador La10%/TiO<sub>2</sub> fue el único en el que se identificó un compuesto de La, el cual fue un óxido de carbonato de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) correspondiente al plano (031). Es probable que este compuesto se haya formado después de la activación térmica y a partir de la urea residual que quedó después de los lavados con agua en la preparación del catalizador.

En la Figura 3.7 se muestran los difractogramas de tres de los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub>: La1%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. Se puede observar que la intensidad de las difracciones correspondientes a los planos (220) y (311) del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en fase espinela, incrementan a medida que incrementa la carga en %m/m de La. Respecto a los tamaños de

crystal and as can be observed in Table 3.5, the catalyst of La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> resulted to be the material with the smallest crystal size for the 4 planes analyzed (TiO<sub>2</sub> anatase (101), TiO<sub>2</sub> rutile (110), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel (220) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel (311)) noting an increase in crystal size for the compounds corresponding to the same planes for the catalyst of La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. On the other hand, the lanthanum oxide La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the lanthanum carbonate La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cannot be distinguished in any of the diffractograms of the La-Co series. This is probably due to a greater dispersion resulting from the synthesis method (DPU) and to the lower load of La present in the catalysts. The above can be supported from the EDS results (Table 3.4), where the catalysts of the La-Co series showed a homogeneous dispersion for the catalysts with 1, 2 and 3% of La.

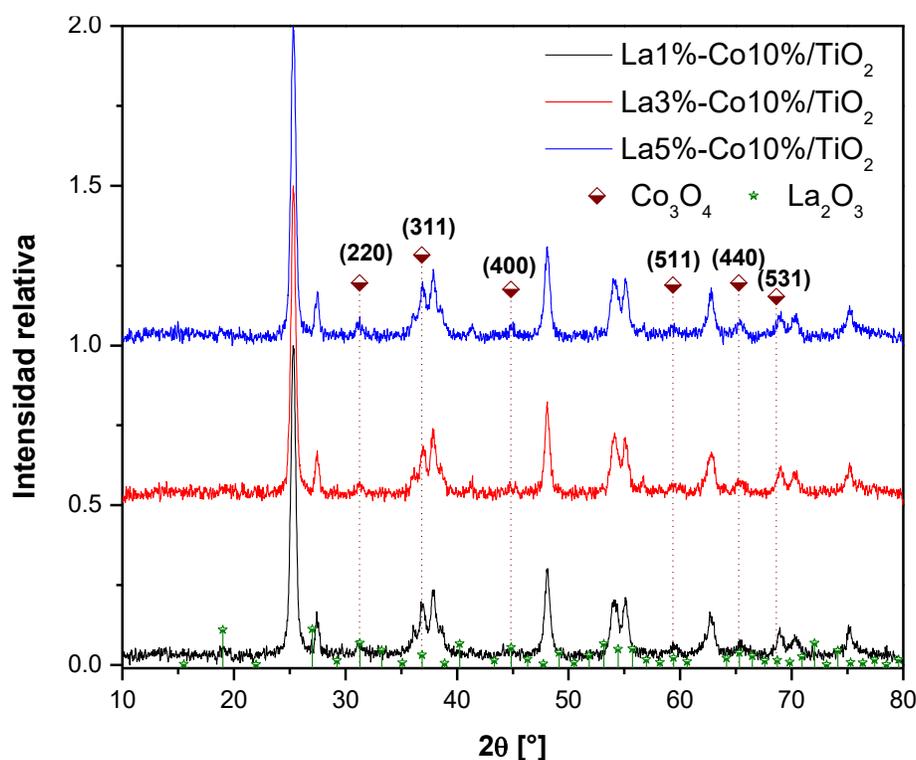


Figura 3.7. Difractogramas para catalizadores La1%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.8 se pueden observar los difractogramas para los catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y su catalizador análogo con Au3% m/m depositado. La

principal diferencia con los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> es la intensidad del pico de difracción (311) de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> espinela. Se observa una menor intensidad para este pico de difracción comparado con los catalizadores con K. Esto puede ser evidencia de una mejor dispersión del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, siendo más difícil detectar esta misma fase cristalina en el catalizador. Como consecuencia de esta dispersión se prevé que el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> obtendrá una mejor actividad catalítica comparado con su catalizador análogo sin potasio La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Por otra parte, comparando los dos catalizadores con Au en la Figura 3.8 se pueden observar los planos (111), (200) y (311) para Au. Este último plano solo presente en el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. Esto debido al mayor tamaño de las nanopartículas que este catalizador tiene con respecto al catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub>. Debido a la coincidencia del ángulo 2θ con algunos planos de la fase anatasa y rutilo del TiO<sub>2</sub> no se determinó el tamaño de cristal para Au. Sin embargo, un análisis del tamaño de nanopartícula se realizó mediante la utilización de imágenes TEM.

El catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> fue el único que presentó un pico de difracción que se asigna al plano (200) del óxido K<sub>3</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>, cuya formación puede ser consecuencia de la presencia conjunta del Au y el K en el catalizador.

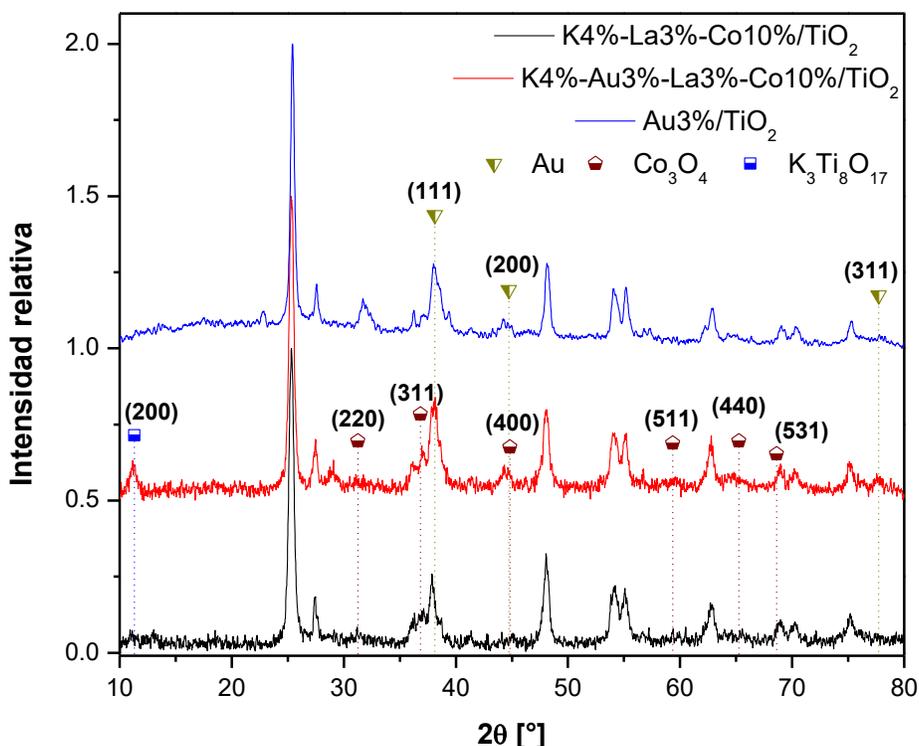


Figura 3.8. Difractogramas para catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, Au3%-K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y Au3%/TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Se realizaron experimentos TPR con la finalidad de determinar los estados de valencia de los iones metálicos en los catalizadores soportados. También se estudió el efecto de la adición de La, K y Au en la estabilidad de los catalizadores.

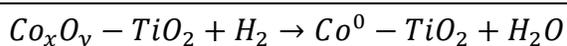
De la Figura 3.9 pueden determinarse 3 etapas principales de reducción ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) para el catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub>. Las etapas  $\alpha$  y  $\beta$  se encuentran registradas en la literatura<sup>76</sup> como las siguientes reacciones de reducción:



<sup>76</sup> A. Jhaa, Y.-L. Lee, W.-J. Jang, J.-O. Shing, K.-W. Jeon et al. Effect of the redox properties of support oxide over cobalt-based catalysts in high temperature water-gas shift reaction. *Molecular Catalysis*. Vol 433, (2017) 145-152.

Para el caso de óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  soportados en  $\text{TiO}_2$  se ha demostrado que sus respectivas reducciones no ocurren a temperaturas por debajo de  $300^\circ\text{C}$ .<sup>77</sup> Siendo estas etapas de reducción congruentes con las obtenidas experimentalmente con picos de consumo máximo de  $\text{H}_2$  en  $\sim 305^\circ\text{C}$  y  $\sim 387^\circ\text{C}$  para las etapas  $\alpha$  y  $\beta$ , respectivamente.

Con respecto a la etapa  $\gamma$  algunos autores mencionan para el caso específico del  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  que se trata de la reducción del óxido de  $\text{Co}$  con pequeños tamaños de partícula interaccionando fuertemente con el soporte  $\text{TiO}_2$ .<sup>78</sup>



En el que su pico máximo de consumo de  $\text{H}_2$  se encuentra en el intervalo de temperatura de  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , siendo congruente con el consumo máximo de  $\text{H}_2$  para la etapa  $\gamma$  a  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Existen otras referencias que indican que señales por arriba de  $400^\circ\text{C}$  para el sistema  $\text{Co}/\text{TiO}_2$  se debe a la formación de titanatos de  $\text{Co}$ .<sup>79</sup> Sin embargo, estos titanatos solo pueden llegar a reducirse a temperaturas mucho más altas. En los resultados de DRX no se encontraron señales relacionados con los titanatos de  $\text{Co}$  u otras especies de  $\text{Co}$  diferentes a los óxidos identificados. Sin embargo, la señal de TPR muestra una reducción de múltiples etapas, sugiriendo la presencia de algún óxido de  $\text{Co}$  interactuando fuertemente con el soporte  $\text{TiO}_2$ .

Como también puede observarse en la Figura 3.9, el catalizador  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$  no presenta ninguna etapa de reducción en el intervalo de temperaturas evaluado ( $20\text{-}600^\circ\text{C}$ ). Sin embargo, se encontró que la adición de  $\text{La}$  al sistema catalítico

<sup>77</sup> J.H.A. Martens, H.F.J. Van 't Blik, R. Prins. Characterization of supported Cobalt and Cobalt-Rhodium Catalysts. *Journal of Catalysis*. Vol 97, (1986) 200-209.

<sup>78</sup> B. Jongsomjit, J. Panpranot, J.G. Goodwin, Jr. Co-Support Compound Formation in Alumina-Supported Cobalt Catalysts. *Journal of Catalysis*. Vol. 204, (2001) 98-109.

<sup>79</sup> K.J.A. Raj, M.G. Prakash, T. Elangovan, B. Viswanathan. Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Cobalt Supported on Alumina, Silica and Titania. *Catalysis Letters*. Vol 142, (2012) 87-94.

Co/TiO<sub>2</sub> afecta directamente a la reducibilidad y estabilidad del catalizador dependiendo de la carga, tal como puede observarse en la Figura 3.10.

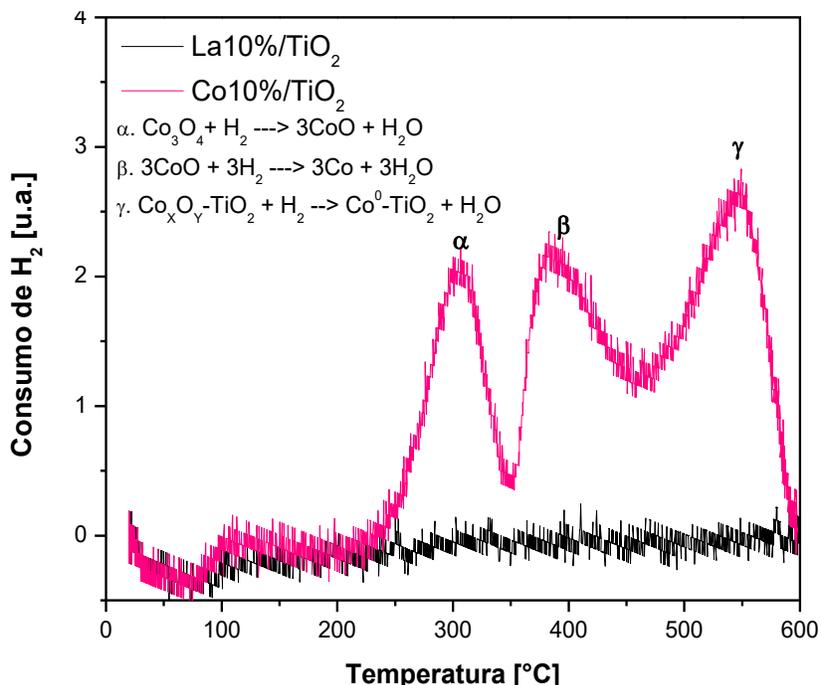


Figura 3.9. TPR de los catalizadores Co10%/TiO<sub>2</sub> y La10%/TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.10 se presentan los perfiles de H<sub>2</sub>-TPR para tres de los catalizadores bimetalicos de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> preparados con 1, 3 y 5% de La. Se puede observar que la adición de 1% m/m de La al sistema catalítico Co10%/TiO<sub>2</sub> incrementa la estabilidad del sistema aumentando la temperatura de consumo máximo de H<sub>2</sub> de las tres etapas de reducción α, β y γ. En contraste, la adición de 3% m/m de La al sistema catalítico Co10%/TiO<sub>2</sub> favorece a la reducibilidad del sistema disminuyendo la temperatura de consumo máximo de H<sub>2</sub> de las etapas de reducción α, β y γ. Para el caso de la adición de 5% m/m de La al sistema catalítico Co10%/TiO<sub>2</sub> se incrementa la estabilidad únicamente de la etapa β con respecto al catalizador análogo con 3% m/m de La.

En el caso de los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> se puede observar que la etapa β de reducción es la señal más intensa. Esto se debe a la estequiometría

de las reacciones 12 y 13 en la que por cada mol de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  reducido se generan 3 mol de  $\text{CoO}$  que reaccionan con otros 3 mol de  $\text{H}_2$ .

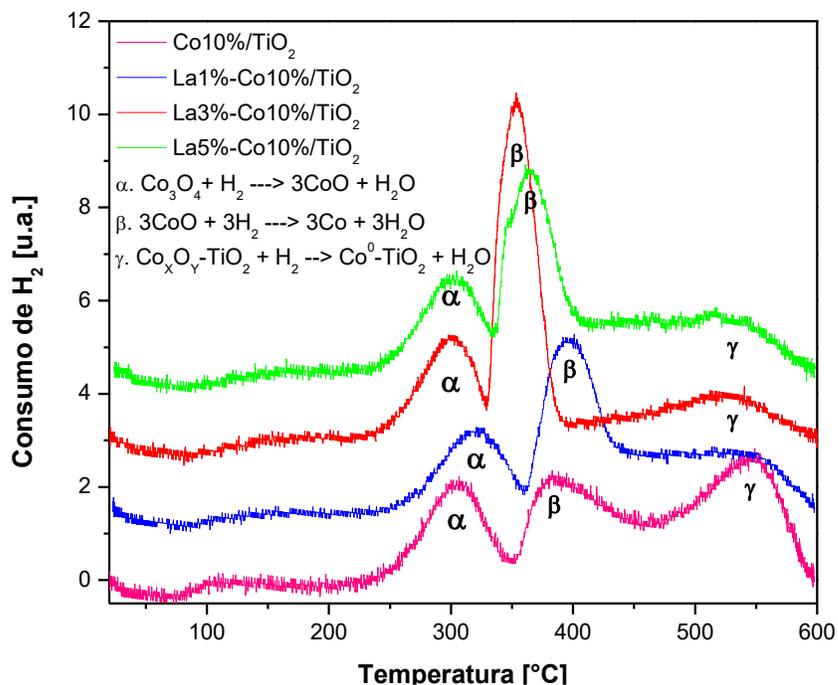


Figura 3.10. TPR de los catalizadores La1%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.11 se muestran los TPR de catalizadores La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y de su catalizador análogo con una adición de K al 4% m/m por IMP. Como puede notarse a diferencia del catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> realiza el proceso de reducción en solo dos etapas a ~440 y ~540 °C. De estos resultados se puede sugerir que la adición de K incrementa la estabilidad de las especies oxidadas de Co. Además, este el catalizador con K presenta dos pequeñas señales en el intervalo de 100 -200°C, la cual se atribuye a la reducción de los precursores utilizados en su preparación (OH).

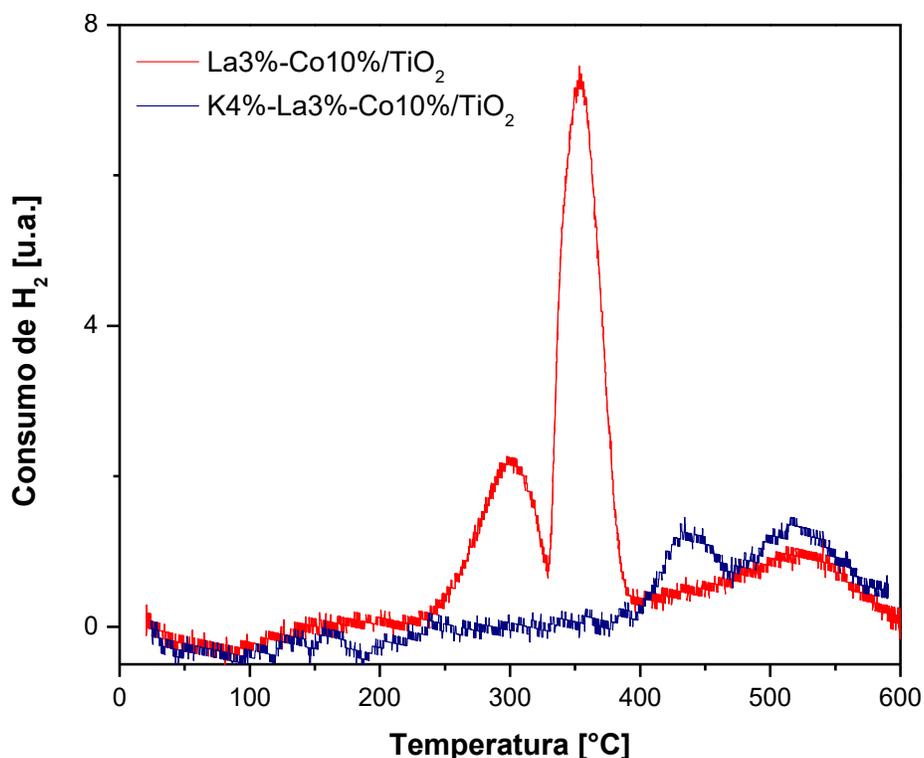


Figura 3.11. TPR de los catalizadores  $La_3\%-Co_{10}\%/TiO_2$  y  $K_4\%-La_3\%-Co_{10}\%/TiO_2$ .

En la Figura 3.12 se muestran los TPR para todos los catalizadores con depósito de Au utilizados en este trabajo. El TPR se realizó con los catalizadores frescos, es decir sin tratamiento térmico, esto debido a que el Au se encuentra en una forma oxidada formando un compuesto con la urea utilizada durante la síntesis DPU.

En los trabajos de R. Zanella et al.<sup>80,81</sup> se han realizado pruebas TPR para el sistema catalítico Au/TiO<sub>2</sub>. Los picos de consumo máximo de H<sub>2</sub> se encontraron a temperaturas ~125 y ~150°C para cargas de Au en %m/m de 4 y 2%, respectivamente.

<sup>80</sup> M. Hinojosa-Reyes, V. Rodríguez-González, R. Zanella. Gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>-Ni as catalysts for hydrogen Purification via water-gas shift reaction. *RSC Advances*. Vol 4, (2014) 4312-4313

<sup>81</sup> A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella. Bimetallic Au-Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *Journal of Catalysis*. Vol 281, (2011) 40-49.

Como puede observarse en la Figura 3.12, se puede identificar una nueva etapa de reducción a  $\sim 130^\circ\text{C}$  para el catalizador  $\text{Au}3\%/\text{TiO}_2$ . Esta nueva etapa  $\delta$ , corresponde a la reducción  $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$ , la cual ocurre a temperaturas mayores cuando el depósito de Au se realiza sobre el catalizador bimetálico  $\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , pasando de una temperatura de consumo máximo de  $\text{H}_2$  de  $\sim 130$  hasta  $\sim 160^\circ\text{C}$ , e incrementando así la estabilidad con respecto al catalizador de  $\text{Au}3\%/\text{TiO}_2$ . Por otra parte, la adición de K al catalizador  $\text{Au}3\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  confiere también un incremento en la estabilidad térmica, aumentando la temperatura de consumo máximo de  $\text{H}_2$  para la etapa  $\delta$  hasta  $\sim 200^\circ\text{C}$ , pero también da como resultado un menor consumo de  $\text{H}_2$ , efecto debido al mayor tamaño de nanopartícula que el catalizador con  $\text{K}4\%-\text{Au}3\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  tiene con respecto al catalizador análogo sin K (ver resultados de la sección 3.1.6), siendo más difícil la reducción de Au para el caso del catalizador con K debido a la menor dispersión de las nanopartículas de Au.

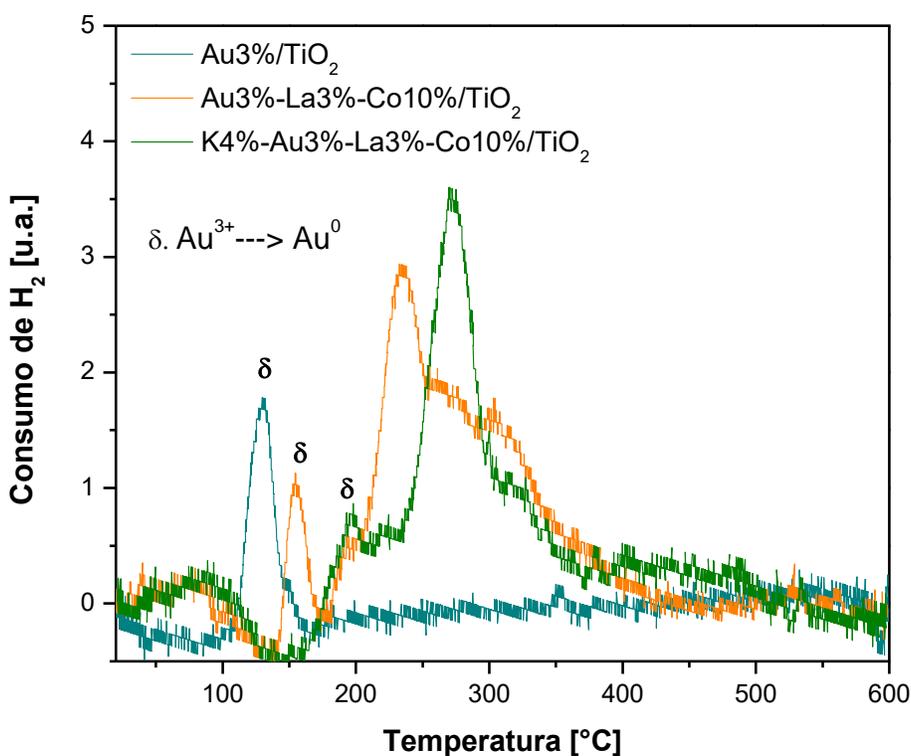


Figura 3.12. TPR de los catalizadores  $\text{Au}3\%/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}3\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  y  $\text{K}4\%-\text{Au}3\%-\text{La}3\%-\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ .

### 3.1.6. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM-HAADF)

Se utilizó esta técnica de caracterización para determinar la morfología, tamaño y distribución de nanopartículas de Au en los catalizadores a los cuales se les depositó este elemento por el método DPU. El tamaño promedio de nanopartícula ( $d$ ) se determinó utilizando las micrografías STEM-HADAF con apoyo del programa de conteo de partículas desarrollado por Robiche Nicholas de la universidad P. et M. Curie. Se realizó el respectivo tratamiento de los datos ( $n$ ) para obtener la frecuencia relativa de los tamaños agrupados de partícula y la desviación estándar ( $\sigma$ ) de cada catalizador con Au. El tamaño promedio de las nanopartículas fue determinado con las siguientes ecuaciones:

$$d = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d)^2}{n - 1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$d$ : Diámetro promedio de las nanopartículas [nm]

$d_i$ : Diámetro de la nanopartícula  $i$

$n$ : Número total de las nanopartículas

$\sigma$ : Desviación estándar [nm].

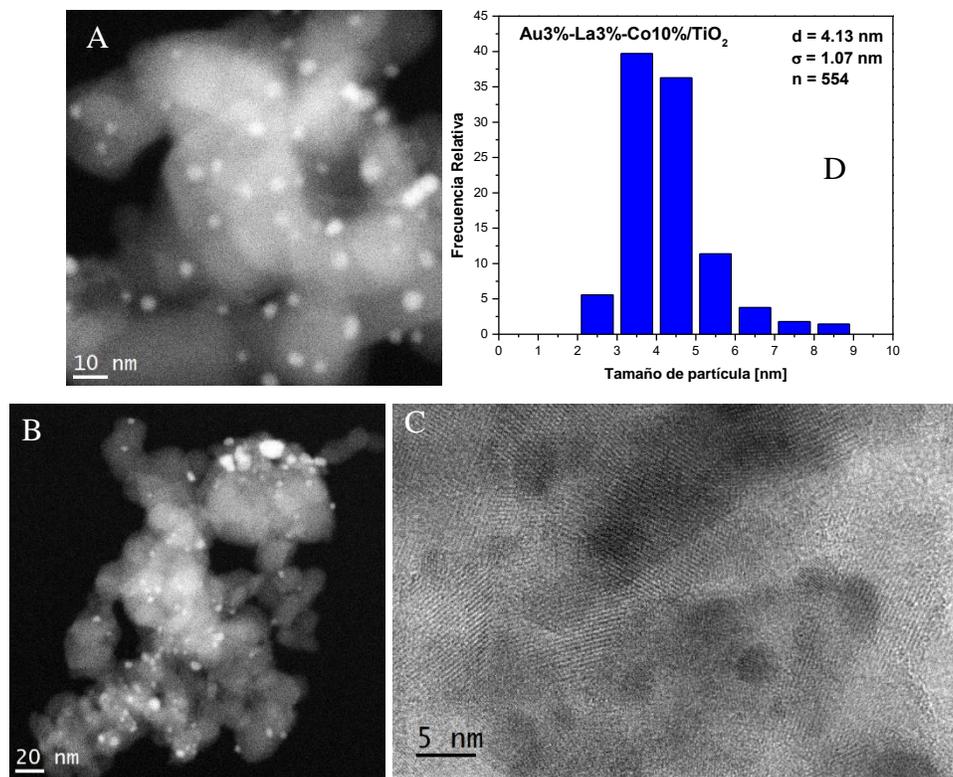


Figura 3.13. STEM-HAADF (A y B), HRTEM (C), e histogramas de distribución de tamaño de partícula (D) para el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

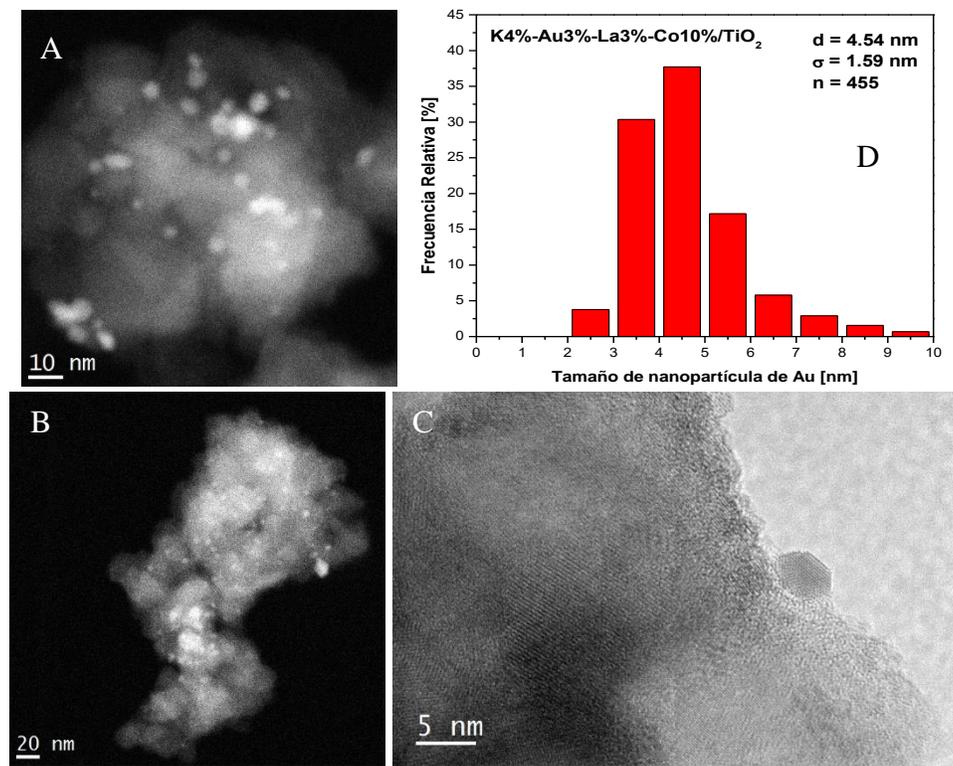


Figura 3.14. STEM-HAADF (A y B), HRTEM (C), e histogramas de distribución de tamaño de partícula (D) para el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

En las Figuras 3.13(A) y 3.14(A) STEM-HAADF para ambos catalizadores Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, respectivamente se pueden observar partículas brillantes de forma semiesférica. Por la utilización del método DPU y la forma de estas partículas se infiere que se trata de nanopartículas de Au presentes en los catalizadores.<sup>81</sup>

En el caso del catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.13(A), STEM-HAADF) se puede observar un depósito más homogéneo en distribución y forma de las nanopartículas de Au. En contraste, la Figura 3.14(A) muestra que el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> presenta una distribución de nanopartículas de Au más dispersa y con cúmulos de mayor tamaño. Adicionalmente, en la Figura 3.14(B) STEM-HAADF es más complicado notar la presencia de las nanopartículas de Au comparado con la Figura 3.13(B), lo cual podría indicar que el Au se encuentra cubierto u ocluido por el K después de la respectiva IMP del catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Comparando los histogramas de tamaño de partícula (Fig. 3.13(D) y Fig. 3.14(D)) de los catalizadores Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, se puede observar un incremento en el tamaño promedio de nanopartícula que va de 4.1 nm a 4.5 nm y un incremento en la desviación estándar, de 1.07 a 1.59 nm, respectivamente.

A partir de estos resultados se puede inferir que el K promueve la sinterización de las nanopartículas de Au después de la activación con aire. Además, en las Figuras 3.13(C) y 3.14 (C) de HRTEM no es posible distinguir entre las distintas fases activas del catalizador (óxidos de cobalto y lantano), aunque la presencia de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ha quedado demostrada con las técnicas de espectroscopía Raman y difracción de rayos X.

### 3.1.7. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS)

Se realizaron DRIFTS con la finalidad de identificar los sitios activos presentes en los catalizadores. Se utilizó como molécula sonda el CO, que también es el reactivo principal en su respectiva oxidación para dar lugar a la formación de CO<sub>2</sub>.

Se realizó la espectroscopía DRIFT a temperatura ambiente (20°C) para los catalizadores Co10%/TiO<sub>2</sub> y La10%/TiO<sub>2</sub>, así como para el catalizador bimetalico de la serie La-Co con mejor desempeño catalítico en la oxidación de CO, el cual resultó ser La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. Los resultados de estos experimentos se pueden observar en las Figuras 3.15(A), 3.15(B) y 3.15(C), donde se tienen las dos bandas características del CO gaseoso en el espectro IR a 2170cm<sup>-1</sup> y 2110cm<sup>-1</sup>, que se caracterizan por ser anchas y de baja intensidad.<sup>82,83</sup> Estas gráficas también exhiben bandas en la región de 1650-1000 cm<sup>-1</sup>, atribuidas a varias frecuencias vibracionales de carbonatos  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ . En las Figuras 3.15(A) y 3.15(C) que corresponden a los catalizadores con Co10%/TiO<sub>2</sub> y La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> no se pueden observar bandas de CO linealmente adsorbido sobre Co<sup>2+</sup> o Co<sup>3+</sup>. Las frecuencias de vibración de estiramiento de carbonilos de Co están reportadas a 2023-2025 cm<sup>-1</sup> para cobalto metálico, 2070-2110 cm<sup>-1</sup> para bajos estados de oxidación de Co, 2120-2170 cm<sup>-1</sup> para Co<sup>2+</sup> y 2178-2180 para Co<sup>3+</sup>.<sup>84</sup> Por tanto, las bandas a 2178-2180 cm<sup>-1</sup> correspondiente a carbonilos sobre Co<sup>3+</sup> pueden estar sobrepuesta con la banda correspondiente a CO gaseoso.

---

<sup>82</sup> S.R. Sánchez-Islas. Respuesta plasmática de nanoestructuras de Au/TiO<sub>2</sub>: influencia del ambiente químico. 78. (2018)

<sup>83</sup> W.W. Weare, S.M. Reed, M.G. Warner, J.E. Hutchison. Improved Synthesis of Small (dcore~1.5 nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. Vol 122, (2000) 12890.

<sup>84</sup> L. Lukashuk, N. Yigit, R. Rameshan, E. Kolar, D. Teschner et al. Operando Insights into CO Oxidation on Cobalt Oxide Catalysts by NAP-XPS, FTIR, and XRD. *ACS Catalysis*. Vol 8, (2018) 8634.

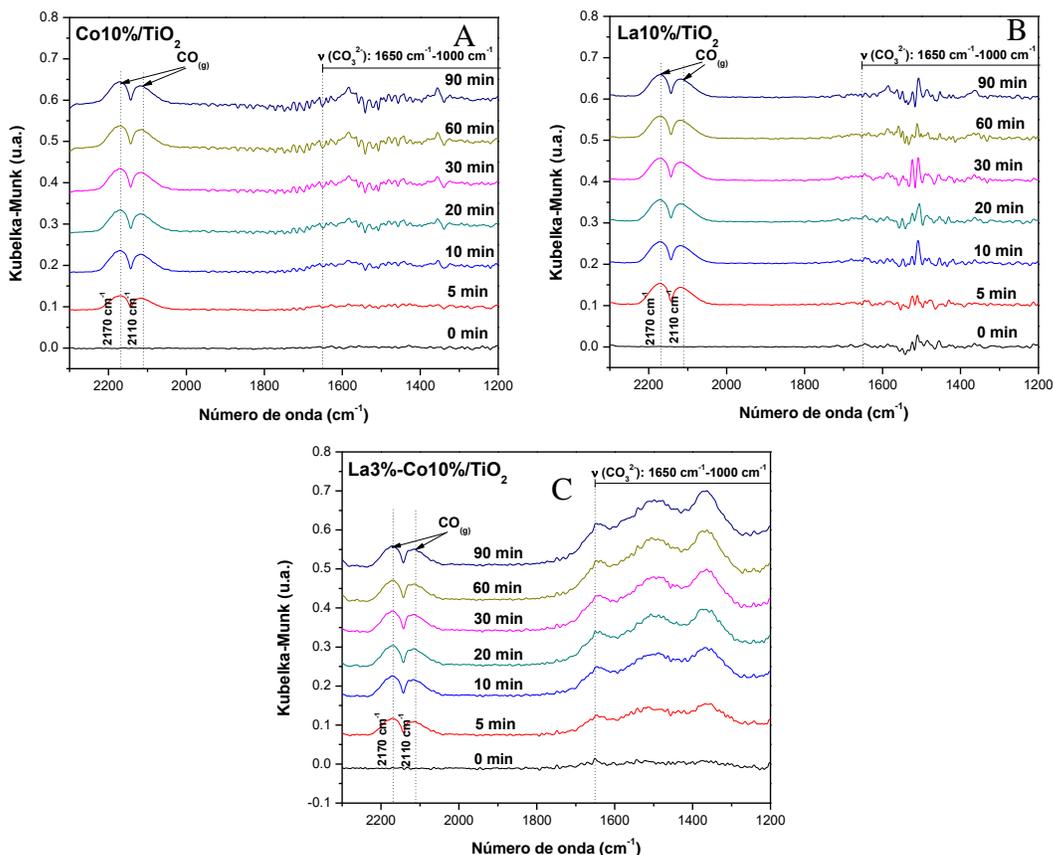


Figura 3.15. Espectros DRIFT con adsorción de CO a distintos tiempos para catalizadores a  $T$  ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ): Co10%/TiO<sub>2</sub> (A), La10%/TiO<sub>2</sub> (B) y La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (C).

En la Figura 3.16 se observan los espectros de los catalizadores con Au. En la Figura 3.16(A) correspondiente al catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub> se nota la presencia de dos bandas adicionales a la banda característica del CO gaseoso. Una de ellas a  $2106\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción de CO sobre Au metálico, (CO-Au<sup>0</sup>) la cual esta sobrepuesta sobre otra banda correspondiente a CO gaseoso a  $2110\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda indica que la interacción CO-Au<sup>0</sup> va incrementando su intensidad conforme el catalizador está expuesto al flujo de CO hasta los 20 min, donde después de este tiempo va decreciendo en intensidad ligeramente hasta llegar a una banda de menor intensidad a 90 min. Otra banda nueva para el catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub> aparece conforme aumenta el tiempo de exposición al flujo de CO a un número de onda de  $2070\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a una adsorción del tipo CO-Au<sup>δ</sup>.

Debido a que a medida que incrementa el tiempo de exposición la intensidad de la banda  $\text{CO-Au}^0$  decrece y la de  $\text{CO-Au}^{\delta-}$  aumenta se establece que hay una conversión de entre estos sitios de adsorción, es decir, un equilibrio REDOX debido a una transferencia de carga.<sup>85</sup>

Las gráficas 3.16(B) y 3.16(C) corresponden a los catalizadores  $\text{Au3\%-La3\%-Co10\%/TiO}_2$  y  $\text{K4\%-Au3\%-La3\%-Co10\%/TiO}_2$ , respectivamente. Es importante destacar que, en ninguno de estos dos catalizadores, a pesar de contar con una carga másica de Au, se pudieron identificar bandas asociadas a los sitios de adsorción  $\text{CO-Au}^0$  y  $\text{CO-Au}^{\delta-}$ . Esta ausencia de sitios puede deberse a la oclusión del Au en el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o el La presente, el cual, aunque no se encontró en los resultados de DRX, probablemente se encuentre presente en el catalizador como  $\text{La}_2\text{O}_3$ , un óxido menos reducible en comparación con el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  el cual podría afectar a la actividad del catalizador. Otra explicación podría ser que las nanopartículas de Au se encuentran cubiertas o envenenadas por el K, ya que como puede notarse en la Figura 3.16(A) el sistema  $\text{Au/TiO}_2$  si presenta sitios de adsorción  $\text{CO-Au}^0$  y  $\text{CO-Au}^{\delta-}$ . Otra diferencia notable entre las Figuras 3.16(B) y 3.16(C) consiste en la intensidad de las bandas en la zona de frecuencias vibracionales de carbonatos  $1650\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , mostrando una interacción mucho más fuerte de los carbonatos con el soporte.

---

<sup>85</sup> S.R. Sánchez-Islas. Respuesta plasmónica de nanoestructuras de  $\text{Au/TiO}_2$ : influencia del ambiente químico. 80. (2018)

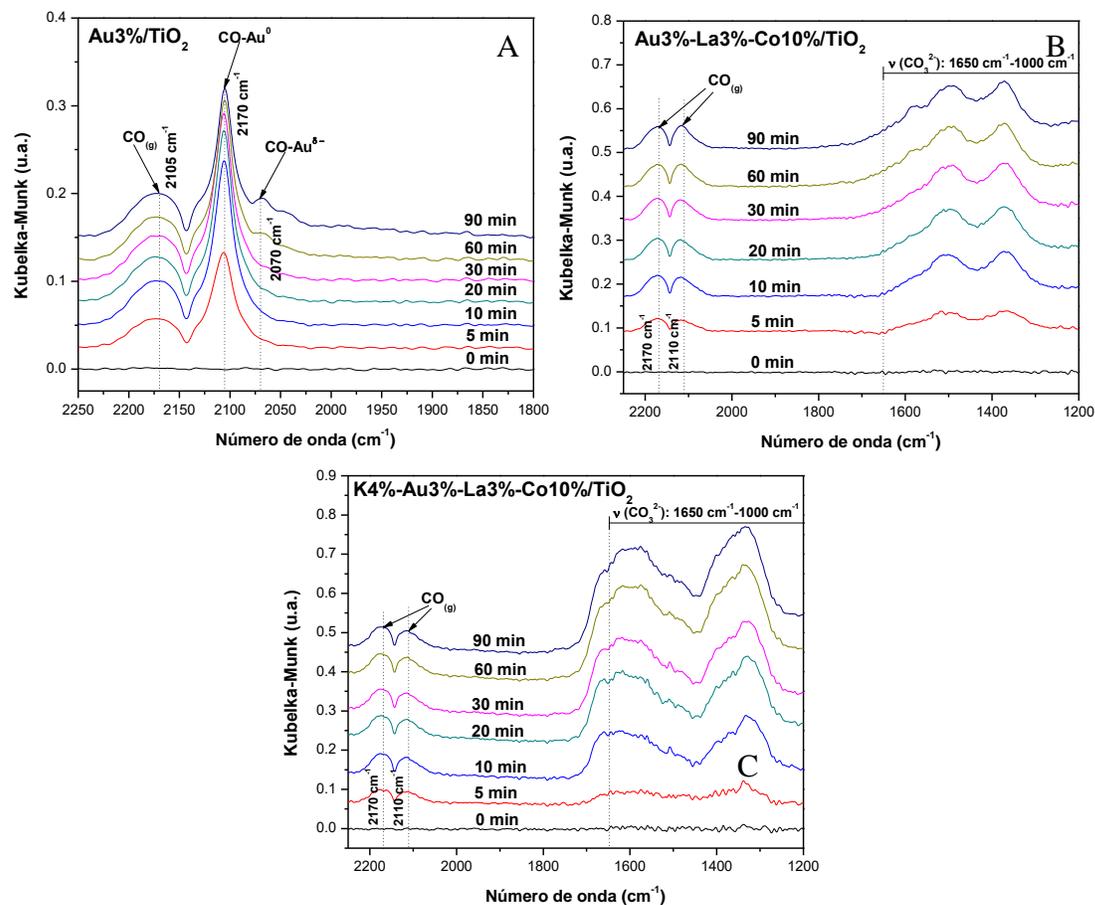


Figura 3.16. Espectros DRIFT con adsorción de CO a distintos tiempos para catalizadores a T ambiente (20°C): Au3%/TiO<sub>2</sub> (A), Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (B), K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (C).

### 3.1.8. Datos selectos de adsorción de N<sub>2</sub>

Utilizando la adsorción física de N<sub>2</sub> se obtuvieron los datos de área superficial específica (S<sub>BET</sub>) cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Propiedades texturales catalizadores selectos.

Material	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Co10%/TiO <sub>2</sub>	55.87
La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	51.81
K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	38.21

Los catalizadores a los que se les realizó la adsorción de N<sub>2</sub> fueron seleccionados con base en su desempeño catalítico en la reacción de combustión de hollín (ver sección 3.2.1). Esto con la finalidad de notar el efecto de la adición de La y K sobre el S<sub>BET</sub>.

De estos resultados se puede notar que la adición de La al catalizador de Co10%/TiO<sub>2</sub> resulta en una disminución del área superficial específica pasando de 55.87 m<sup>2</sup>/g a 51.81m<sup>2</sup>/g. La adición de K a los catalizadores impacta directamente en una más pronunciada disminución del S<sub>BET</sub> pasando de los 51.81m<sup>2</sup>/g para el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> hasta los 38.21 m<sup>2</sup>/g.

En la Figura 3.17 se pueden observar las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> en los catalizadores caracterizados, los cuales presentan la forma de una isoterma del tipo III según la caracterización de la IUPAC. Estas isotermas son convexas hacia el eje de las abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre adsorbato y adsorbente.

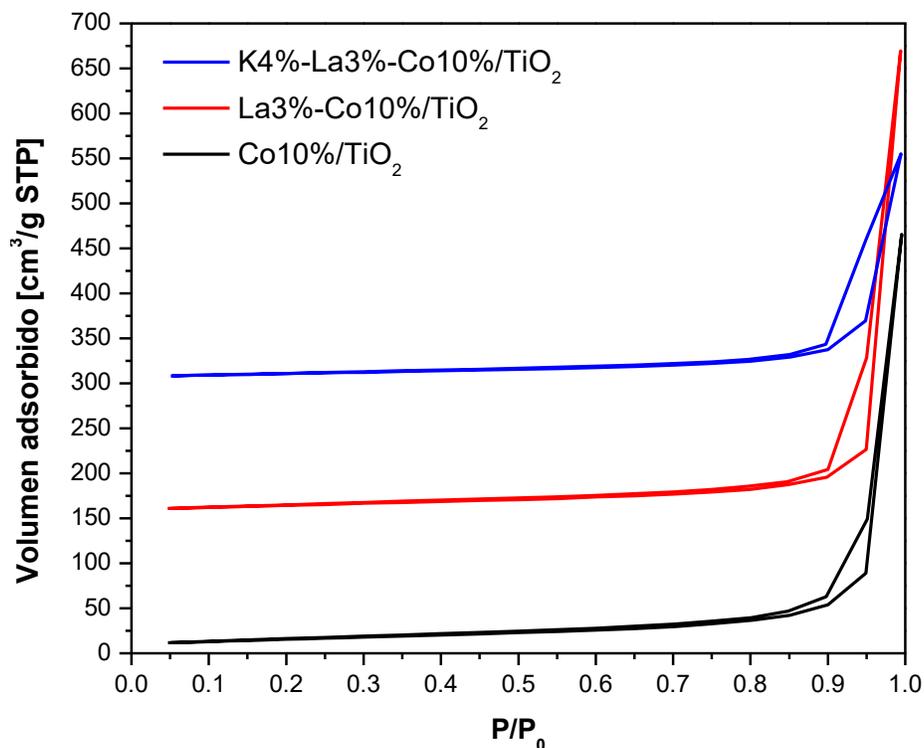


Figura 3.17. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y Co10%/TiO<sub>2</sub>.

## 3.2. Evaluación de la actividad catalítica

### 3.2.1. Reacción de Combustión de Hollín

En esta sección se presentan los resultados en la reacción de combustión de hollín. Para la evaluación catalítica de esta reacción se tomaron en cuenta tres parámetros la T<sub>MAX</sub>, la T<sub>50</sub> y la selectividad hacia la producción de CO<sub>2</sub>. A continuación, se presenta un resumen de los resultados para la combustión de hollín catalizada sin NO<sub>x</sub> y con NO<sub>x</sub>.

Tabla 3.7. Resumen de resultados. Combustión de hollín sin NO<sub>x</sub>.

Serie	Nomenclatura y %m/m teórico de componentes	Sin NO <sub>x</sub>		
		T <sub>MAX</sub> [°C]	T <sub>50</sub> [°C]	Selectividad CO <sub>2</sub> [%]
Blancos	Hollín (Printex-U)	585	560	60.5
	TiO <sub>2</sub> (Evonik P-25)	499	496	75
	Au3%/TiO <sub>2</sub>	482	481	99.7
	Co10%/TiO <sub>2</sub>	385	385	100
	La10%/TiO <sub>2</sub>	439	434	89.87
La-Co	La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	390	386	99.6
	La2%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	379	378	99.5
	La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	372	369	99.5
	La4%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	351	346	99.96
	La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	352	348	100

Tabla 3.8. Resumen de resultados. Combustión de hollín con NO<sub>x</sub>.

Serie	Nomenclatura y %m/m teórico de componentes	Con NO <sub>x</sub>		
		T <sub>MAX</sub> [°C]	T <sub>50</sub> [°C]	Selectividad CO <sub>2</sub> [%]
Blancos	Hollín (Printex-U)	562	544	54.5
	TiO <sub>2</sub> (Evonik P-25)	500	500	75.3
	Au3%/TiO <sub>2</sub>	451	439	99.8
	Co10%/TiO <sub>2</sub>	363	363	99.95
	La10%/TiO <sub>2</sub>	447	447	90.55
La-Co	La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	354	346	99.88
	La2%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	348	342	99.77
	La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	328	328	99.73
	La4%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	338	338	99.7
	La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	378	361	99.97

	K6%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	339	334	98.87
<b>K-La-Co</b>	K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	317	319	99.82
	K2%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	348	341	99.94
<b>K-Au-La-Co</b>	Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	339	335	99.87
	K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	343	334	99.85

### 3.2.1.1. Serie La-Co/TiO<sub>2</sub> sin NO<sub>x</sub>

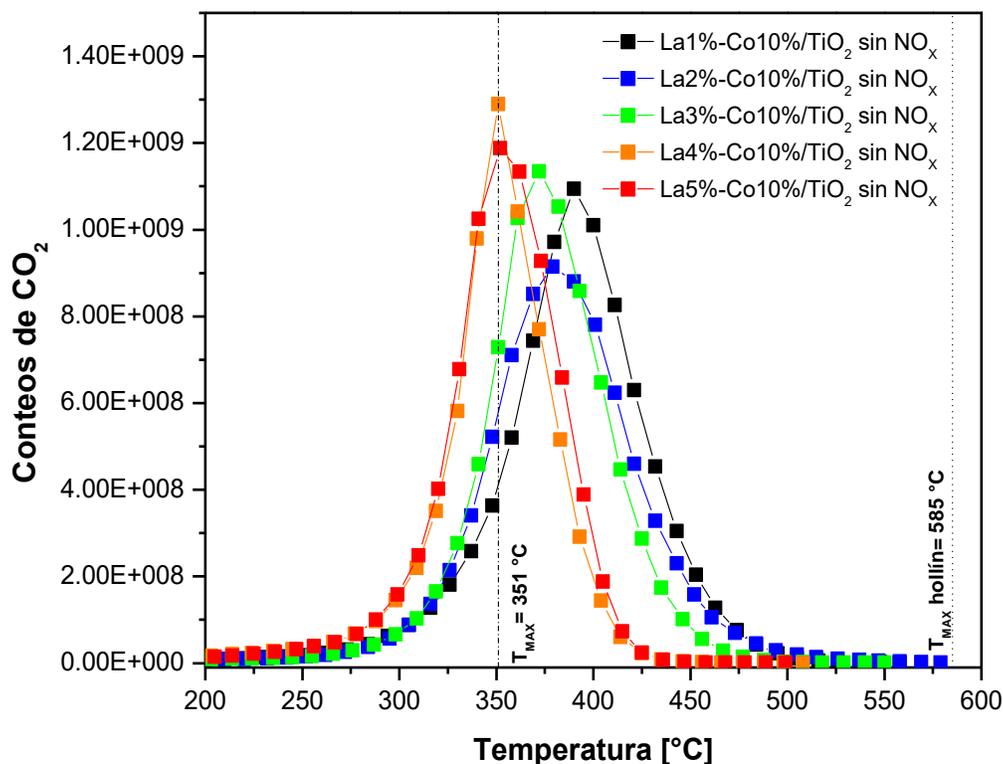


Figura 3.18. Conteos de CO<sub>2</sub> vs T para la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> sin NO<sub>x</sub>.

La combustión no catalítica de hollín sin NO<sub>x</sub> tiene una T<sub>MAX</sub> de 585°C y una selectividad del 60.5% en la generación de CO<sub>2</sub>. Con la finalidad de abatir esta temperatura y de incrementar el porcentaje de generación de CO<sub>2</sub> se evaluaron los catalizadores bimetalicos de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> en la combustión de hollín sin NO<sub>x</sub>. A manera de referencia se tienen los catalizadores Co10%/TiO<sub>2</sub> y La10%/TiO<sub>2</sub> encontrándose sus T<sub>MAX</sub> en 389 y 439 °C y selectividades de 100 y 89.97% en generación de CO<sub>2</sub>, respectivamente, tal como se indica en la Tabla 3.7.

Los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> contienen una carga constante de Co 10%*m/m*, por lo que la diferencia en actividades solo puede atribuirse en el cambio de carga de La en cada catalizador. Como puede observarse en la Figura 3.18 y Tabla 3.7, una carga de La de 2 hasta 4%*m/m* resulta en una mayor actividad hacia la combustión del hollín, ya que las T<sub>MAX</sub> y la T<sub>50</sub> (351 y 346°C para el catalizador La4%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, respectivamente) mejoran con respecto a la actividad del catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub> (T<sub>MAX</sub> y T<sub>50</sub> en 385°C). Las cargas de 1 y 5%*m/m* de La provocan un decremento en la actividad catalítica. Esto pudiera ser debido a la menor reducibilidad que cargas de 1 y 5%*m/m* de La presentan en los resultados TPR para los catalizadores de la serie La-Co cómo puede observarse en la Figura 3.10 de TPR.

En esta serie de resultados para los catalizadores La-Co/TiO<sub>2</sub> sin NO<sub>x</sub> se presentan selectividades hacia el CO<sub>2</sub> por arriba del 99.5% como puede observarse en la Tabla 3.7.

#### 3.2.1.2. Serie La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>.

La combustión no catalítica de hollín con NO<sub>x</sub> presenta una T<sub>MAX</sub> de 562°C y una selectividad del 54.5% en la generación de CO<sub>2</sub>. A manera de referencia se tienen los catalizadores monometálicos Co10%/TiO<sub>2</sub> y La10%/TiO<sub>2</sub>, encontrándose sus T<sub>MAX</sub> en 363 y 447 °C y selectividades de 99.95 y 90.55% en generación de CO<sub>2</sub>, tal como puede observarse en la Tabla 3.8.

Para el caso de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub> se observó un decremento en la T<sub>MAX</sub>, y por tanto una mayor actividad, para todos los casos comparada con la misma serie evaluada sin NO<sub>x</sub>. Esto debido a la contribución del NO y NO<sub>2</sub> en la oxidación del hollín como se discutió previamente (Reacciones 7 y 8). Se encontró que un incremento de carga de La de 1 hasta 3%*m/m* resulta en un abatimiento favorable de las T<sub>MAX</sub> y T<sub>50</sub> (hasta 328°C en ambas temperaturas para el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>) con respecto a la combustión de hollín con el catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub> (T<sub>MAX</sub> y T<sub>50</sub> en 363°C). Como puede observarse en la Figura 3.19, el catalizador con

el mejor desempeño catalítico en esta serie fue el La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> el cual presentó dos máximos. De manera análoga al caso sin NO<sub>x</sub>, este mejor desempeño para la carga La3% m/m se atribuye a la mayor reducibilidad que este catalizador presentó basado en los resultados de la Figura 3.10 de TPR. Adicionalmente, los tamaños de cristal de las fases TiO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> son menores en comparación con los catalizadores La1%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y La5%-Co10%/TiO<sub>2</sub> como puede observarse en la Tabla 3.5, lo cual se traduce en un mejor desempeño catalítico para este caso.

Con lo que respecta a la selectividad en generación de CO<sub>2</sub> para la serie de catalizadores La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub> se observan selectividades por arriba del 99.7% como puede observarse en la Tabla 3.8, las cuales son muy similares a las presentadas en las reacciones de combustión de hollín sin NO<sub>x</sub>, por lo que la selectividad hacia la generación de CO<sub>2</sub> se atribuye a la presencia conjunta de Co y La en los catalizadores y no a la presencia de NO<sub>x</sub>.

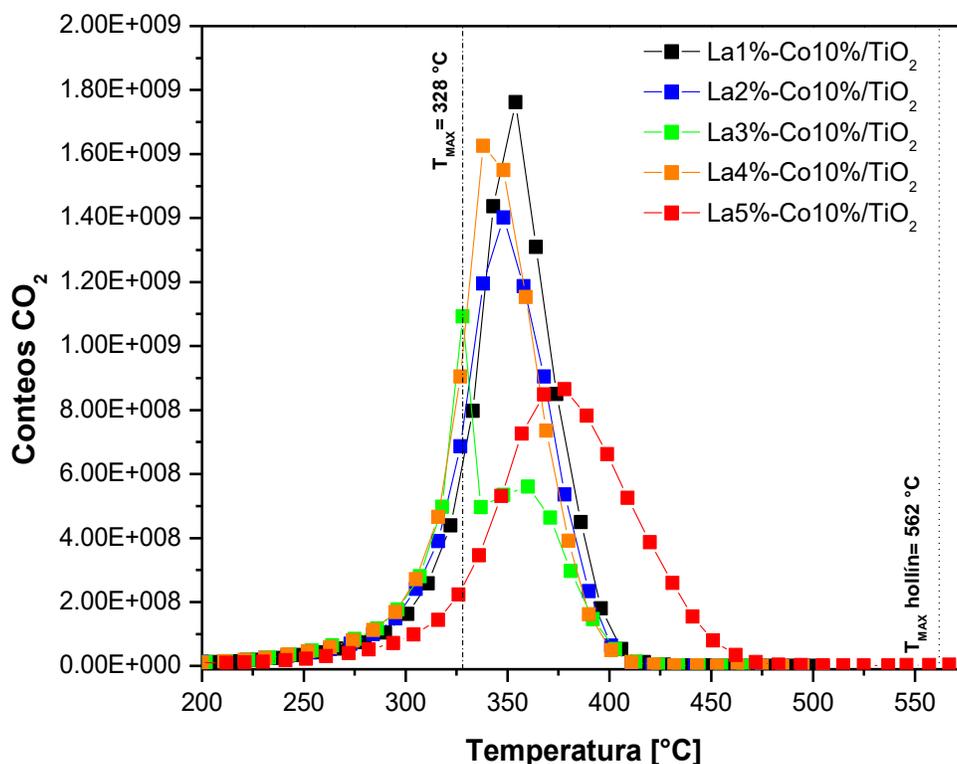


Figura 3.19. Conteos de CO<sub>2</sub> vs T para serie La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>.

### 3.2.1.3. Serie K-La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>

Se tiene registro en la literatura de que el K favorece a los sistemas catalíticos con Co soportado, confiriendo una mayor movilidad de las especies activas de oxígeno en la superficie ( $O_{ads}$ ,  $O_{sup}$  y  $O_{red}$ ) lo cual incrementa el área de contacto catalizador-hollín, previniendo el sinterizado de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> al incrementar la estabilidad térmica del sistema catalítico y favoreciendo a la oxidación de hollín consumiendo parte del carbón presente para formar carbonatos durante la combustión.<sup>32</sup>

Se realizó la adición de K por IMP al mejor catalizador de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub> el cual resultó ser el La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, esto con la finalidad de estudiar los efectos que el K como agente dopante en la actividad catalítica. Como puede observarse en la Figura 3.20 la carga másica de K que mostró los mejores resultados fue la de 4%/m, donde el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> la mejor actividad catalítica con una T<sub>MAX</sub> en 317°C, mejorando la actividad comparado con el catalizador análogo sin K, el La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (T<sub>MAX</sub> en 328 °C).

Entre las diferencias más destacables se encuentran que en la DRX de este último catalizador se observa una señal más baja en el plano (311) de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con respecto a su catalizador análogo sin K. Esto puede indicar que al añadir K se logra una mayor dispersión de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> después de activar el catalizador a 500°C. A su vez, se observa por la Figura 3.11 de TPR que la adición de K confiere un incremento en la estabilidad térmica de las especies oxidadas de Co. A pesar de que el S<sub>BET</sub> del catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> es menor con respecto al catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> (38.21 y 51.81 m<sup>2</sup>/g, respectivamente) se obtiene un mejor desempeño catalítico. Esto debido a que la movilidad de las especies activas de oxígeno en la superficie ( $O_{ads}$ ,  $O_{sup}$  y  $O_{red}$ ) juegan un rol importante debido al tipo de mecanismo de reacción (Mars Van Krevelen modificado) por el cual la combustión de hollín ocurre. Movilidad de las especies activas de oxígeno en la superficie ( $O_{ads}$ ,  $O_{sup}$  y  $O_{red}$ ) que la adición de K confiere al sistema catalítico, proporcionando una mayor área de contacto hollín-catalizador.<sup>32</sup>

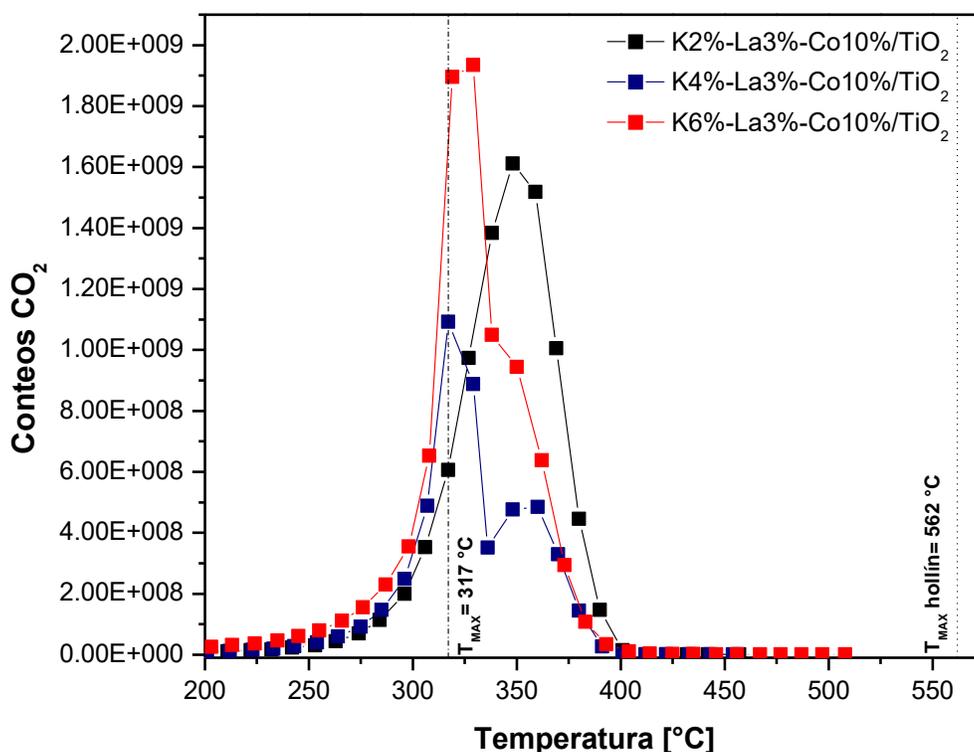


Figura 3.20. Conteos de CO<sub>2</sub> vs T para la serie K-La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>.

#### 3.2.1.4. Serie Au-K-La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>.

Con la finalidad de incrementar la actividad catalítica y la selectividad en generación de CO<sub>2</sub> se llevó a cabo la incorporación nanopartículas de Au a los mejores catalizadores de las series K-La-Co/TiO<sub>2</sub> y La-Co/TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 3.21 se muestran los conteos de CO<sub>2</sub> contra temperatura para los catalizadores Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. El catalizador con mejor desempeño catalítico entre estos dos catalizadores con Au resultó ser el Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. Este mejor desempeño se atribuye al tamaño de las nanopartículas de Au determinados por los resultados de TEM, donde el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> mostró tamaño promedio de partícula de 4.12 nm, mientras que para el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> se obtuvo un tamaño promedio de nanopartícula de 4.64 nm.

Es importante notar que en ambos casos no se logró superar el desempeño del catalizador K4%-La3%-Co3%/TiO<sub>2</sub>. Esto se puede deber a que los sitios activos de nanopartículas de Au no se encuentran completamente disponibles en la superficie, si no que se encuentran ocluidos por el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o cubiertos por el K, impidiendo o envenenando a los sitios de Au para reaccionar con el hollín y el CO. En adición, con la presencia de K las nanopartículas de Au incrementan de tamaño como se observó en los resultados TEM (Figuras 3.13(D) y 3.14(D)) promoviendo la sinterización de las nanopartículas de Au.

Por otro lado, por el tipo de mecanismo de reacción Mars Van Krevelen modificado es preferible tener más sitios de óxidos metálicos como Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que sitios de nanopartículas de Au. Es importante destacar que con la adición de Au se esperaba alcanzar una selectividad del 100% en generación de CO<sub>2</sub>, debido a la afinidad del Au/TiO<sub>2</sub> con el CO, provocando su oxidación y dando como resultado una combustión completa del hollín. Sin embargo, se alcanzaron selectividades  $\geq 99.85\%$  pero menores al 100%, las cuales fueron muy similares a las obtenidas previamente en los sistemas catalíticos sin Au.

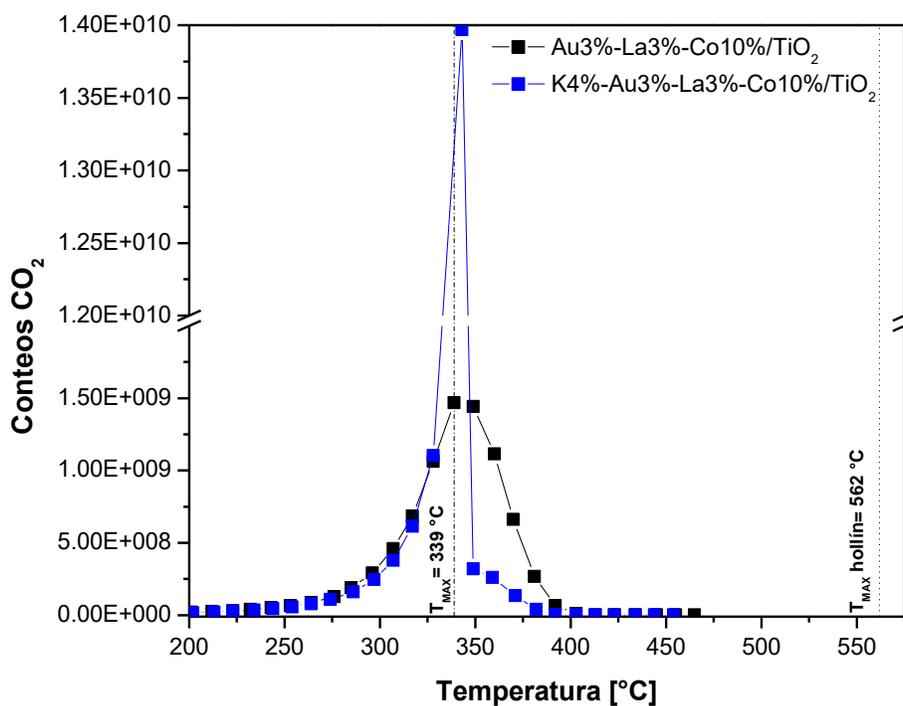


Figura 3.21. Conteos de CO<sub>2</sub> vs T para la serie Au-K-La-Co/TiO<sub>2</sub> con NO<sub>x</sub>.

### 3.2.1.5. Análisis de NO<sub>x</sub>

Se analizaron las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> en ppm con respecto a la temperatura durante la reacción de combustión de hollín. Esto con el fin de poder analizar el comportamiento de los NO<sub>x</sub>, al evaluar a los catalizadores La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, los cuales resultaron ser los mejores catalizadores de sus respectivas series.

En la Figura 3.22 se muestra la evolución de concentración de NO<sub>x</sub> en ppm contra temperatura para el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. La concentración de NO y NO<sub>2</sub> es casi constante hasta la T<sub>MAX</sub>, donde la concentración de NO disminuye mientras que la de NO<sub>2</sub> incrementa. Esto es debido a que a esta temperatura el NO comienza a oxidarse, convirtiéndose en NO<sub>2</sub> para posteriormente contribuir a la oxidación de hollín y formar nuevamente NO, como se indica en las Reacciones 7 y 8:

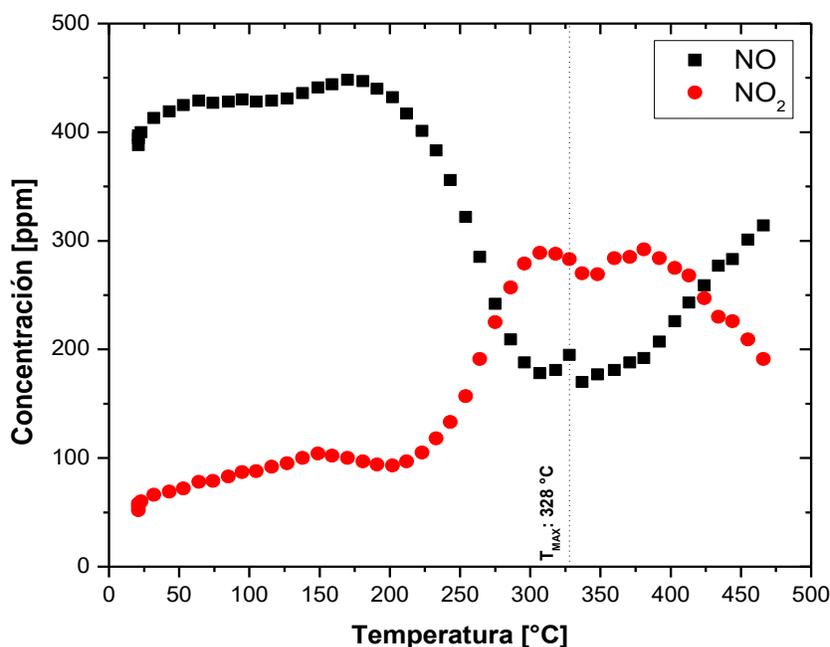


Figura 3.22. Concentración de NO<sub>x</sub> vs T para el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Con esta secuencia de reacciones puede explicarse el comportamiento de las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>, en donde las reacciones 7 y 8 ocurren de manera paralela permitiendo que la evolución de la concentración de NO<sub>x</sub> sea más notable, tal como se puede observar en las Figuras 3.22 y 3.23 (para los catalizadores La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>).

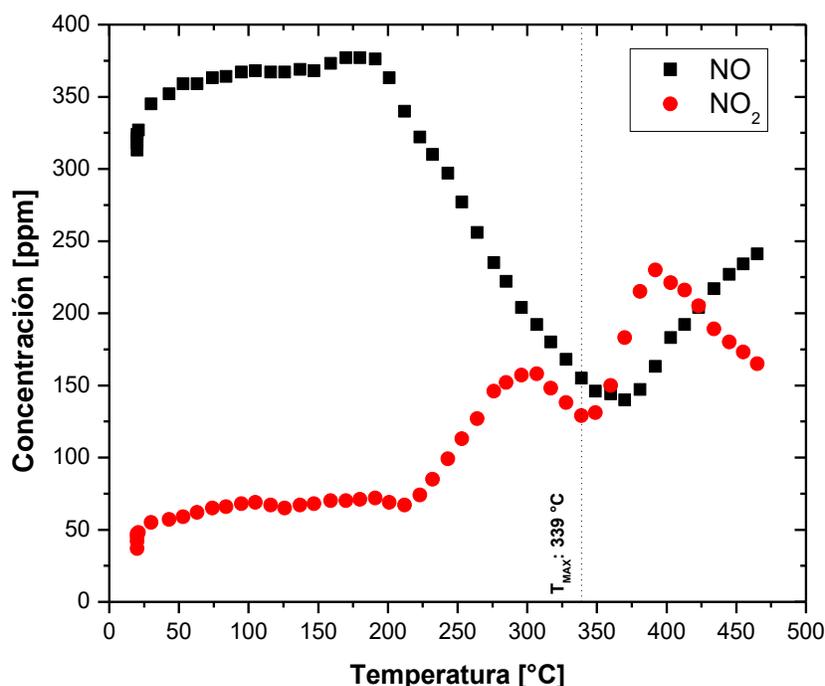


Figura 3.23. Concentración de NO<sub>x</sub> vs T para catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

En el caso del catalizador con K con mejor actividad catalítica, el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> se observa un comportamiento en el que el decremento de la concentración de los NO<sub>x</sub> es mucho más pronunciado y concuerda con la T<sub>MAX</sub> del mismo catalizador como puede verse en la Figura 3.24. Este comportamiento puede deberse a que el K incrementa la rapidez de reacción de las reacciones 7 y 8, mostrando un comportamiento secuencial a temperatura cercana a T<sub>MAX</sub> en donde el NO<sub>2</sub> generado a partir de NO siguiendo la reacción 7, reacciona inmediatamente con el hollín (reacción 8), dando lugar a la formación de CO<sub>2</sub> y NO, en donde este último compuesto repite la secuencia de reacción mencionada, sin permitir la acumulación de ninguno de los NO<sub>x</sub> a temperaturas cercanas a la T<sub>MAX</sub>.

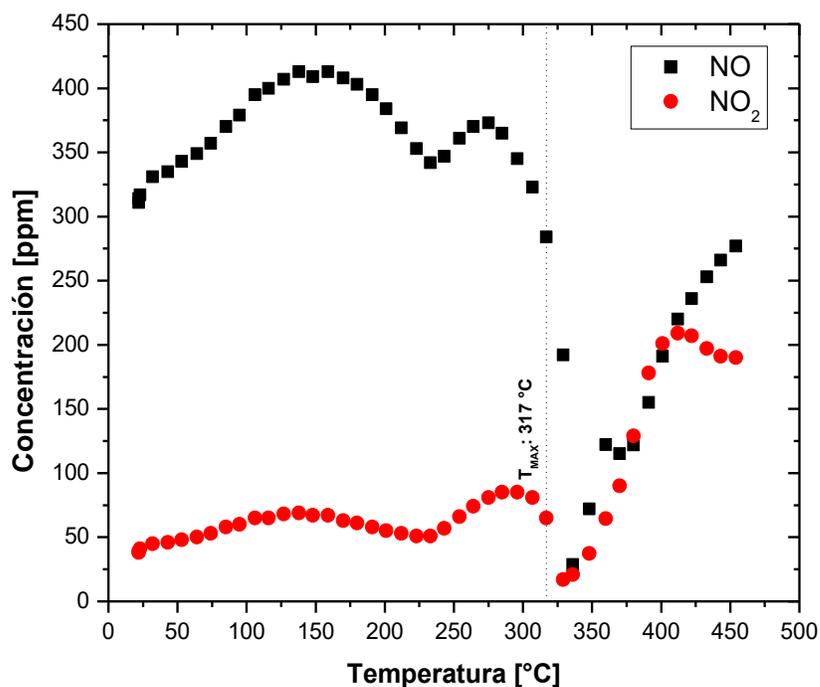


Figura 3.24. Concentración de NO<sub>x</sub> vs T para catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.1.6. Ciclos de uso

Después de realizar las pruebas de evaluación catalítica se identificó el catalizador con mejor desempeño catalítico, el cual fue el K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> con una T<sub>MAX</sub> en 317°C y T<sub>50</sub> en 319°C. Esta prueba tuvo como finalidad determinar la estabilidad térmica del catalizador antes mencionado, así como confirmar el efecto estabilizador que el K confiere al sistema catalítico La-Co/TiO<sub>2</sub>. Para lo anterior se utilizó el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, el segundo catalizador con mejor desempeño catalítico, como referencia. En la Figura 3.25 se muestran los resultados para la T<sub>50</sub> vs ciclo de uso, en donde se realizaron 5 ciclos para los catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

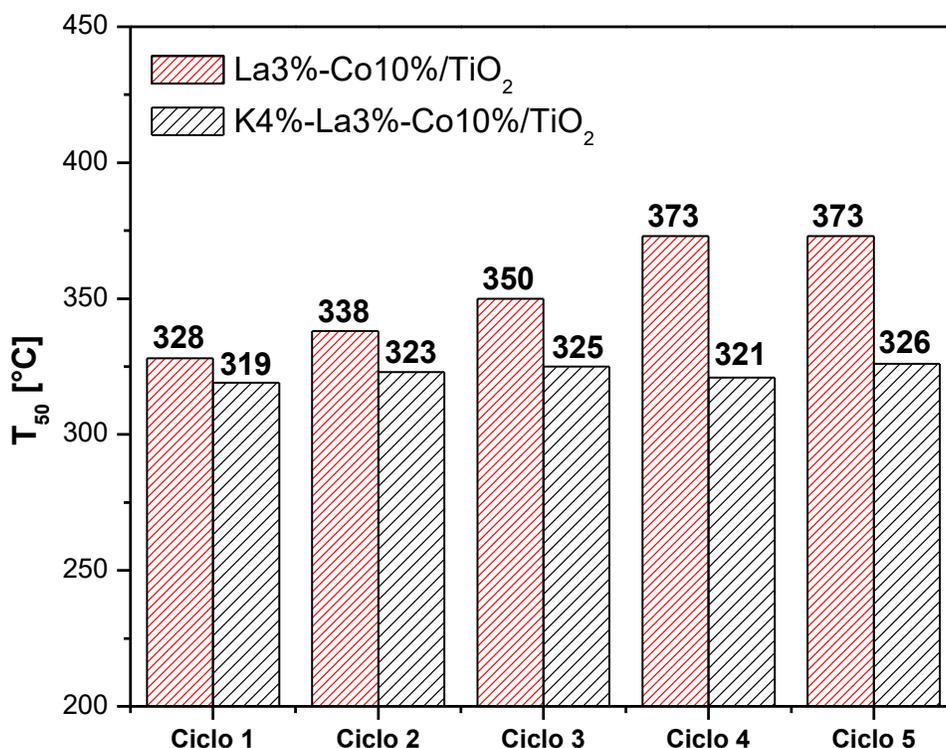


Figura 3.25. Ciclos de uso para los catalizadores La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Como puede observarse en la Figura 3.25, el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> muestra una desactivación significativa con una diferencia en la T<sub>50</sub> de 45°C entre el Ciclo 5 y el Ciclo 1. En contraste, el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> mostró una diferencia en la T<sub>50</sub> de 7°C entre ciclos, demostrando una mayor estabilidad térmica debido a la incorporación de K por IMP al sistema catalítico La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

El incremento en la estabilidad térmica que la incorporación de K 4% m/m por IMP brinda al sistema La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> se puede corroborar con las pruebas TPR de la Figura 3.11, en donde los máximos de consumo de H<sub>2</sub> de las etapas de reducción del Co ocurren a temperaturas mayores en este catalizador.

Con base en los resultados se establece que el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> presenta el mejor desempeño catalítico entre todos los catalizadores analizados para la combustión de hollín con una T<sub>MAX</sub> en 317°C y T<sub>50</sub> en 319°C. Adicionalmente, presenta una alta selectividad hacia la producción de CO<sub>2</sub> del

99.82% y cuenta con una gran estabilidad térmica para la combustión catalítica de hollín.

### 3.2.2. Oxidación de CO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO. En este caso se tomó en cuenta el parámetro  $T_{50}$ , para comparar el desempeño de los diferentes catalizadores. En la Tabla 3.9 se presenta un resumen de los resultados obtenidos.

Tabla 3.9. Resumen de resultados. Oxidación de CO.

Serie	Nomenclatura y %m/m teórico de componentes	$T_{50}$ [°C]
<b>Blancos</b>	Au3%/TiO <sub>2</sub>	15
	Co10%/TiO <sub>2</sub>	157
	La10%/TiO <sub>2</sub>	>500
<b>La-Co</b>	La1%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	171
	La2%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	181
	La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	146
	La4%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	153
	La5%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	153
<b>La-Co dopado con Au y K</b>	Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	44
	K4%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	263
	K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO <sub>2</sub>	218

#### 3.2.2.1. Serie La-Co/TiO<sub>2</sub>

Inicialmente se llevó a cabo la reacción de oxidación de CO con los catalizadores monometálicos de Co y La. Utilizando el catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub> se obtuvo una  $T_{50}$  de 157 °C, mientras que con el catalizador La10%TiO<sub>2</sub> no fue posible

determinar el valor de la  $T_{50}$ , ya que, a una temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , apenas se obtiene 20% de conversión, como se puede observar en la Figura 3.26.

Con la finalidad de comprobar si mediante la incorporación de La al catalizador  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ , también se logra una reducción en la  $T_{50}$ , se evaluaron los catalizadores bimetalicos de la serie  $\text{La-Co}/\text{TiO}_2$ . En la Figura 3.26 se pueden comparar las curvas de conversión de CO en función de la temperatura. Se observa que utilizando los catalizadores con las cargas más bajas de La (1 y 2 %m/m), la oxidación de CO se lleva a cabo a temperaturas más altas que las observadas con el catalizador  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . Por otro lado, se encontró que un incremento en la carga de La (3, 4 y 5% m/m) resulta en un abatimiento favorable de la  $T_{50}$  con respecto a la oxidación de CO con el catalizador  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$ . El catalizador con el mejor desempeño catalítico para esta serie resultó ser el  $\text{La}3\text{-Co}10\%/\text{TiO}_2$  con una  $T_{50}$  de  $146^{\circ}\text{C}$ , el cual resultó ser también el mejor catalizador de la serie  $\text{La-Co}/\text{TiO}_2$  para la combustión de hollín con  $\text{NO}_x$ .

Los resultados de las espectroscopías DRIFT no dieron información acerca de sitios de adsorción de CO sobre Co o La a T ambiente ( $20^{\circ}\text{C}$ ) para el catalizador  $\text{La}3\text{-Co}10\%/\text{TiO}_2$  como puede observarse en la Figura 3.15 (C). Sin embargo, a temperaturas mayores es posible que se favorezca la adsorción de CO sobre Co y La, lo cual explicaría la mejora en actividad catalítica para el catalizador  $\text{La}3\text{-Co}10\%/\text{TiO}_2$  con  $T_{50}$   $146^{\circ}\text{C}$  en contraste con los catalizadores  $\text{Co}10\%/\text{TiO}_2$  y  $\text{La}10\%/\text{TiO}_2$  ( $T_{50}$  en  $157^{\circ}\text{C}$  y  $>500^{\circ}\text{C}$ , respectivamente). Adicionalmente, el espectro DRIFT para el catalizador  $\text{La}3\text{-Co}10\%/\text{TiO}_2$  se pueden observar señales más intensas en la zona de frecuencias de vibración de carbonatos, por lo que se puede inferir que estas especies adsorbidas actúan como intermediarios, los cuales se llegan a liberar a medida que se incrementa la temperatura en forma de  $\text{CO}_2$ . Otro factor es el tamaño de cristal de las fases  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para este catalizador, los cuales son menores en comparación con los catalizadores análogos con carga La1% y La5% como puede observarse en la Tabla 3.5, lo cual repercute en un mejor desempeño catalítico para este caso.

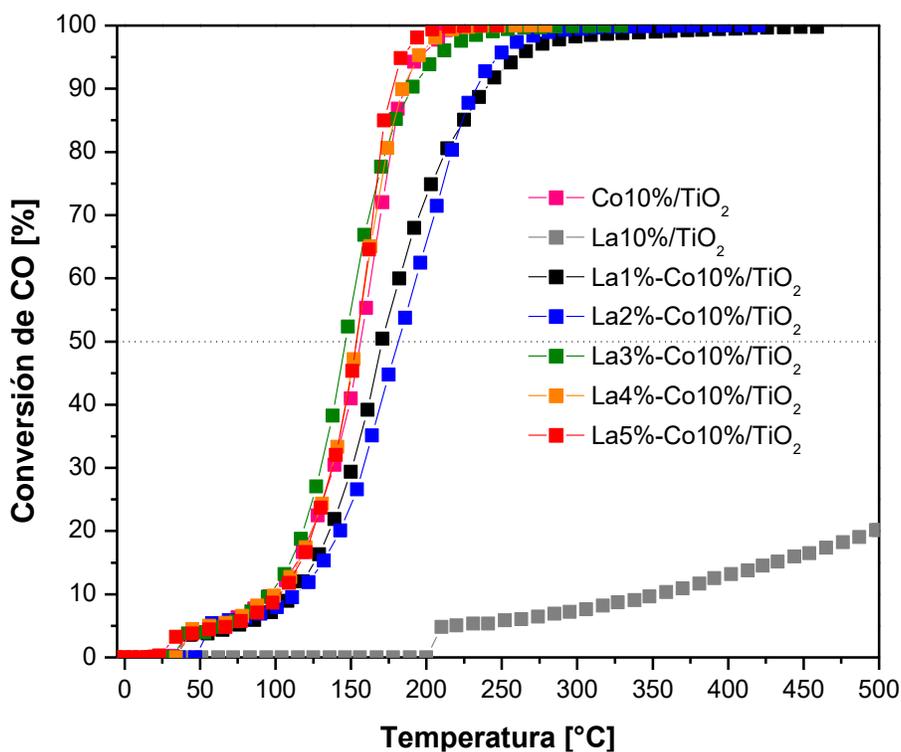


Figura 3.26. Conversión de CO vs temperatura para los catalizadores bimetalicos de La-Co/TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.2.2. Catalizadores de La-Co dopados con Au y K

Al mejor catalizador de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub>, el cual resultó ser el catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, se le realizó un depósito de Au del 3%*m/m* sintetizando de esta manera el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, posteriormente se le realizó una IMP de K 4%*m/m* para obtener el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, cuyos resultados en la evaluación de actividad de oxidación de CO se presentan en la Tabla 3.9. Adicionalmente, se evaluó el catalizador K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, el cual resultó ser el mejor catalizador para la combustión de hollín.

Como se puede observar en la Figura 3.27, la adición de Au 3%*m/m* al sistema catalítico La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> ( $T_{50}=146^{\circ}\text{C}$ ) favorece en gran medida al desempeño catalítico para la oxidación de CO obteniéndose una  $T_{50}$  de 44°C para el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Es importante notar que ninguno de estos catalizadores obtuvo un mejor desempeño catalítico que el catalizador monometálico Au3%/TiO<sub>2</sub>, el cual presenta un efecto sinérgico muy favorable entre el Au y el TiO<sub>2</sub> que se refleja en actividad catalítica a temperaturas por debajo de 0°C y una T<sub>50</sub> a 15°C.

De los resultados de espectroscopía DRIFT se pueden notar dos bandas características de adsorciones del tipo CO-Au<sup>0</sup> y CO-Au<sup>δ-</sup> para el catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub> (Figura 3.16(A)) mientras que para el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> no se pueden observar estas bandas (Figura 3.16(B)) a T ambiente (20°C), lo que podría indicar que el Au quedó ocluido en el Co o el La, por lo que no estaría completamente disponible en la superficie del catalizador. Sin embargo, es posible que el CO se adsorba en los sitios de Au a mayores temperaturas en el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, lo cual explicaría su notoria mejoría en actividad respecto al catalizador La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>. La presencia de los sitios de adsorción CO-Au<sup>0</sup> y CO-Au<sup>δ-</sup> en el catalizador Au3%/TiO<sub>2</sub> desde T ambiente puede ser la razón de su mejor actividad comparado con el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, en donde las nanopartículas de Au reaccionan con el CO como se indica en las Reacciones 9 y 10.



Es probable que el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presente en el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> contribuya con la oxidación de CO aportando más vacancias de oxígeno que se regeneran con el O<sub>2</sub> presente en la mezcla de reacción de manera análoga a lo que ocurre con el TiO<sub>2</sub> en las reacciones 9 y 10. Sin embargo, este proceso sería consecuencia del incremento de temperatura del sistema, el cual se presentaría a temperaturas cercanas a 150°C (T<sub>50</sub> para el catalizador Co10%/TiO<sub>2</sub>), la cual es

considerablemente mayor a la temperatura a la que el efecto sinérgico Au/TiO<sub>2</sub> se presenta en el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>.

Por su parte, el La presente en el catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, podría estar actuando como un promotor modificando la geometría del Co (tamaño de cristal, dispersión y formación de fase anatasa de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), promoviendo la oxidación de CO, ya que, como sugiere el resultado del catalizador La10%/TiO<sub>2</sub> con T<sub>50</sub> a > 500°C parece que el La no participa como un sitio afín al CO. Se puede soportar lo anterior debido a que en ninguno de los resultados DRIFTS se encontró una interacción del tipo CO-La. Por otra parte, en caso de que el La se encontrara como óxido La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el catalizador (de lo cual no se tiene evidencia suficiente) sería un compuesto considerablemente menos reducible comparado con el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cuyas etapas de reducción se identificaron en los resultados TPR, en contraste con el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, del cual no se pudo identificar ninguna etapa de reducción.

Contrario a lo ocurrido en el caso de la combustión de hollín, donde la adición de K favorece al desempeño catalítico de los catalizadores bimetalicos La-Co/TiO<sub>2</sub>, en la oxidación de CO la adición de K se refleja en una menor actividad catalítica. Como puede observarse para los catalizadores K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> en la Figura 3.26 se obtuvieron T<sub>50</sub> a 263 y 218 °C respectivamente. De la Figura 3.16(C) de espectroscopía DRIFT se puede observar que el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> no muestra sitios de adsorción del tipo CO-Au<sup>0</sup> o CO-Au<sup>δ-</sup>. Esto debido probablemente a que el K se encuentra cubriendo las nanopartículas de Au o envenenando los sitios del TiO<sub>2</sub> o de los otros óxidos metálicos presentes (vacancias de oxígeno), impidiendo de esta manera que el CO se adsorba sobre los sitios de Au. Además, en contraste con los otros catalizadores, el catalizador K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> presenta bandas de mayor intensidad en la zona de frecuencias de vibración de carbonatos, lo cual puede explicar la pobre actividad catalítica del mismo, ya que los sitios de las nanopartículas de Au se pueden encontrar impedidos debido a la adsorción de carbonatos. En adición y congruente con los resultados TEM el catalizador K4%-

Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> cuenta con tamaño de nanopartícula promedio de Au de 4.6 nm, contra los 4.1 nm del catalizador Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub>, el cual obtuvo un mejor desempeño con una T<sub>50</sub> de 44 °C.

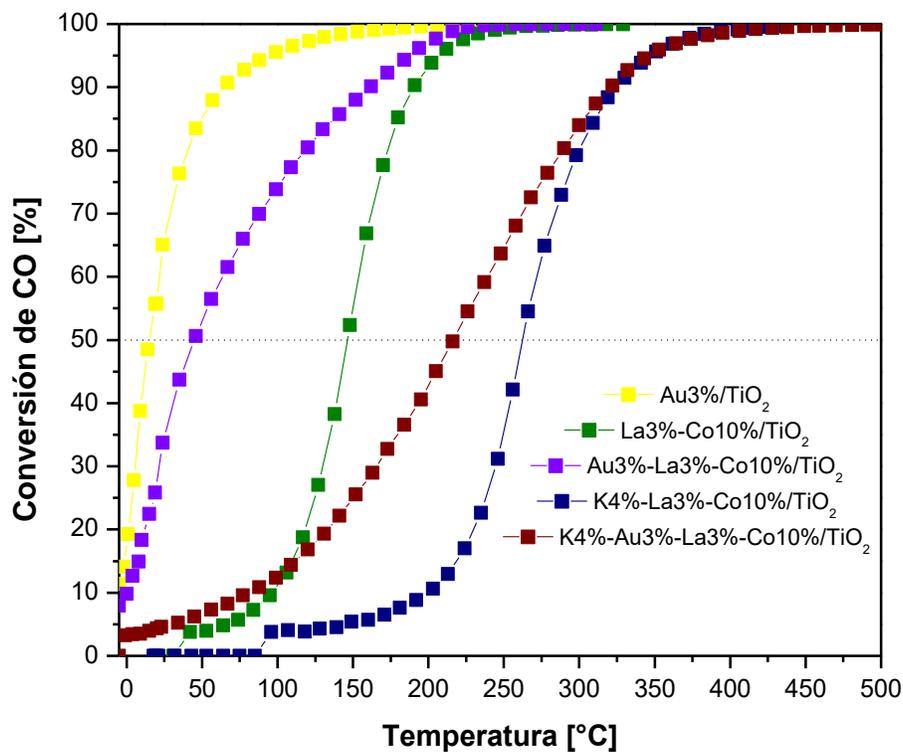


Figura 3.27. Conversión de CO vs temperatura para catalizadores bimetalicos de La-Co/TiO<sub>2</sub> dopados con Au y K.

## 4. CONCLUSIONES

Los catalizadores bimetálicos de La-Co/TiO<sub>2</sub> presentan diferencias fisicoquímicas que mejoran la actividad catalítica comparado con los catalizadores monometálicos Co/TiO<sub>2</sub> y La/TiO<sub>2</sub>. Entre las principales diferencias se encuentran la disminución del tamaño de cristal y el incremento de la reducibilidad del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, favoreciendo la combustión de hollín y a la oxidación de CO.

La presencia de NO<sub>x</sub> como oxidantes intermediarios incrementaron la actividad de los catalizadores de la serie La-Co/TiO<sub>2</sub>, esto debido a la contribución de estas especies, donde el NO reacciona primeramente con O<sub>2</sub> dando lugar a la formación de NO<sub>2</sub>, oxidante fuerte que reacciona con el hollín, favoreciendo la combustión a temperaturas cercanas a la T<sub>MAX</sub>.

La adición de K por IMP 4%/m al sistema La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> provoca una mayor actividad catalítica en la combustión de hollín, atribuido a una mejora en la movilidad de superficie de las especies de O<sub>2</sub> (O<sub>ads</sub>, O<sub>sup</sub> y O<sub>red</sub>) y un incremento en la estabilidad térmica.

La presencia de Au 3%/m en los sistemas catalíticos Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y K4%-Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> provocó un ligero incremento en la T<sub>MAX</sub> en la combustión de hollín y no mejoró la selectividad en generación de CO<sub>2</sub> significativamente, esto debido a que los sitios de Au se podrían encontrar ocluidos en el Co o el La o podrían encontrarse cubiertos o envenenados por el K impregnado.

El catalizador con mejor actividad en la combustión de hollín resultó ser el K4%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> en presencia de NO<sub>x</sub> con una T<sub>MAX</sub> en 317 °C y una selectividad hacia el CO<sub>2</sub> del 99.82%. Este catalizador también presentó una buena estabilidad térmica después de someterse a cinco ciclos de uso.

Para el caso de la oxidación de CO la adición de K por IMP 4%*m/m* al sistema La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> y Au3%- La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> reduce la actividad drásticamente, esto debido a que el K podría estar impregnándose sobre los sitios de Au, o sobre las vacancias de oxígeno del TiO<sub>2</sub> o de los óxidos metálicos presentes, envenenándolos. Adicionalmente, la adición de K provoca un incremento en el tamaño de nanopartículas de Au y en la afinidad que confiere a los materiales para adsorber carbonatos, impidiendo al CO de adsorberse en los sitios más activos de Au.

Para la oxidación de CO el depósito de Au 3%*m/m* en el sistema catalítico La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> resultó en una mejora de la T<sub>50</sub> disminuyendo notoriamente esta temperatura. El segundo mejor catalizador para la oxidación de CO en este estudio resultó ser el Au3%-La3%-Co10%/TiO<sub>2</sub> con una T<sub>50</sub>= 44 °C, solo después del catalizador monometálico Au3%/TiO<sub>2</sub> con una T<sub>50</sub>= 15°C.

## 5. ANEXOS

### Anexo A. Cálculo para la síntesis de catalizadores por el método DPU e impregnación incipiente para catalizadores con K.

En esta sección se presenta un ejemplo de la memoria de cálculo y las fórmulas utilizadas para la síntesis de los catalizadores bimetálicos de La-Co soportados en 1g de  $TiO_2$  a partir del %m/m determinado para Co y La. También, se muestra un ejemplo de la memoria de cálculo para el del depósito de nanopartículas de Au. Por último, se da un ejemplo de preparación por impregnación incipiente para el caso de los catalizadores con K.

Los datos de los reactivos utilizados son los siguientes:

- Nitrato de cobalto hexahidratado  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ( $\geq 98\%$ , *Sigma – Aldrich*)  
Masa molar: 291.03 g/mol
- Nitrato de lantano hexahidratado  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ( $\geq 99\%$ , *Sigma – Aldrich*)  
Masa molar: 433.01 g/mol
- Ácido cloroáurico  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  ( $\geq 99\%$ , *Sigma – Aldrich*)  
Masa molar: 393.83 g/mol
- Urea  $CH_4N_2O$  ( $\geq 99\%$ , *Sigma – Aldrich*)  
Masa molar: 60.06 g/mol

Masa molecular de los cationes metálicos:

- $M_{Co^{2+}}: 58.993 \frac{g}{mol}$
- $M_{La^{3+}}: 138.9 \frac{g}{mol}$
- $M_{Au^+}: 196.96 \frac{g}{mol}$

Relaciones de concentración molar:

- $\frac{[Precursor_{Co^{2+}}]}{[Urea]} = \frac{1}{25}; [Urea] = 0.42 M$
- $\frac{[Precursor_{Au^+}]}{[Urea]} = \frac{1}{100}; [Urea] = 0.42 M$

Para los cálculos se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$x_{M^{n+}} = \frac{m_{M^{n+}}}{m_{M^{n+}} + m_{sop}}$$

Por lo que:

$$m_{M^{n+}} = \frac{(x_{M^{n+}})(m_{sop})}{1 - x_{M^{n+}}} \quad (\text{Ecuación A. 1})$$

Para el caso en la que la relación de 1 mol de precursor contiene 1 mol de ion metálico:

$$m_{prec} = m_{M^{n+}} \left( \frac{M_{prec}}{M_{M^{n+}}} \right) \quad (\text{Ecuación A. 2})$$

$$n_{prec} = \frac{m_{prec}}{M_{prec}} \quad (\text{Ecuación A. 3})$$

$$V_{H_2O} = \frac{n_{prec}}{[Precursor_{M^{n+}}]} \quad (\text{Ecuación A. 4})$$

$$m_{urea} = V_{H_2O} * M_{urea} * [Urea] \quad (\text{Ecuación A. 5})$$

Donde:

$x_{M^{n+}}$ : Composición en masa del ion metálico

$m_{M^{n+}}$ : Masa del ion metálico, en g

$m_{sop}$ : Masa del soporte ( $TiO_2$ ), en g

$M_{prec}$ : Masa molar del precursor metálico, en  $\frac{g}{mol}$

$M_{M^{n+}}$ : Masa molar del ion metálico, en  $\frac{g}{mol}$

$M_{Urea}$ : Masa molar de urea, en  $\frac{g}{mol}$

$n_{prec}$ : Moles del precursor metálico

$V_{H_2O}$ : volumen de agua destilada, en L

$[Precursor_{M^{n+}}]$ : Concentración molar del precursor metálico, en  $\frac{mol}{L}$

$[Urea]$ : Concentración molar de urea, en  $\frac{mol}{L}$

## MEMORIA DE CÁLCULO

### Depósito de $Co^{2+}$

Para 1g de soporte  $TiO_2$ , 10.0%*m/m* de  $Co^{2+}$

$$m_{Co^{2+}} = \frac{(0.1)(1g)}{1 - 0.1} = 0.1111g \text{ de } Co^{2+}$$

$$m_{prec \text{ de } Co^{2+}} = 0.1111g \left( \frac{291.03 \frac{g}{mol}}{58.993 \frac{g}{mol}} \right) = 0.54814g \text{ de precursor de } Co^{2+}$$

$$n_{prec \text{ de } Co^{2+}} = \frac{0.54814g}{291.03 \frac{g}{mol}} = 1.8834 * 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[Precursor_{Co^{2+}}] = \frac{0.42M}{25} = 0.0168M$$

$$V_{H_2O} = \frac{1.8834 * 10^{-3} \text{ mol}}{0.0168 \frac{mol}{L}} = 0.11211 \text{ L} = 112.11 \text{ mL}$$

$$m_{urea} = (0.11211L) \left( \frac{0.42mol}{L} \right) \left( \frac{60.06g}{mol} \right) = 2.82801g \text{ de urea}$$

### Depósito de $La^{3+}$

Para 1g de soporte, 2.0%*m/m* de  $La^{3+}$

$$m_{Co^{2+}} = \frac{(0.02)(1g)}{1 - 0.02} = 0.02041g \text{ de } La^{3+}$$

$$m_{prec \text{ de } La^{3+}} = 0.02041g \left( \frac{433.01 \frac{g}{mol}}{138.9 \frac{g}{mol}} \right) = 0.06362g \text{ de precursor de } La^{3+}$$

Para la realización del coDPU para la síntesis de los catalizadores bimetalicos Co-La/TiO<sub>2</sub> se utilizó la masa calculada del precursor de Co<sup>2+</sup>, el volumen de agua y la masa de urea calculados para el depósito del Co<sup>2+</sup> y la masa del precursor de La<sup>3+</sup> calculada con la ecuación A. 2 para su respectivo depósito.

### Depósito de Au<sup>+</sup>

Para 1g de soporte, 3% m/m de Au<sup>+</sup>

$$m_{Au^+} = \frac{(0.03)(1g)}{1 - 0.03} = 0.03093g \text{ de } Au^+$$

$$m_{prec \text{ de } Au^+} = 0.03093g \left( \frac{393.83 \frac{g}{mol}}{196.96 \frac{g}{mol}} \right) = 0.06184g \text{ de precursor de } Au^+$$

$$n_{prec \text{ de } Au^+} = \frac{0.06184g}{393.83 \frac{g}{mol}} = 1.57022 * 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[Precursor_{Au^+}] = \frac{0.42M}{100} = 0.0042M$$

$$V_{H_2O} = \frac{1.57022 * 10^{-4} \text{ mol}}{0.0042 \frac{mol}{L}} = 0.03739 \text{ L} = 37.39mL$$

$$m_{urea} = (0.03739L) \left( \frac{0.42mol}{L} \right) \left( \frac{60.06g}{mol} \right) = 0.94310g \text{ de urea}$$

### Impregnación de K<sup>+</sup>

Para 0.5g de soporte, 4% m/m de K<sup>+</sup>

Se utilizaron las ecuaciones A.1 y A.2. La masa calculada del precursor de K<sup>+</sup> se disolvió en ~0.3mL de agua, la cual se añadió al soporte seco con ayuda de una pipeta Pasteur.

$$m_{K^+} = \frac{(0.04)(0.5g)}{1 - 0.03} = 0.02083g \text{ de } K^+$$

$$m_{prec \text{ de } K^+} = 0.02083g \left( \frac{56.1086 \frac{g}{mol}}{39.0983 \frac{g}{mol}} \right) = 0.02989g \text{ de precursor de } K^+$$