



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto

Hidrogenación del naftaleno utilizando nanopartículas de oro soportadas en óxidos mixtos
de Ti y Al

TESIS

Que como para obtener el grado de:

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Jesús Emmanuel Sevilla Robles

Director de tesis:

Dr. Carlos Martín Cortés Romero

Secretario:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Vocal:

Dra. Carmen L. Peza Ledesma

Sinodal:

Dr. José de Jesús Coronel Hernández.

Suplente:

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



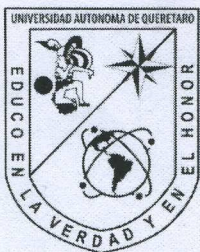
Hidrogenación del naftaleno utilizando
nanopartículas de oro soportadas en óxidos mixtos
de Ti y Al

por

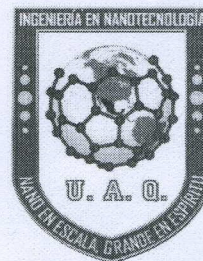
Jesús Emmanuel Sevilla Robles

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: IGLIN-242305



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería en Nanotecnología



Tesis para obtener el grado de Licenciatura:

Hidrogenación del naftaleno utilizando nanopartículas de oro
soportadas en óxidos mixtos de Ti y Al

Alumno:

Jesús Emmanuel Sevilla Robles

Director de tesis:

Dr. Carlos Martín Cortés Romero

Codirector:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Carlos Martín Cortés Romero
Presidente


Firma

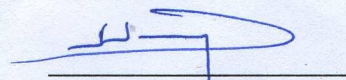
Dr. Rufino Nava Mendoza
Secretario


Firma

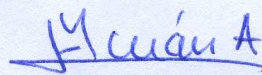
Dra. Carmen L. Peza Ledesma
Vocal


Firma

Dr. José de Jesús Coronel Hernández
Sinodal


Firma

Dr. María de los Angeles Cuán Hernández
Sinodal


Firma

Agradecimientos

Las primeras personas a las que quisiera agradecer son mis padres. Agradezco mucho el que me brindaran la posibilidad de ingresar a la universidad, misma que ellos no tuvieron debido a su estilo de vida. Valoro mucho tal oportunidad, y espero que el presente trabajo y mi egreso de la carrera de Ingeniería en Nanotecnología, sirvan un poco como compensación inicial por estos ya más de 5 años de apoyo.

Quiero agradecer, además, al Dr. Carlos Martín Cortés Romero, a la Dra. Ma. de los Ángeles Cuán Hernández, al Dr. Rufino Nava Mendoza, a la Dra. Carmen Peza Ledesma y al Dr. José de Jesús Coronel Hernández por su amabilidad al aceptar involucrarse en mi proyecto de tesis. Al final del día, todos dedicaron algo de su tiempo para apoyarme en el proceso, así que estoy muy agradecido.

Me gustaría mencionar particularmente al Dr. Carlos y la Dra. Cuán, puesto que fueron las personas a las que más les robé de su tiempo y sé que quizá llegue a poner a prueba su paciencia, de alguna manera u otra. El hecho de que hayan aceptado dirigir mi tesis de licenciatura es muy honorable, puesto que sé que, al igual que todos los aquí mencionados, tienen proyectos, que sin afán de despreciar los trabajos de licenciatura, podrían considerarse de mayor impacto.

Finalmente, quisiera reconocer y agradecer a cada una de las instituciones y personas que brindaron su apoyo a lo largo del fundamental proceso de caracterización de los materiales sintetizados, a saber:

Dr. Eric Rivera Muñoz, responsable de autorizar los estudios realizados en el C.F.A.T.A., UNAM. Todos los involucrados agradecemos su colaboración. Indudablemente, la fraternidad que implican las colaboraciones entre instituciones es uno de los aspectos que más marcados se quedan conmigo.

Mtro. Manuel Aguilar Franco, del C.F.A.T.A. de la UNAM, quien brindó su apoyo y paciencia en la caracterización de los materiales mediante Microscopía Electrónica y EDS. Los doctores y yo apreciamos mucho su amabilidad al ofrecerse a prestaros las rejillas.

Dra. Carmen L. Peza Ledesma y Dra. Beatriz Marcela Millán Malo del C.F.A.T.A, UNAM, ambas responsables de realizar los estudios por fluorescencia y difracción de rayos x. Tuve la oportunidad de realizar un par de análisis bajo la supervisión de la Dra. Carmen. Sé que en una ocasión también puse a prueba su paciencia y me disculpo por ello. A su vez, agradezco infinitamente su carisma y disposición para que yo aprendiera lo máximo posible durante mi estadía en su laboratorio.

Dr. Carlos Durán y Mario Rodríguez Varela (Técnico Académico), ambos adscritos al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental de la UNAM, muchas gracias por brindar su repetido apoyo en la evaluación fotocatalítica de los materiales. Realmente nunca imaginé que para mi trabajo de tesis realizaría una colaboración fuera del estado de Querétaro. Aquí recalco el valor y la importancia de las colaboraciones. Me gustaría agradecer no sólo a las instituciones involucradas en el presente, sino a todas aquellas que permitan colaboraciones, junto con los directivos responsables de aceptar tales. Muchas gracias por romper las barreras territoriales e institucionales en pos del desarrollo científico.

RESUMEN

Se estudiaron TiO_2 y óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se llevaron a cabo diferentes relaciones molares de titania y alúmina, a saber, 1.8:1, 3.9:1 y 6.2:1, a través del método Sol-Gel. También se preparó otro lote con las mismas relaciones molares, pero incorporando nanopartículas de oro (Au-NPs), por el método de deposición de precipitación, alcanzando una concentración de 1% en peso de Au-NPs; con la finalidad de evaluar la actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno y fotocatalítica en la producción de H_2 , además de evaluar las propiedades fisicoquímicas de los óxidos mixtos. Para la evaluación y caracterización fisicoquímica, se utilizaron las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), Microscopía Electrónica de Barrido de Transmisión (STEM), Espectroscopía Raman y Espectroscopía UV-Vis. Los resultados por XRD mostraron la presencia de la fase cristalina anatasa de TiO_2 junto con una fase amorfa del Al_2O_3 . La morfología de las muestras resultó esférica y pseudoesférica, con aglomeración de partículas. El tamaño de las nanopartículas de oro resultó ser de alrededor de 28 nm. Los resultados por EDS mostraron una homogeneidad en la mezcla de óxidos mixtos, además de una alta dispersión de las nanopartículas de oro. Se determinó que la presencia de Al_2O_3 en la titania aumentaba considerablemente su brecha energética (bandgap). En el caso de los óxidos mixtos, la presencia del Au introdujo estados trampa al sistema, lo cual ayudo a mejorar la fotoactividad del catalizador y probablemente a prolongar la duración del par hueco-electrón. La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada en un fotoreactor con luz UV en el rango de los 254 nm, con seguimiento por cromatografía de gases. La presencia de Al_2O_3 en el TiO_2 puro no influyó considerablemente en su actividad fotocatalítica, la cual resultó similar a la fotólisis del agua, utilizada como referencia. Por otro lado, la incorporación del Au en el TiO_2 y los óxidos mixtos, favoreció sustancialmente su desempeño, encontrando el siguiente orden: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6.2:1 > 3.9:1 > 1.8:1. La actividad catalítica en la reacción de hidrogenación del naftaleno fue seguida en un reactor Batch de laboratorio a temperaturas de 110 y 250 °C y presiones de 20 y 50 bar, con seguimiento por cromatografía de gases. En este caso no se observó actividad catalítica considerable de los materiales Au/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la hidrogenación del naftaleno en las condiciones de estudio.

ABSTRACT

TiO₂ and mixed oxides of TiO₂-Al₂O₃ were studied. Different titania and alumina molar ratios were carried out, such as 1.8:1, 3.9:1 and 6.2:1, through the Sol-Gel method. Another batch of samples was prepared with the same molar ratios, but incorporating gold nanoparticles (Au-NPs), by the precipitation deposition method, reaching a concentration of 1% WT of Au-NPs; to evaluate the catalytic activity in the hydrogenation of naphthalene and photocatalytic activity in the production of H₂, in addition to evaluating the physicochemical properties of mixed oxides. For the physicochemical evaluation the X Ray Diffraction (XRD), X Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Microscopy (EDS), Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM), Raman Spectroscopy and UV-Vis Spectroscopy techniques were carried out. The results by XRD showed the presence of the anatase crystalline phase of TiO₂ along with an amorphous phase of the Al₂O₃. The morphology of the samples was spherical and pseudospherical, with particle agglomeration. The size of the gold nanoparticles turned out to be around 28 nm. The results by EDS showed homogeneity in the mixed oxides, in addition to a high dispersion of gold nanoparticles. It was determined that the presence of Al₂O₃ in the TiO₂ considerably increased its energy gap (Bandgap), being the same case for the incorporation of Au, only slightly. In the case of the mixed oxides, the presence of Au promoted trap states in the system, which helped to improve the photoactivity of the catalyst and probably to prolong the hole-electron pair. The photocatalytic activity of the materials was evaluated in a photoreactor with UV light in the range of 254 nm, with monitoring by gas chromatography. The presence of Al₂O₃ in pure TiO₂ did not significantly influence its photocatalytic activity, which was like the photolysis of water, used as a reference. On the other hand, the incorporation of Au in TiO₂ and mixed oxides, substantially favored its performance, finding the following order TiO₂-Al₂O₃: 6.2:1 > 3.9:1 > 1.8:1. The catalytic activity for the hydrogenation reaction of naphthalene was followed with a batch reactor at temperatures of 110 and 250 °C and pressures of 20 and 50 bar, with monitoring by gas chromatography. In this case, no significant catalytic activity was observed at the studied reaction conditions.

Contenido

I.	Introducción	11
II.	Antecedentes	11
1.	Naftaleno	11
2.	Hidrogenación de compuestos aromáticos	12
2.1.	Hidrogenación del Naftaleno.....	12
3.	Nanopartículas de Oro (Au-NPs)	14
3.1.	Actividad Catalítica de las Au-NPs.....	15
3.2.	Catalizadores de oro en las reacciones de Hidrogenación.....	16
4.	Método Sol-Gel	16
5.	Método de Precipitación-Deposición	17
6.	Nanopartículas y semiconductores	19
III.	Justificación.....	21
IV.	Objetivos	22
1.	Objetivo General	22
2.	Objetivos Específicos	22
V.	Hipótesis.....	22
VI.	Metodología	22
1.	Síntesis de los soportes catalíticos (óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	22
2.	Incorporación de las nanopartículas de oro en los soportes catalíticos	23
3.	Caracterización Físicoquímica	24
3.1.	Difracción de Rayos X	24
3.2.	Espectrometría UV-Vis	24
3.3.	Raman	25
3.4.	Microscopía Electrónica y Espectroscopía por dispersión de energía	25
3.5.	Fluorescencia de Rayos X.....	25
4.	Evaluación Catalítica.....	25
4.1.	Evaluación catalítica en la hidrogenación del naftaleno	25
4.2.	Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno.....	25
VII.	Resultados y Discusión	26
1.	Caracterización Físicoquímica	26
1.1.	Difracción de rayos X	26
1.2.	Microscopía Electrónica.....	28

1.3.	Espectroscopía de Energía Dispersiva	33
1.4.	Fluorescencia de rayos X	35
	37
1.5.	Espectrometría UV-Vis	39
1.6.	Raman	45
2.	Evaluación Catalítica.....	46
2.1.	Evaluación fotocatalítica	46
VIII.	Resumen de resultados	49
IX.	Conclusiones	50
X.	Referencias.....	51
XI.	ANEXO.....	55
1.	Detalles generales de los equipos de caracterización	55
2.	Detalles generales de los reactivos utilizados	55
3.	Detalles generales de los equipos utilizados en las evaluaciones catalíticas.....	56
4.	Cálculos de relaciones molares	56
5.	Cantidad de precursores utilizada	59

Lista de Figuras

Figura 1: Molécula del naftaleno	12
Figura 2: Hidrogenación del Naftaleno. [Feiner <i>et al.</i>]	12
Figura 3: Quimisorción del hidrógeno en Au/Al ₂ O ₃ en función del tamaño de partícula. [Bond <i>et al.</i>]	16
Figura 4: Esquema del proceso Sol-Gel. [Pierre <i>et al.</i>]	18
Figura 5: Esquemización del método de Deposición-Precipitación para nanopartículas metálicas en grafeno. [Albero <i>et al.</i>]	19
Figura 6: Formación de la barrera Shottky entre un semiconductor tipo n y un metal. a) antes del contacto, b) después del contacto. [Khan <i>et al.</i>].....	20
Figura 7: Proceso de síntesis de los soportes catalíticos (óxidos mixtos de Ti y Al). Se sintetizaron 3 relaciones molares (véase Anexo).....	23
Figura 8: Proceso de incorporación de las nanopartículas de oro en los soportes catalíticos. Se esperó una carga teórica del 1% wt.	24
Figura 9: Difractograma de las muestras con TiO ₂ y Au/TiO ₂	26
Figura 10: Difractograma de los soportes catalíticos, TiO ₂ -Al ₂ O ₃	26
Figura 11: Difractograma de los soportes catalíticos con nanopartículas de oro incorporadas, Au/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃	27
Figura 12: Micrografías SEM y sus correspondientes STEM para las muestras: 1) TiO ₂ y 2) Au/TiO ₂ , a 250,000 aumentos. Los análisis fueron hechos utilizando rejillas de cobre.	28
Figura 13: Micrografías SEM para las muestras TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: 1) 1.8:1, 2) 3.9:1 y 3) 6.2:1. Los aumentos correspondientes son: a) 1000, b) 10,000 y c) 40,000. 29	
Figura 14: Micrografías SEM para las muestras Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: 1) 1.8:1, 2) 3.9:1 y 3) 6.2:1. Los aumentos correspondientes son: a) 5000, b) 50,000 y c) 100,000.	30
Figura 15: Micrografías SEM y sus correspondientes STEM para las muestras Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1, a 250,000 aumentos. Los análisis fueron hechos utilizando rejillas de cobre.....	31
Figura 16: Micrografías SEM de la muestra Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relación molar TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de 3.9:1. Los aumentos correspondientes son: a) 50,000, b)150,000, c) 300,000 y d) 501,000.	32
Figura 17: Análisis EDS para las muestras TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1. Óxígeno (verde), Titanio (rojo), Aluminio (azul).....	34
Figura 18: Análisis EDS para las muestras Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1. Aluminio (verde), Oro (amarillo), Oxígeno (azul), Titanio (rojo).....	34
Figura 19: Resultados de los análisis por FRX para las muestras: a) TiO ₂ y b) Au/TiO ₂	35
Figura 20: Resultados de los análisis por FRX para las muestras TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1.	36
Figura 21: Resultados de los análisis por FRX para las muestras Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con relaciones molares TiO ₂ :Al ₂ O ₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1.....	37

Figura 22: Espectro de absorbancias y Tauc plot de la muestra de TiO ₂ puro.....	39
Figura 23: a) Espectro de absorbancias de la muestra Au/TiO ₂ . 1) Segmento de la señal de absorbancia para el TiO ₂ , 2) Segmento correspondiente al plasmón superficial del oro, b) Tauc plot del respectivo segmento.	40
Figura 24: Espectro de absorbancias para las muestras de TiO ₂ -Al ₂ O ₃ con su respectivo Tauc plot.	41
Figura 26: Espectro de absorbancias sin segmentar de todas las muestras sintetizadas, con su respectivo Tauc plot.	42
Figura 27: Acercamientos a las regiones correspondientes a: a) los óxidos, b) plasmón superficial del oro, en el Tauc plot de todas las muestras.	43
Figura 28: Resultados de los análisis Raman para las muestras TiO ₂ y Au/TiO ₂	45
Figura 29: Resultados de los análisis Raman para las muestras TiO ₂ -Al ₂ O ₃	45
Figura 30: Resultados de los análisis Raman para las muestras Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	46
Figura 31: Resultados de la evaluación fotocatalítica para las muestras sintetizadas, utilizando luz UV	47
Figura 32: Resultados de la evaluación fotocatalítica para las muestras sintetizadas, utilizando luz visible.	47

Lista de Tablas

Tabla 1: Productos de la hidrogenación del naftaleno obtenidos utilizando un catalizador de CoO+MoO ₃ +Al ₂ O ₃ . * Alimentación: 0.25kg/litro h ** Alimentación: 1.0kg/litro h. [Krichko <i>et al.</i>]	13
Tabla 2: Mezclas modelo utilizadas por el equipo de trabajo de Vega-Merino.	14
Tabla 3: Condiciones y resultados experimentales reportadas por Vega-Merino <i>et al.</i> para la hidrogenación del naftaleno utilizando el catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	15
Tabla 4: Resultados de los análisis por FRX para las muestras TiO ₂ y Au/TiO ₂	35
Tabla 5: Resultados de los análisis por FRX para las muestras TiO ₂ -Al ₂ O ₃	38
Tabla 6: Resultados de los análisis por fluorescencia de rayos X para las muestras de Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	38
Tabla 7: Cálculos de energías de Bandgap y estados trampa.	44
Tabla 8: Análisis cinético de las pruebas fotocatalíticas.	49
Tabla A1: Técnicas y equipos de caracterización utilizados.	55
Tabla A2: Reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis.	56

Tabla A3: Detalles generales de los equipos utilizados en las evaluaciones catalíticas.....	56
Tabla A4: Cantidad de precursores esperada	60
Tabla A5: Cantidad de precursores utilizada.	60

I. Introducción

La creación y estudio de catalizadores se ha vuelto una necesidad debido a que las reacciones catalíticas son de particular interés para el sector industrial y científico. Uno de los principales fines del uso de catalizadores es lograr la reducción del gasto energético que conllevan las reacciones catalíticas.

El área pertinente al estudio de catalizadores se denomina Catálisis y está íntimamente relacionada con la ingeniería de los procesos químicos, o más particularmente; la ingeniería de reactores. Esto es debido a que para el desarrollo de un nuevo catalizador se requiere, además de la síntesis y caracterización de este, la evaluación de su desempeño en un reactor, la cual se realiza primero a escala laboratorio, así como también el modelado de los procesos involucrados (mecanismo de reacción), el cual resulta ser de importancia ya que ayuda a entender aspectos fundamentales del proceso que se lleva a cabo, mismos que están íntimamente relacionados con las propiedades electrónicas del catalizador.

Hoy en día se sabe que algunos materiales nanoestructurados presentan propiedades catalíticas que muestran un mejor desempeño con respecto a los catalizadores convencionales. El aumento del desempeño, además de las propiedades electrónicas, características de cada elemento involucrado en el material, se relaciona normalmente con la alta área superficial que poseen los materiales nano estructurados, la cual involucra a su vez un aumento en la cantidad de sitios catalíticos. Así pues, el uso de nanomateriales en el área de catálisis se ha incrementado con el paso del tiempo. Uno de los formatos de combinación en los que se pueden presentar los materiales nanoestructurados es el de soporte. Particularmente, se utilizan nanopartículas metálicas soportadas en óxidos metálicos.

En el presente trabajo se propone el estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de oro (Au-NPs) soportadas en óxidos mixtos de Titanio y Aluminio ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), los cuales fueron probados en la reacción de hidrogenación del naftaleno y producción de hidrógeno a partir de agua. Las potenciales aplicaciones de este tipo de materiales como catalizadores fueron probados resultando que la combinación de ellos supera las propiedades catalíticas en el caso de la producción de hidrógeno mediante la fotólisis del agua con respecto a cuando se encuentran puros.

II. Antecedentes

1. Naftaleno

El naftaleno (C_{10}H_8) es un sólido blanco presente en los combustibles fósiles. Fue descubierto por primera vez en 1819 por Garden en el alquitrán de hulla. [Beyer *et al.*]. El naftaleno se consideró primeramente como un hidrocarburo policíclico aromático no carcinogénico (PAH). Sin embargo, actualmente es clasificado como un compuesto potencialmente carcinogénico. [Preuss *et al.*]

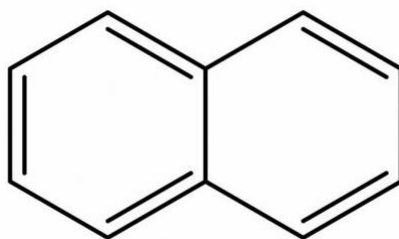


Figura 1: Molécula del naftaleno.

2. Hidrogenación de compuestos aromáticos

La hidrogenación de aromáticos es una reacción importante para la industria de las refinerías. La hidrogenación de compuestos aromáticos puede producir cicloalcanos y así incrementar el número e índice de cetano, favoreciendo combustión de calidad.

Debido que la hidrogenación es una reacción exotérmica, es favorecida en temperaturas bajas. Sin embargo, los catalizadores convencionales de Ni-Mo y Co-Mo son usualmente activos a temperaturas altas y sufren de limitaciones termodinámicas en las reacciones de hidrogenación. [He *et al.*]

La energía de enlace de los anillos aromáticos puede disminuir al reducir los enlaces C=C en enlaces C-C. Así, la reactividad de cracking de los aromáticos policíclicos se puede reforzar mediante la hidrogenación. [Kirumakki *et al.*]

2.1. Hidrogenación del Naftaleno

Uno de los usos más importantes del naftaleno es el de materia prima para la producción de tetralina, la cual es usada como solvente y para otros propósitos. [Krichko *et al.*]

La molécula del Naftaleno puede reaccionar con 2 moles de hidrógeno para formar tetralina. A su vez, la tetralina puede proporcionar 2 moles de hidrógeno al reorganizarse para formar naftaleno. La hidrogenación con 3 moles de hidrógeno da lugar a la formación de decalina saturada. Debido a su gran estabilidad, la decalina no tiene la capacidad de actuar como donador de hidrógeno, en contraste con la tetralina. [Feiner *et al.*]

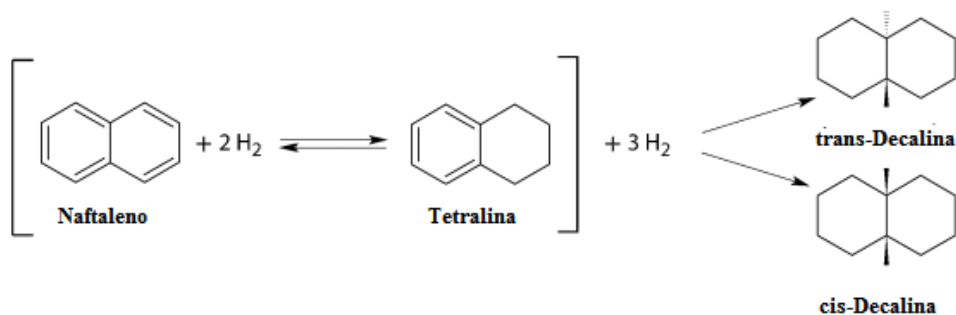


Figura 2: Hidrogenación del Naftaleno. [Feiner *et al.*]

Existen diversos estudios cinéticos para la reacción de hidrogenación del naftaleno utilizando diversos catalizadores. Se puede establecer que los modelos cinéticos dependen del catalizador utilizado. [Sánchez-Minero *et al.*] Así, mientras que la hidrogenación es mejor descrita mediante un modelo de Langmuir-Hinshelwood de dos sitios para un catalizador de NiO/SiO₂-Al₂O₃. [Kirumakki *et al.*], para un catalizador de Pt/TiO₂-ZrO₂ se ajusta mejor un modelo de un sitio. [Lu *et al.*]

La hidrogenación del naftaleno catalizada por metales nobles suele presentar alta selectividad a la tetralina, ya que el naftaleno interacciona fuertemente con la superficie de los metales y previene la hidrogenación de la tetralina. En el caso de los metales de transición, éstos presentan baja selectividad a la tetralina; pero son más baratos. Se ha demostrado que, para reacciones involucrando catalizadores basados en Fe y Mo, esta selectividad se puede aumentar utilizando agua de alta temperatura (HTW) como solvente o aditivo. [Cheng *et al.*]

Las condiciones de operación pueden influir en los porcentajes de conversión. Hassan *et al.* reporta que, para un catalizador de NiMo/Al₂O₃, al operar en condiciones supercríticas la conversión del naftaleno puede decaer hasta el 58% y hasta el 35% en condiciones subcríticas, después de 7 horas. [Hassan *et al.*]

Otro aspecto que considerar es la desactivación de los catalizadores, misma que puede ocurrir a consecuencia de la formación de coque. [Merino *et al.*] La presencia de azufre en la alimentación también puede influir en el desempeño catalítico. Para catalizadores de Ni/Al₂O₃ el envenenamiento por azufre llega a ser irreversible. [Monteiro-Gezork *et al.*]

Kirichko *et al.* reportan los productos de la hidrogenación del naftaleno obtenidos utilizando un catalizador de CoO+MoO₃+Al₂O₃ a una presión de hidrógeno de 20 atm y una alimentación de crudo de 0.5kg/litro h (% wt.). En la Tabla 1 se ilustran los resultados.

Tabla 1: Productos de la hidrogenación del naftaleno obtenidos utilizando un catalizador de CoO+MoO₃+Al₂O₃. * Alimentación: 0.25kg/litro h ** Alimentación: 1.0kg/litro h. [Krichko *et al.*]

Hidrocarburo	Hidrogenación a: (°C)										
	250	300	325	350*	350	350**	375	400	450	500	500
Naftaleno	97.1	84.3	51.6	18.6	30.4	37.2	36.2	51.2	81.5	85.9	86.5
Tetralina	-	12.7	45.5	74.4	65.1	60.2	59.0	43.2	12.2	3.7	0.9
Trans-Decalina	-	-	-	3.2	1.6	-	2.1	0.4	Trazas	Trazas	-
Cis-Decalina	-	-	-	0.9	Trazas	-	Trazas	0.3	0.9	0.8	-
Aromáticos monocíclicos C8-C10	-	-	-	-	-	-	-	2.1	2.6	3.8	4.2
Etilbenzeno	1.0	3.0	2.9	2.9	2.9	2.6	2.7	2.8	2.8	2.6	2.8
Tolueno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2	5.6
Benzotiofeno	1.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Mi Xing *et al.* estudiaron el efecto de las condiciones de reacción en la hidrogenación del naftaleno a decalina utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃. Sus resultados sugieren que la conversión del naftaleno y la selectividad a trans y cis-decalina están íntimamente relacionados con las condiciones de la reacción; siendo posible obtener una conversión del 100 % bajo determinadas condiciones, a saber, una temperatura de 260-290 °C, una presión de 5-7 MPa y una velocidad espacial horaria del líquido, LHSV, de 1-1.5 h⁻¹. [Mi *et al.*]

Vega-Merino *et al.*, por su parte, reportan el impacto de distintas variables en la hidrogenación del naftaleno para la producción de tetralina. Utilizaron cuatro modelos con catalizadores comerciales CoMo/Al₂O₃ a 250°C-375°C, 1.96-7.84 MPa y 0.7-1.4 h⁻¹. Los modelos (Tabla 2) se prepararon disolviendo n-hexadecano, naftaleno (10 %wt), dibenzotiofeno (DBT) 1.5 %wt y carbazol (CZ) 0.05 %wt.

Tabla 2: Mezclas modelo utilizadas por el equipo de trabajo de Vega-Merino.

Mezcla Modelo	Naftaleno %wt	DBT %wt	CZ %wt
1	10.0	-	-
2	10.0	1.50	-
3	10.0	-	0.05
4	10.0	1.50	0.05

Para llevar a cabo las pruebas, el equipo de Vega-Merino utilizó un reactor de lechos (volumen de catalizador de 6.62ml, diámetro interno de 1.0 cm) cargado con 5.0 g de catalizador fresco. Las condiciones y resultados experimentales se ilustran en la Tabla 3.

Los resultados sugieren que la adición de dibenzotiofeno y carbazol pueden provocar modificaciones en la conversión del naftaleno y la selectividad hacia la tetralina. Cuando éstos dos compuestos están presentes, las condiciones óptimas para favorecer la selectividad hacia la tetralina son: 300°C, 2.94 MPa y una LHSV de 0.95h⁻¹.

Cortés-Romero *et al.* realizaron un estudio cinético de la hidrogenación del naftaleno sobre un catalizador de NiMo/γ-Al₂O₃, investigando además el efecto de H₂S sobre la velocidad de reacción. Las condiciones de operación fueron de 523-583 K y 2.0-4.0 MPa con variaciones en la presión parcial del H₂S de 0.09-0.89 MPa. El equipo reportó un descenso exponencial de la velocidad de reacción con respecto al aumento de la presión parcial del H₂S además de una alta selectividad hacia la tetralina por parte del catalizador. [Cortés-Romero *et al.*]

3. Nanopartículas de Oro (Au-NPs)

Gracias a sus propiedades físicas y ópticas, las nanopartículas de oro se utilizan ampliamente en varios campos. Recientemente, se han promovido el potencial uso de la Au-NPs en la biotecnología, gracias a su biocompatibilidad. [Das *et al.*]

Las Au-NPs se pueden funcionalizar con muchos agentes, tales como polímeros, surfactantes, ligandos, dendrímeros, ácidos nucleicos, proteínas, entre otros. [Das *et al.*] Tal

versatilidad permite obtener materiales útiles para el área biomédica. Así, por ejemplo, en el área diagnóstica el efecto de enlace entre las Au-NPs y los analitos da lugar a un cambio en las propiedades de las nanopartículas, obteniéndose así señales detectables. [Yeh *et al.*]

Tabla 3: Condiciones y resultados experimentales reportadas por Vega-Merino *et al.* para la hidrogenación del naftaleno utilizando el catalizador CoMo/Al₂O₃.

N°	Modelo	T °C	P MPa	LHSV h ⁻¹	H ₂ /Hc m ³ /m ³	Conv. %	Sel. % Tetralina	Sel. % c-D	Sel. % t-D	HDS %wt	HDN %wt
1	1	350	3.92	1.00	794	96.2	47.6	40.9	11.5	-	-
2	1	350	3.92	1.00	447	97.0	40.7	47.5	11.8	-	-
3	1	300	3.92	1.00	794	99.4	66.7	24.9	8.4	-	-
4	1	300	3.92	1.00	447	99.4	58.5	31.6	9.9	-	-
5	1	350	2.94	1.00	794	92.7	68.5	24.6	6.9	-	-
6	1	300	2.94	0.70	794	98.9	71.8	21.6	6.6	-	-
7	1	300	2.94	1.00	794	98.9	77.1	17.3	5.6	-	-
8	1	300	2.94	1.20	794	98.9	80.6	14.9	4.5	-	-
9	1	250	1.96	1.20	794	95.6	97.2	2.2	0.6	-	-
10	1	250	1.96	1.40	794	91.1	97.9	1.6	0.5	-	-
11	2	250	1.96	1.20	794	55.0	98.3	1.3	0.4	98.8	-
12	3	250	1.96	1.20	794	45.5	99.7	0.3	0.0	-	55.0
13	4	250	1.96	1.20	794	38.3	99.6	0.4	0.0	95.4	67.6
14	1	250	1.96	1.20	794	73.0	99.0	0.8	0.2	-	-
15	4	375	7.84	0.95	794	98.9	0.0	82.9	17.1	100.0	100.0
16	4	375	5.88	0.95	794	98.3	15.5	68.5	16.0	100.0	100.0
17	4	350	3.92	0.95	794	98.0	46.0	41.8	12.2	100.0	100.0
18	4	300	3.92	0.95	794	99.0	81.3	14.2	4.5	100.0	100.0
19	4	300	2.94	0.95	794	97.4	87.0	9.9	3.1	100.0	100.0

3.1. Actividad Catalítica de las Au-NPs

Por mucho tiempo el oro se consideró como inactivo en catálisis. Esto se podría atribuir a que en la catálisis de soporte tradicional se preparaba mediante un método de impregnación, en el cual se producen partículas de oro fuera del tamaño nanométrico requerido para la actividad catalítica. [Juliusa *et al.*]

En 1987 M. Haruta *et al.* demostraron que nanopartículas de oro depositadas mediante métodos de precipitación y co-precipitación son muy activas en la oxidación del monóxido de carbono, incluso a temperaturas tan bajas como -70°C. [Haruta *et al.*]. Tal descubrimiento y subsecuentes favorecieron el aumento en el volumen de investigaciones relacionadas con la actividad catalítica del oro. Hoy se sabe que las nanopartículas de oro son activas en las reacciones de oxidación de hidrocarburos, de hidrogenación y en las de control de contaminantes. [Peza-Ledesma *et al.*]

3.2. Catalizadores de oro en las reacciones de Hidrogenación

El oro a granel es uno de los metales menos activos en la adsorción de átomos y moléculas. Sin embargo, sus propiedades cambian considerablemente cuando se encuentra altamente dispersado y soportado en un óxido metálico. [Bus *et al.*]

Hoy existe evidencia de que bajo determinadas condiciones, el hidrógeno se quimisorbe en la superficie del oro. [Bus *et al.*] Sabemos además que la actividad catalítica del oro está influenciada por su tamaño de partícula [Bond *et al.*]. En la Figura 3 se ilustra un ejemplo de la quimisorción del hidrógeno en Au/Al₂O₃ en función del tamaño de partícula.

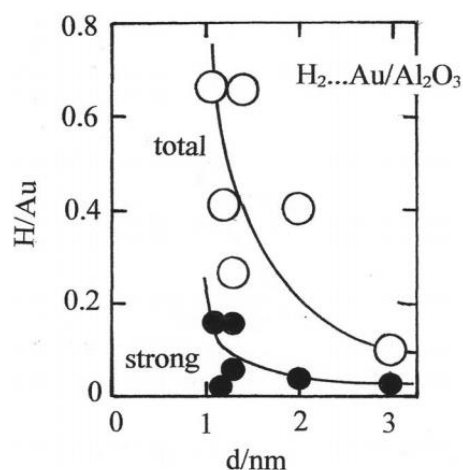


Figura 3: Quimisorción del hidrógeno en Au/Al₂O₃ en función del tamaño de partícula. [Bond *et al.*].

En el caso de la quimisorción de hidrógeno en oro soportado existen varios resultados reportados. Linn y Vannice reportan que no existe una quimisorción de hidrógeno medible en Au/SiO₂ y Au/TiO₂ a 298K. A 473 K el catalizador de Au/TiO₂ adsorbe una pequeña cantidad de hidrógeno. [Lin *et al.*] Esto podría atribuirse al tamaño de las partículas de oro, las cuales eran demasiado grandes para mostrar actividad catalítica (30nm).

Por otro lado, Jia *et al.* reportan la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de acetileno de nanopartículas de oro de 3.8 nm en Al₂O₃. Se obtuvo una relación H/Au de 14%. [Jia *et al.*]

4. Método Sol-Gel

Un sol es una suspensión estable de partículas coloidales sólidas en una fase líquida. [Hiermenz *et al.*] Para que exista un sol, las partículas sólidas, que son más densas que el líquido, deben ser lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas responsables de la dispersión sean más grandes que las de la gravedad. Además, estas partículas deben incluir un número de átomos macroscópicamente significativo. Si las moléculas fueran demasiado pequeñas, entonces sería más preciso hablar de moléculas en solución. [Pierre *et al.*]

Un gel es una red sólida 3-dimENSIONalmente interconectada que se expande en un modo estable a través de un medio líquido y está sólo limitada por el tamaño del contenedor. Si la red sólida está hecha de un sol coloidal, entonces se dice que el gel es coloidal. El gel es polimérico si la red está compuesta de unidades químicas sub coloidales. [Pierre *et al.*]

Se forma un gel cuando la dispersión homogénea presente en el sol se endurece. Este proceso se denomina gelación. Un sol o una solución se puede transformar en un gel pasando a través de lo que se denomina el punto gel. En este punto el sol cambia abruptamente de un estado líquido-viscoso a una fase sólida denominada gel. [Pierre *et al.*]

Se puede denominar al proceso de Sol-Gel como una ruta coloidal usada para sintetizar cerámicos con una etapa intermediaria que incluye un estado sol o gel. [Pierre *et al.*]. En la Figura 4 se esquematiza el proceso.

La tecnología del método se ha utilizado en años recientes de manera satisfactoria en la síntesis de vidrios, revestimientos de óxidos y polvos cerámicos funcionales, especialmente materiales compuestos y superconductores óxidos de altas temperaturas críticas, los cuales son difíciles de preparar mediante métodos tradicionales. [Wang *et al.*]

5. Método de Precipitación-Deposición

Deposición-Precipitación es una técnica mediante la cual un precursor catalíticamente activo se aplica a un soporte por precipitación. Para depositar el precursor exclusivamente en la superficie del soporte suspendido en la solución en la cual se lleva a cabo la precipitación, ésta última se conduce de manera que la nucleación en la mayor parte de la solución se previene. [Geus *et al.*]

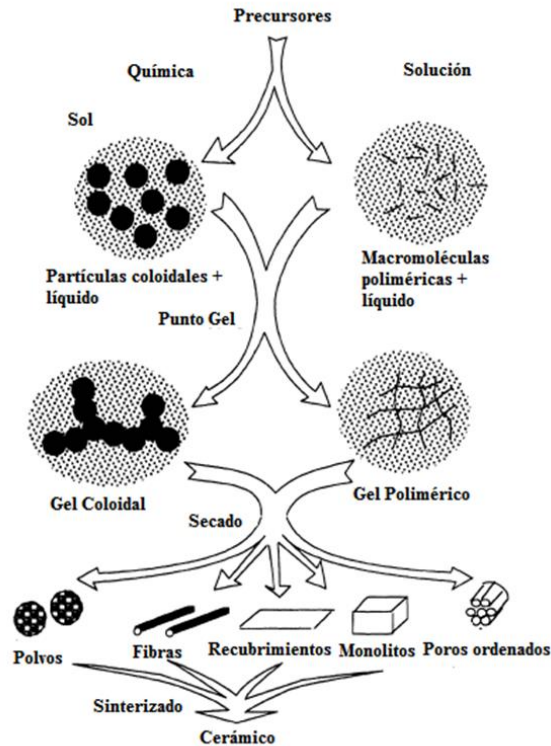


Figura 4: Esquema del proceso Sol-Gel. [Pierre et al.]

Un método para obtener precipitación uniforme es usar la hidrólisis de la urea como una fuente de $-OH$ en lugar de álcalis convencionales. La urea se disuelve en agua y se descompone lentamente a alrededor de $90^{\circ}C$, dando una concentración uniforme de $-OH$ en las soluciones. [Deraz *et al.*]

El método se puede llevar a cabo en las siguientes formas: [Wieckowski *et al.*]

1. Un agente precipitante se añade a un soporte suspendido en una solución de un precursor de un componente activo.
2. Una solución de un precursor se añade a una suspensión de un soporte en una solución alcalina.
3. Una solución de un precursor se mezcla con un agente alcalino para obtener componentes coloidales del precursor como PHC o soles, y luego la solución se pone en contacto con un soporte.

En la Figura 5 se ilustra un ejemplo del método para nanopartículas metálicas en grafeno. El proceso se lleva a cabo en dos etapas: en la primera los materiales basados en grafeno se suspenden en agua que contiene la sal metálica a un pH básico. Los iones metálicos adsorbidos químicamente en el material de grafeno experimentan una aglomeración espontánea debido a sus fuertes interacciones. La segunda etapa consiste en la reducción de los iones metálicos en la superficie. [Albero *et al.*]

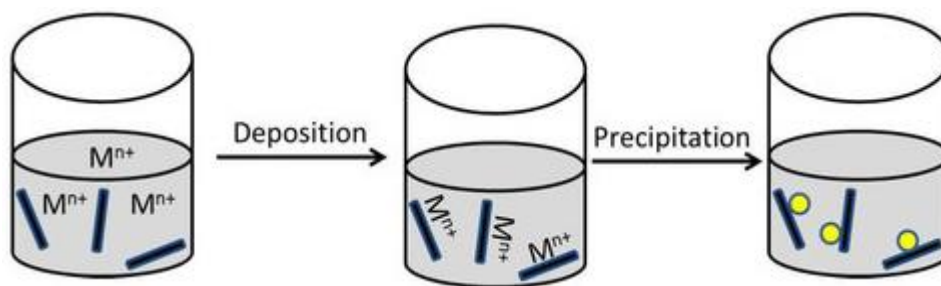


Figura 5: Esquematización del método de Deposición-Precipitación para nanopartículas metálicas en grafeno. [Albero *et al.*]

6. Nanopartículas y semiconductores

La actividad catalítica del oro se ve influenciada por dos parámetros clave: el tamaño de partícula y el soporte. Se sabe que los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ tienen un área superficial considerablemente mayor que los soportes de TiO_2 . Además, el método de deposición-precipitación genera alta dispersión de las nanopartículas del oro en el soporte de óxidos mixtos, favoreciendo también la actividad catalítica. [Rodríguez-González *et al.*]

Las nanopartículas metálicas depositadas en superficies de semiconductores juegan un papel importante en la catálisis de procesos de transferencia de carga interfacial. La formación de una capa espacio-carga en la interfaz metal-semiconductor mejora la separación de carga bajo la excitación de los electrones, lo cual depende directamente de la energía del *band gap* o brecha energética. Esto debido a que los electrones excitados se transfieren del TiO_2 a las nanopartículas de oro. Además, mientras más pequeña sea la partícula, más grande será la deficiencia de electrones en la superficie de las nanopartículas de oro. [Jakob *et al.*]

Cuando un semiconductor se dopa con un metal, existen dos posibles fenómenos que pueden ocurrir en la interface del semiconductor: la barrera de Shottky y la Resonancia Plasmónica Superficial (SPR). La barrera de Shottky permite mejorar la fotoactividad de una reacción atrapando y prolongando la vida de los electrones. Por otro lado, la SPR permite que un campo electromagnético mejore la reacción de tres maneras: dispersión de fotones, transferencia de energía del plasmón resonante (PRET) y excitación de electrones de alta energía.

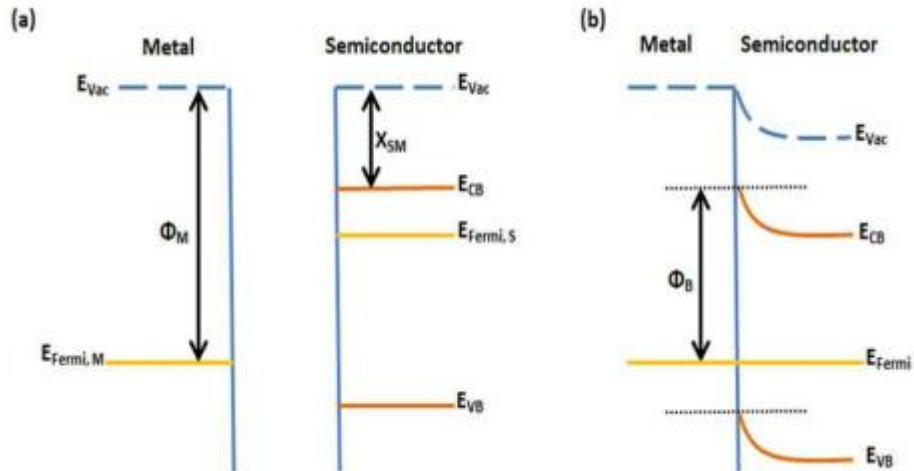


Figura 6: Formación de la barrera Shottky entre un semiconductor tipo n y un metal. a) antes del contacto, b) después del contacto. [Khan *et al.*]

En la Figura 6 se ilustra la formación de la barrera Shottky, siendo Φ_M la función trabajo del metal (que se define como la energía necesaria para arrancar un electrón de la superficie metálica, energía de Fermi, y llevarlo al vacío), X_{SM} la afinidad electrónica y E_{Vac} la energía del vacío. Generalmente los metales tienen una energía de Fermi menor a la de los semiconductores. Preferiblemente, si un metal se conecta con un semiconductor, basado en la estabilidad, la dirección del flujo electrónico será del semiconductor al metal. Este flujo continuará hasta que la energía de Fermi del semiconductor alcance el equilibrio con la del metal, dando lugar a un valor constante de la energía de Fermi para ambos materiales. Debido a esta deformación de la estructura de bandas entre el metal y el semiconductor se forma una barrera de potencial, misma que los electrones del semiconductor deben superar para fluir al metal. Esto causará un agotamiento de electrones en la interfase del semiconductor. En otras palabras, existe una acumulación de carga negativa en la interfase del metal y una formación de una capa de carga positiva debajo de la superficie del semiconductor, la cual se forma para mantener la neutralidad eléctrica en la interfase. Esto da lugar a un desdoblamiento de bandas en la banda de conducción. El desdoblamiento de bandas, o barrera Shottky, Φ_B , se expresa como:

$$\Phi_B = \Phi_M - X_{SM} \quad (1)$$

La barrera de Shottky puede funcionar como una barrera que atrapa electrones de manera efectiva, impidiendo que éstos fluyan de nuevo hacia el semiconductor. Esto hace que el metal actúe como un sumidero de electrones para los electrones foto-inducidos. Esta barrera previene la recombinación del par electrón-hueco y prolonga la vida de los electrones para la reacción química. [Khan *et al.*]

En la fotocatalisis plasmónica se utilizan nanopartículas metálicas que pueden recolectar luz visible debido a la resonancia plasmónica superficial local, misma que ocurre cuando los electrones libres de una nanopartícula plasmónica, como lo son las de oro, interacciona con la radiación incidente, oscilando en resonancia y contra la fuerza restaurante de la superficie

del núcleo cargada positivamente. Esto da lugar a la generación de electrones de alta energía (*hot electrons*) y en la capacidad de concentrar el campo electromagnético en volúmenes de escala nanométrica. [Naldoni *et al.*]

Dependiendo de la estructura electrónica del semiconductor adyacente, la resonancia plasmónica puede promover la transferencia de *hot electrons* de las nanopartículas plasmónicas a la banda de conducción del semiconductor cruzando la barrera de Shottky, o puede resultar en una transferencia de energía de plasmón inducido resonante. El TiO₂ es el semiconductor arquetipo para la fotocatalisis plasmónica debido a que su banda de conducción está favorablemente localizada de manera que permita la transferencia eficiente de *hot electrons*. [Naldoni *et al.*]

Mientras que para los semiconductores existe un *band-gap* definido, los nano-clusters metálicos exhiben bandas cercanas y los electrones se mueven libremente. Las aplicaciones de estos sistemas están asociadas con la dependencia de las propiedades electrónicas y ópticas en el tamaño de partícula. En el caso del oro se sabe que para nanopartículas con diámetros menores a 5nm no se presenta absorción plasmónica, mientras que para tamaños de entre 5 y 50 nm se muestra una banda de absorción en la región de 520-530 nm.[Kamat]

III. Justificación

El desarrollo de catalizadores que permitan llevar a cabo la hidrogenación de compuestos aromáticos de manera eficiente es de gran ayuda debido a que éstos forman emulsiones dañinas en los productos de las refinerías. La hidrogenación nos permite obtener productos menos dañinos y con mejores propiedades de combustión. Además, existen normas que regulan el contenido de aromáticos en los combustibles.

Los contenidos altos de aromáticos en los combustibles reducen la calidad de combustión de éstos. La hidrogenación de los compuestos aromáticos permite la formación de ciclo alcanos a partir de éstos, aumentando así los niveles de cetano y favoreciendo una combustión de calidad. Los catalizadores convencionales para reacción de hidrogenación (Ni-Mo y Co-Mo) son solamente activos en temperaturas relativamente altas. Por tales motivos, es necesario desarrollar catalizadores que, además de ser eficientes, permitan llevar a cabo la hidrogenación en condiciones más suaves.

La reacción de hidrogenación del naftaleno como reacción modelo, resulta ser importante para la industria del petróleo, ya que es uno de los componentes más difíciles de hidrogenar en los cortes de diésel. Por lo que en este proyecto se pretende abordar dos cosas, por un lado el diseño y síntesis de un catalizador nanoestructurado con la expectativa de mejorar los actuales usados en la industria y por otro lado, establecer una metodología estándar de pruebas de catalizadores. Esto con la finalidad ofrecer servicios para evaluación de materiales con propiedades catalíticas a la industria y a la investigación con resultados confiables para el modelamiento del sistema reaccionante.

IV. Objetivos

1. Objetivo General

Sintetizar catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos mixtos de Ti y Al ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y evaluar su actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno a escala laboratorio.

2. Objetivos Específicos

- Sintetizar soportes basados en óxidos mixtos de Ti y Al mediante el método Sol-Gel.
- Depositar nanopartículas de oro en los soportes mediante el método deposición por precipitación.
- Evaluar las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen promedio de poro), estructurales, morfológicas, electrónicas y de composición superficial de los materiales catalíticos a través de diferentes técnicas de caracterización.
- Evaluar la actividad catalítica del material sintetizado en un reactor por lotes de laboratorio utilizando la reacción de hidrogenación de naftaleno como reacción modelo.
- Establecer una metodología estándar para evaluar materiales en un reactor por lotes, controlando la temperatura y presión

V. Hipótesis

La generación de superficies químicamente activas entre las partículas cristalinas de los óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes propiedades electrónicas modulará el grado de interacción entre el metal activo (nanopartículas de Au) y el soporte catalítico, permitiendo así, la formación de nanopartículas de oro altamente dispersas y con propiedades electrónicas apropiadas para la generación de catalizadores activos en la reacción de hidrogenación de naftaleno.

VI. Metodología

1. Síntesis de los soportes catalíticos (óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Los soportes catalíticos de óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron mediante el proceso sol-gel utilizando como precursor de la titania (TiO_2), isopropóxido de titanio (IV) (IPTI, 98%, Aldrich) y para la alúmina (Al_2O_3), isopropóxido de aluminio (III) (IPAL, 99%, Aldrich) en n-propanol (Aldrich).

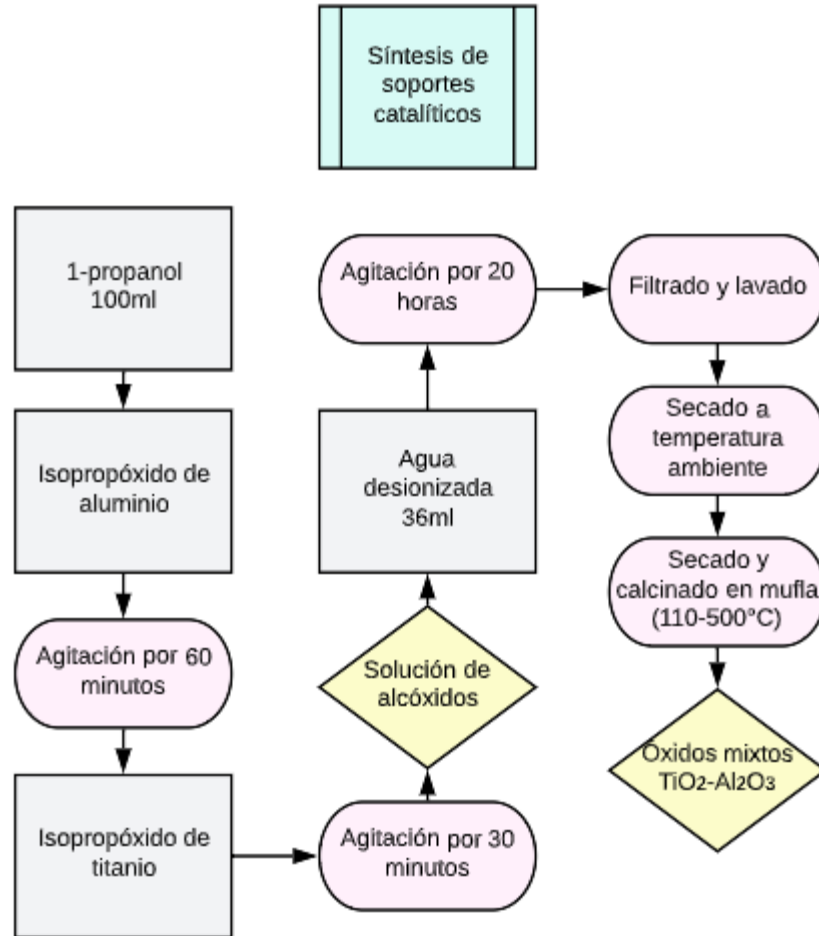


Figura 7: Proceso de síntesis de los soportes catalíticos (óxidos mixtos de Ti y Al). Se sintetizaron 3 relaciones molares (véase Anexo).

2. Incorporación de las nanopartículas de oro en los soportes catalíticos

La incorporación de las NPs de Au en los óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (en sus diferentes relaciones molares) se realizó por el método de deposición por precipitación (DP), siguiendo el procedimiento descrito por el grupo de R. Nava (Escamilla-Perea, *et al.*, 2010, Peza-Ledesma *et al.*, 2010). Se utilizó ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como precursor del oro y se siguió la siguiente metodología para cada relación molar.

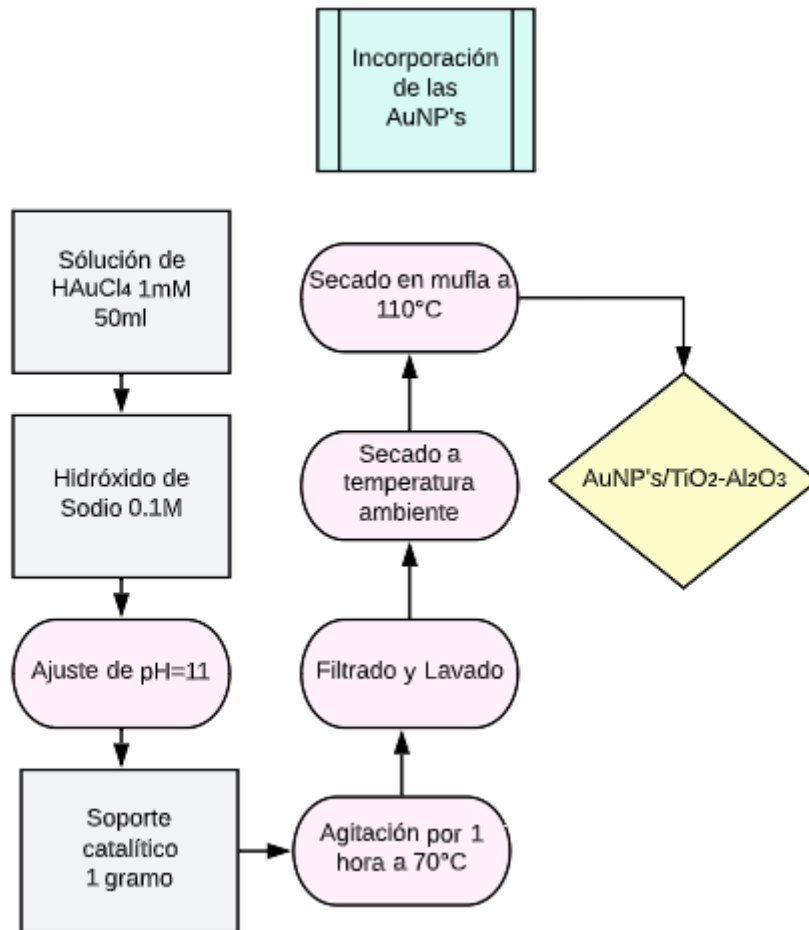


Figura 8: Proceso de incorporación de las nanopartículas de oro en los soportes catalíticos. Se esperó una carga teórica del 1% wt.

3. Caracterización Físicoquímica

3.1. Difracción de Rayos X

Se realizaron análisis por difracción de rayos x con la finalidad de obtener información acerca de las fases presentes de titanía y alúmina en el material. Los análisis fueron realizados en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Juriquilla, utilizando un difractorémetro Ultima IV de Rigaku, modelo D8 Advance de la marca Bruker, con radiación de Cu K α 1 (0.154 nm).

3.2. Espectrometría UV-Vis

Se utilizó la técnica para obtener el espectro de absorbancias de los materiales y con el mismo, realizar el cálculo del bandgap. Los análisis se realizaron en el Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro, utilizando un espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN. Las muestras se analizaron en el rango de los 200-700 nm a temperatura ambiente.

3.3. Raman

Se utilizó la técnica Raman para obtener información acerca de la estructura molecular de las muestras. Los estudios se realizaron en el Campus Centro Universitario de la Universidad Autónoma de Querétaro. Se utilizó un microespectrómetro comercial modelo DILOR LABRAM equipado con un láser He-Ne de 20mW, con un rango de emisión de 638.2 nm y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc., modelo SuperNotch-Plus.

3.4. Microscopía Electrónica y Espectroscopía por dispersión de energía

Se realizaron análisis SEM, STEM y EDS con la finalidad de obtener información acerca de la morfología, tamaño y distribución de los materiales sintetizados. Los estudios se realizaron en el laboratorio de microscopía del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM, campus Juriquilla. Se utilizó el microscopio HITACHI SU8200 Algunas de las muestras se montaron en cilindros de cobre y algunas otras en rejillas.

3.5. Fluorescencia de Rayos X

Esta técnica cuantitativa se utilizó para obtener la composición de las muestras. Los estudios se realizaron en el laboratorio de difracción de rayos x del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM, campus Juriquilla. Este análisis se realizó con un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X S2 PUMA de la marca BRUKER, el cual cuenta con un tubo de plata de Rayos X y un detector XFlash multicanal, con el cual se alcanzan niveles de detección desde ppm para elementos desde el sodio al americio.

4. Evaluación Catalítica

4.1. Evaluación catalítica en la hidrogenación del naftaleno

Se realizaron pruebas catalíticas en un reactor Batch a escala laboratorio de la marca AMAR, siguiendo las reacciones mediante un cromatógrafo de gases de la marca HINOTEK modelo GC112A. Las pruebas fueron realizadas en la Facultad de Química de la UAQ.

4.2. Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno

Se realizó una prueba fotocatalítica en la producción de hidrógeno, utilizando la fotólisis del agua como referencia. Se utilizó un foto-reactor continuo con seguimiento por cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica. Se utilizó luz ultravioleta en el rango de los 254nm. Las evaluaciones se realizaron en el Campus Centro Universitario de la UNAM.

VII. Resultados y Discusión

1. Caracterización Fisicoquímica

1.1. Difracción de rayos X

Con la finalidad de describir las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados, se realizó el análisis de éstos mediante la técnica de difracción de rayos X, con la cual se puede observar el grado de cristalinidad, así como las fases de crecimiento de los diferentes materiales sintetizados. De acuerdo con los resultados, en las Fig. 9, 10 y 11 se ilustran los difractogramas de las muestras con TiO_2 y Au/TiO_2 , los soportes catalíticos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en sus diferentes relaciones molares $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ (1.8:1, 3.9:1 y 6.2:1) y los soportes catalíticos con nanopartículas de oro incorporadas $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en cada relación molar, respectivamente.

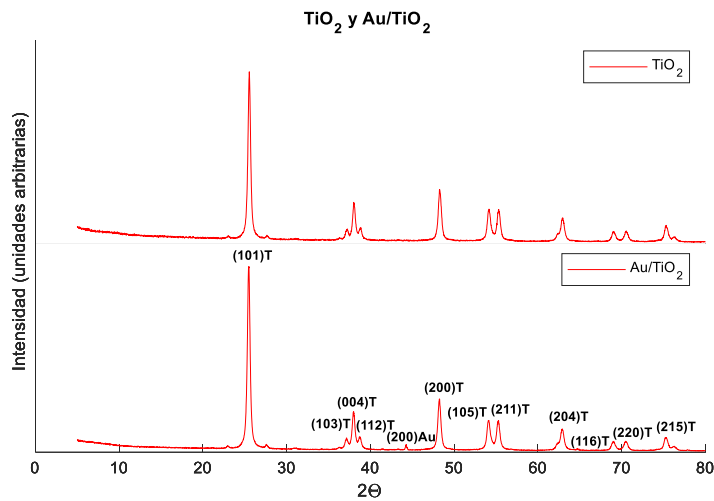


Figura 9: Difractograma de las muestras con TiO_2 y Au/TiO_2 .

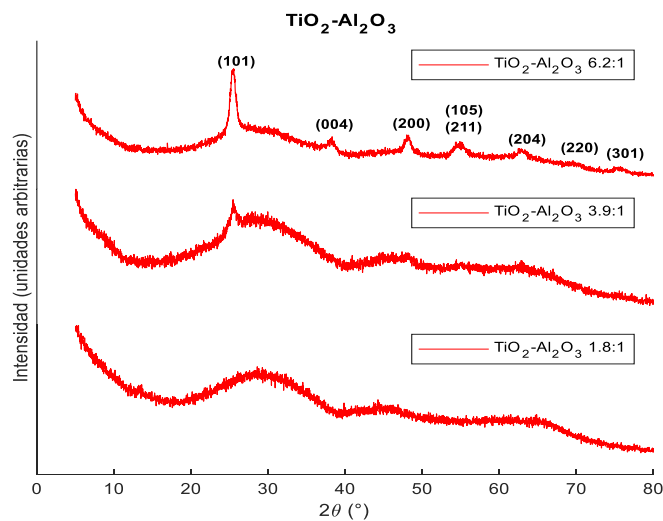


Figura 10: Difractograma de los soportes catalíticos, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

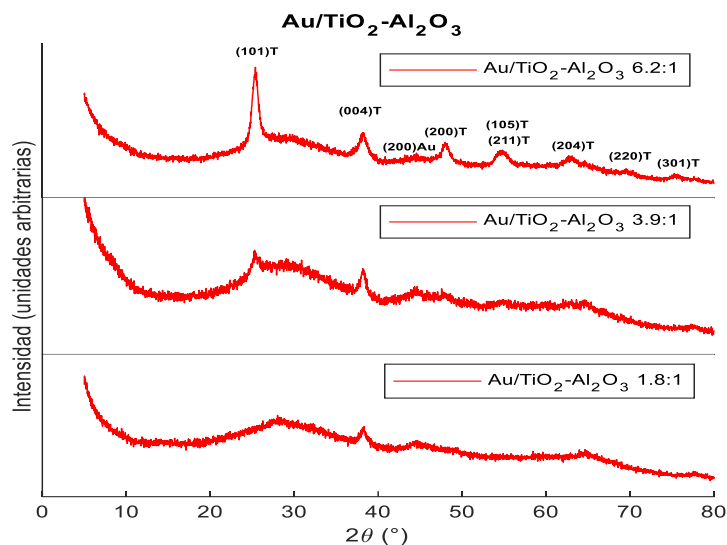


Figura 11: Difractograma de los soportes catalíticos con nanopartículas de oro incorporadas, Au/ TiO₂-Al₂O₃.

De acuerdo con los resultados obtenidos para las muestras TiO₂ y Au/TiO₂ mostrados en la Fig. 9, se puede observar el difractograma de las muestras característico de la fase anatasa, si se compara con la referencia de Bagheri *et al.*. El difractograma muestra un espectro de un compuesto con alta cristalinidad para ambos casos. Se sabe que la temperatura de transición entre la fase anatasa y rutilo, al menos para el TiO₂ puro, se encuentra entre los 600 y 700°C. Las muestras se calcinaron a 500°C de acuerdo con la metodología descrita anteriormente. Por tanto, el resultado es el esperado.

En el caso del TiO₂ se observan fases correspondientes a una estructura tetragonal con un grupo espacial para la fase anatasa 141/amd con orientaciones cristalográficas en los planos (101) (103) (004) (112) (220) (105) (211) y (204) principalmente. Mientras que para el caso específico Au/TiO₂ aparecen difracciones en 45° (2θ) correspondientes al plano (200) de Au en estado metálico, lo cual corrobora la presencia de cristalitos de oro.

En el caso de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, cuyos resultados se ilustraron en la Fig. 10, se puede observar un aumento en la cristalinidad conforme la cantidad de TiO₂ aumenta con relación a la de Al₂O₃, como es el caso de la relación TiO₂:Al₂O₃ (6.2:1). Se sabe que la fase presente de la alúmina es amorfa, de ahí que mientras más contenido de alúmina hay en la muestra, el difractograma se vuelve cada vez más característico de una muestra amorfa.

Cuando se incorporan las nanopartículas de oro en las muestras, véase Fig. 11, se observa un difractograma muy similar a cuando no se encuentran incorporadas, exceptuando que aparece una reflexión visible alrededor de los 45°, la cual puede nuevamente atribuirse a la presencia de cristalitos de Au metálico, aunque cabe mencionar que su intensidad es menor que en el caso de Au/ TiO₂. Para las muestras de los óxidos mixtos que las incorporan, la señal solo se

aprecia para las dos muestras con relación molar $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ más baja (1.8:1 y 3.9:1). Esto es debido a que al tener mayor concentración de Al_2O_3 , la intensidad de las reflexiones para el TiO_2 disminuye, lo cual permite que se observe un poco más la reflexión del oro, debido a que la intensidad de las reflexiones de la titania se ve disminuida.

1.2. Microscopía Electrónica

En las Figs. 12-16 se ilustran algunas de las micrografías obtenidas mediante las técnicas de Microscopía Electrónica SEM y STEM para las muestras con TiO_2 y Au/TiO_2 , los soportes catalíticos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los soportes catalíticos con nanopartículas incorporadas $\text{Au}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las micrografías de las Figs. 13 y 14 fueron obtenidas mediante la técnica de SEM convencional, utilizando cilindros de cobre para soportar la muestra. Las micrografías SEM y STEM de las Figs. 12, 15 y 16 fueron obtenidas utilizando rejillas como soportes.

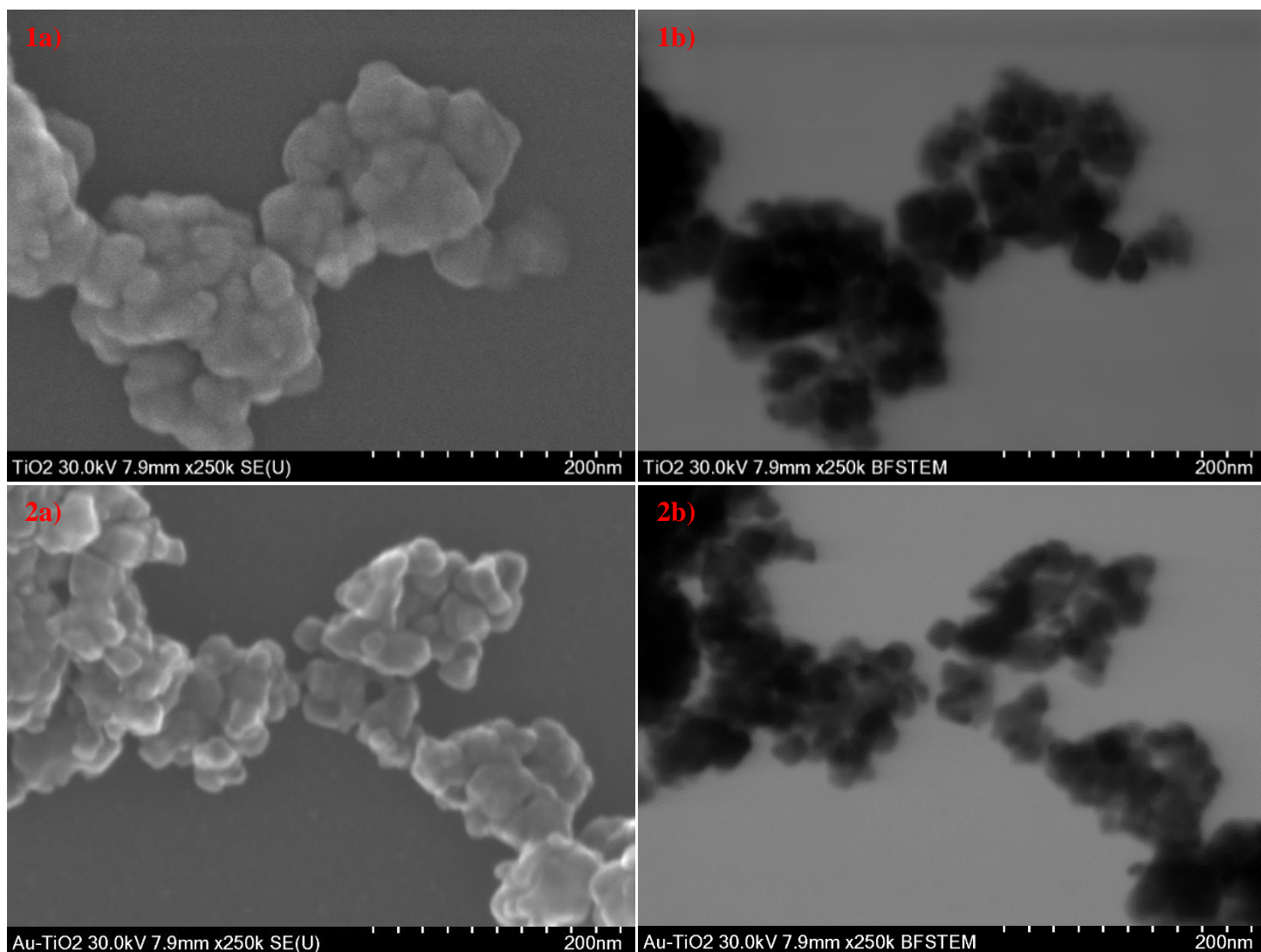


Figura 12: Micrografías SEM y sus correspondientes STEM para las muestras: 1) TiO_2 y 2) Au/TiO_2 , a 250,000 aumentos. Los análisis fueron hechos utilizando rejillas de cobre.

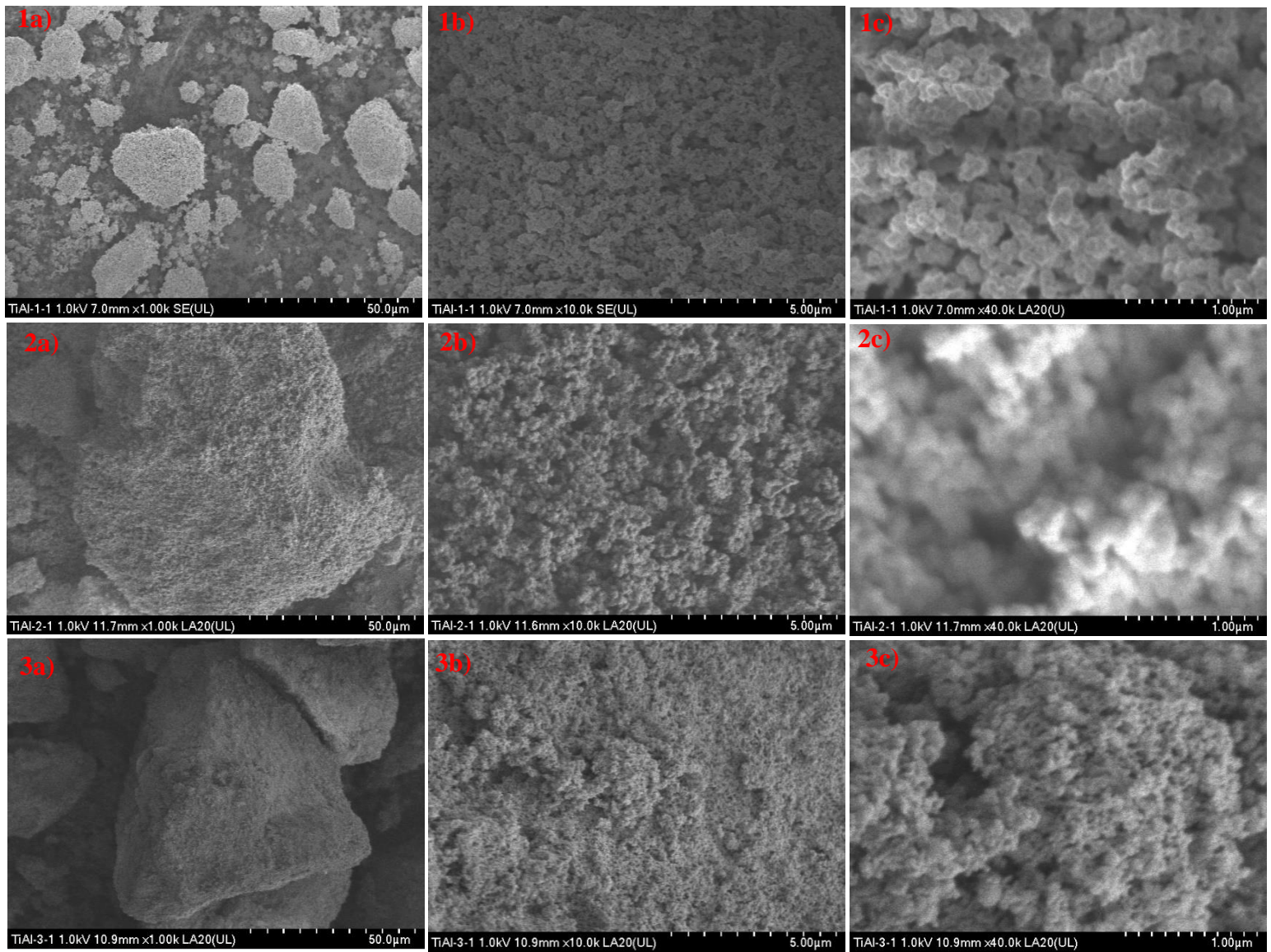


Figura 13: Micrografías SEM para las muestras $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con relaciones molares $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de: 1) 1.8:1, 2) 3.9:1 y 3) 6.2:1. Los aumentos correspondientes son: a) 1000, b) 10,000 y c) 40,000.

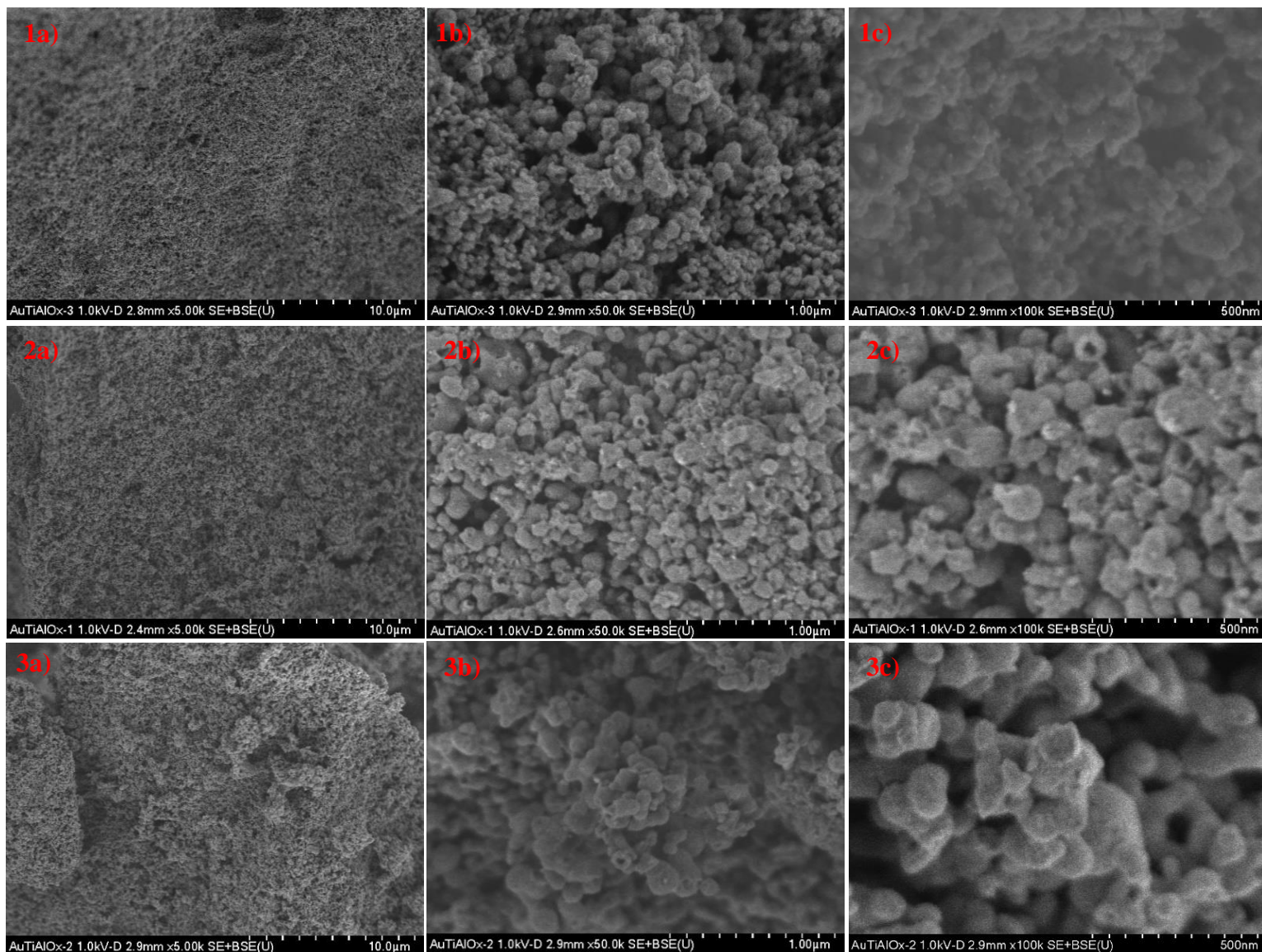


Figura 14: Micrografías SEM para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de: 1) 1.8:1, 2) 3.9:1 y 3) 6.2:1. Los aumentos correspondientes son: a) 5000, b) 50,000 y c) 100,000.

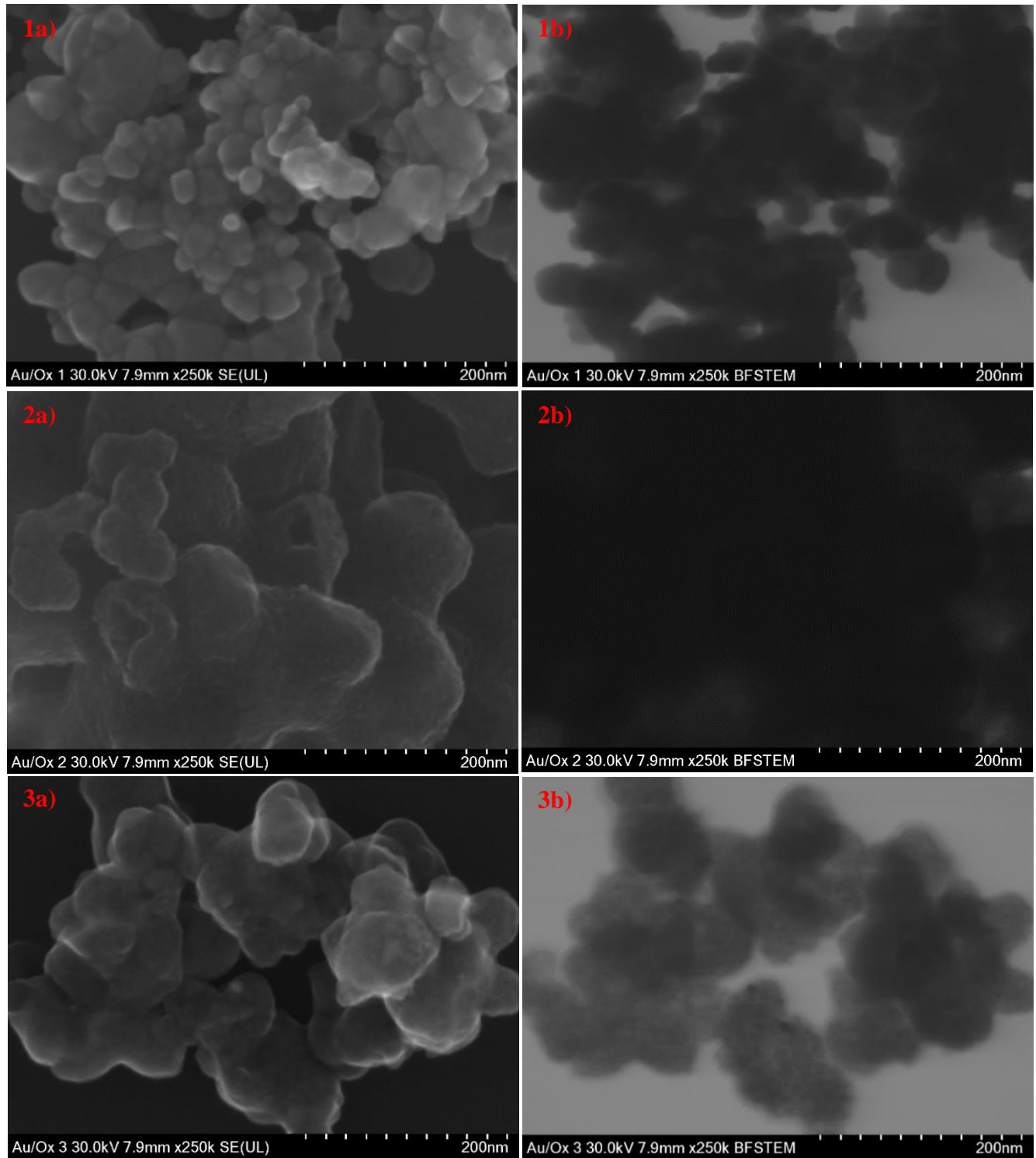


Figura 15: Micrografías SEM y sus correspondientes STEM para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1, a 250,000 aumentos. Los análisis fueron hechos utilizando rejillas de cobre.

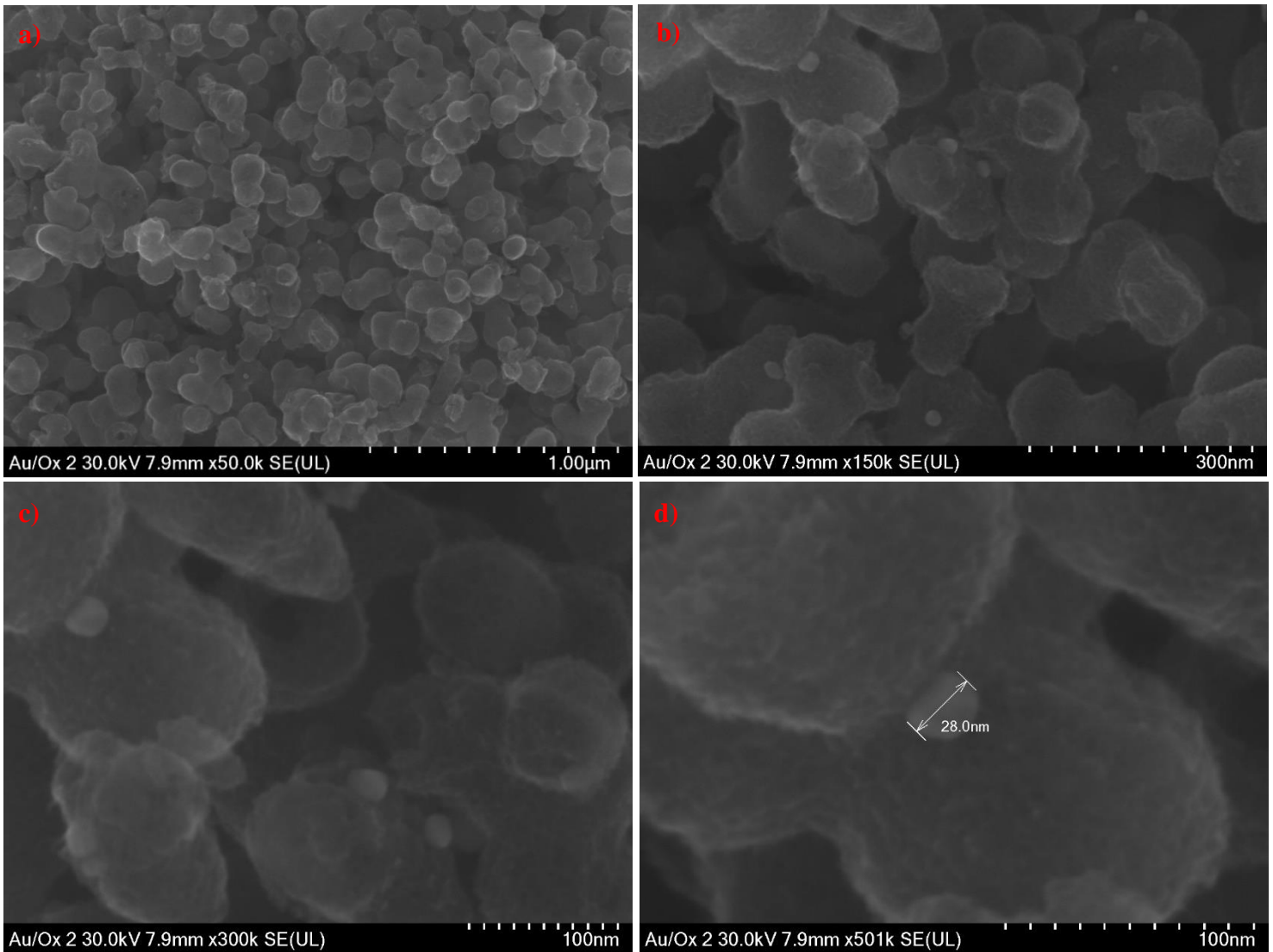


Figura 16: Micrografías SEM de la muestra Au/TiO₂-Al₂O₃ con relación molar TiO₂:Al₂O₃ de 3.9:1. Los aumentos correspondientes son: a) 50,000, b) 150,000, c) 300,000 y d) 501,000.

En la Fig. 12 se puede observar la misma morfología en las muestras, principalmente cristales de forma esférica y pseudoesférica con tamaños del orden de los 20 nm con granos muy lisos. En el caso de las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ con micrografías SEM, véase Fig. 14, se observa que mantienen su morfología y es posible apreciar a simple vista las Au-NPs, sobre todo en 2b) y 2c). En el caso de las micrografías tomadas con STEM, Fig. 15, solo es posible visualizar a simple vista nanopartículas aisladas en 2a), 3a) y 3b).

En las micrografías panorámicas de las Figs. 13 y 14 se puede observar que la mezcla de óxido genera morfologías porosas provenientes de la interconexión entre granos del material, manteniendo una morfología de grano pseudoesférica.

En las Figs. 15 y 16 podemos observar algunas de las micrografías en las que es más fácil poder diferenciar las nanopartículas de oro de los óxidos mixtos. El cálculo mediante software del tamaño de una de las nanopartículas mostrada en la Fig. 16 da como resultado 28nm.

En la Fig. 15 se muestran tres micrografías SEM y sus micrografías STEM correspondientes, para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃. El análisis STEM se realizó con la finalidad de poder distinguir mejor las nanopartículas de oro. Sin embargo, muchas de las micrografías STEM recolectadas no permitieron la distinción debido a la densidad de muestra. A pesar de ello, en la figura mencionada se pueden distinguir claramente al menos dos nanopartículas de oro. El oro, al tener el número atómico más grande, en comparación con los demás elementos de las muestras, se distingue de los demás compuestos al ser más oscuro en las micrografías STEM presentadas. Adicionalmente, se puede observar en las micrografías que los cristallitos se encuentran aglomerados formando granos con diferentes morfologías.

La preparación de las muestras para los análisis SEM y STEM utilizando las rejillas de cobre consistió en la toma de una pequeña cantidad de muestra para su posterior dispersión en etanol. Para ello, cada muestra fue sometida a un baño ultrasónico por 5 minutos.

Una vez dispersas las muestras, se procedió a una toma de las mismas con un tubo capilar y se colocó una gota en la respectiva rejilla. La captura de una gota con demasiada muestra pudo haber ocasionado una densidad elevada, misma que dio lugar al oscurecimiento excesivo de zonas de análisis en las capturas, impidiendo finalmente la distinción del oro mediante el argumento anteriormente mencionado.

1.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva

En las Figs. 17 y 18 observamos los resultados de los análisis por EDS. Desde la perspectiva cualitativa, podemos aseverar que los óxidos se mezclaron homogéneamente, como se especulaba, además de que las nanopartículas de oro se encuentran dispersas por todo el material y su superficie.

El hecho de que los elementos del material se encuentren homogéneamente mezclados es de gran importancia debido a que las propiedades cambian drásticamente para las mezclas influenciadas por una mayor área superficial. Esto se fundamenta en que la alúmina, Al₂O₃, tiene mayor área superficial que la titania. Sin embargo, se ha reportado [Rodenas *et al.*] que el óxido mixto TiO₂-Al₂O₃ puede poseer un área superficial mayor que cada uno de los óxidos por separado, con lo que se tendría un impacto en la actividad catalítica del material.

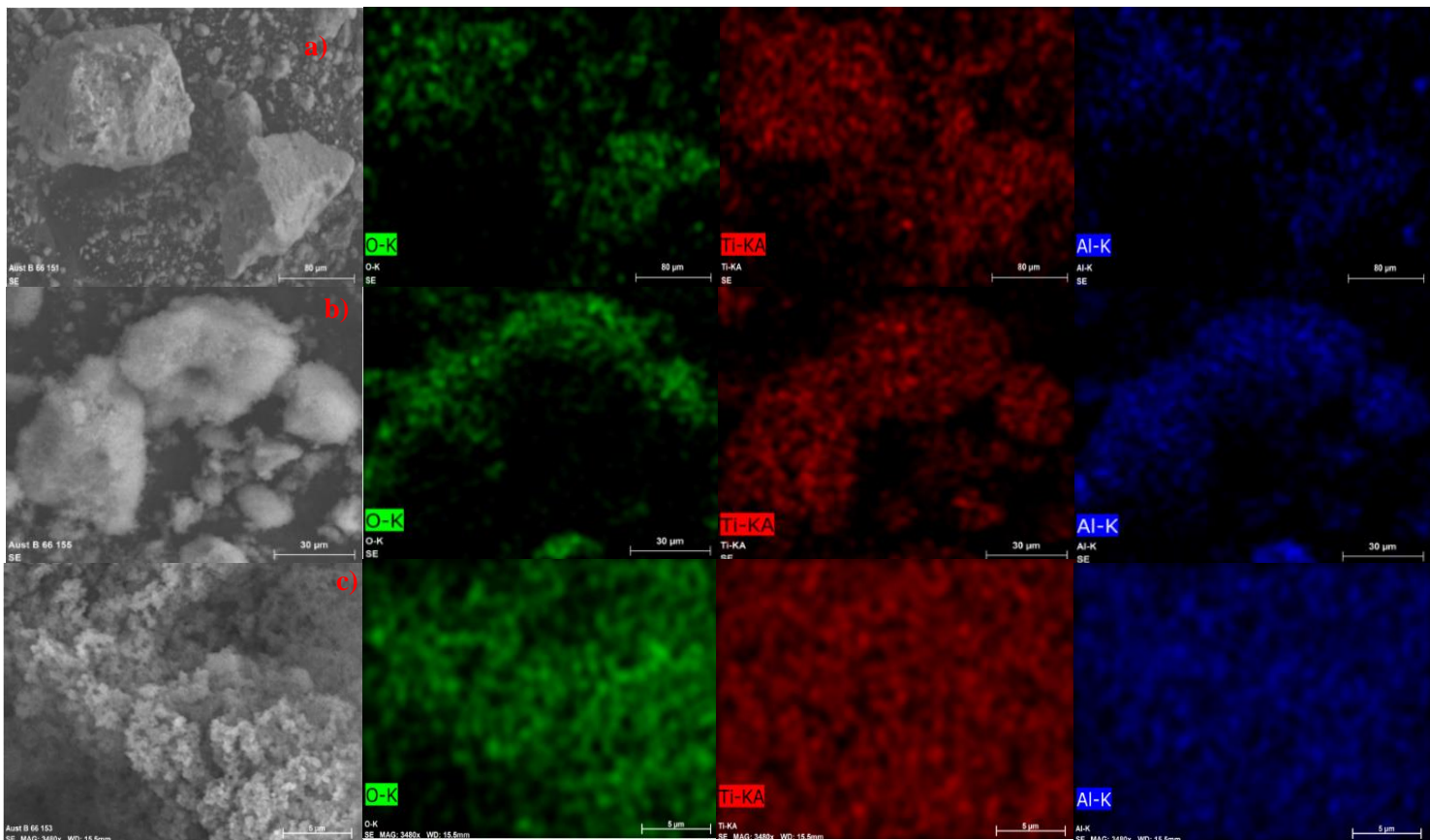


Figura 17: Análisis EDS para las muestras $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con relaciones molares $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1. Óxígeno (verde), Titanio (rojo), Aluminio (azul).

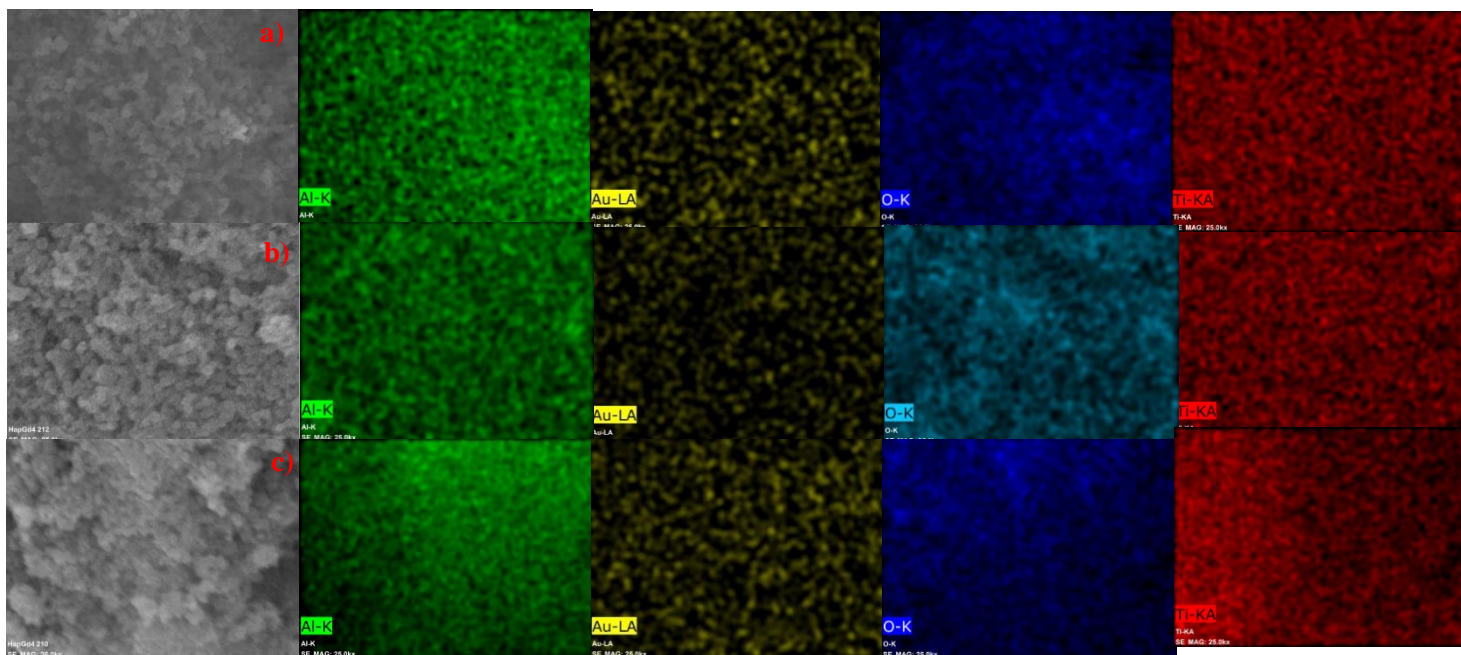


Figura 18: Análisis EDS para las muestras $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con relaciones molares $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1. Aluminio (verde), Oro (amarillo), Oxígeno (azul), Titanio (rojo).

1.4. Fluorescencia de rayos X

En la Fig. 19 y Tabla 4 se ilustran los resultados de los análisis por fluorescencia de rayos X para las muestras de TiO_2 y Au/TiO_2 .

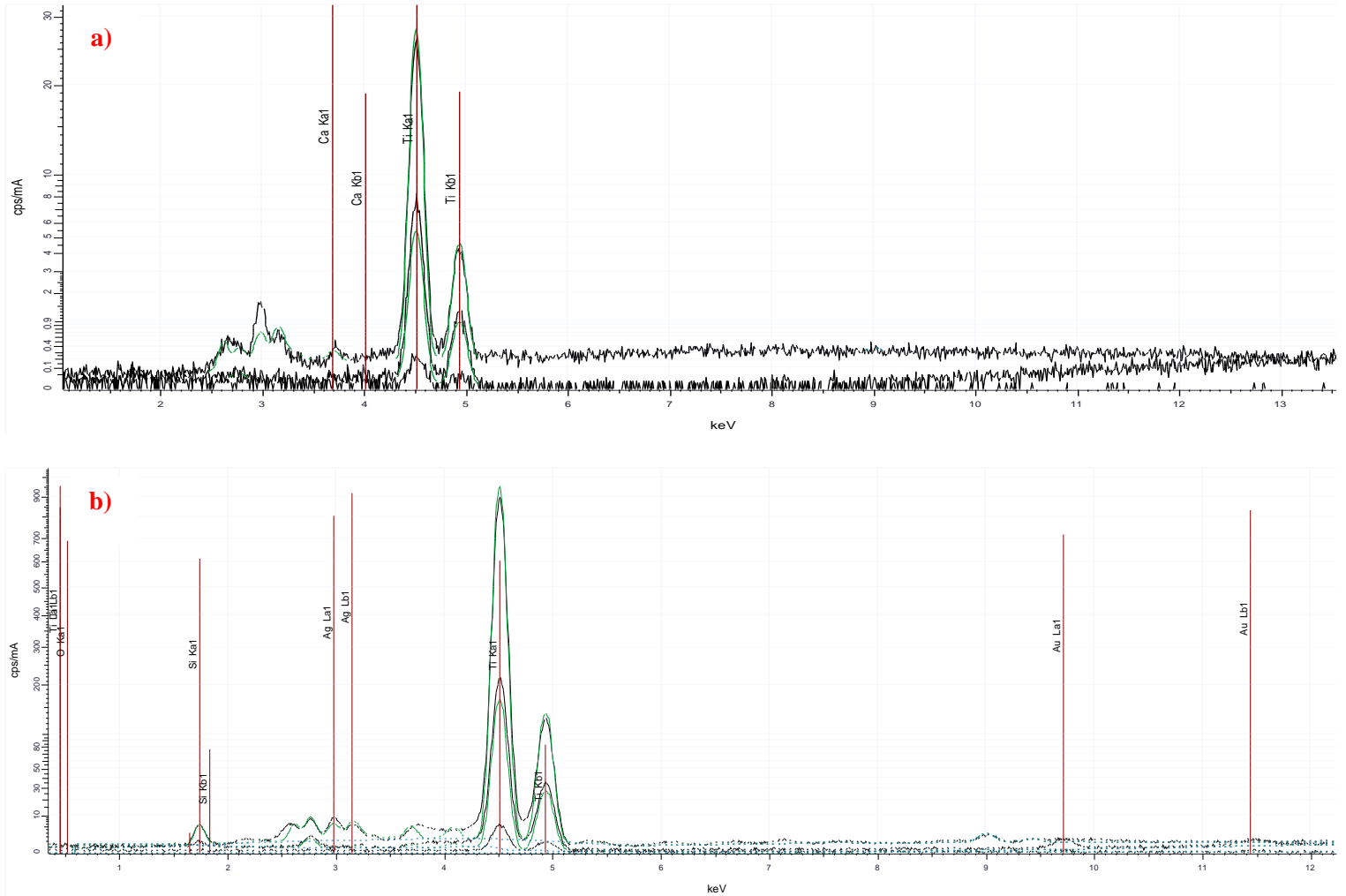


Figura 19: Resultados de los análisis por FRX para las muestras: a) TiO_2 y b) Au/TiO_2 .

Tabla 4: Resultados de los análisis por FRX para las muestras TiO_2 y Au/TiO_2 .

Muestra	TiO_2	CaO	Au	Al_2O_3	SiO_2
TiO_2	99.71%	0.29%	-	.	-
Au/TiO_2	99.14%	-	No cuantificable	0.08%	0.78%

En la Fig. 20 y Tabla 5 se ilustran los resultados de los análisis por fluorescencia de rayos X para las muestras $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

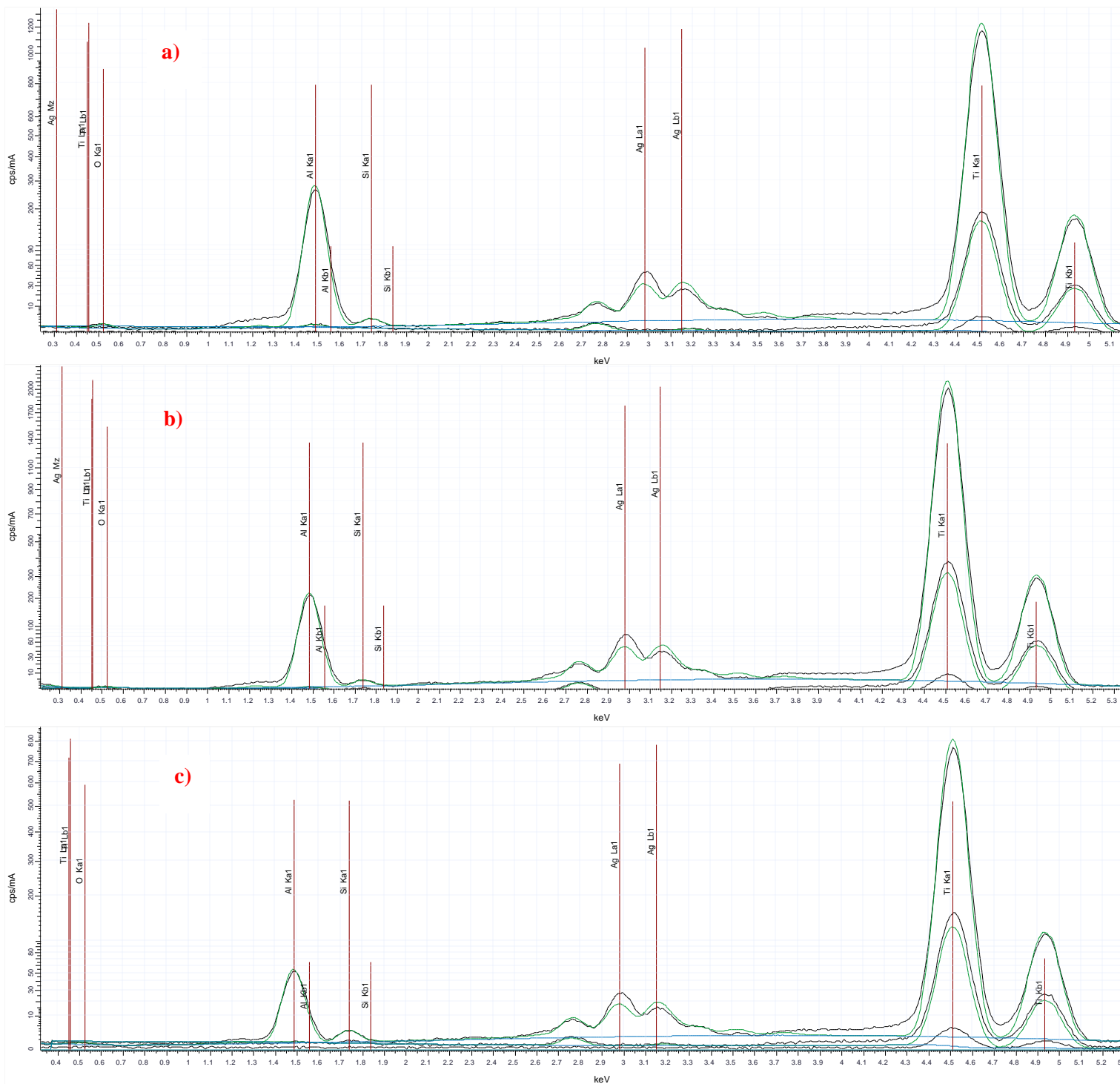


Figura 20: Resultados de los análisis por FRX para las muestras $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con relaciones molares $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1.

En la Fig. 21 y Tabla 6 se ilustran los resultados por fluorescencia de rayos X para las muestras $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

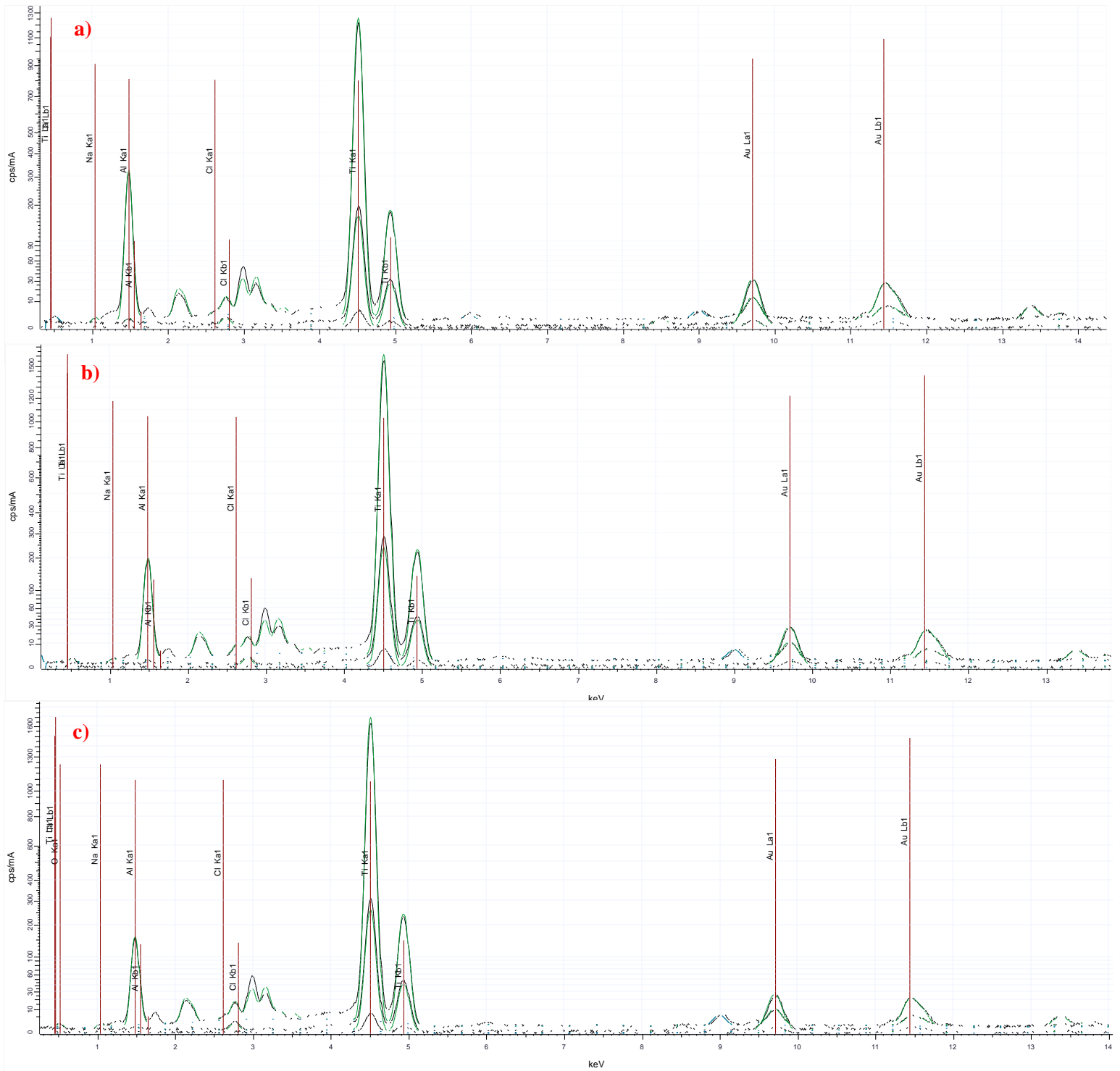


Figura 21: Resultados de los análisis por FRX para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de: a) 1.8:1, b) 3.9:1 y c) 6.2:1.

Tabla 5: Resultados de los análisis por FRX para las muestras TiO₂-Al₂O₃.

Muestra	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 1.8:1	57.90 %	41.88%	0.22%
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 3.9:1	75.42 %	24.40%	0.18%
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 6.2:1	82.47 %	17.07 %	0.46 %

Tabla 6: Resultados de los análisis por fluorescencia de rayos X para las muestras de Au/TiO₂-Al₂O₃.

	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Au	Na	Cl
Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 1.8:1	56.15%	42.38%	1.02%	0.44%	95.85 ppm
Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 3.9:1	72.67%	25.81%	1.02%	0.46%	0.04%
Au/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 6.2:1	77.69%	20.85%	0.98%	0.47%	0.01%

De la cuantificación de los componentes en las muestras, ilustrada en las tablas 4, 5 y 6, se puede observar que existieron contaminantes en las mismas, con porcentajes menores al 0.8 % wt. La contaminación de las muestras pudo haber tomado lugar en el proceso de síntesis o en el de preparación de la muestra para su caracterización. En los espectros ilustrados en las Figs. 19, 20 y 21 se pueden observar señales de Ag, las cuales se atribuyen al equipo de caracterización, pues contiene componentes fabricados en tal elemento.

Las relaciones molares se calcularon a partir de los resultados de los análisis para las muestras TiO₂-Al₂O₃, ilustrados en la Tabla 5. Se realizaron cálculos debido a que se obtuvieron concentraciones de TiO₂ en las muestras mayores a las originalmente concebidas (véase Anexo).

Las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ fueron sintetizadas a partir de las TiO₂-Al₂O₃. Se puede observar al comparar las tablas 5 y 6 un cambio sustancial en las composiciones, sobre todo para las muestras con relación molar TiO₂:Al₂O₃ de 6.2:1. Tal cambio podría atribuirse a la preparación de las muestras para su análisis. Mientras que para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ se fabricaron pastillas a presión para su análisis, para las muestras TiO₂-Al₂O₃ también se prepararon pastillas pero añadiendo un porcentaje de cera con la finalidad de obtener mejores resultados. Por tal motivo, se realizaron los cálculos con los resultados de los análisis para las muestras TiO₂-Al₂O₃.

En la Tabla 6 podemos observar que la composición del oro en las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ está dentro de un margen de error aceptable al esperado 1% wt. En contraste, en la Tabla 4, podemos observar que para la muestra Au/TiO₂ no se tiene un porcentaje cuantificable de Au. Aun así, se puede observar en la Fig. 19 b) que el oro sí está detectado dentro de la muestra. Adicionalmente, el difractograma de la muestra ya había señalado la presencia del Au anteriormente (Fig. 19). Por tanto, la presencia de las nanopartículas de oro está garantizada en la muestra Au/TiO₂. Sin embargo, no se puede establecer su concentración, probablemente por la zona en la que se tomó el análisis, la cual es muy puntual.

1.5. Espectrometría UV-Vis

Se utilizó la técnica de UV y UV-Vis para obtener las bandas de absorción de las diferentes muestras sintetizadas y determinar mediante el método de Tauc la brecha energética, también conocida como “bandgap”, correspondiente a cada muestra.

Para las muestras que contenían oro, los espectros de absorbancias se separaron con la finalidad de inspeccionar de mejor manera las señales correspondientes a los óxidos (TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y las correspondientes a las del plasmón superficial del oro.

Los espectros de absorbancias para las muestras TiO_2 , Au/TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con sus correspondientes Tauc plot se ilustran en las Figs. 22-25, respectivamente. En la Fig. 26 se ilustra el espectro de absorbancias para todas las muestras, sin segmentación en el caso de las muestras con Au, así como el Tauc plot. Con la finalidad de observar la tendencia en el bandgap de las muestras, se realizó un acercamiento en el Tauc plot de todas las muestras, en la zona lineal de intersección con el eje x; éste se ilustra en la Fig. 27.

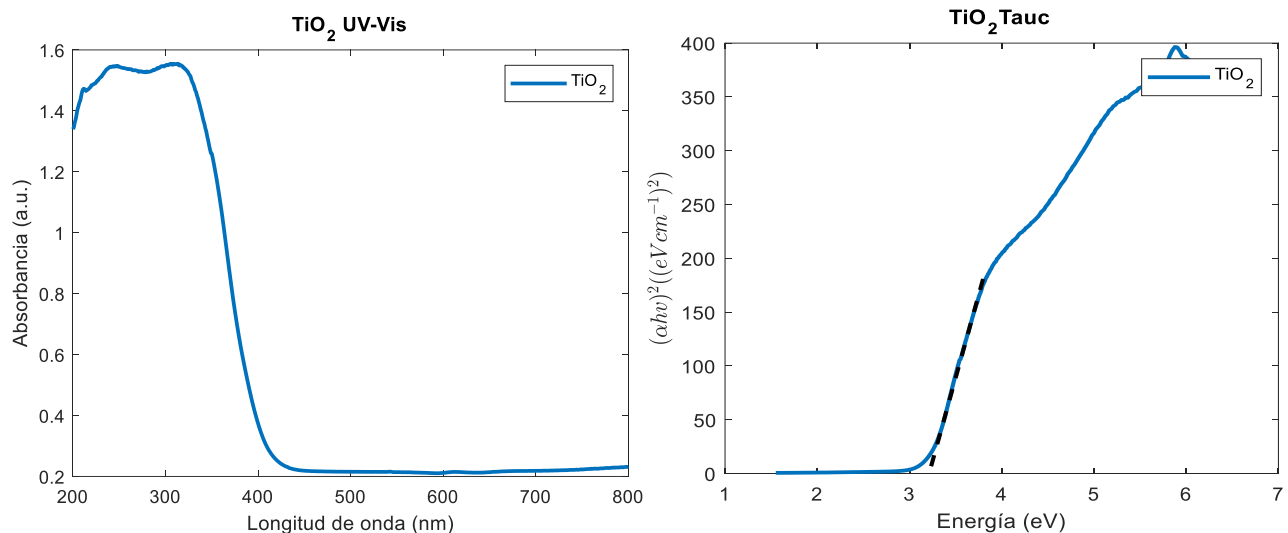


Figura 22: Espectro de absorbancias y Tauc plot de la muestra de TiO_2 puro.

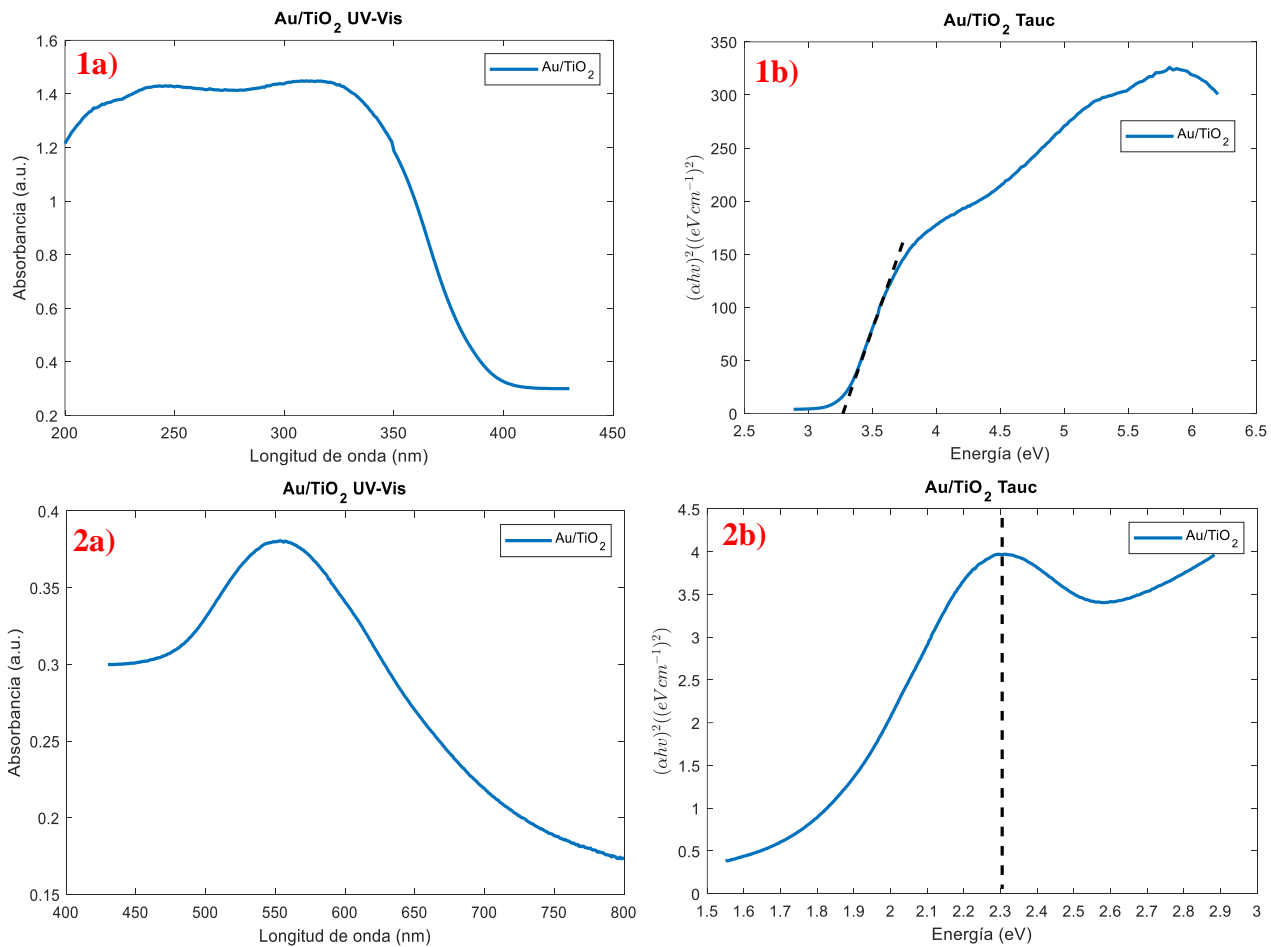


Figura 23: a) Espectro de absorancias de la muestra Au/TiO₂. 1) Segmento de la señal de absorancia para el TiO₂, 2) Segmento correspondiente al plasmón superficial del oro, b) Tauc plot del respectivo segmento.

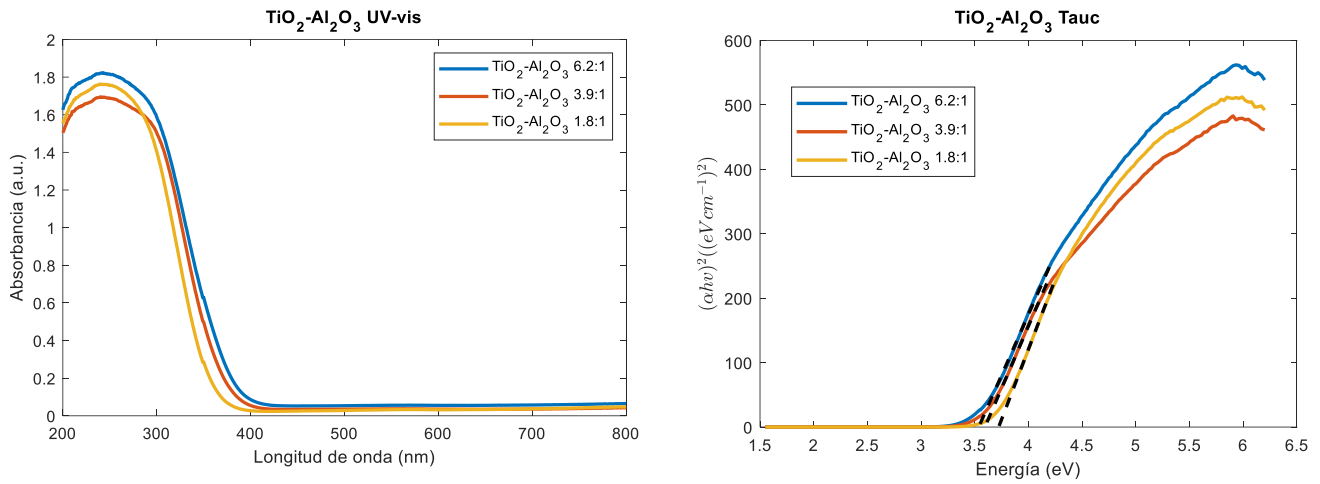


Figura 24: Espectro de absorbancias para las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con su respectivo Tauc plot.

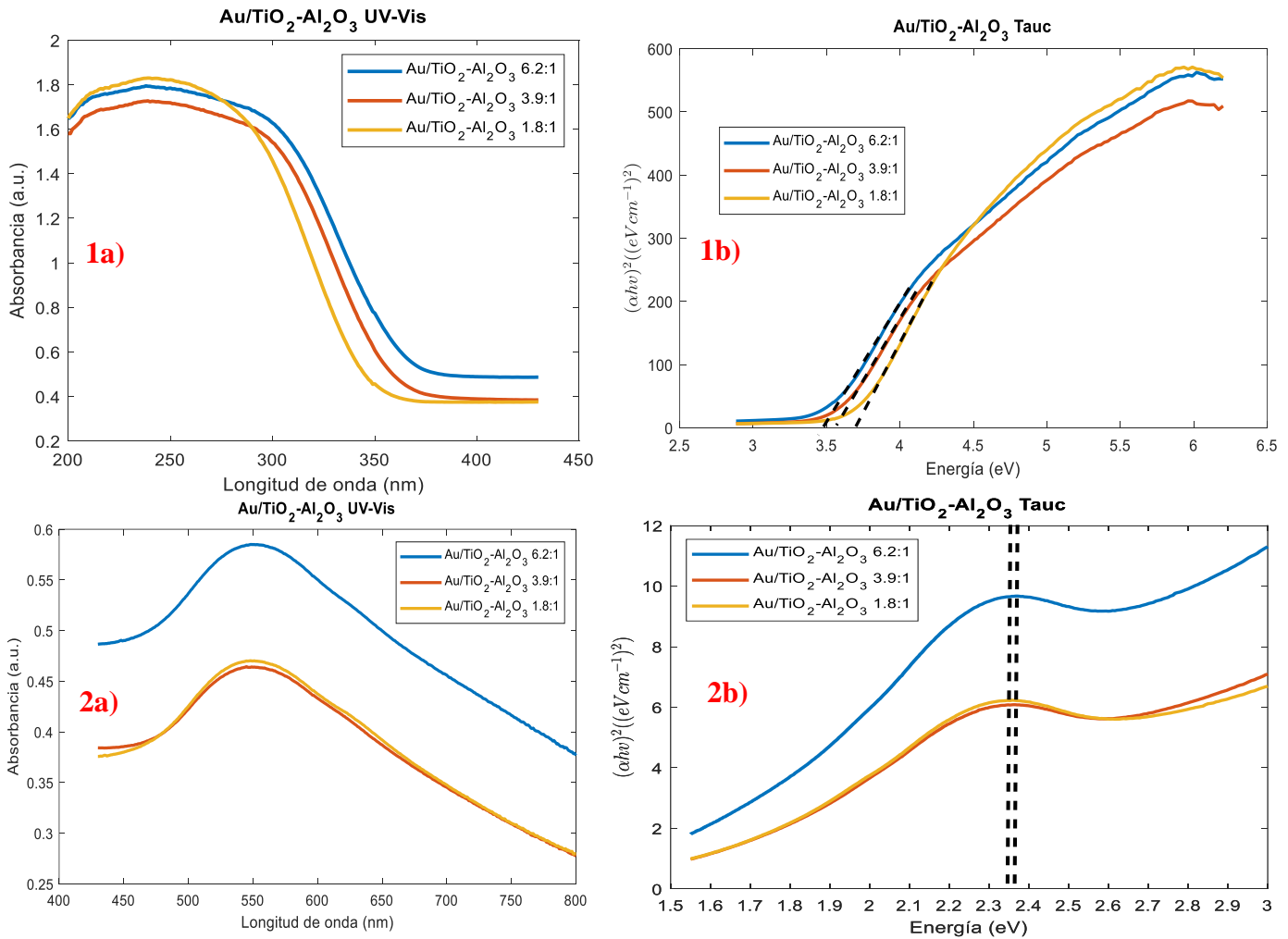


Figura 25: a) Espectro de absorbancias de las muestras $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1) Segmento de la señal de absorbancia para los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2) Segmento correspondiente al plasmón superficial del oro, b) Tauc plot del respectivo segmento.

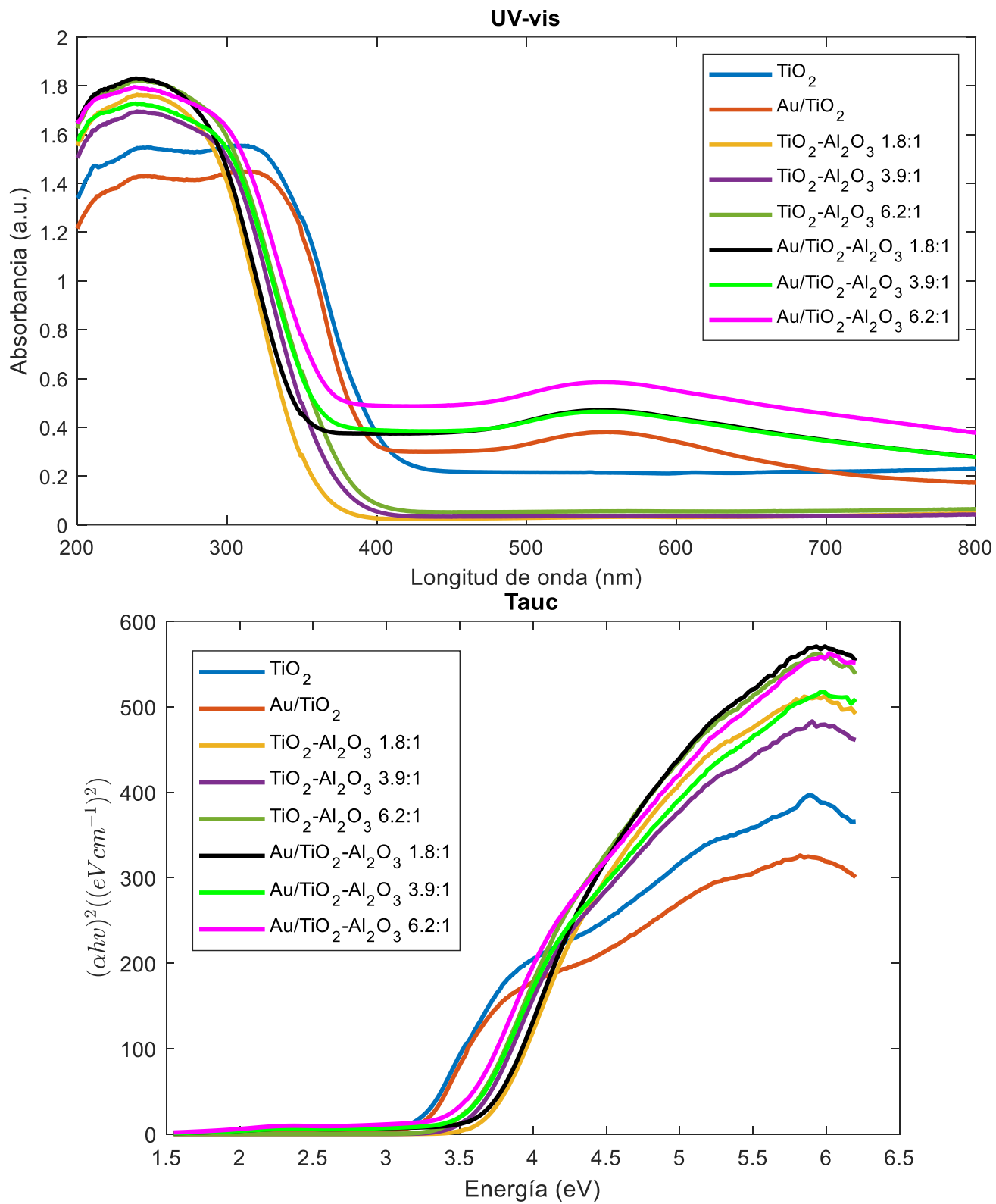


Figura 26: Espectro de absorbancias sin segmentar de todas las muestras sintetizadas, con su respectivo Tauc plot.

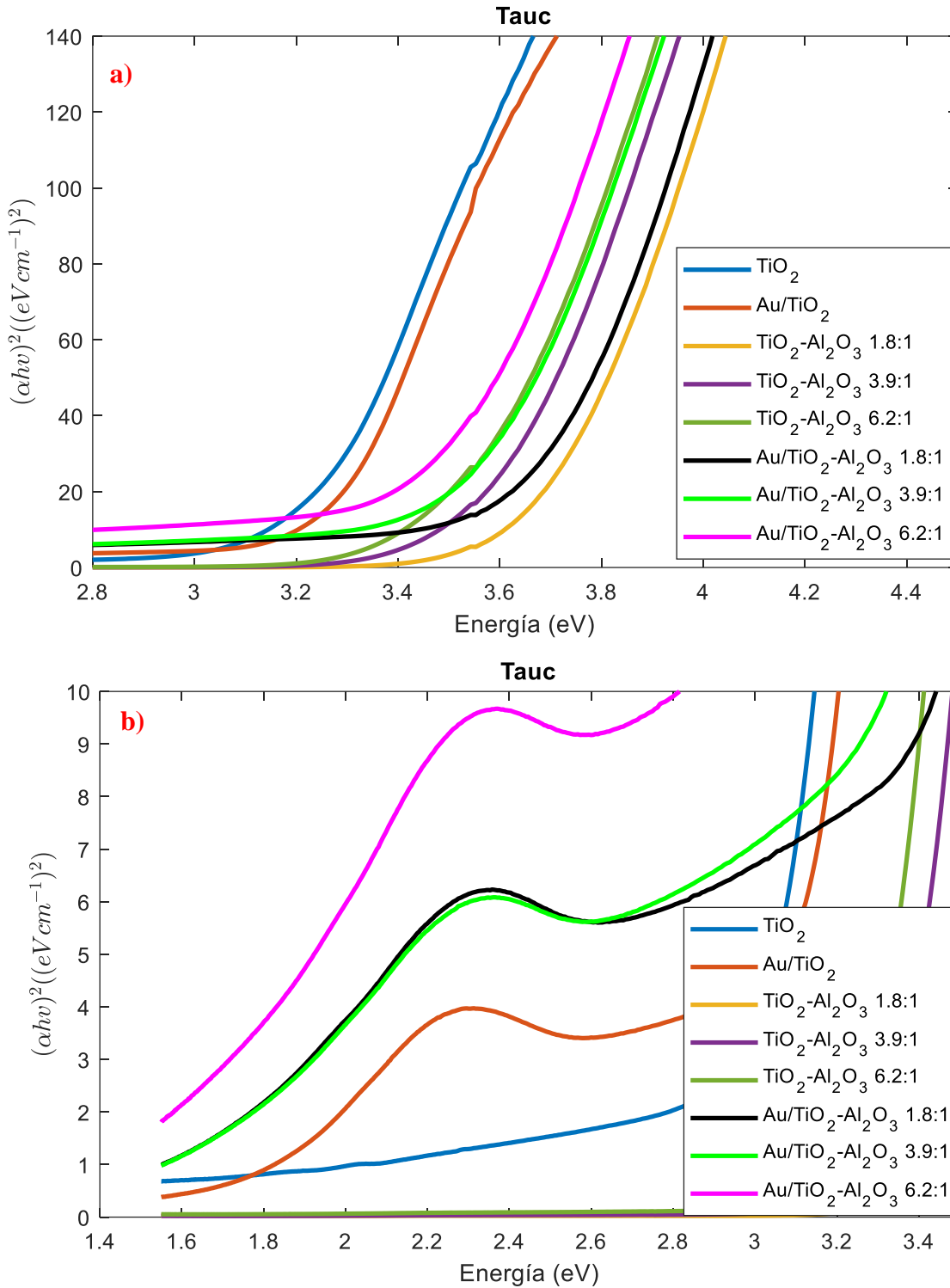


Figura 27: Acercamientos a las regiones correspondientes a: a) los óxidos, b) plasmón superficial del oro, en el Tauc plot de todas las muestras.

En la Fig. 26 podemos observar que las muestras con Au incorporado muestran dos bandas de absorción, los primeros localizados alrededor de los 240 nm, los cuales se asocian a los óxidos, ya sea TiO_2 o $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los segundos máximos de absorción, localizados alrededor de los 550 nm, se asocian al plasmón superficial del oro.

En la Tabla 7 se ilustran los resultados de los cálculos del Bandgap y las energías de los posibles estados trampa para las muestras con Au.

Tabla 7: Cálculos de energías de Bandgap y estados trampa.

Muestra	Bandgap (eV)	λ de máxima absorción para el Au	Estado trampa del Au (eV)
TiO_2	3.20 eV	-	
Au/ TiO_2	3.24 eV	553 nm	2.31 eV
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1.8:1	3.63 eV	-	
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3.9:1	3.53 eV	-	
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6.2:1	3.44 eV	-	
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1.8:1	3.59 eV	548 nm	2.35 eV
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3.9:1	3.47 eV	545 nm	2.36 eV
Au/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6.2:1	3.38 eV	549 nm	2.37 eV

De los resultados ilustrados en la Tabla 7 y Fig. 27 se pueden asumir las siguientes proposiciones:

1. La incorporación de nanopartículas de oro aumenta ligeramente el bandgap del TiO_2 y disminuye el de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
2. La incorporación del óxido Al_2O_3 al TiO_2 aumenta considerablemente su bandgap. El bandgap del óxido mixto crece en función de la concentración del Al_2O_3 .

Así pues, se puede observar que el material que presenta menor bandgap es el TiO_2 puro, ya que la incorporación de Au-NPs aumenta la brecha energética. El siguiente en la lista es el material Au/ TiO_2 y le siguen los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en orden descendente con respecto a la relación molar $\text{TiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ anteceditos por sus respectivos análogos con Au-NPs incorporadas.

El hecho de que la presencia del Au ocasione modificaciones contrarias en el bandgap de las muestras del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ podría considerarse un reflejo de que existe una interacción entre todos los componentes cuya repercusión final en el material es la suma de diferentes fenómenos. Por otra parte, el hecho de que la brecha aumente, también sugiere que el tamaño de los cristalitos formados es menor conforme aumenta la cantidad de alúmina y que el crecimiento de las muestras no sigue un patrón de crecimiento direccional.

Para determinar las longitudes de onda de máxima absorción en relación al plasmón del oro se analizaron los datos proporcionados por el análisis y no las gráficas, esto con la finalidad de obtener un resultado más preciso. Todas las longitudes se encuentran alrededor de los 550 nm. Se tuvo que recurrir de un criterio del orden de las milésimas y hasta diezmilésimas de

intensidad para determinar cuál longitud de onda era la de mayor absorción y descartar las longitudes vecinas, cuyos valores eran muy cercanos entre sí.

1.6. Raman

En las Fig. 28, 29 y 30 se ilustran los resultados de los análisis Raman para las muestras con TiO_2 y Au/TiO_2 , los soportes catalíticos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los soportes catalíticos con nanopartículas incorporadas $\text{Au/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente.

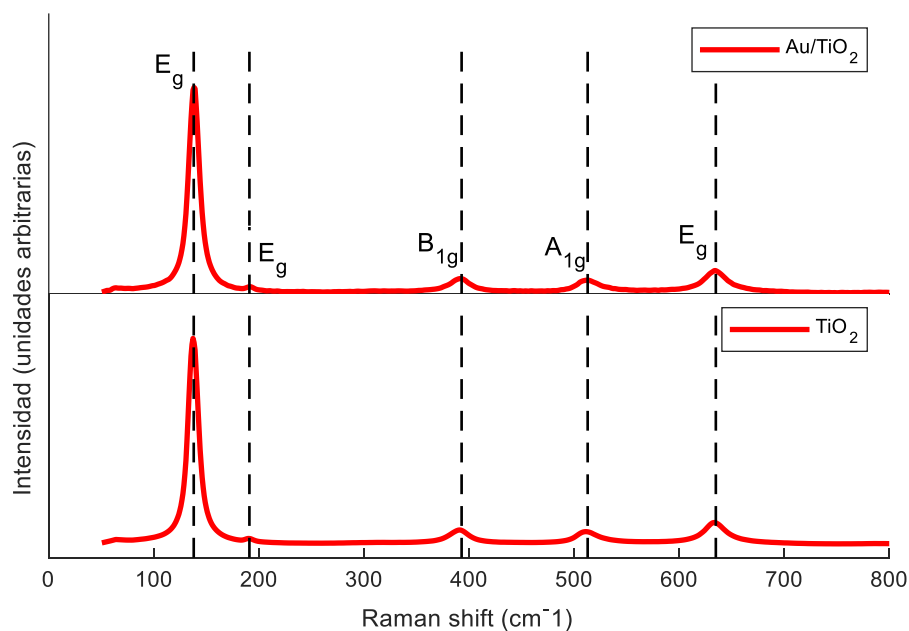


Figura 28: Resultados de los análisis Raman para las muestras TiO_2 y Au/TiO_2 .

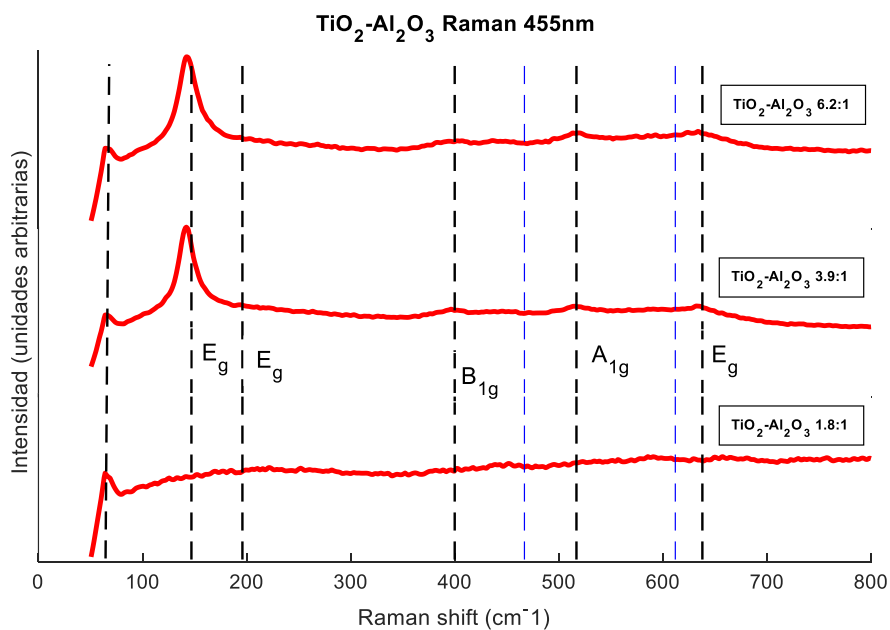


Figura 29: Resultados de los análisis Raman para las muestras $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

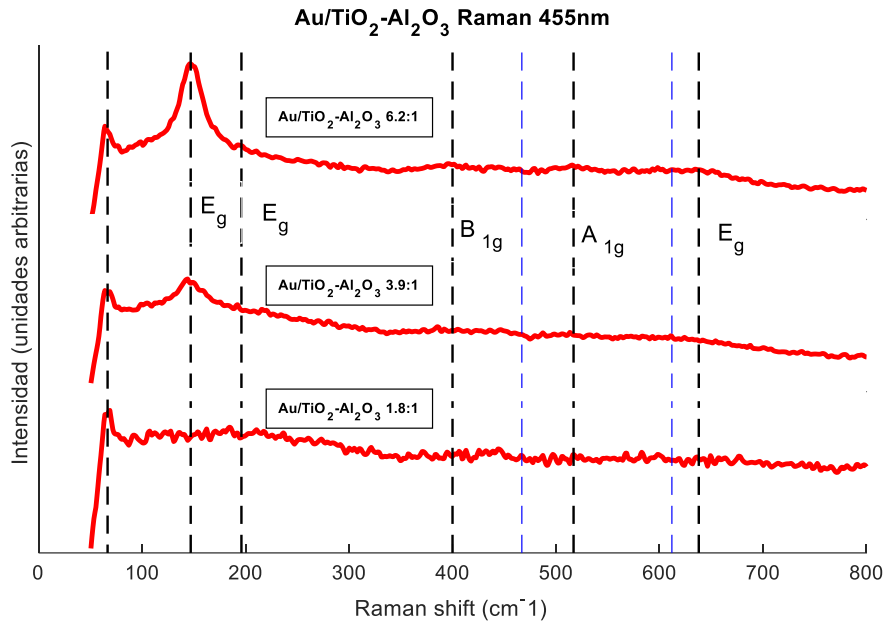


Figura 30: Resultados de los análisis Raman para las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃.

En la Fig. 28 se observa el espectro Raman del TiO₂. Las bandas señaladas y etiquetadas en negro, localizadas alrededor de 147, 196, 400, 517 y 638 cm⁻¹ corresponden a los 5 modos de Raman activos de la fase anatasa del TiO₂, con simetrías E_g, E_g, B_{1g}, A_{1g} y E_g, respectivamente, estas corresponden al grupo espacial D_{4h19} para la anatasa y corresponden a la vibración de los modos simétricos para los átomos de Ti y O en la celda unitaria (D_{2d} para Ti; C_{2v} para el O), lo cual está de acuerdo con los reportado en la literatura. [Hardcastle F. D.] Para el caso de Au/TiO₂ no se observan cambios perceptibles por la presencia de nanopartículas de oro.

En el caso de los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, Fig. 29 y Fig. 30, se observan cambios en los espectros, si se comparan con la Fig. 15. Estos cambios se atribuyen a modificaciones en los modos vibracionales de la red, características de estructuras con alto grado de amorficidad, el cual va aumentando conforme la relación TiO₂:Al₂O₃ disminuye. Las bandas señaladas en azul, localizadas alrededor de 467 y 612 cm⁻¹ son características de la titania amorfa. En el caso de la señal registrada alrededor de los 68 cm⁻¹, corresponde a la vibración Al-O-Ti-O de la superficie de la red. [Neuville *et al.*] [Zolotarev *et al.*]

2. Evaluación Catalítica

2.1. Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo. Se utilizó un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica para seguir la reacción. Las pruebas se llevaron a cabo utilizando luz Ultravioleta en el rango de los 254nm. Los resultados se ilustran en la Fig. 31. También se realizó una evaluación con luz visible para las dos muestras con mejor desempeño en luz UV. Los resultados se ilustran en la Fig. 32.

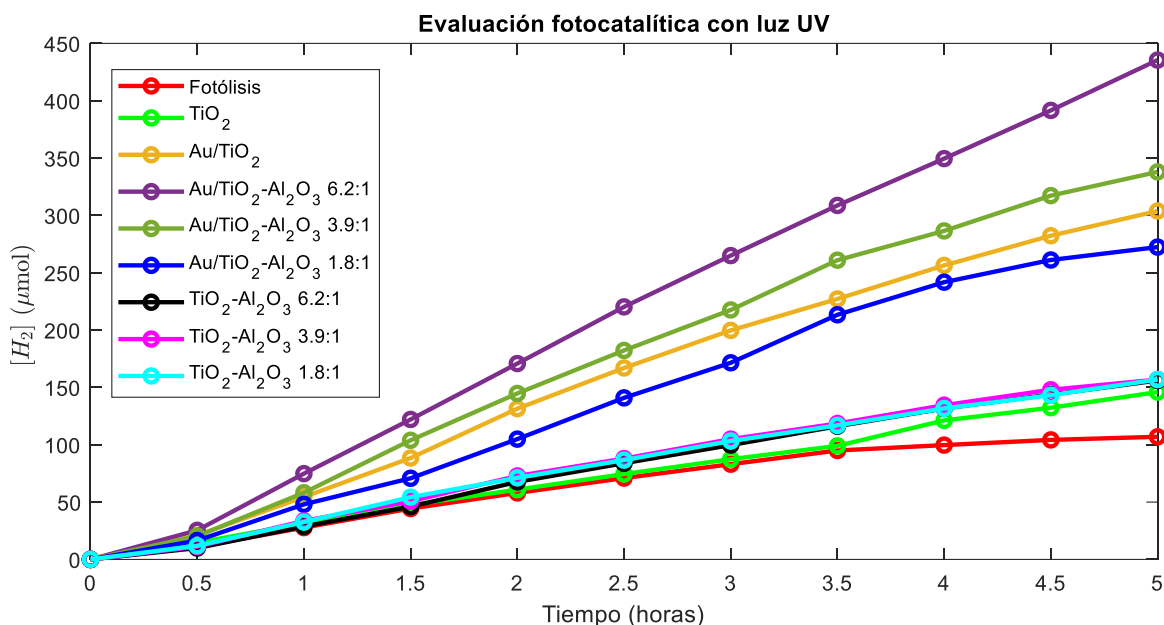


Figura 31: Resultados de la evaluación fotocatalítica para las muestras sintetizadas, utilizando luz UV.

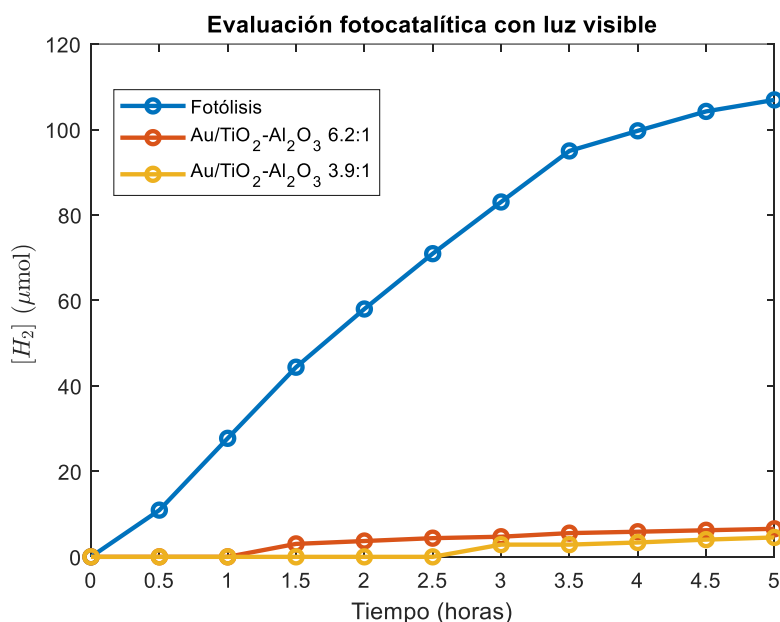


Figura 32: Resultados de la evaluación fotocatalítica para las muestras sintetizadas, utilizando luz visible.

En la Fig. 31 se pueden observar los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas para las muestras sintetizadas utilizando luz UV. El desempeño del TiO₂ en la producción del H₂ es comparable con el proceso de fotólisis. En el caso de las muestras TiO₂-Al₂O₃ se observa un desempeño apenas ligeramente mayor en comparación con la fotólisis. Por tanto, se puede asimilar que la incorporación de Al₂O₃ al TiO₂ no afecta considerablemente su actividad

fotocatalítica, al menos en reacción estudiada. Por otro lado, podemos observar que la adición de Au-NPs al TiO₂ puro aumenta considerablemente su actividad fotocatalítica en la reacción. A su vez, la incorporación de Au-NPs a los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ aumenta de igual manera su desempeño.

Es de gran interés señalar que las dos muestras con mejor actividad fotocatalítica son las muestras Au/TiO₂-Al₂O₃ con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de 6.2:1 y 3.9:1. Éstas están precedidas por la muestra Au/TiO₂, y ésta última a su vez por la muestra Au/TiO₂-Al₂O₃ restante. Este comportamiento nos da la posibilidad de plantear la existencia de una relación composicional ideal entre los tres componentes, que proporcione el mejor desempeño posible. También, nos sugiere reafirmar que las propiedades catalíticas del material están influenciadas por diferentes fenómenos de interacción entre todos y cada uno de los componentes. Esto se sigue de que la alúmina no tiene un efecto aparente en el TiO₂ puro, pero sí influencia considerablemente la actividad del sistema con Au-NPs incorporadas, pues de lo contrario, los resultados de la evaluación de los materiales Au/TiO₂-Al₂O₃ serían todos similares a los del material Au/TiO₂.

Dentro de los posibles fenómenos que pueden explicar la mejora en la actividad fotocatalítica de los materiales al incorporar Au-NPs se encuentran la generación de la denominada barrera de Schottky y la resonancia plasmónica superficial del Au. La barrera de Schottky dificulta la recombinación del par electrón-hueco en el TiO₂ y óxidos, aumentando así la esperanza de vida de los electrones en la fotorreacción. En este caso el papel del Au es actuar como un sumidero de electrones fotoinducidos. [Khan *et al.*]

Con respecto a los mecanismos que tienen lugar debido a la resonancia plasmónica del Au, podemos mencionar la dispersión de fotones resonantes. Cuando se ilumina luz sobre el Au, éste es capaz de esparcir fotones resonantes incidentes, causando que los fotones tengan caminos ópticos más largos para viajar alrededor del TiO₂ y óxidos, dando lugar a una mayor tasa de formación de portadores de carga. [Khan *et al.*]

Otra posibilidad es la existencia de la denominada transferencia de energía del plasmón resonante, la cual explica la existencia de un intenso campo eléctrico oscilante alrededor del Au. La energía se transfiere del plasmón al TiO₂ y óxidos mediante el campo eléctrico, mejorando la velocidad de formación de pares electrón-hueco. [Khan *et al.*]

Finalmente se considera la posible transferencia de “*electrones calientes*”, mecanismo en el cual se plantea la transferencia de electrones a la fotorreacción desde el Au. [Khan *et al.*] En el caso de la activación con luz visible se observa que la fotólisis es menor que la del agua sin catalizador. Es posible que esto se deba a que los fotones generados no tengan la suficiente energía para promover excitaciones electrónicas y producir hidrógeno, pero sí para generar la resonancia del plasmón, en donde el hidrógeno producido por la fotólisis del agua es utilizado para generar otros productos que en el presente sistema no se pueden detectar, puesto que es específico para la detección de H₂. Muy probablemente la activación de las moléculas se deba a los defectos en la red cristalina, vacancias y las interacciones electrón-fonón de la red cristalina. Como una perspectiva de este trabajo, habrá que profundizar en este sentido para identificar las reacciones que se promueven con luz visible.

Se puede observar en la Fig. 31 cierta tendencia lineal con respecto al tiempo en la producción de H₂. En lo que a cinética respecta, esto es un indicio de que se trata de una reacción de orden 0. Esto quiere decir que la velocidad de la reacción es constante y no depende de la concentración de las especies. Con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos (velocidad y constante de reacción) se realizó un ajuste lineal a los datos presentados en la Fig. 31. Los resultados de los cálculos se ilustran en la Tabla 8.

Tabla 8: Análisis cinético de las pruebas fotocatalíticas.

Material	Orden	R ²	Velocidad de reacción $v = k [\mu\text{mol H}_2 / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}]$	Velocidad de reacción $v = k [\text{mol H}_2 / \text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}]$
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	0.9981	29.067	4.844x10 ⁻⁷
Au/ TiO ₂	0	0.9945	63.918	1.065x10 ⁻⁶
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 1.8:1	0	0.9938	32.069	5.345x10 ⁻⁷
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 3.9:1	0	0.9929	32.763	5.460x10 ⁻⁷
TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 6.2:1	0	0.9957	32.662	5.444x10 ⁻⁷
Au/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 1.8:1	0	0.9908	59.840	9.973x10 ⁻⁷
Au/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 3.9:1	0	0.9941	71.801	1.197x10 ⁻⁶
Au/ TiO ₂ -Al ₂ O ₃ 6.2:1	0	0.9985	89.699	1.495x10 ⁻⁶

2.2. Evaluación catalítica en la hidrogenación del naftaleno

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales Au/TiO₂-Al₂O₃ con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de 1.8 y 6.2 en un reactor Batch a escala laboratorio, con temperaturas T₁= 250°C y T₂=110°C y presiones P₁=50 bar y P₂=20 bar. El seguimiento fue realizado por medio de cromatografía de gases.

Contrario a lo esperado, no se observó actividad catalítica en la hidrogenación del naftaleno. Dentro de las posibles justificaciones podrían encontrarse la posible aglomeración de las nanopartículas de oro. Además, la reacción de hidrogenación es una reacción exotérmica, por lo que es favorecida a temperaturas bajas. Cuando se aumenta la temperatura de una reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, produciéndose un efecto contraproducente.

VIII. Resumen de resultados

Se sintetizaron los óxidos TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ en diferentes relaciones molares de TiO₂:Al₂O₃ (1.8:1, 3.9:1 y 6.2:1). Una porción de los catalizadores sintetizados se separó para la posterior incorporación de nanopartículas de oro de alrededor de 28nm a un porcentaje en peso de alrededor de 1%.

La fase presente de la titania en todas las muestras fue la anatasa, así como una fase amorfa de la alúmina. La morfología predominante de las muestras sintetizadas fue pseudoesférica con bordes curvos, aunque también se presenciaron algunas partículas con bordes planos.

La incorporación de las nanopartículas de oro y del óxido Al₂O₃ en el TiO₂ modificó las propiedades fisicoquímicas del mismo, así como su desempeño fotocatalítico. En el caso del

bandgap, la incorporación de las nanopartículas aumentó ligeramente la brecha energética. A su vez, la incorporación de alúmina a la titania, aumentó su bandgap considerablemente, la brecha energética creció en función de la concentración de alúmina en los óxidos mixtos. Finalmente, la incorporación de nanopartículas de oro a los óxidos mixtos disminuyó el bandgap de los mismos, en contraste con el aumento aparente que propicia en la titania pura.

No se observó actividad catalítica considerable de los materiales en la hidrogenación del naftaleno. Por el contrario, fue observado un buen desempeño por parte de los mismos en la producción de hidrógeno, en comparación con la fotólisis del agua, utilizando un fotoreactor con luz UV en el rango de los 254nm. Esto por la imposibilidad de suministrar luz al termoreactor, misma que impidió la promoción del plasmón de resonancia.

La incorporación de nanopartículas de oro favoreció la actividad fotocatalítica de la titania y de los óxidos mixtos. Tal mejora puede deberse a la generación de estados trampa, a causa de la presencia de Au en los materiales. Por el contrario, la incorporación de alúmina a la titania para la generación de los óxidos mixtos no influenció considerablemente la actividad fotocatalítica con respecto a la titania pura. La muestra con mayor actividad fotocatalítica fue la de Au/TiO₂-Al₂O₃ con relación molar TiO₂:Al₂O₃ de 6.2:1.

IX. Conclusiones

La ruta metodológica seguida permite la síntesis de nanopartículas de oro con tamaño de alrededor de 28nm soportadas en los óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ y sobre la titania. Dichos óxidos mixtos resultan homogéneamente mezclados, así como las nanopartículas de oro altamente dispersadas.

La incorporación de nanopartículas de oro al TiO₂ favorece su actividad foto-catalítica, en la producción del hidrógeno, utilizando luz UV de 254m. A su vez, el sistema de óxidos mixtos con nanopartículas incorporadas, Au/TiO₂-Al₂O₃, presenta un mejor desempeño en la producción del hidrógeno bajo las mismas condiciones.

Cuando los semiconductores puros como lo es el TiO₂ presentan modificaciones composicionales o superficiales, puede existir una alteración de la brecha energética de los mismos. Si bien tal alteración en el bandgap es un factor que a su vez afecta la actividad fotocatalítica del material, existen otros fenómenos que pueden influenciar en la misma. Tal es el presente caso en el que, a pesar de que las modificaciones realizadas a la titania aumentaron su bandgap, los materiales compuestos presentaron una mejora en la actividad fotocatalítica. Particularmente, se puede asociar esta mejora a las propiedades ópticas y electrónicas de las nanopartículas de oro en el material, mismas que dan lugar a fenómenos como las resonancias plasmónicas superficiales localizadas o la creación de barreras de Schottky. En el presente trabajo sólo se plantea la posibilidad de dichos fenómenos. Estudios específicos e investigación posterior es necesaria para determinar su contribución real, de ser existente, en la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

Contrario a lo esperado, no se observa actividad catalítica de los materiales sintetizados en la hidrogenación del naftaleno. Evaluaciones posteriores en esta reacción son necesarias para reafirmar los resultados, o, en su caso, determinar si existen condiciones idóneas que favorezcan la actividad catalítica en dicha reacción. Por pronto y por el presente, el material compuesto Au-NPs/TiO₂-Al₂O₃ se presenta como un potencial fotocatalizador, con un demostrado mejor desempeño en la producción de H₂ y en comparación con tal utilizado TiO₂.

X. Referencias

- Albero Josep, Mateo Diego, García Hermenegildo. (2019). "Graphene-Based Materials as Efficient Photocatalysts for Water Splitting" *Molecules* 24, no. 5: 906.
- Bagheri Samira, Shamel Kamyar, Abd Hamid Sharifah Bee. (2013). *Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method*. *Journal of Chemistry*, 2013(), 1–5.
- Beyer Hans, Walter Wolfgang. (1987). *Manual de Química Orgánica*. España: Reverté.
- Bond, G. C. (2016). *Hydrogenation by gold catalysts: an unexpected discovery and a current assessment*. *Gold Bulletin*, 49(3-4), 53–61.
- Bus, E., Miller, J. T., & van Bokhoven, J. A. (2005). *Hydrogen Chemisorption on Al₂O₃-Supported Gold Catalysts*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(30), 14581–14587.
- Carlos M. Cortés Romero, Joris W. Thybaut, Guy B. Marin (2008). *Naphthalene hydrogenation over a NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst: Experimental study and kinetic modelling*. 130(1), 231–242.
- Cheng, Y., Fan, H., Wu, S., Wang, Q., Guo, J., Gao, L., ... Han, B. (2009). *Enhancing the selectivity of the hydrogenation of naphthalene to tetralin by high temperature water*. *Green Chemistry*, 11(7), 1061.
- Das, M., Shim, K. H., An, S. S. A., & Yi, D. K. (2011). *Review on gold nanoparticles and their applications*. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3(4), 193–205.
- Deraz NM (2018). *The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: II. Deposition-precipitation and adsorption methods*. *J Ind Environ Chem.*;2(2):1-3
- Rodenas E., Yamaguchi T., Hattori H., Tanabe K. (1981). *Surface and catalytic properties of TiO₂-Al₂O₃*. 69(2), 434–444.
- Feiner, R., Schwaiger, N., Pucher, H., Ellmaier, L., Derntl, M., Pucher, P., & Siebenhofer, M. (2014). *Chemical loop systems for biochar liquefaction: hydrogenation of Naphthalene*. *RSC Advances*, 4(66), 34955.
- Geus, J. W., & van Dillen, A. J. (2008). *Preparation of Supported Catalysts by Deposition-Precipitation*. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*.
- Hardcastle, F. D. (2011). *Raman Spectroscopy of Titania (TiO₂) Nanotubular Water-Splitting Catalysts*, *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65(9).

- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C*. *Chemistry Letters*, 16(2), 405–408.
- Hassan, F., Al-Duri, B., & Wood, J. (2012). *Effect of supercritical conditions upon catalyst deactivation in the hydrogenation of naphthalene*. *Chemical Engineering Journal*, 207-208, 133–141.
- He, T., Wang, Y., Miao, P., Li, J., Wu, J., & Fang, Y. (2013). *Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur*. *Fuel*, 106, 365–371.
- Hiermenz P.C. (1953), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New-York.
- Jakob, M., Levanon, H., & Kamat, P. V. (2003). *Charge Distribution between UV-Irradiated TiO₂ and Gold Nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level*. *Nano Letters*, 3(3), 353–358.
- Jia, J.; Haraki, K.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tamaru, K. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11153-11156.
- Juliusa, M., Robertsa, S., & Fletcher, J. C. Q. (2010). *A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions* Lynsey McEwana. *Gold Bulletin*, 43(4), 298–306.
- Kamat, P. V. (2002). *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(32), 7729–7744.
- Khan, M. R., Chuan, T. W., Yousuf, A., Chowdhury, M. N. K., & Cheng, C. K. (2015). *Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity*. *Catalysis Science & Technology*, 5(5), 2522–2531.
- Kirumakki, S., Shpeizer, B., Sagar, G., Chary, K., & Clearfield, A. (2006). *Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure–activity correlation*. *Journal of Catalysis*, 242(2), 319–331.
- Krichko, A. A., Skvortsov, D. V., Titova, T. A., Filippov, B. S., & Dogadkina, N. E. (1969). *Production of tetralin by the hydrogenation of naphthalene-containing fractions*. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 5(1), 18–22.
- Lin, S.; Vannice, M. A. *Catal. Lett.* 1991, 10, 47-62.
- Lu, C.-M., Lin, Y.-M., & Wang, I. (2000). *Naphthalene hydrogenation over Pt/TiO₂*
- Merino, P. M. V., Solórzano, R. Q., Sanchez, G. C. L., Barbosa, E. A., & Cerda, E. H. O. (2020). *Impact of variables on the naphthalene hydrogenation for the tetralin formation towards BTX production*. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 23(4), 504.
- MI Xing, HE Guang-xiang, GUO Xiao-yan等 (2018). *Effect of reaction conditions on the hydrogenation of naphthalene to decalin over Ni/Al₂O₃ catalyst*[J]. *J Fuel Chem Technol*, 46(07): 879-885.

- Monteiro-Gezork, A. C. A., Effendi, A., & Winterbottom, J. M. (2007). *Hydrogenation of naphthalene on NiMo- and Ni/Al₂O₃ catalysts: Pre-treatment and deactivation*. *Catalysis Today*, 128(1-2), 63–73.
- Naldoni, A., Riboni, F., Marelli, M., Bossola, F., Ulisse, G., Di Carlo, A., ... Dal Santo, V. (2016). *Influence of TiO₂ electronic structure and strong metal–support interaction on plasmonic Au photocatalytic oxidations*. *Catalysis Science & Technology*, 6(9), 3220–3229.
- Neuville, D. R.; de Ligny, D.; Henderson, G. S. (2014). *Advances in Raman Spectroscopy Applied to Earth and Material Sciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1), 509–541.
- Peza-Ledesma, C. L., Escamilla-Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., & Fierro, J. L. G. (2010). *Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide*. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 37–48.
- Pierre A.C.(1998). *Introduction to Sol-Gel Processing, vol 1*. Nueva York: Springer.
- Preuss, R., Angerer, J., & Drexler, H. (2003). *Naphthalene-an environmental and occupational toxicant*. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 76(8), 556–576.
- Rodríguez-González, V., Zanella, R., del Angel, G., & Gómez, R. (2008). *MTBE visible-light photocatalytic decomposition over Au/TiO₂ and Au/TiO₂–Al₂O₃ sol-gel prepared catalysts*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1-2), 93–98.
- Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Cuevas-García, R., & Ríos-Castillo, J.. (2010). *Hidrogenación de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂(x): Estudio cinético*. *Revista mexicana de ingeniería química*, 9(2), 151-158. Recuperado en 03 de abril de 2021, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382010000200003&lng=es&tlng=es.
- Vega-Merino, P.M., Quintana-Solórzano, R., Laredo-Sanchez, G.C., Arzate-Barbosa, E. and Olmos-Cerda, E.H. (2020) ‘*Impact of variables on the naphthalene hydrogenation for the tetralin formation towards BTX production*’, *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*, Vol. 23, No. 4, pp.504–517
- Wang, Xuanze. (2020). *Preparation, synthesis and application of Sol-gel method*.
- Wieckowski A, Savinova ER, Vayenas CG (2003). *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*. CRC Press, Nueva York.
- Yeh, Y.-C., Creran, B., & Rotello, V. M. (2012). *Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology*. *Nanoscale*, 4(6), 1871–1880.
- *–ZrO₂ and the behavior of strong metal–support interaction (SMSI)*. *Applied Catalysis A: General*, 198(1-2), 223–234.
- Zolotarev,; Krivovichev, ; Panikorovskii, ; Gurzhiy, ; Bocharov, ; Rassomakhin, (2019). *Dmisteinbergite, CaAl₂Si₂O₈, a Metastable Polymorph of Anorthite: Crystal-*

Structure and Raman Spectroscopic Study of the Holotype Specimen. Minerals, 9(10), 570–.

XI. ANEXO

1. Detalles generales de los equipos de caracterización

A continuación, en la Tabla 4 se presentan las técnicas de caracterización utilizadas, así como los modelos de los equipos y la institución que llevó a cabo el respectivo análisis.

Tabla A1: Técnicas y equipos de caracterización utilizados.

Técnica	Detalles del equipo	Institución
Difracción de rayos X (XRD)	Difratómetro Ultima IV de RIGAKU. Modelo D8 Advance de la marca Bruker con radiación de Cu K α 1 (0.154 nm).	Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería
UV-Vis	Espectrómetro CARY 5000 de la marca VARIAN	Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería
Fluorescencia de rayos X (XRF)	Espectrómetro de Fluorescencia de rayos X BUKER S2 PUMA, con tubo de rayos -X de plata y detector XFlash multicanal	Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	Microscopio HITACHI SU82000	Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	Microscopio HITACHI SU82000	Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Raman	Microespectrómetro DILOR Labram equipado con un láser He-Ne de 20Mw, un rango de emisión de 632.8 y un filtro holográfico de Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo SuperNotch-Plus)	Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química

2. Detalles generales de los reactivos utilizados

En la Tabla A2 se enlistan los reactivos utilizados a lo largo del desarrollo de la tesis.

Tabla A2: Reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis.

Reactivo	Etapa	Fórmula química
Isopropóxido de Titanio (Aldrich)	Síntesis de los soportes catalíticos	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Isopropóxido de Aluminio (Aldrich)	Síntesis de los soportes catalíticos	$C_9H_{21}O_3Al$
1-propanol (Fisher)	Síntesis de los soportes catalíticos	C_3H_8O
Ácido tetracloroaúrico (Aldrich)	Incorporación de las Au-NPs a los soportes	$HAuCl_4$
Hidróxido de Sodio, (Aldrich)	Incorporación de las Au-NPs a los soportes	$NaOH$
Naftaleno (Aldrich)	Evaluación catalítica	$C_{10}H_8$
Decano (Aldrich)	Evaluación catalítica	$C_{10}H_{22}$

3. Detalles generales de los equipos utilizados en las evaluaciones catalíticas

En la Tabla A3 se ilustran los equipos utilizados en la evaluación catalítica en la hidrogenación del naftaleno y en la evaluación fotocatalítica correspondiente a la producción de H_2 .

Tabla A3: Detalles generales de los equipos utilizados en las evaluaciones catalíticas.

Equipo	Detalles
Reactor por lotes (Batch)	Reactor por lotes a escala laboratorio marca AMAR de 250ml, con condiciones máximas de operación de 100 bar y 300°C.
Cromatógrafo de gases	Cromatógrafo HINOTEK GC112A con detector de ionización de flama con columna capilar Agilent HP-1 de 10m de longitud y diámetro interior de 0.53mm, con espesor de película de 0.5 μ m de polisiloxano.
Fotoreactor	Fotoreactor de flujo continuo, no comercial (de fabricación propia del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM). Incorporó una lámpara de Hg de 254 nm.

4. Cálculos de relaciones molares

Para el cálculo de concentraciones de las muestras se utilizaron los resultados de los análisis por fluorescencia de rayos X de las muestras $TiO_2-Al_2O_3$.

Datos generales:TiO₂ ----- 79.866 g/molAl₂O₃ -----101.96 g/molTiO₂-Al₂O₃ (óxido mixto) -----181.826 g/mol

- **Primera relación**

Resultados de los análisis por FRX:TiO₂-----57.90 %Al₂O₃-----41.88 %

Tomando una base de cálculo de 100 g, se tienen 57.90 g y 41.88 g de TiO₂ y Al₂O₃, respectivamente, por cada 100 g de muestra (óxido mixto). Se desea calcular la masa para un mol de muestra (181.826 g). Utilizando relaciones lineares se tiene:

$$g_{titania} = \frac{(57.90 g_{titania} * 181.826 g_{oxidomixto})}{100 g_{oxidomixto}} = 105.277 g_{titania}$$

$$g_{alúmina} = \frac{(41.88 g_{alúmina} * 181.826 g_{oxidomixto})}{100 g_{oxidomixto}} = 76.149 g_{alúmina}$$

Se observa que los gramos obtenidos no suman la masa de un mol de óxido mixto. Esto es debido al pequeño porcentaje de contaminantes en la muestra, ilustrado en las tablas de resultados. Queda finalmente determinar la cantidad de moles que representan las masas individuales.

$$n_{titania} = \frac{105.277 g}{79.866 \frac{g}{mol}} = 1.318 moles_{titania}$$

$$n_{alúmina} = \frac{76.149 g}{101.96 \frac{g}{mol}} = 0.747 moles_{alúmina}$$

La relación molar entre los óxidos es, entonces, 1.318 moles de titania por cada 0.747 moles de alúmina. Resulta práctico normalizar la relación con respecto a la alúmina. Dividiendo ambos valores por 0.747 se obtiene una relación molar **TiO₂:Al₂O₃** de **1.76:1**.

- **Segunda relación**

Resultados de los análisis por FRX:

TiO₂-----75.42 %

Al₂O₃-----24.40 %

Utilizando los razonamientos anteriormente mencionados, se tiene:

$$g_{\text{titania}} = \frac{(75.42 g_{\text{titania}} * 181.826 g_{\text{oxidomixto}})}{100 g_{\text{oxidomixto}}} = 137.133 g_{\text{titania}}$$

$$g_{\text{alúmina}} = \frac{(24.40 g_{\text{alúmina}} * 181.826 g_{\text{oxidomixto}})}{100 g_{\text{oxidomixto}}} = 44.366 g_{\text{alúmina}}$$

$$n_{\text{titania}} = \frac{137.133 g}{79.866 \frac{g}{\text{mol}}} = 1.717 \text{ moles}_{\text{titania}}$$

$$n_{\text{alúmina}} = \frac{44.366 g}{101.96 \frac{g}{\text{mol}}} = 0.435 \text{ moles}_{\text{alúmina}}$$

Una vez normalizada, se obtiene una relación molar **TiO₂:Al₂O₃** de **3.95:1**.

- **Tercera relación**

Resultados de los análisis por FRX:

TiO₂-----82.47 %

Al₂O₃-----17.07 %

Utilizando los razonamientos anteriormente mencionados, se tiene:

$$g_{\text{titania}} = \frac{(82.47 g_{\text{titania}} * 181.826 g_{\text{oxidomixto}})}{100 g_{\text{oxidomixto}}} = 149.952 g_{\text{titania}}$$

$$g_{\text{alúmina}} = \frac{(17.07 g_{\text{alúmina}} * 181.826 g_{\text{oxidomixto}})}{100 g_{\text{oxidomixto}}} = 31.038 g_{\text{alúmina}}$$

$$n_{\text{titania}} = \frac{149.952 \text{ g}}{79.866 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1.877 \text{ moles}_{\text{titania}}$$

$$n_{\text{alúmina}} = \frac{31.038 \text{ g}}{101.96 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.304 \text{ moles}_{\text{alúmina}}$$

Una vez normalizada, se obtiene una relación molar **TiO₂:Al₂O₃** de **6.17:1**.

5. Cantidad de precursores utilizada

Originalmente, se realizaron los cálculos para determinar qué cantidad de precursores (isopropóxidos de aluminio y titanio) se necesitaban para sintetizar los óxidos mixtos con relaciones molares TiO₂:Al₂O₃ de 1:1, 2:1 y 3:1. Así pues, los resultados por fluorescencia de rayos x evidencian un exceso de TiO₂ en las relaciones esperadas. El isopropóxido de titanio es, a diferencia del isopropóxido de aluminio (el cual es un sólido en polvo), un líquido que gela muy rápido. Por tanto, su manipulación requiere de especial manipulación y un ambiente inerte.

El exceso de titania en las muestras se adjudica, pues, a una mala manipulación del isopropóxido de titanio, lo que provocó su presencia en exceso en una de las etapas de la síntesis de los óxidos mixtos. Tal etapa correspondió a la inyección del isopropóxido de titanio a la solución del isopropóxido de aluminio. Este proceso tuvo lugar en una cámara de vacío de fabricación casera y se realizó con jeringas de grado médico. El espacio reducido y la escasa ergonomía de la cámara, aunado a una mala técnica por parte del tesista, dieron lugar a la inyección en exceso del precursor de la titania en la etapa referida.

En la Tabla A1 se ilustran las cantidades calculadas para las relaciones esperadas originalmente.

Datos generales

IP_{Ti}: 284.22 g/mol, 0.955 g/mL

IP_{Al}: 204.25 g/mol

Cálculos originales

- **Primera relación**

2.1049 g IP_{Al} = 0.01030 moles IP_{Al}

3 mL de IP_{Ti} = 2.865 g IP_{Ti} = 0.01008 moles IP_{Ti}

- **Segunda relación**

1.5787g IP_{Al} = 0.0077 moles IP_{Al}

4.5 mL IP_{Ti} = 4.2975 g IP_{Ti} = 0.01512 moles IP_{Ti}

- **Tercera Relación**

1.1694 g IP_{Al} = 0.00572 moles IP_{Al}

5 mL IP_{Ti} = 4.775 g IP_{Ti} = 0.0168 moles IP_{Ti}

Tabla A4: Cantidad de precursores esperada.

Relación molar $TiO_2:Al_2O_3$	Isopropóxido de aluminio	Isopropóxido de titanio
1:1	2.1049 g	3 mL
2:1	1.5787 g	4.5 mL
3:1	1.1694 g	5.0 mL

Ya que se conocen las relaciones molares reales, calculadas mediante los resultados de los análisis por fluorescencia de rayos x, y las cantidades de isopropóxido de aluminio utilizadas; es posible calcular las cantidades reales de isopropóxido de titanio utilizadas (Tabla A2).

- **Primera relación**

2.1049 g IP_{Al} = 0.01030 moles IP_{Al}

moles IP_{Ti} = 1.8*moles IP_{Al} = 1.8*0.0103 = 0.0185 moles IP_{Ti}

0.0185 moles IP_{Ti} = 5.27 g IP_{Ti} = 5.52 mL IP_{Ti}

- **Segunda relación**

1.5787 g IP_{Al} = 0.0077 moles IP_{Al}

moles IP_{Ti} = 3.9*moles IP_{Al} = 3.9*0.0077 = 0.0300 moles IP_{Ti}

0.0300 moles IP_{Ti} = 8.53 g IP_{Ti} = 8.93 mL IP_{Ti}

- **Tercera relación**

1.1694 g IP_{Al} = 0.00572 moles IP_{Al}

moles IP_{Ti} = 6.2*moles IP_{Al} = 6.2*0.0057 = 0.0353 moles IP_{Ti}

0.0353 moles IP_{Ti} = 10.03 g IP_{Ti} = 10.78 mL IP_{Ti}

Tabla A5: Cantidad de precursores utilizada.

Relación molar $TiO_2:Al_2O_3$	Isopropóxido de aluminio	Isopropóxido de titanio
1.8:1	2.1049 g	5.52 mL
3.9:1	1.5787 g	8.93 mL
6.2:1	1.1694 g	10.78 mL