



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN ÓXIDOS
METÁLICOS MIXTOS PARA LA OXIDACIÓN DEL MONÓXIDO DE CARBONO**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de:

INGENIERA EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Ana Isabel Hernández Galván

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
México
2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO
SOPORTADAS EN ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS PARA LA OXIDACIÓN DEL
MONÓXIDO DE CARBONO**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de:

INGENIERA EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Ann Isabel Hernández Galván

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

SINODALES

Dr. Rufino Nava Mendoza

Presidente

Firma

Dra. María de los Angeles Cuan Hernández

Secretario

Firma

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz

Vocal

Firma

Dra. Viviana Palos Barba

Suplente

Firma

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
México
2021

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mis padres, por su amor y por siempre apoyarme durante toda mi vida, por demostrarme que con esfuerzo y dedicación se logran las metas.

A Eric por siempre apoyarme en cada decisión que he tomado desde que nos conocimos y por todo su cariño.

A mis amigos Silvia, Gabriela, Maya, Mariel y Paco por todas las y por los momentos que pasamos juntos.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por su asesoramiento y por su tiempo en este proyecto. Gracias por sus enseñanzas y por su entusiasmo

A los doctores miembros de mi sínodo por su tiempo y sus consejos.

A la Dra. Viviana Palos Barba por sus consejos y por su ayuda que me brindo en el laboratorio y por su apoyo en la caracterización de S_{BET} .

A los académicos por el apoyo para caracterizar las muestras que se presentan en este documento: al Dr. José Santos Cruz y al M. C. Bruno Renato Flores Hernández del Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad Autónoma de Querétaro, por la realización de espectroscopía micro Raman. Al Dr. Fernando Morelos del Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro, por su apoyo en la caracterización de difracción de rayos X. A la M.C. Ileri Graciela Segura Gutiérrez del Laboratorio de Nanotecnología de la Universidad Autónoma de Querétaro, por su ayuda en la caracterización de espectroscopía UV-vis.

Y a todas las personas que de alguna forma contribuyeron en la realización de esta tesis.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
2	ANTECEDENTES	4
2.1	CONTAMINACIÓN DEL AIRE	4
2.2	CATÁLISIS	5
2.2.1	Tipos de catálisis	6
2.2.2	Componentes de un catalizador	7
2.2.3	Propiedades de los catalizadores.....	9
2.3	CATÁLISIS POR ORO.....	10
2.3.1	Métodos de síntesis	11
2.3.2	Reacción de oxidación de CO.....	14
2.4	ÓXIDOS METÁLICOS MIXTOS COMO SOPORTES	16
3	HIPÓTESIS	18
4	OBJETIVOS	18
4.1	GENERAL	18
4.2	ESPECÍFICOS	18
5	METODOLOGÍA	20
5.1	SÍNTESIS DE LOS SOPORTES CATALÍTICOS DE $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	20
5.2	PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE AU ($\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$).....	21

5.3	REACCIÓN DE OXIDACIÓN CATALÍTICA DE MONÓXIDO DE CARBONO	22
5.4	CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES Y CATALIZADORES.....	23
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
6.1	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N ₂ A 77 K PARA LOS SOPORTES Y CATALIZADORES	25
6.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	29
6.2.1	Difracción de Rayos-X para los soportes.....	29
6.2.2	Difracción de Rayos-X para los catalizadores.	31
6.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ALTA RESOLUCIÓN (HRSEM) PARA LOS CATALIZADORES	32
6.4	ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA PARA LOS CATALIZADORES	33
6.5	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO-TRANSMISIÓN (STEM).....	34
6.6	ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN.	35
6.6.1	Espectroscopía micro-Raman de los soportes.....	35
6.6.2	Espectroscopía micro-Raman de los catalizadores.	36
6.7	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS) EN EL RANGO DE ULTRAVIOLETA- VISIBLE (UV-VIS).....	37
6.7.1	Espectroscopía de UV-vis de los soportes.	37
6.7.2	Espectroscopía de UV-vis de los catalizadores.....	40
6.8	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES	43
7	CONCLUSIONES.....	45
8	BIBLIOGRAFÍA.....	46

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados en comparación con los resultados de Manríquez et al. [65].	27
Tabla 2. Band gap de los soportes	40

Índice de Figuras

Figura 1-1. Emisiones de contaminantes de origen antropogénico por contaminante en Querétaro reportadas por la SEMANART [4], 2014. Elaboración propia.....	2
Figura 2-1. Fuentes de emisión del monóxido de carbono (elaboración propia)	4
Figura 2-2. Vía probable para la oxidación de CO sobre los catalizadores Au soportados propuesta por Haruta [30], [31] (elaboración propia creada con BioRender.com).....	7
Figura 2-3. Reacción de oxidación del CO (elaboración propia creada con BioRender.com)	15
Figura 5-1. Procedimiento de preparación del soporte metálico mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	21
Figura 5-2. Procedimiento de deposición por precipitación de nanopartículas de Au depositadas sobre el soporte de óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	22
Figura 6-1. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores	26
Figura 6-2. Distribución del tamaño de poro de los soportes	28
Figura 6-3. Distribución del tamaño de poro de los catalizadores.....	29
Figura 6-4. Patrones de difracción de rayos X a ángulos normales de los soportes: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, y $3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	30
Figura 6-5. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores: $\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Au/2 TiO}_2\text{-ZrO}_2$, y $\text{Au/3 TiO}_2\text{-ZrO}_2$	31
Figura 6-6. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDS de los catalizadores: a) $\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$, b) $\text{Au/ 2TiO}_2\text{-ZrO}_2$, c) $\text{Au/ 3TiO}_2\text{-ZrO}_2$	32

Figura 6-7. Espectro de energía dispersiva del catalizado Au/TiO ₂ -ZrO ₂	33
Figura 6-8. Imagen de STEM del catalizador NPsAu/2TiO ₂ -ZrO ₂	34
Figura 6-9. Espectros de micro-Raman con láser azul de los soportes: a) TiO ₂ -ZrO ₂ , b) 2TiO ₂ -ZrO ₂ , y c) 3TiO ₂ -ZrO ₂	35
Figura 6-10. Espectros de micro-Raman con láser azul para los catalizadores: a) Au/TiO ₂ -ZrO ₂ , b) Au/2 TiO ₂ -ZrO ₂ , y c) Au/3TiO ₂ -ZrO ₂	36
Figura 6-11. Espectro de absorción en el rango UV-vis de los soportes.....	38
Figura 6-12. Espectros de UV-vis e intersección de los valores de energía mediante el método Kubelka-Munk para los soportes: TiO ₂ -ZrO ₂ , 2TiO ₂ -ZrO ₂ y 3TiO ₂ -ZrO ₂	39
Figura 6-13. Espectro de absorción en el rango UV-vis de los catalizadores.....	41
Figura 6-14. Espectros de absorción en el rango visible de los catalizadores (plasmón superficial)	42
Figura 6-15. Actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO	44

RESUMEN

En este trabajo de investigación se desarrollaron catalizadores con base en nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, con diferentes relaciones molares 1:1, 2:1 y 3:1, con el propósito de mejorar las propiedades catalíticas en la reacción de oxidación del CO. Se determinaron las propiedades texturales, estructurales, morfológicas y electrónicas de los catalizadores, a través de las técnicas de difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía micro-Raman, isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM). La actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO se evaluó en un reactor de flujo continuo, a una temperatura de 20°C y presión atmosférica.

Los resultados de las caracterizaciones indicaron que los óxidos metálicos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) obtenidos se encuentran en estado amorfo, manifestaron una interacción mutua y presentaron altas áreas superficiales.

Las nanopartículas de oro soportadas en los óxidos metálicos mixtos manifestaron superior actividad catalítica en la oxidación del monóxido de carbono. La tendencia en la actividad catalítica de los diferentes catalizadores es: $\text{Au}/2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Au}/3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{TiO}_2$. De esta manera, se puede afirmar que la generación de nuevas superficies y alta área superficial son de los factores que contribuyen a la actividad superior del $\text{Au}/2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la reacción de oxidación del CO.

Palabras clave: Monóxido de carbono; catálisis; nanopartículas de oro; $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

SUMMARY

In this research work, catalysts were developed based on gold nanoparticles supported in mixed metal oxides $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, with different molar ratios 1:1, 2:1, and 3:1, with the purpose of improving the catalytic properties in the oxidation reaction of CO. The textural, structural, morphological, and electronic properties of the catalysts were determined through the techniques of X-ray diffraction (XRD), micro-Raman spectroscopy, N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K, ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM). The catalytic activity of catalysts in the CO oxidation reaction was evaluated in a continuous flow reactor at a temperature of 20°C and atmospheric pressure.

The results of the characterizations indicated that the mixed metal oxides ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) obtained were in an amorphous state, showed mutual interaction and presented high surface areas.

Gold nanoparticles supported in mixed metal oxides showed superior catalytic activity in the oxidation of carbon monoxide. The trend in the catalytic activity of the different catalysts is: $\text{Au}/2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Au}/3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{Au}/\text{TiO}_2$. In this way, it can be affirmed that the generation of new surfaces and high surface area are among the factors that contribute to the superior activity of $\text{Au}/2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ in the oxidation reaction of CO.

Keywords: Carbon monoxide; catalysis; gold nanoparticles; $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

1 INTRODUCCIÓN

El incremento de la población mundial ha ocasionado el crecimiento de actividades económicas que tienen como consecuencia el consumo de combustibles fósiles para la generación de electricidad [1]. Actualmente la contaminación atmosférica es uno de los principales problemas a solucionar, debido a los graves problemas ambientales y para la salud humana. Las repercusiones en la salud humana provocadas por la contaminación atmosférica son enfermedades respiratorias, cardiovasculares, inflamación de la garganta y dolor de pecho [2]. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), en el año 2016 la contaminación del aire provocó cerca de 3.8 millones de muertes en el planeta, de las cuales cerca de 82 000 decesos ocurrieron en región de América; por enfermedades atribuibles a la mala calidad del aire como: enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), cáncer de pulmón; enfermedad isquémica del corazón, accidente cerebrovascular y por infección respiratoria aguda baja (ALRI) [3], [4], [5]. En el año 2016, la OMS estimó que en México mueren 33 personas en promedio por cada 100 000 habitantes por consecuencia del contaminante de CO en la atmósfera [6].

En el año 2014, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) reportó que los contaminantes emitidos en mayor proporción por fuentes antropogénicas en Querétaro (**Figura 1-1**), sin considerar fuentes móviles, fueron compuestos orgánicos volátiles (COV) (76 mil toneladas; 47.08%), el monóxido de carbono (CO; 30 mil toneladas; 18.5%), los óxidos de nitrógeno (NO_x; 20 mil toneladas; 12.67%) y el amoníaco (NH₃; 14.8 mil toneladas; 9.17%). Al resto de los contaminantes correspondió un porcentaje entre el 2 y el 6% [4].

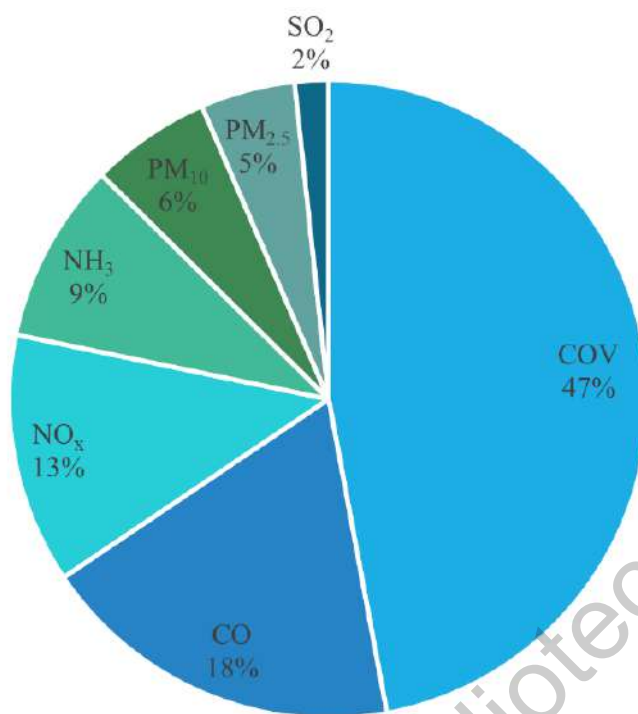


Figura 1-1. Emisiones de contaminantes de origen antropogénico por contaminante en Querétaro reportadas por la SEMANART [4], 2014. Elaboración propia.

El monóxido de carbono es uno de los principales gases contaminantes de la atmósfera terrestre. Este compuesto es un subproducto del proceso de combustión incompleta de cualquier combustible a base de carbono [7]. Existen diversos tipos de fuentes de emisión de monóxido de carbono a la atmósfera como los procesos industriales, la quema de combustible no transportable y fuentes naturales como los incendios forestales, aunque la principal fuente son las emisiones automotrices [8], [9].

De acuerdo con Rattan y col. el monóxido de carbono es un gas inodoro, incoloro y tóxico para el ser humano [9], ya que produce una inadecuada oxigenación del cerebro afectando el sistema nervioso y cardiovascular, una persona expuesta a altas concentraciones de monóxido de carbono puede quedar inconsciente y sufrir daño cerebral o incluso puede provocar la muerte por hipoxia [10].

Por lo tanto, se requiere reducir las concentraciones de monóxido de carbono que no pongan en riesgo a la salud humana. Existen diferentes tecnologías para el tratamiento del monóxido de carbono como la adsorción, oxidación térmica regenerativa, foto-oxidación y la oxidación catalítica, siendo esta última es una de las técnicas más eficaces para la eliminación este contaminante [7]. A pesar de ello, se están investigando diferentes métodos para optimizar las propiedades de los catalizadores, tales como alta selectividad y actividad catalítica, además, de preparar catalizadores que contengan partículas metálicas de tamaño y forma homogénea [11], [12]. Como resultado de esto, se han desarrollado nuevos catalizadores para la oxidación del monóxido de carbono, dichos catalizadores consisten en metales nobles (paladio, platino y oro) depositados en materiales tales como: sílices mesoporosas, zeolitas, óxidos metálicos, materiales nanoestructurados y nanomateriales a base de carbono [13].

La nanotecnología desempeña un papel importante en el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos. Cuando el tamaño de las partículas de metal soportadas se reduce a escala nanométrica, estas nanopartículas (NPs) exhiben diferentes propiedades fisicoquímicas y catalíticas [14]. En el proceso de oxidación catalítica del monóxido de carbono se requiere un material estable con alta área superficial, gran selectividad y una alta actividad catalítica. Además de un proceso de síntesis económico y sencillo. Por lo tanto, en este trabajo se evaluó la capacidad catalítica de nanopartículas de oro soportadas en un material nanoestructurado de óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ como una alternativa para la oxidación de dicho contaminante.

2 ANTECEDENTES

2.1 Contaminación del aire

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro e inodoro [15], el cual se forma por la combustión incompleta debido a la falta de oxígeno en el aire cuando el combustible no se quema por completo [16]. Los combustibles son a base de carbono, por ejemplo: la gasolina, gas natural, carbón y madera. Existen otros tipos de fuentes que agregan monóxido de carbono a la atmósfera, como aparatos de gas, equipos alimentados con propano líquido, humo de tabaco, incendios domésticos, etcétera [17], [9], como se muestra en la **Figura 2-1**.



Figura 2-1. Fuentes de emisión del monóxido de carbono (elaboración propia)

El CO es tóxico para los seres humanos, cuando entra al torrente sanguíneo a través de los pulmones este se adhiere a los glóbulos rojos, evitando la absorción de oxígeno y reduciendo su suministro a los órganos del cuerpo, lo cual puede inducir a la muerte [18], [19].

La intoxicación por altas concentraciones de CO puede provocar algunos síntomas como náuseas, mareos, reducción de destreza manual, pérdida de la conciencia, dolor de cabeza, estos efectos pueden ser más graves para personas que padecen enfermedades cardiovasculares [7], [20].

Este compuesto a concentraciones ambientales parece no tener efectos perjudiciales en las superficies de los materiales y no produce efectos nocivos en la vida vegetal [8], [16]. Sin embargo, a altas concentraciones los animales presentan una toxicidad similar a la de los seres humanos, en donde los órganos con grandes demandas de oxígeno se ven afectados [18].

2.2 Catálisis

En la actualidad la catálisis ha desempeñado un papel importante en la economía mundial, debido a que es esencial en la industria química permitiendo obtener productos químicos y combustibles de manera económica y eficiente [21].

La velocidad de una reacción química puede alterarse por la acción de distintos factores: temperatura efecto del disolvente, concentración de los reactivos, presión, etc. En 1836, el químico sueco Berzelius concluyó que en esos procesos operaba una fuerza que llamo fuerza catalítica, denominando al fenómeno como catálisis y a los compuestos químicos como catalizadores [22]. La catálisis es un fenómeno que acelera las reacciones químicas mediante la participación de una sustancia conocida como catalizador. Un catalizador se define como una sustancia inerte que incrementa la velocidad de reacción que avanza a la posición de equilibrio [23], [24]. Se deben tener en cuenta los siguientes aspectos importantes: la velocidad de reacción puede aumentar o disminuir por la presencia de un catalizador, el catalizador modifica la cinética de la reacción; no cambia la termodinámica [21]. Además, un catalizador puede influenciar la dirección o selectividad de una reacción [25].

2.2.1 Tipos de catálisis

La catálisis puede aplicarse en diferentes fases, tales como líquidos, gases o en la superficie de los sólidos. En general existen tres categorías en que se pueden dividir los sistemas catalíticos: homogéneos, heterogéneos y biocatálisis [24].

En la catálisis homogénea tanto el catalizador como los reactivos se unen en la misma fase [26]. Esta fase puede ser gaseosa o líquida, esta última es utilizada con más frecuencia [27]. Por lo regular la catálisis homogénea es poco específica y la velocidad de reacción depende de la concentración del catalizador [25].

La catálisis heterogénea es un sistema en el cual el catalizador se encuentra en una fase y los reactivos en otra diferente; el sistema más común de catálisis heterogénea es aquel en el que el catalizador es sólido y los reactivos gaseosos [28]. La catálisis heterogénea es más específica que la catálisis homogénea y la velocidad depende de la superficie activa del catalizador [25]. La principal ventaja de la catálisis heterogénea es que al estar en dos fases se pueden separar los productos gaseosos y/o líquidos de los reactivos sólidos [21]. En síntesis, el mecanismo de reacción es: 1) la difusión de las moléculas reactantes en fase gaseosa o líquida a la superficie, 2) la adsorción de la fase gaseosa sobre la superficie, 3) las moléculas en la superficie se disocian, 4) la reacción entre moléculas adsorbidas, y 5) desorción de los productos de la superficie a la fase gaseosa o líquida [23], [29], en la **Figura 2-2** muestra un mecanismo de reacción para la oxidación del monóxido de carbono en un catalizador de oro.

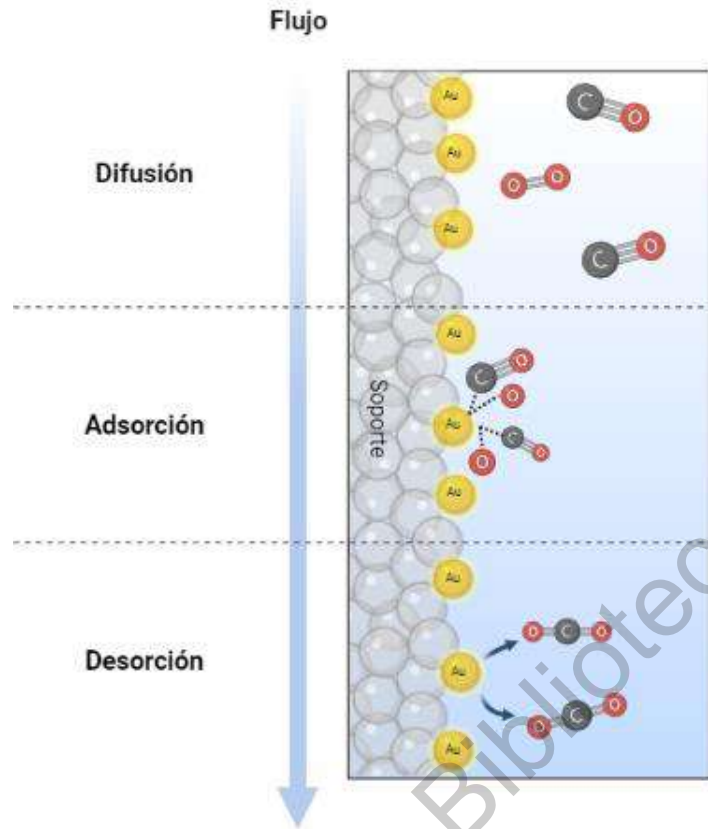


Figura 2-2. Vía probable para la oxidación de CO sobre los catalizadores Au soportados propuesta por Haruta [30], [31] (elaboración propia creada con BioRender.com)

La biocatálisis utiliza sustancias naturales, como enzimas o células, para acelerar reacciones químicas [24]. Los biocatalizadores presentan propiedades de catalizadores homogéneos y heterogéneos, debido a que actúan se encuentran disueltos y a que la actividad está localizada en los sitios activos [25].

2.2.2 Componentes de un catalizador

La mayoría de los catalizadores están constituidos por diferentes componentes. Sin embargo, existen catalizadores que se utilizan en estado puro. Los principales componentes de un catalizador son: el agente activo, soporte y promotor [32].

El agente activo es una sustancia catalítica responsable de la aceleración en la reacción química [27]. Los agentes activos pueden ser de diferentes materiales como semiconductores, metálicos y aislantes. Los semiconductores y conductores usualmente son depositados sobre un soporte, por el contrario, los agentes activos aislantes comúnmente no son soportados. Se han estudiado la efectividad catalítica de cada material, y se ha identificado, por ejemplo, que los catalizadores metálicos se emplean en reacciones de hidrogenación y oxidación y los catalizadores aislantes son efectivos para catalizar reacciones de craqueo, polimerización, alquilación e isomerización. Los semiconductores catalizan reacciones similares a la de los metales nobles y de transición [28].

Los catalizadores soportados consisten en cristales de metal (agentes activos) dispersos sobre la superficie interna de los poros del soporte [24]. El soporte es un material con alta área superficial debido a su porosidad, cuyo objetivo es aumentar el área superficial de la fase activa del catalizador [27]. Este debe de cumplir con las siguientes características: mejorar la estabilidad del catalizador, facilitar la transferencia de calor en el caso de reacciones exotérmicas y mejorar las características mecánicas [28]. El soporte puede ejercer una influencia física (cambios en la estructura de los sitios activos) y química (reacción entre la fase activa y el soporte) sobre los sitios activos depositados en su superficie [25]. Los poros de los soportes sólidos se clasifican de acuerdo con su tamaño como: macroporos (diámetro superior a 50 nm), mesoporos (diámetro entre 2 y 50 nm) y microporos (diámetro menor de 2 nm) [33].

Los soportes de óxidos mixtos son muy importantes en catálisis y, al mismo tiempo, herramientas importantes para el diseño y desarrollo de catalizadores, debido a sus propiedades ácido-base y redox, así como el cambio térmico, químico y mecánico de la estabilidad tras la formación del óxido mixto. Los óxidos metálicos se usan en la mayoría de los casos como

soporte para dispersar de manera estable los componentes metálicos como capas delgadas o partículas finas [34].

El promotor es una sustancia química que en ocasiones se agrega al catalizador con el propósito de mejorar sus propiedades catalíticas [28]. El promotor no tiene actividad catalítica por sí mismo, aunque cuando se adiciona a un agente activo aumenta significativamente su actividad catalítica, selectividad o estabilizar el agente activo [27]. Los promotores suelen clasificarse en físicos y químicos. Los promotores físicos son aditivos los cuales sirven para conservar la integridad física del soporte y/o el agente activo depositados, inhibiendo la pérdida de área superficial activa de su envenenamiento por impurezas del medio de reacción o por los productos originados durante el proceso catalítico [27], [25].

2.2.3 Propiedades de los catalizadores

Un catalizador apropiado deber tener las siguientes propiedades: actividad catalítica, selectividad y estabilidad. La actividad catalítica se refiere a la velocidad de reacción con la cual se induce hacia el equilibrio químico. La selectividad es la propiedad en la cual el catalizador acelera una reacción específica para la obtención de productos deseados y una producción mínima de subproductos [21]. La estabilidad es la capacidad de un catalizador para mantener sus propiedades durante un periodo de tiempo, en especial la actividad y selectividad [32].

Las variables para poder modificar las propiedades del catalizador son la composición química y el método de preparación del catalizador, las propiedades superficiales, la estabilidad de las fases activas, la distribución del sitio activo y el transporte de masa y calor [23]. Además de las propiedades mencionadas, las aplicaciones industriales requieren que un catalizador sea regenerable, reproducible, mecánica y térmicamente estable, económico, y poseer características morfológicas adecuadas [35]. El catalizador debe tener una alta área superficial

específica y una estructura de poro tal que los reactantes puedan tener mayor accesibilidad a la superficie interior del catalizador. Las propiedades mecánicas, térmicas y estabilidad de un catalizador determinan el tiempo de vida del catalizador [25].

2.3 Catálisis por oro

El oro Au ($Z=79$) es un elemento químico inerte que se encuentra en el Grupo 11 (IB) de la tabla periódica, tiene una configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ [36]. Debido a que se consideraba un material relativamente inerte era poco prometedor como catalizador [37]. Cuando las nanopartículas de Au se soportan en óxidos metálicos pueden catalizar oxígeno en condiciones menores que los catalizadores metálicos de platino Pt para llevar a cabo la reacción de oxidación del monóxido de carbono a temperatura [38].

El interés de estudiar algunos catalizadores de oro soportados ha incrementado desde que Haruta et al. descubrieron que las nanopartículas de Au soportadas en óxidos metálicos exhiben una actividad catalítica alta en la oxidación del monóxido de carbono a bajas temperaturas [11], [14], [39]. Haruta [40] demostró la dependencia de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores con la manipulación del tamaño de las nanopartículas de oro. Por esta razón se han desarrollado nuevas rutas de síntesis con diferentes condiciones para preparar nanopartículas de oro estables, con tamaño pequeño y altamente dispersas en el soporte de óxidos [40], [41].

Aunque aún no se puede explicar concretamente la actividad catalítica del oro, se ha establecido que la presencia de nanopartículas de oro dispersas es crucial para la preparación de catalizadores activos [42]. Se han realizado estudios con nanopartículas de oro de tamaño similar, en diferentes soportes, mostrando diferencias en la actividad catalítica [43], [44], estableciendo que las actividades más altas se muestran en partículas de oro con un rango de tamaño óptimo entre 2 y 5 nm [45], [46]. Esto se debe a la unión interatómica metaestable de

los átomos de oro [47]. En donde actividad catalítica de las nanopartículas de oro disminuye cuando el tamaño de las nanopartículas es superior a 10 nm [48]. Aunque algunos estudios han demostrado que nanopartículas de 10 nm pueden exhibir una alta actividad catalítica bajo las circunstancias adecuadas [42]. La elección del soporte es un factor muy importante, usualmente se selecciona un óxido de los elementos de la Serie de Transición en los Grupos 4 – 12 [45]. Esto se debe a que las propiedades morfológicas y el área superficial de los soportes influyen en el rendimiento de los catalizadores heterogéneos [30]. Los óxidos metálicos semiconductores presentan una baja área específica. Como resultado, las partículas de oro apoyadas en estos óxidos reducibles son menos estables que las apoyadas en soportes de óxidos mixtos [49].

2.3.1 Métodos de síntesis

Desde que Haruta et al. demostraron que el método de síntesis y el tamaño de nanopartícula (2-5 nm) es crucial para controlar la actividad del catalizador se han investigado diferentes procesos de síntesis [50]. A continuación, se describen los métodos predominantes para la preparación de catalizadores de nanopartículas de oro.

2.3.1.1 Impregnación

El método de impregnación es de los más utilizados para la preparación de catalizadores de metales nobles, fue uno de los primeros intentos de sintetizar catalizadores de oro [36], sin embargo, no pueden producir catalizadores de oro activos [46]. Este método consiste en impregnar un soporte con una solución metálica, suspendiendo el soporte en una solución acuosa, posteriormente se evapora dispersando las partículas de HAuCl_4 en el soporte. Después se calcina a temperaturas superiores a 473 K [30]. Se pueden distinguir dos tipos de impregnación dependiendo del volumen de la solución con respecto al del soporte: la impregnación de humedad incipiente empleando un volumen de la solución menor que el

volumen de poro del soporte; y la impregnación húmeda es cuando se utiliza un exceso de solución [22]. En este método se suele utilizar el ácido cloroáurico (HAuCl_4), cloruro áurico (AuCl_3) o Hidrógeno-tetracloroaurato (III)-hidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) como precursores del oro y los soportes comunes son la sílice, alúmina y magnesia pero también pueden ser titanía, la boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), α -alúmina y óxido férrico ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [36], [42].

Las técnicas convencionales de impregnación producen partículas de oro mayores de 30 nm esto se debe a que la interacción entre las partículas de HAuCl_4 y el soporte de óxido metálico es débil [51]. Este método presenta una baja dispersión de oro en condiciones ácidas, debido a que las partículas de oro experimentan una aglomeración en el soporte y que los catalizadores resultantes no son tan activos como los preparados por precipitación-deposición DP [42]. Xu et al. [52] experimentaron un nuevo método de dos etapas para la impregnación de nanopartículas de oro soportadas en alúmina en condiciones ácidas, obteniendo nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 2.4 nm con alta actividad catalítica para la oxidación de CO a temperatura ambiente, además de la estabilidad del catalizador a temperaturas elevadas de síntesis [52].

2.3.1.2 Coprecipitación

El método de coprecipitación (CP) es una de las formas más sencillas de preparar catalizadores de oro. La coprecipitación se realiza mediante la adición de carbonato de sodio Na_2CO_3 a una solución acuosa de HAuCl_4 con los nitratos correspondientes al soporte de hidróxido a precipitar. Luego, el precipitado es lavado, secado y finalmente calcinado para obtener nanopartículas de oro sobre el soporte [52]. La coprecipitación puede conducir a una alta dispersión de oro con partículas de oro menores a 5 nm [46]. Para obtener una dispersión homogénea de nanopartículas de oro, la concentración de sal metálica debe ser de entre 0.1 y

0.4 mL⁻¹, el rango de pH de 7-10, y la temperatura entre 320-360 K para la precipitación y 550 - 670 K para la calcinación [53].

Este método se limita a hidróxidos metálicos que pueden ser coprecipitados con Au(OH)₃. El oro soportado presenta una gran dispersión en soportes como α -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO y ZnO, pero no en TiO₂, Cr₂O₃ y CdO [54].

2.3.1.3 Deposición por precipitación

El método de deposición por precipitación posiblemente es el más utilizado para la preparación de catalizadores de oro, debido a la formación de nanopartículas de oro con un tamaño de 2-3 nm [55]. Haruta et al. idearon el método de precipitación de deposición (DP) en el que el soporte preformado se agita en una solución de un compuesto precursor que usualmente es H₂AuCl₄ y el valor de pH se ajusta en un rango de 6-10 por la adición de una base (NaOH o urea), donde las nanopartículas de oro se depositan en la superficie del soporte [50], la suspensión se agita durante una hora con una temperatura de 70-80°C. Posteriormente se lava para eliminar tanto el cloruro como los iones de sodio. Después se seca a 100°C y luego se calcina [55]. Haruta demostró la influencia del pH respecto al tamaño de las nanopartículas de Au, obteniendo nanopartículas de Au con un diámetro <5 nm cuando el pH es igual o mayor que 6 [46].

La preparación de catalizadores de Au por el método DP ha sido estudiada por Moreau et al. [56]. Determinando las variables experimentales que el método implica, por ejemplo: la concentración de la solución H₂AuCl₄, la relación entre el volumen y concentración del ácido cloroáurico y la masa del soporte, la base elegida para modificar la solución H₂AuCl₄, el valor del pH anterior y posteriormente de añadir el soporte, el tiempo y la temperatura de la deposición de las nanopartículas de Au en el soporte, el método de filtración, lavado y secado y las condiciones de la calcinación [56].

Este método tiene una mayor distribución de tamaño de partícula más estrecha que coprecipitación, se recomienda un área superficial del soporte mayor que $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [36]. A diferencia del método de coprecipitación este método tiene la ventaja que se pueden utilizar una amplia variedad de materiales de soporte y el sitio activo permanece en la superficie del soporte [42]. La deposición-precipitación y co-precipitación son más utilizados que la impregnación cuando se utiliza el ácido cloroáurico como precursor [11], además de tener una mayor dispersión de las nanopartículas de oro en el soporte y proporcionar la intimidad deseada de contacto entre el metal y el soporte [54]. Una limitación de DP es que es aplicable sólo a óxidos metálicos, cuyos puntos isoeléctricos son superiores a 5 [30], [31].

2.3.2 Reacción de oxidación de CO

La reacción del CO con O_2 hacia la producción de CO_2 (**Figura 2-3**) a temperatura ambiente sobre los catalizadores de metales nobles soportados es una reacción importante tanto en la industria como para el control de la contaminación [57].

Estos catalizadores pueden tener aplicación en dispositivos purificadores de aire en interiores, en los escapes de gas de los automóviles [42]. También, se han utilizado en las celdas de combustible de polímeros electrolíticos para que se utilizan en vehículos eléctricos, debido a que el CO puede envenenar al ánodo de platino de la celda de combustible, por lo tanto, es necesario utilizar un catalizador para poder eliminar las trazas de CO garantizando la vida útil de las celdas de combustible [38], [50].

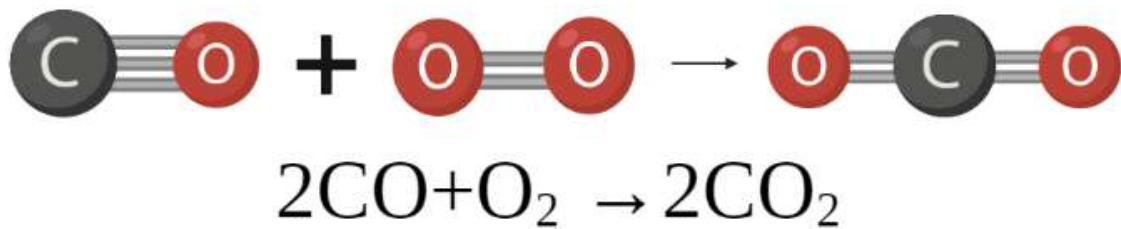


Figura 2-3. Reacción de oxidación del CO (elaboración propia creada con BioRender.com)

Estudios recientes han demostrado que el paladio, el platino y las nanopartículas de oro cuando se dispersan en un soporte de óxidos metálicos, se activan para la oxidación a baja temperatura del monóxido de carbono, incluso a temperatura ambiente [58].

En 1980, Haruta descubrió que las nanopartículas de oro soportadas tenían una alta actividad catalítica para la oxidación del CO a bajas temperaturas. En estudios recientes, se ha determinado que la oxidación de CO en catalizadores Au/TiO₂ ocurre en la interfaz entre las nanopartículas y el TiO₂ (soporte) [59]. A lo largo de las investigaciones donde se han desarrollado en la catálisis por oro se ha concluido que el método de síntesis y el tamaño de las nanopartículas son un factor importante en las propiedades catalíticas de los catalizadores de oro soportados [36], [37]. El método de impregnación es utilizado para la preparación de catalizadores con metales de los grupos 8-10, sin embargo, este grupo de metales son menos activos que catalizadores impregnados con platino [36].

Bamwenda et al. [57] investigaron la influencia de los métodos de preparación de catalizadores de oro y platino soportados en TiO₂ para la oxidación del CO, los métodos utilizados precipitación-deposición, fotodeposición e impregnación. El método DP exhibió una mayor actividad catalítica para la oxidación de CO para los catalizadores tanto para Pt como para Au. Los catalizadores de oro preparados por DP mostraron actividad catalítica incluso a temperaturas inferiores a 273 K y mostraron una actividad mucho mayor que los catalizadores de Pt [57]. Para el método de coprecipitación Haruta implica el lavado del catalizador

precipitado para la eliminación iones de cloruro, seguido por el secado en vacío y calcinación, donde la temperatura de calcinación tiene una influencia en el rendimiento del catalizador [53]. Cuando los catalizadores son preparados por coprecipitación sin un paso de envejecimiento pueden desactivarse rápidamente a 393 K y se han observado períodos de semidesintegración de sólo 100-200 minutos [36].

Haruta [30] planteó que las reacciones en la catálisis por oro pueden tener lugar en las interfaces perimetrales alrededor de las nanopartículas de Au, en su investigación Haruta sintetizó nanopartículas metálicas semiesféricas fuertemente adheridas al soporte TiO_2 por el método DP y nanopartículas esféricas, con un tamaño mayor que las semiesféricas, por los métodos de deposición fotocatalítica e impregnación. Concluyendo que la reacción entre el CO adsorbido en los catalizadores y el O_2 activado en el soporte se produce entre Au y el soporte de óxido metálico. En este caso, las nanopartículas de Au semiesféricas son mucho más activas que las nanopartículas esféricas [30].

2.4 Óxidos metálicos mixtos como soportes

Las nanopartículas metálicas tienen propiedades catalíticas únicas debido a su morfología y por su relación superficie-volumen en comparación con sus respectivas contrapartes de metal a granel. Sin embargo, debido al tamaño nanométrico se presenta una aglomeración e inestabilidad de las nanopartículas afectando su actividad catalítica, lo que limita el uso de nanopartículas como catalizadores para aplicaciones industriales [60].

Una opción es utilizar depositar uniformemente las nanopartículas sobre un soporte, para que las nanopartículas catalíticas sean estables y optimizar su rendimiento disminuyendo el costo del catalizador [61]. La eficacia del catalizador metálico soportados depende del tamaño y la forma de las nanopartículas, además de su interacción de las nanopartículas metálicas con el soporte. [60]. Para realizar una buena selección de los materiales de soporte se basa en las

propiedades morfológicas del material como su porosidad, área superficial, el tipo de superficie, la estabilidad, sus propiedades mecánicas y el costo [62].

Se han utilizado diferentes tipos de materiales que pueden exhibir varias morfologías deseables para la deposición de NPs, tales como carbonos, nitruros, óxidos, polímeros, entre otros [26]. Los óxidos metálicos son materiales que son ampliamente utilizados en catalizadores sólidos, debido a su bajo costo de producción, fácil regeneración, por su acción selectiva y a su alta estabilidad térmica [63].

La interacción metal-óxido depende de la naturaleza de la superficie del óxido y de la unión de la nanopartícula metálica que puede variar de iónica a metálica. La superficie de los óxidos metálicos contiene grupos ácidos o básicos de OH los cuales pueden interactuar con moléculas por interacciones coulombicas o por puentes de hidrógeno, lo que genera que las NPs se puedan anclar sobre la superficie de los óxidos metálicos [39], facilitando la transferencia de carga y estabilizando las NPs metálicas en la superficie (posiblemente llevando a una actividad catalítica más alta) [60].

Los óxidos que contienen dos o más tipos de diferentes cationes se conocen como óxidos metálicos mixtos [63], pueden ser clasificados como ácidos (CrO_3 , V_2O_5), básicos (La_2O_3) o amorfos (ZnO), donde el nivel de acidez aumenta conforme incrementa el estado de oxidación del ion metálico de transición [29]. Existen diferentes métodos de síntesis de los óxidos metálicos mixtos como sol-gel, impregnación húmeda, precipitación y co-precipitación e irradiación por microondas [64]. Algunos óxidos metálicos mixtos presentan una mayor actividad catalítica que los óxidos metálicos puros, esto puede deberse al aumento de sitios ácidos o básicos activos, al aumento del área superficial, reduciendo el tiempo de reacción y al aumento del rendimiento de la reacción [63].

3 HIPÓTESIS

La generación de superficies químicamente activas en los óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (soportes) modificará la interacción entre el metal activo (nanopartículas de Au) y el soporte catalítico ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) permitiendo generar catalizadores ambientales estables y altamente activos en la oxidación de monóxido de carbono a bajas temperaturas.

4 OBJETIVOS

4.1 General

Desarrollar catalizadores ambientales con base en nanopartículas de oro soportadas en óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con alta eficiencia para la oxidación de monóxido de carbono, reduciendo los niveles ambientales de CO.

4.2 Específicos

- Aplicar la metodología experimental para la preparación de los óxidos metálicos mixtos (soportes) de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diferentes relaciones molares de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Llevar a cabo la metodología experimental para la preparación de los catalizadores de oro, mediante la incorporación de las nanopartículas de oro en los óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de los soportes y catalizadores obtenidos con el propósito de investigar sus propiedades texturales, morfológicas, electrónicas, de dispersión de las nanopartículas de oro, su concentración y su tamaño. Mediante las siguientes técnicas: XRD, SBET, XPS, micro-Raman, UV-Vis y SEM.
- Evaluar la actividad y estabilidad catalítica de los diferentes catalizadores en la reacción de oxidación del CO.

- Establecer la relación funcional entre el tamaño, estructura y propiedades electrónicas de los catalizadores con la eficiencia catalítica, con el propósito de encontrar la relación molar de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ más adecuada.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5 METODOLOGÍA

5.1 Síntesis de los soportes catalíticos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Los soportes catalíticos de óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con diferente relación molar (1:1, 2:1 y 3:1) fueron sintetizados por el método sol-gel, utilizando como precursor del óxido de titanio (TiO_2) el isopropóxido de titanio (IV) (IPOTi, 97%, Aldrich) y propóxido de Zirconio (IV) (POZr, 99.9%, Aldrich) como precursor de la zirconia (ZrO_2). Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2$ se realizaron de la siguiente manera: en un vaso se precipitado se colocó n-propanol (99.5%, Sigma-Aldrich) agregando el isopropóxido de titanio con una agitación constante. Posteriormente, se agregó propóxido de zirconio en agitación constante por 30 min. Después, se añadió agua desionizada a la solución y se mantuvo en agitación constante durante 24 horas. Por medio de filtración se realizó la separación del sólido obtenido, seguido de lavados con agua desionizada. Los sólidos se secaron a temperatura ambiente y después a una temperatura de 110°C por un periodo de 24 horas. Finalmente se calcinaron a una temperatura de 500°C durante 4 h. En la **Figura 5-1** se presenta un esquema del procedimiento experimental para la preparación del óxido metálico mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

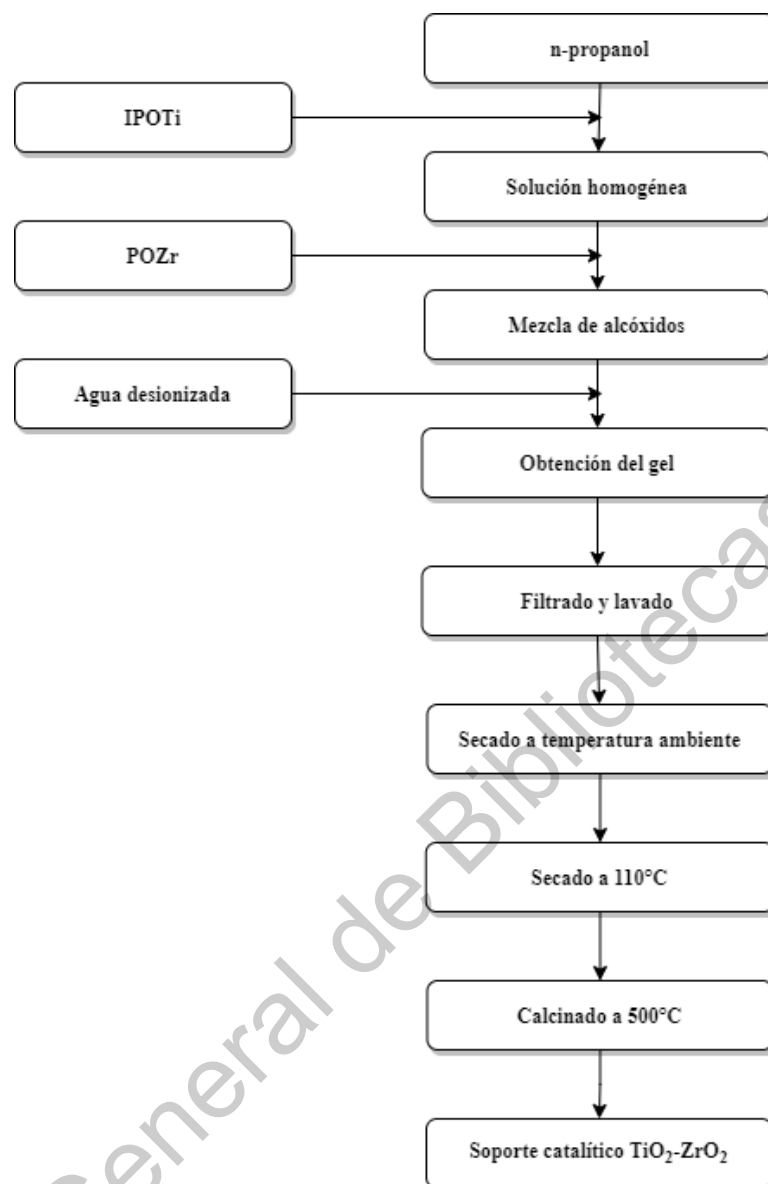


Figura 5-1. Procedimiento de preparación del soporte metálico mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

5.2 Preparación de los catalizadores de Au ($\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$).

Los catalizadores de Au se prepararon mediante el método de precipitación-deposición (DP). En la **Figura 5-2** se ilustra el procedimiento, en el cual se utiliza como precursor de las nanopartículas de oro (Au) el ácido cloroaúrico (HAuCl_4 , 98%, Aldrich). Para obtener la concentración correspondiente de Au teórica de 3% en peso, se preparó una solución acuosa de 3×10^{-3} M de HAuCl_4 . Se modificó el pH de la solución a 11 con una solución de 0.1 M de hidróxido de sodio (NaOH). Este valor de pH nos permite controlar la especie de depósito y la

concentración [41]. Posteriormente, se dispersó 1 g del soporte sintetizado previamente y se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 70°C durante 1 hora. Después, los catalizadores obtenidos se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente. Finalmente se secaron a 110°C.

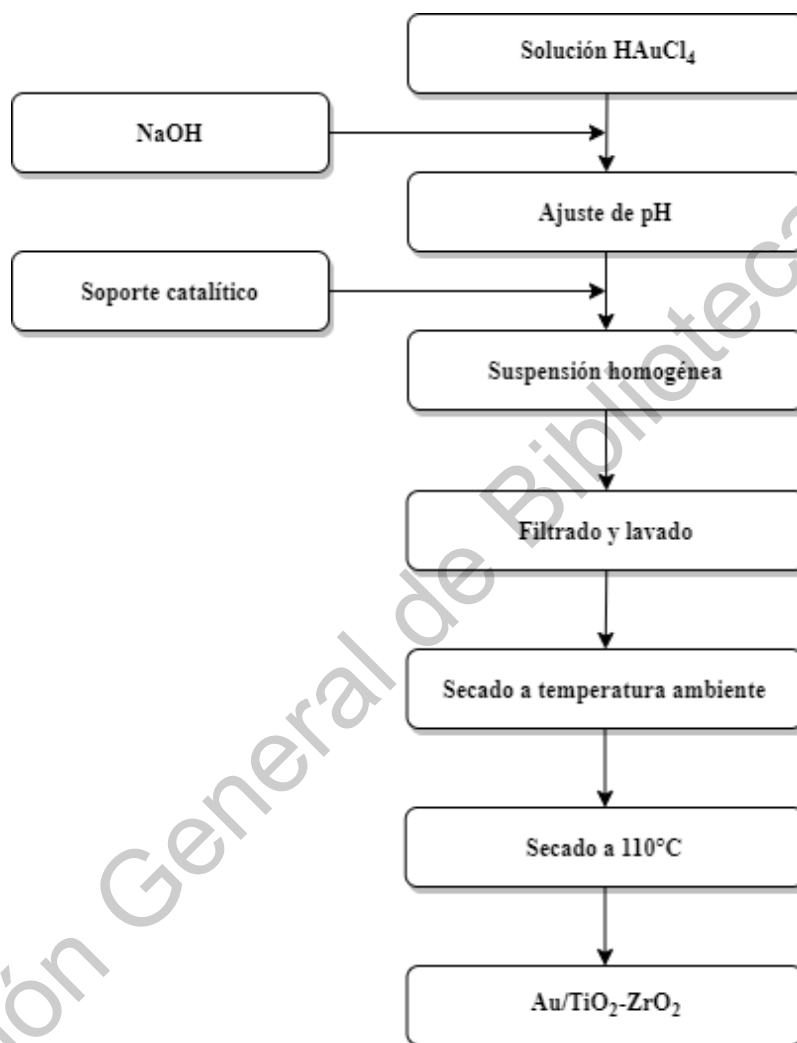


Figura 5-2. Procedimiento de deposición por precipitación de nanopartículas de Au depositadas sobre el soporte de óxidos metálicos mixtos de TiO₂-ZrO₂.

5.3 Reacción de oxidación catalítica de monóxido de carbono

Las mediciones de la actividad catalítica de la oxidación de CO se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo usando 40 mg de catalizador. Previamente los catalizadores se trataron

con aire a 200°C durante 4 h. Después del tratamiento térmico, se enfrió el reactor hasta -5°C y el aire fue reemplazado por una mezcla gaseosa que consiste en 1% en volumen de CO y 1% en volumen de O₂ equilibrado con N₂ a 1 atm con un flujo de 80 mL/min. La estabilidad de los catalizadores de oro para la oxidación de CO se llevó a cabo a 35°C durante 8 h. Las concentraciones de reactivo (CO) y de producto de la reacción (CO₂) se cuantificaron en la salida del reactor mediante análisis por cromatografía de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.

5.4 Caracterización de los soportes y catalizadores

Los soportes y catalizadores sintetizados fueron analizados mediante diversas técnicas de caracterización para obtener información sobre la modificación superficial de los óxidos metálicos mixtos y la morfología, tamaño y propiedades de las nanopartículas de oro soportadas.

Las propiedades texturales de los soportes puros y catalizadores de oro se determinaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K (S_{BET}). Se utilizó un equipo Autosorb IQ2 de la marca Quantachrome Instruments.

El grado de cristalinidad y las fases presentes en el soporte TiO₂-ZrO₂ y de las nanopartículas de oro soportadas se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (DR-X). Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en la forma de polvos, utilizando un difractómetro de rayos-X, D8 Advance de la marca Bruker equipado con un ánodo Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm). Los datos XRD se recolectaron el rango angular 10-80° en la escala 2 θ y un tiempo de conteo de 10°/min y con un muestreo de 0.02 s.

La Espectroscopía micro Raman fue utilizada para comprobar la presencia de las nanopartículas de oro. Se utilizó un microespectrómetro DRX2 Raman Microscope, Thermo

Scientific. Las muestras se colocaron sobre un porta muestras de vidrio y fueron analizadas con un láser azul de 455 nm se utilizó para la excitación y en un intervalo de longitud de onda de 100 a 3500 cm^{-1} .

Para determinar la localización, la morfología y el tamaño de las nanopartículas de oro en los soportes, se utilizó la microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM), en un equipo Hitachi SU8200 Series. También, se utilizó la microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM) utilizando un microscopio Nanotech TEM JEOL JEM 2200FS+CS.

Los estados de oxidación de los elementos metálicos en los soportes y catalizadores se analizaron con la técnica espectroscopía de absorbancia difusa en el rango UV-vis. Los espectros electrónicos de absorbancia difusa UV-Vis de los materiales (en el rango de 200-800 nm) se registraron en un espectrofotómetro de absorbancia difusa en el rango UV-vis (CARY 5000, AGILENT).

Para determinar las concentraciones de reactivo (CO) y de producto de la reacción (CO_2) se cuantificaron mediante análisis por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para los soportes y catalizadores

Las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro) de los soportes y catalizadores se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción N₂ a 77 K.

Las isotermas de adsorción-desorción N₂ para los soportes de los tres óxidos metálicos mixtos de TiO₂-ZrO₂ y de los catalizadores se muestran en la **Figura 6-1**. Las isotermas pueden clasificarse como de tipo II de acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) con ciclos de histéresis de desorción de tipo H3 [65], [33], una característica típica de los materiales mesoporosos. Los materiales con este tipo de histéresis H3 comúnmente consisten en aglomerados o agregados de partículas muy pequeñas con tamaño y/o forma no uniforme [65].

En las isotermas de los tres óxidos metálicos mixtos se pueden observar dos etapas de adsorción de N₂: una, a presiones relativas (P/P_0) bajas entre 0.4-0.6, indicando la formación de mesoporos con tamaño uniforme, probablemente entre 3.4 nm de diámetro, la cual corresponde a la mesoporosidad de red o porosidad estructural; y una segunda a presiones relativas altas entre 0.8-1.0 con una distribución amplia en el diámetro de poro, abarcando desde mesoporos de mayor tamaño a macroporos, que corresponde a la porosidad textural o a los huecos formados entre las partículas.

Las isotermas de los catalizadores son similares a la de los soportes, mostrando la presencia de la mesoporosidad de red o estructural (a bajas presiones relativas) y la porosidad textural (a altas presiones relativas).

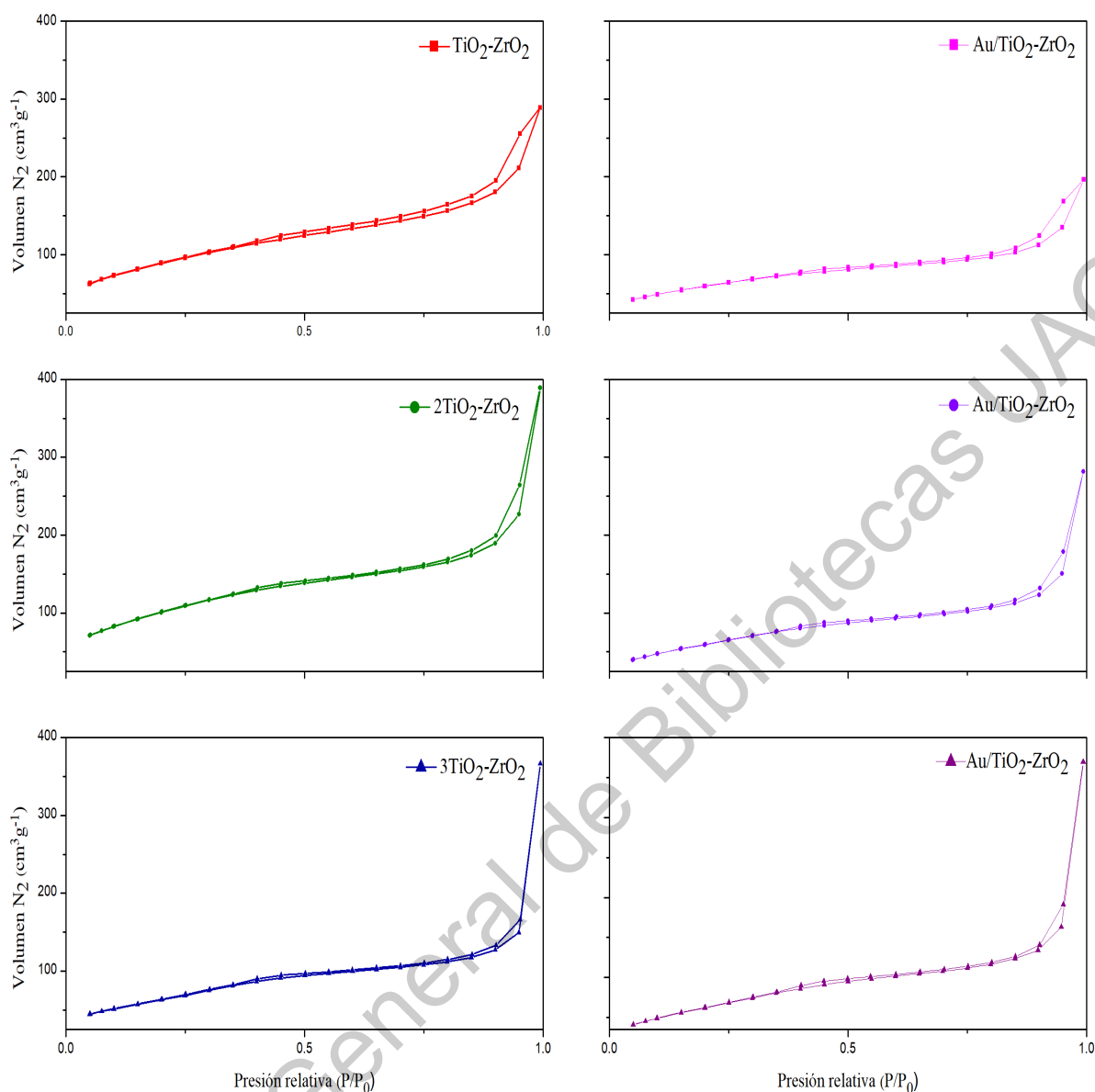


Figura 6-1. Isothermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores

Los datos obtenidos como el área superficial específica S_{BET} , el volumen de poro y el diámetro de poro se presentan en la **Tabla 1**. Los óxidos metálicos mixtos (TiO_2-ZrO_2) obtenidos en este estudio exhibieron áreas superficiales superiores a la de los óxidos metálicos puros (TiO_2 y ZrO_2), esto se debe a que no hay una mezcla mecánica en los óxidos metálicos, por lo que probablemente se genera una nueva interacción química entre los óxidos metálicos y se ha generado una nueva superficie entre ellos, y como consecuencia nuevas propiedades texturales. Además, los óxidos metálicos mixtos presentan similares volúmenes y diámetros

promedios de poro. El soporte obtenido con mayor área superficial es el 2TiO₂-ZrO₂ con respecto a las otras muestras. Por lo contrario, el soporte con el más alto contenido de TiO₂ (3TiO₂-ZrO₂) presenta la más baja área superficial de los tres óxidos metálicos mixtos, debido a que el área superficial del TiO₂ es menor al del ZrO₂.

En la **Tabla 1** se aprecia claramente que tanto las áreas superficiales como los volúmenes de poro de los óxidos metálicos mixtos TiO₂-ZrO₂ y 2TiO₂-ZrO₂ disminuyen de manera importante con la incorporación de las nanopartículas de Au en sus superficies. Sin embargo, tanto el área superficial como el volumen de poro del óxido metálico mixto 3TiO₂-ZrO₂ no se ven afectados con la incorporación de las nanopartículas de Au en su superficie. Es muy probable que las nanopartículas de Au se encuentren altamente dispersas (de tamaño muy pequeño) en la superficie del soporte de 3TiO₂-ZrO₂.

Tabla 1. Propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados en comparación con los resultados de Manríquez et al. [66].

Material	SBET (m ³ /g)	Volumen del poro (cm ³ /g)	Diámetro del poro (nm)
TiO ₂ ^a	110	-	71
ZrO ₂ ^b	157	-	60
TiO ₂ -ZrO ₂	324.962	0.317	3.405
2TiO ₂ -ZrO ₂	368.845	0.446	3.406
3TiO ₂ -ZrO ₂	237.227	0.466	3.407
Au/TiO ₂ -ZrO ₂	216.148	0.213	3.411
Au/2TiO ₂ -ZrO ₂	224.531	0.344	3.409
Au/3TiO ₂ -ZrO ₂	238.802	0.477	3.413

^{a,b} Datos obtenidos de Manríquez et al. [66].

En la **Figura 6-2** se exhiben las distribuciones del diámetro de poro de los tres óxidos metálicos mixtos (TiO₂-ZrO₂), determinado por el método de BJH con los datos de la isoterma de desorción. Se observa una primera distribución en el diámetro de poro muy estrecha

(uniforme), centrado en aproximadamente 3.4 nm y también se aprecia una distribución amplia en el diámetro de poro que va desde mesoporos hasta macroporos. La primera distribución corresponde con la mesoporosidad de red o estructural y la segunda con la porosidad textural, en concordancia con las curvas de histéresis mostradas por isothermas de adsorción-desorción de N_2 , anteriormente discutidas.

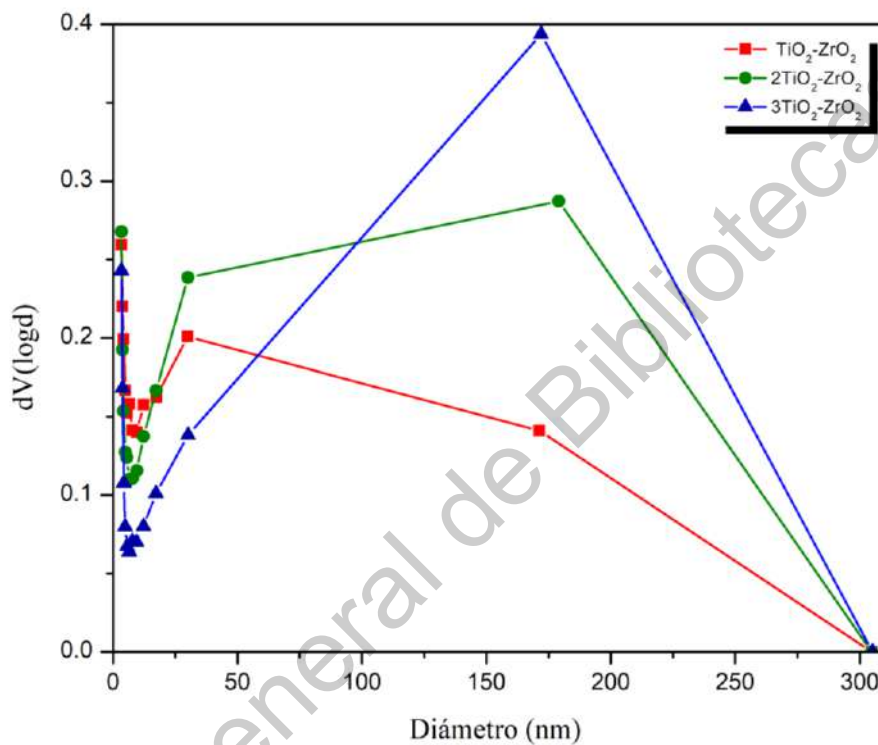


Figura 6-2. Distribución del tamaño de poro de los soportes

Las distribuciones en el diámetro de poro para los catalizadores de oro se presentan en la **Figura 6-3**. De la misma manera que para los soportes, también observamos una primera distribución muy uniforme en el diámetro de poro, centrado en aproximadamente 3.1 nm (la mesoporosidad de red o estructural) y una distribución amplia en el diámetro de poro que va desde mesoporos hasta macroporos (la porosidad textural). Sin embargo, podemos observar ligeros cambios en los máximos de las curvas, indicando muy probablemente que las nanopartículas de oro se encuentran altamente dispersas en la superficie de los soportes. Existe

la posibilidad que las nanopartículas de Au se hayan depositado tanto en la superficie interna de los mesoporos de red como en la porosidad textural.

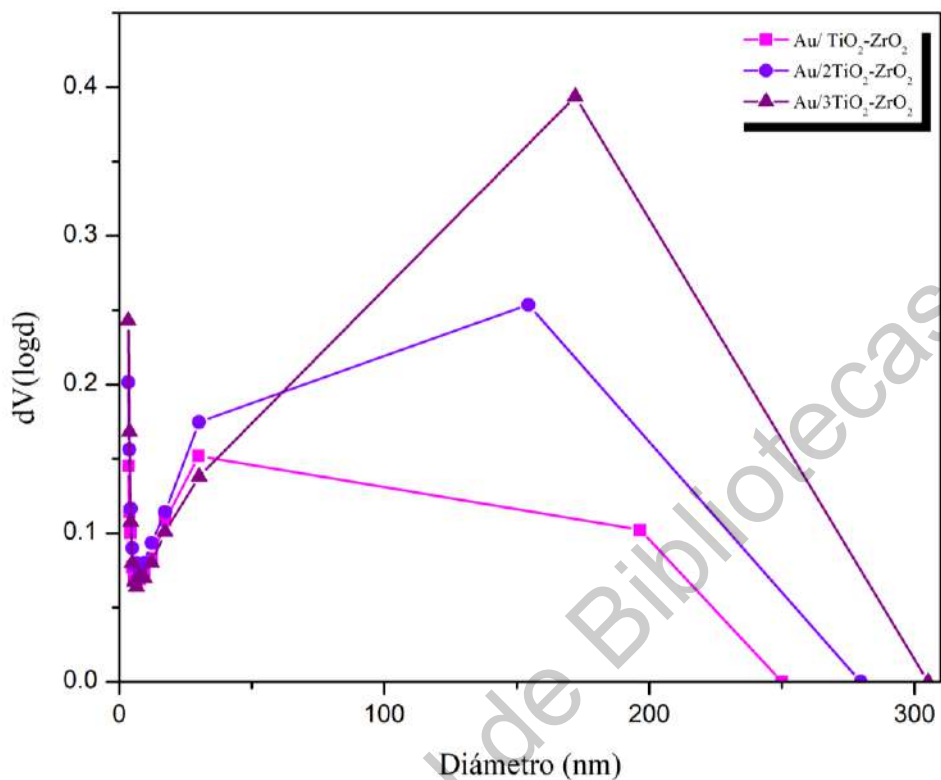


Figura 6-3. Distribución del tamaño de poro de los catalizadores

6.2 Difracción de Rayos-X (DRX).

6.2.1 Difracción de Rayos-X para los soportes

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) de los soportes de TiO₂-ZrO₂ con diferentes relaciones molares (1:1, 2:1 y 3:1) se exhiben en la **Figura 6-4**. En los difractogramas no se encontraron reflexiones específicas de las fases cristalinas de TiO₂ y de ZrO₂. Esto muy probablemente se pueda deber a que, en la mezcla, las especies de Ti y Zr se encuentren muy bien distribuidas, lo que previene la formación de partículas cristalinas de Ti y de Zr durante la calcinación. Únicamente se observan dos reflexiones intensas y amplias,

centradas en aproximadamente 30.50° y 52.4° en 2θ , que corresponde a los sistemas $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ amorfos [67], [68]. Probablemente, incrementando la temperatura de calcinación por arriba de los 600°C [69], se promovería la formación de fases cristalinas de TiO_2 y ZrO_2 o de acuerdo con Zou et al. [70] y Manríquez et al. [66] la formación del material compuesto ZrTiO_4 . En la literatura [71], [72], [73] se ha reportado la formación amorfa del compuesto ZrTiO_4 calcinado a temperaturas menores a 600°C .

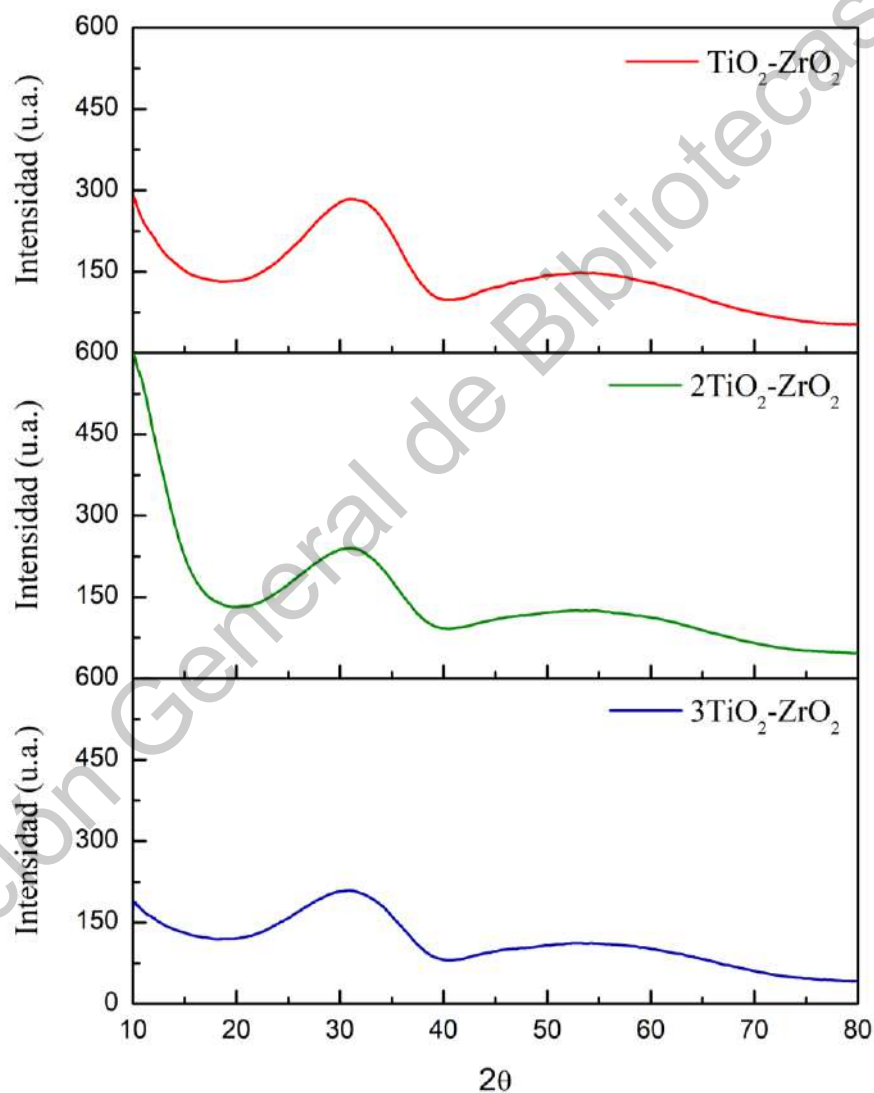


Figura 6-4. Patrones de difracción de rayos X a ángulos normales de los soportes: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, y $3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

6.2.2 Difracción de Rayos-X para los catalizadores.

En la **Figura 6-5** se muestran los patrones de DRX de los catalizadores de Au soportados en los óxidos metálicos mixtos con diferentes relaciones molares. Los patrones de DRX de los catalizadores de Au son muy similares a la de los soportes de los óxidos metálicos mixtos puros. Los catalizadores Au soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ no exhibieron las reflexiones de XRD de la fase cristalina del Au (JCPDS 4-0784). Esto implica que las nanopartículas de Au están altamente dispersas en la superficie de los soportes y/o con un tamaño de partícula por debajo del límite de detección de la técnica XRD (<4 nm) [74]. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de formación de cristales de las nanopartículas de Au.

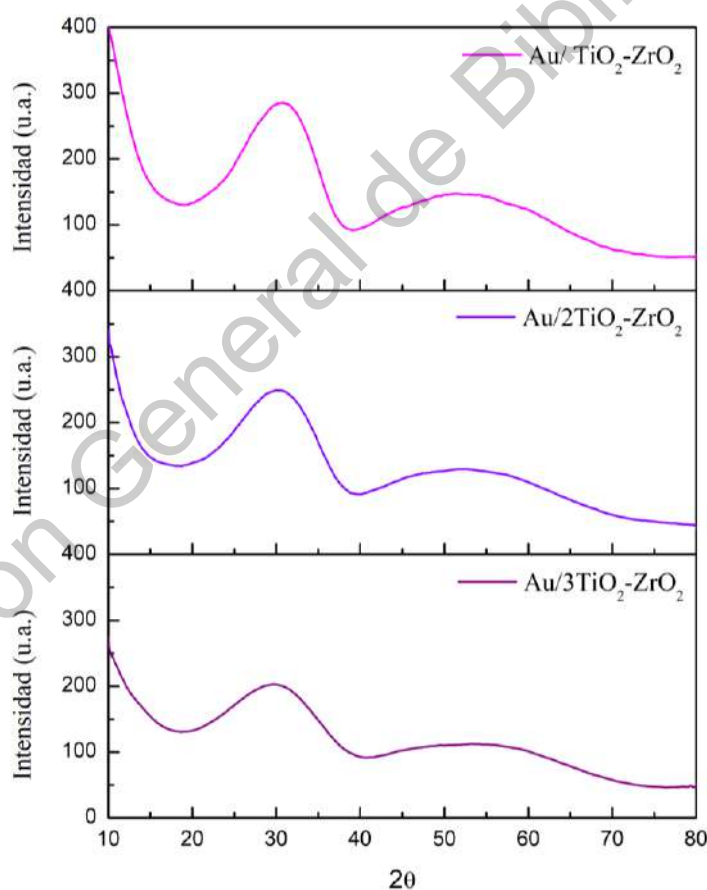


Figura 6-5. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores: $\text{Au/TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Au/2 TiO}_2\text{-ZrO}_2$, y $\text{Au/3 TiO}_2\text{-ZrO}_2$

6.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) para los catalizadores

Para comprender las características morfológicas de los catalizadores fueron analizados por HRSEM. La **Figura 6-6** muestra las micrografías electrónicas de barrido de los catalizadores. Como se presenta en la **Figura 6-6** únicamente se pueden observar las morfologías de las nanopartículas de los soportes, es decir, de los óxidos metálicos mixtos ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en sus diferentes relaciones molares). Los óxidos metálicos mixtos están formados por aglomerados de nanopartículas muy pequeñas con formas casi esféricas. Esta aglomeración refleja la alta energía superficial que las une. La superficie muestra una buena uniformidad y las nanopartículas parecen tener un tamaño similar (~ 100 nm).

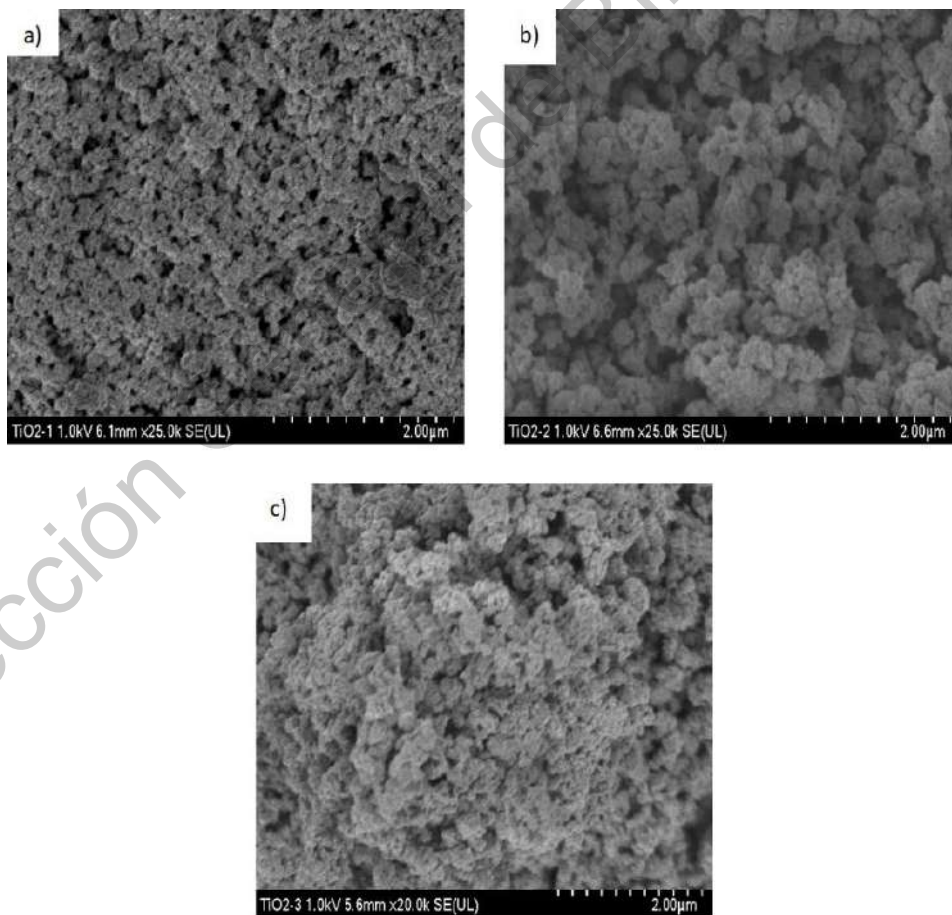


Figura 6-6. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDS de los catalizadores: a) Au/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, b) Au/ $2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, c) Au/ $3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

6.4 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva para los catalizadores

Se empleó EDS para evaluar la composición elemental de los catalizadores con el propósito de verificar la pureza de las muestras y sobre todo para verificar la presencia de las nanopartículas de oro. Según los perfiles de EDS ilustrados en la **Figura 6-7**, se detectaron picos fuertes del elemento Ti en 4.50 (Ti K α) y 4.96 keV (Ti K β), el pico de oxígeno a 0.52 keV (O K α), y el pico de Zr a 2.04 keV (Zr L α) junto con varias otras posiciones, lo que confirma la formación de los óxidos de TiO₂ y ZrO₂, así como también los picos en 2.12 eV (Au M) y en 9.7 eV (Au L α) que confirman la incorporación exitosa de las nanopartículas de oro.

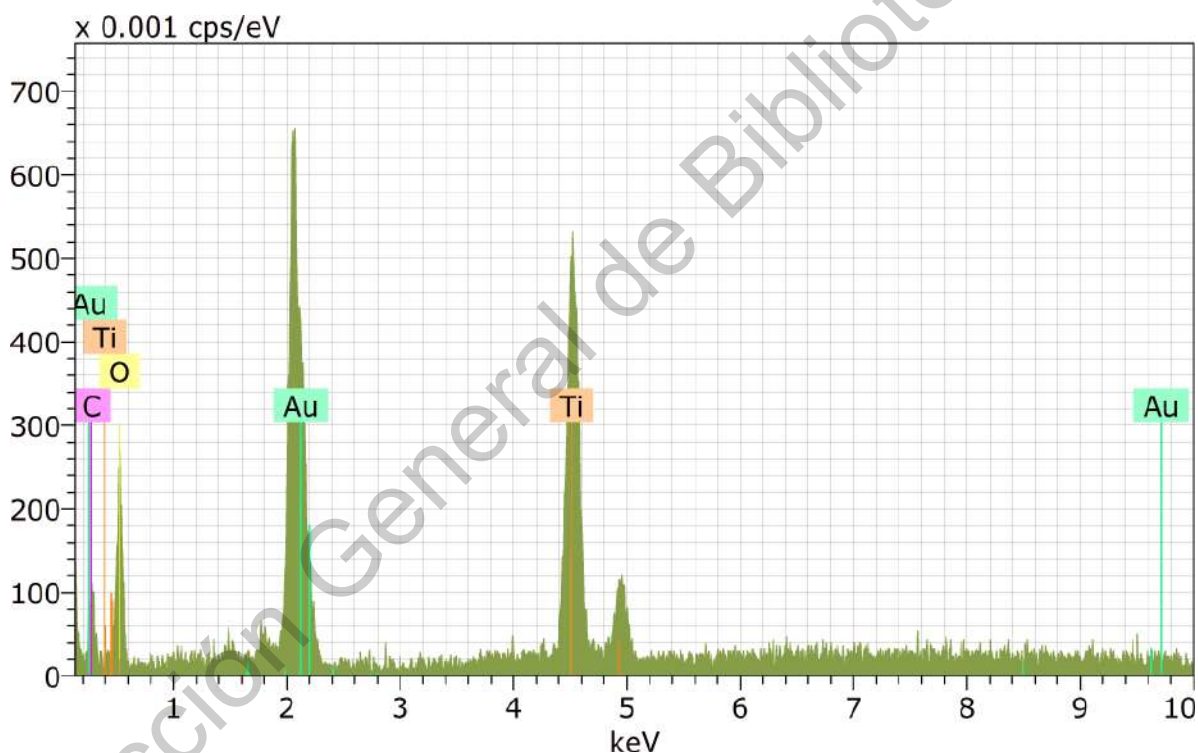


Figura 6-7. Espectro de energía dispersiva del catalizado Au/TiO₂-ZrO₂

6.5 Microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM)

En la **Figura 6-8** se exhibe una imagen de microscopía electrónica de barrido-transmisión del catalizador Au/2TiO₂-ZrO₂. En la imagen se puede observar una gran cantidad de puntos brillantes altamente dispersos en la superficie de las partículas del soporte 2TiO₂-ZrO₂, que corresponden a las nanopartículas de oro. Las NPsAu muestran una morfología casi esférica y con un tamaño aproximado de 5 nm.

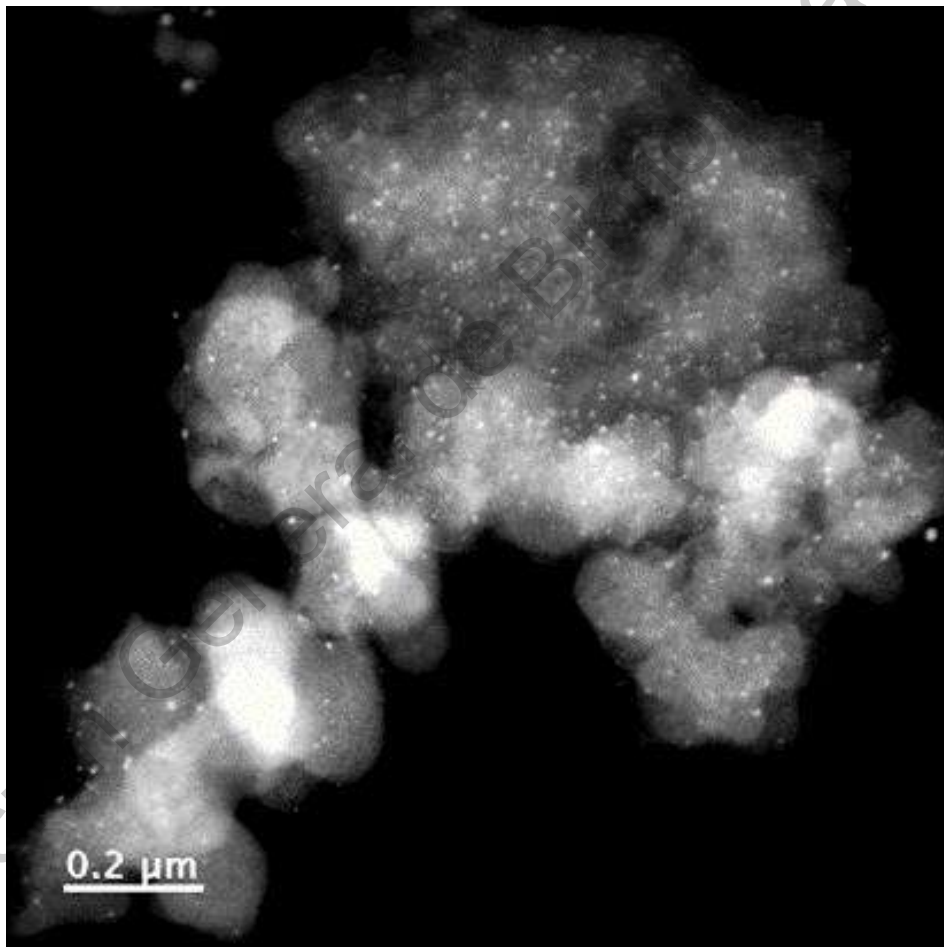


Figura 6-8. Imagen de STEM del catalizador NPsAu/2TiO₂-ZrO₂

6.6 Espectroscopía micro-Raman.

6.6.1 Espectroscopía micro-Raman de los soportes.

Los espectros de micro-Raman de los soportes de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se presentan en la **Figura 6-9**. Se puede observar que están presentes cuatro bandas activas (muy amplias y con muy baja intensidad) a 160, 390 585 y 765 cm^{-1} , de acuerdo con la literatura son bandas características de un material de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ amorfo [72], [75], reiterando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

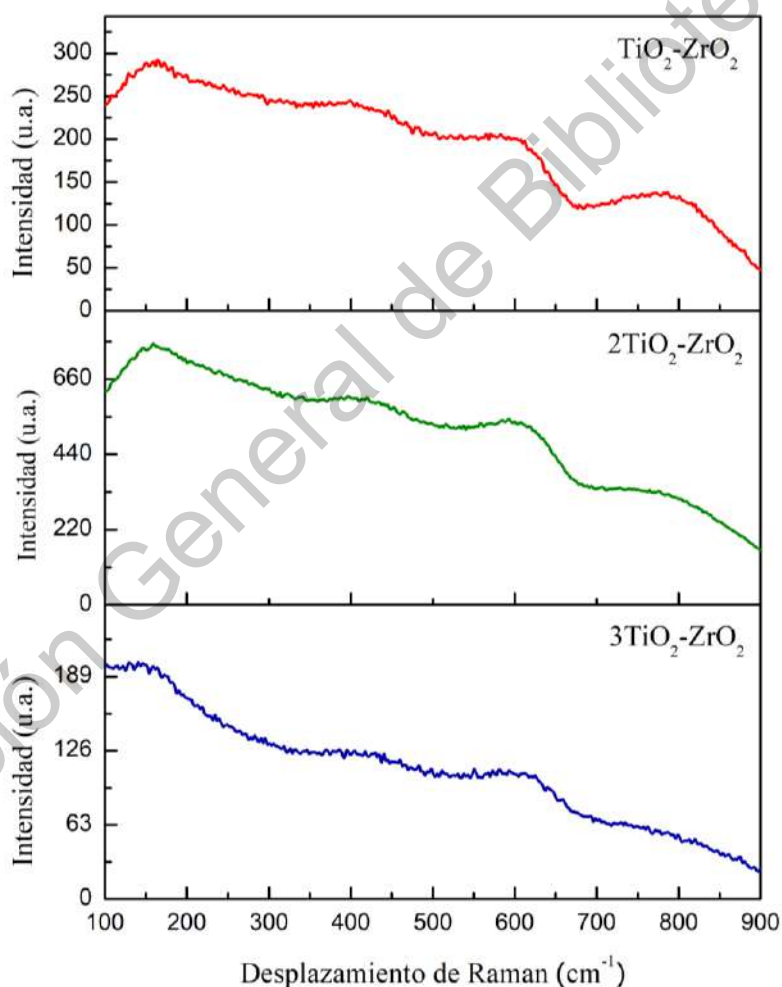


Figura 6-9. Espectros de micro-Raman con láser azul de los soportes: a) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, b) $2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, y c) $3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

6.6.2 Espectroscopía micro-Raman de los catalizadores.

Los espectros de micro-Raman de los catalizadores de Au/TiO₂-ZrO₂ con diferentes relaciones molares se muestran en la **Figura 6-10**. Los espectros son muy similares a la de los soportes puros, observándose bandas muy amplias indicando la presencia de fases amorfas. De la misma manera que con los DRX de los catalizadores, los espectros de micro-Raman no muestran la presencia de bandas características para el Au.

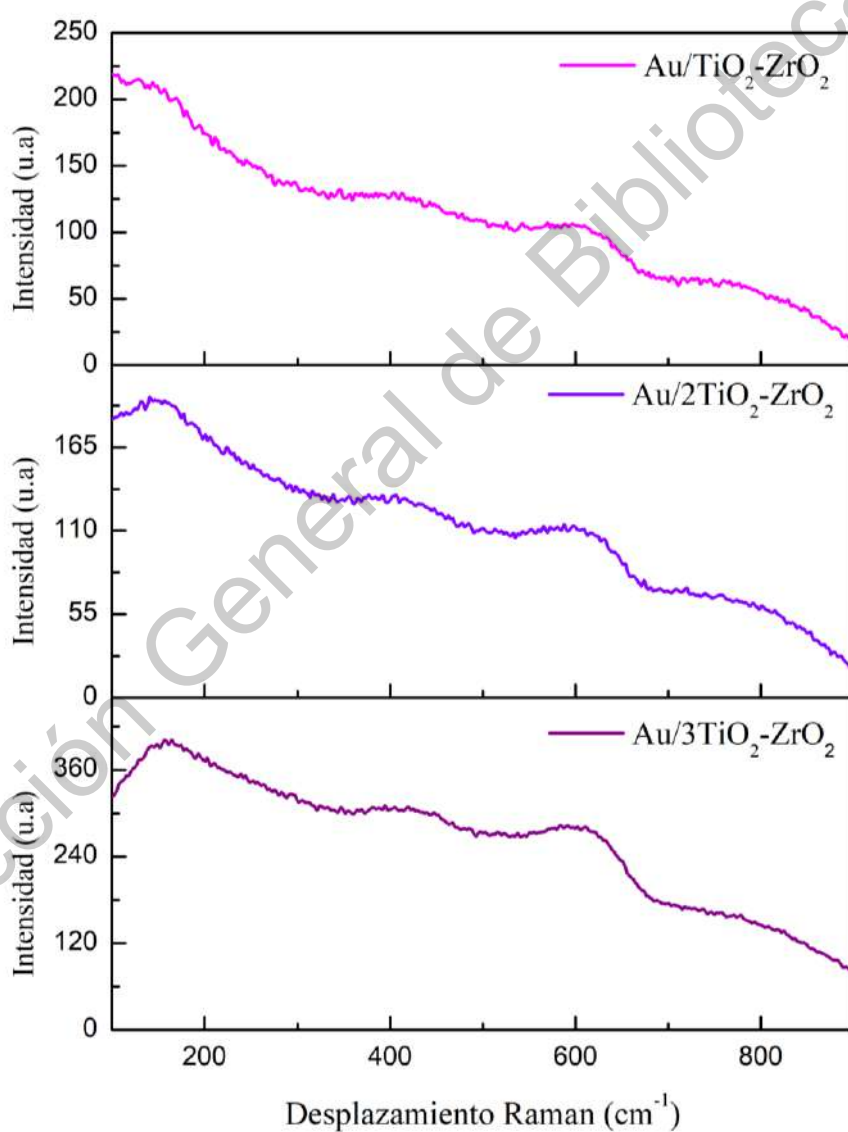


Figura 6-10. Espectros de micro-Raman con láser azul para los catalizadores: a) Au/TiO₂-ZrO₂, b) Au/2 TiO₂-ZrO₂, y c) Au/3TiO₂-ZrO₂

6.7 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS) en el rango de ultravioleta- visible (UV-vis).

6.7.1 Espectroscopía de UV-vis de los soportes.

La **Figura 6-11** muestra los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-vis de los soportes obtenidos. De la Figura podemos ver que los compuestos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ poseen fuertes bandas de absorción en el rango de longitudes de onda entre 200-400 nm en la región UV. La banda de mayor intensidad corresponde a bandas de absorción de transferencia de carga del oxígeno al metal de titanio ($\text{O}_2\text{-Ti}$ (o Zr)) en la matriz de soporte con longitudes de onda entre 210 y 300 nm respectivamente [76]. Comparado con TiO_2 y ZrO_2 , los espectros de absorción de los óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se encuentran entre los espectros de los dos óxidos, indicando que ha ocurrido una interacción mutua entre el TiO_2 y el ZrO_2 .

Un incremento en el contenido de TiO_2 en los óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, provoca un corrimiento a mayores longitudes de onda, provocando una ligera disminución en el band gap del TiO_2 con la incorporación de ZrO_2 (ver **Figura 6-12**).

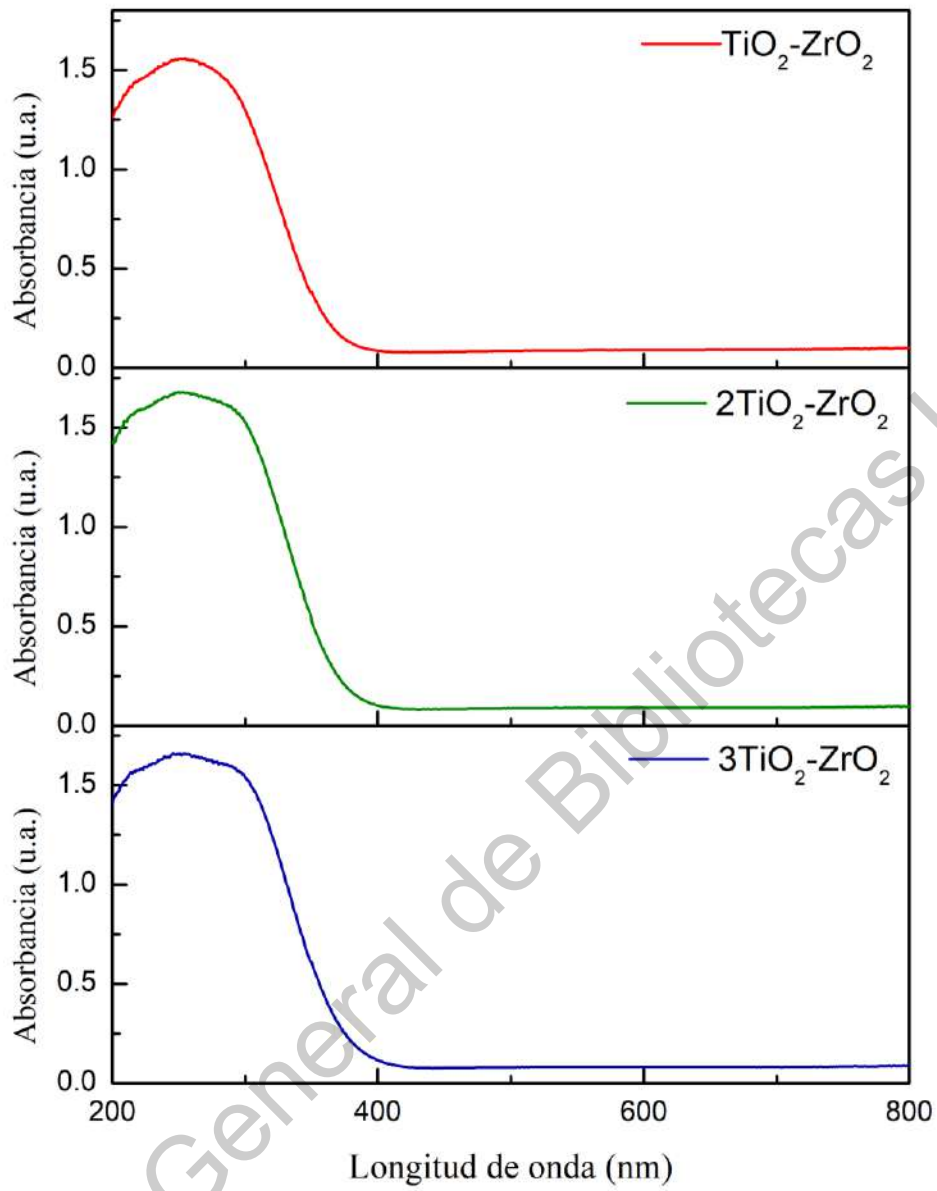


Figura 6-11. Espectro de absorción en el rango UV-vis de los soportes

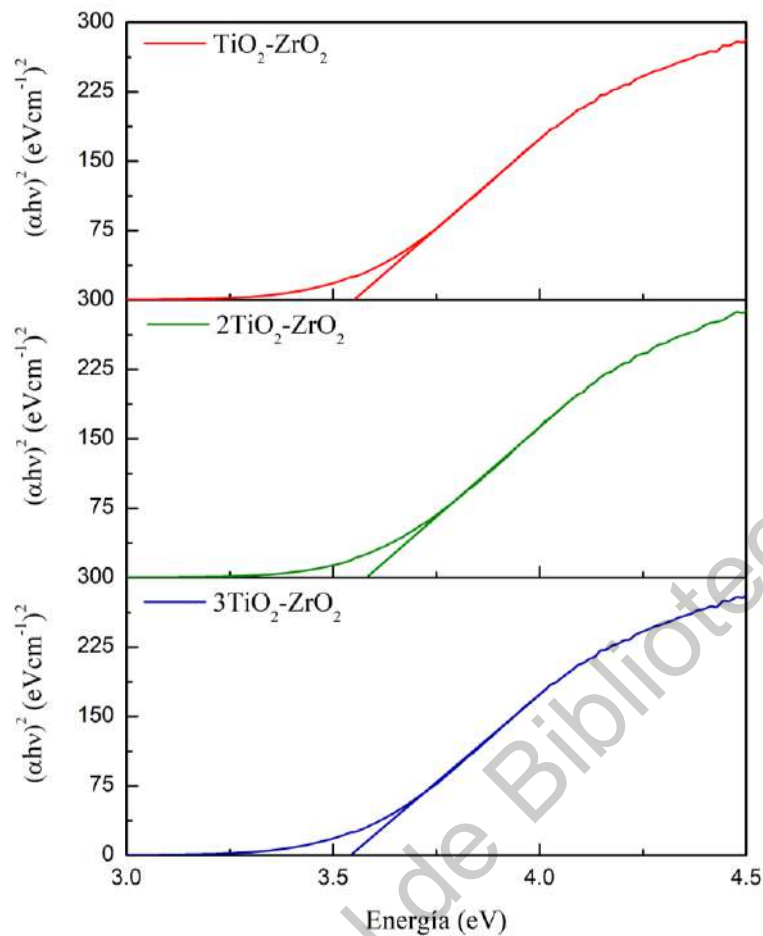


Figura 6-12. Espectros de UV-vis e intersección de los valores de energía mediante el método Kubelka-Munk para los soportes: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, $2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ y $3\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

En la **Tabla 2** se presentan los valores de los anchos de banda obtenidos de los espectros de los óxidos metálicos mixtos mediante la técnica Kubelka-Munk. En la **Tabla 2** se puede observar que el band gap se modifica con la presencia del ZrO_2 . Sin embargo, no cambia mucho con el incremento en la carga de TiO_2 .

Tabla 2. Band gap de los soportes

Soporte	Band gap (eV)
TiO ₂ ^a	3.2
TiO ₂ -ZrO ₂	3.54
2TiO ₂ -ZrO ₂	3.58
3TiO ₂ -ZrO ₂	3.55

^a dato obtenido de Dette et al. [77]

6.7.2 Espectroscopía de UV-vis de los catalizadores.

La **Figura 6-13** exhibe los espectros de UV-vis de los catalizadores de oro, donde podemos observar las bandas características de los óxidos metálicos mixtos (TiO₂-ZrO₂), en el rango de UV de 200-350 nm, que se asignan al Ti⁴⁺ y Zr⁴⁺ y a las transferencias de carga metal-ligante. Además, los espectros presentan una banda amplia en la región del espectro visible de 500-700 nm, que se atribuye a la excitación del plasmón superficial debido a la presencia de las nanopartículas de oro. Este plasmón no apareció en los soportes puros (**Figura 6-11**). Se sabe que esta banda se ve afectada por el tamaño y la forma de las partículas metálicas dispersas y por las propiedades dieléctricas del entorno que la rodea. Por lo tanto, un cambio a mayor longitud de onda en la vibración longitudinal de plasmón es una indicación del grado de agregación de las nanopartículas de oro. Para los catalizadores de Au/TiO₂-ZrO₂, la banda de plasmón típica de pequeñas partículas de Au centradas a 550 nm aparece muy claramente en la **Figura 6-13**. Como se observa, hay un pequeño desplazamiento de la vibración longitudinal del plasmón debido a la presencia de TiO₂. Una explicación probable de este fenómeno es que el TiO₂ tiene el potencial de alterar el entorno local del oro, induciendo cambios en la posición de la banda.

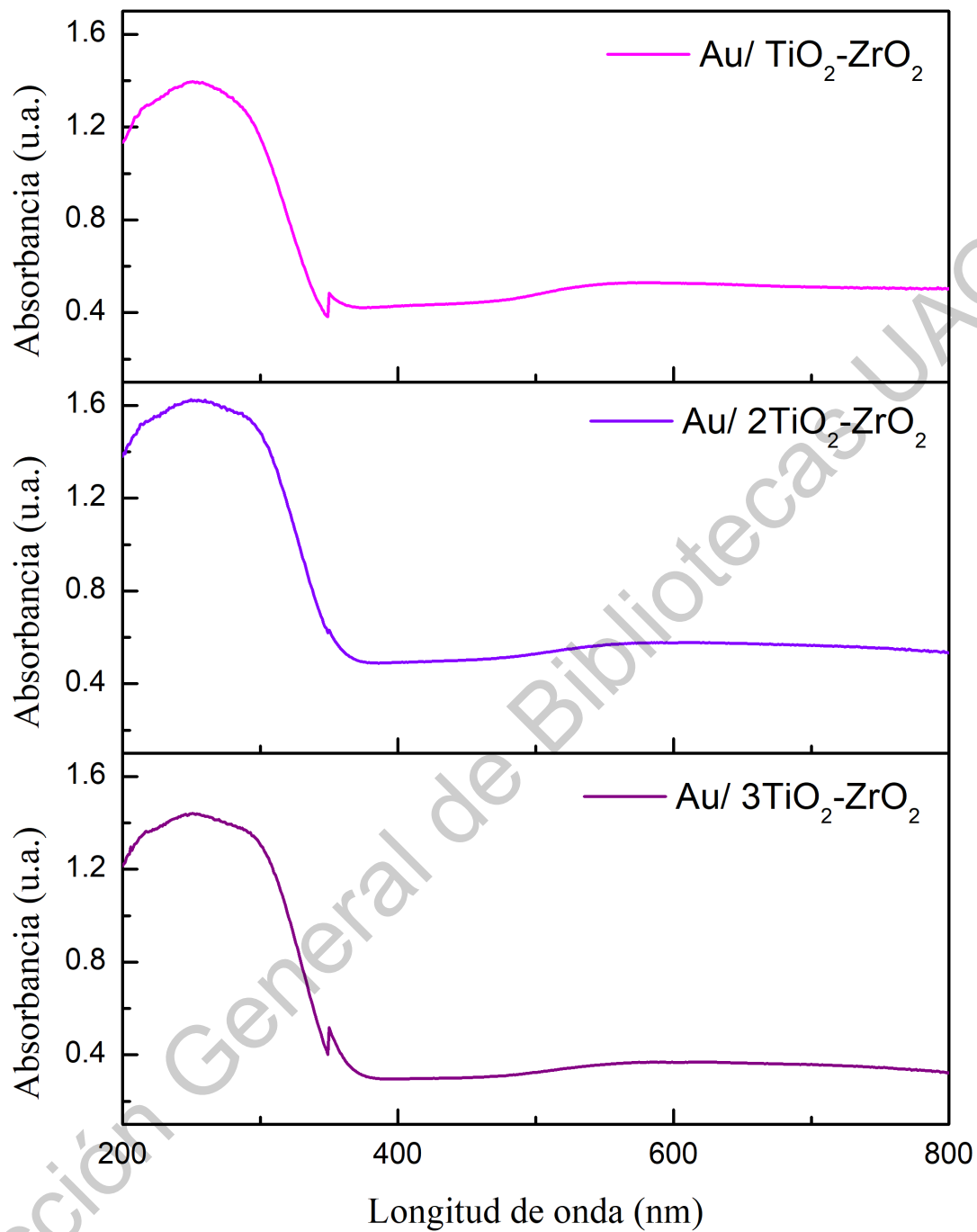


Figura 6-13. Espectro de absorción en el rango UV-vis de los catalizadores

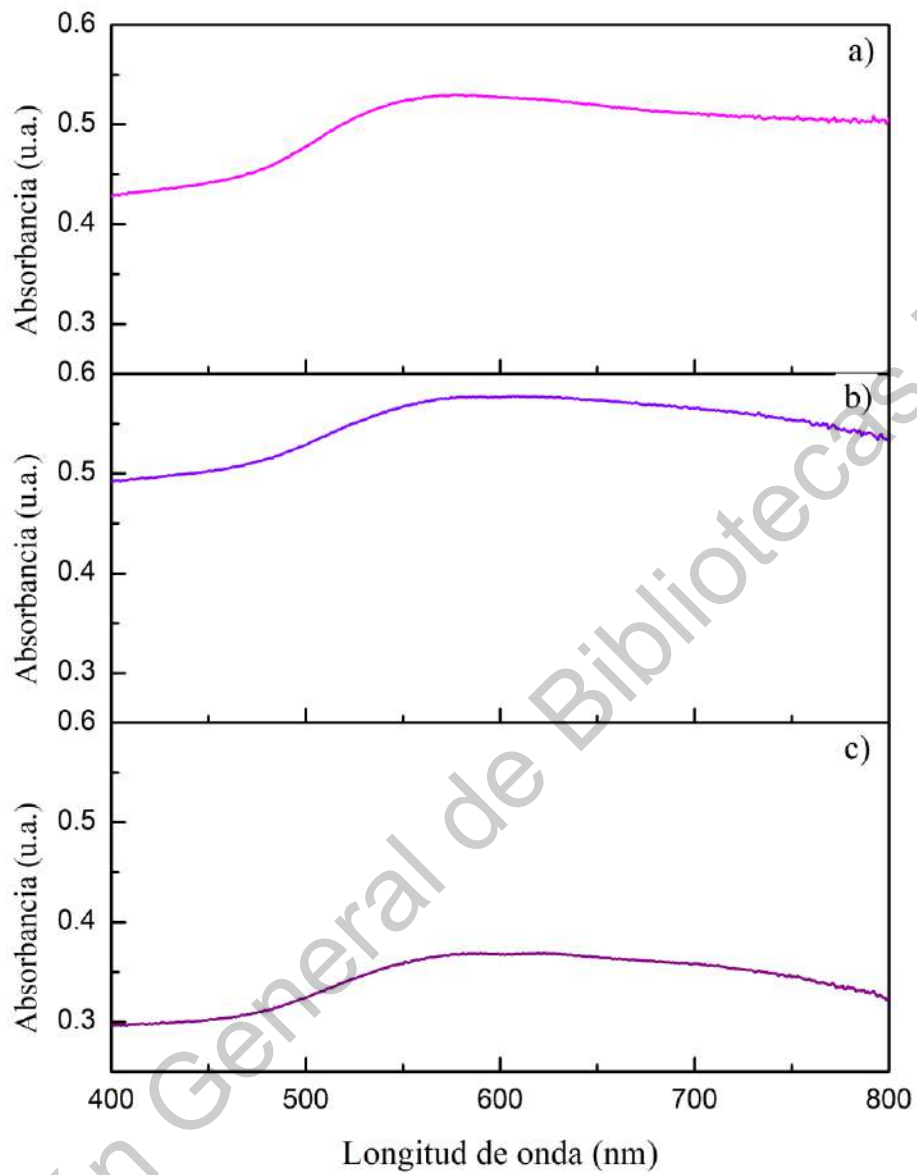


Figura 6-14. Espectros de absorción en el rango visible de los catalizadores (plasmón superficial)

6.8 Actividad catalítica de los catalizadores

La actividad catalítica de los catalizadores de Au se determinó mediante la reacción de oxidación de CO a una temperatura de 20°C y a presión atmosférica. La actividad de los catalizadores, Au/TiO₂, Au/TiO₂-ZrO₂, Au/2TiO₂-ZrO₂ y Au/3TiO₂-ZrO₂, se exhibe en la **Figura 6-15**. Como se ve en esta figura, el catalizador Au/TiO₂ muestra una actividad catalítica menor que la de los catalizadores cuando las nanopartículas de Au se soportan en los óxidos metálicos mixtos (Au/xTiO₂-ZrO₂). Estos resultados ponen en evidencia que, en los óxidos metálicos mixtos, se generan superficies con propiedades electrónicas y con mejores propiedades texturales (altas áreas superficiales), que permiten la formación de nanopartículas de Au muy pequeñas y en consecuencia altamente dispersas en sus superficies. Como así lo demuestra la más alta actividad catalítica obtenida por el catalizador con la más alta área superficial (Au/2TiO₂-ZrO₂).

La tendencia en la actividad catalítica de los diferentes catalizadores es: Au /2TiO₂-ZrO₂ > Au/TiO₂-ZrO₂ > Au/3TiO₂-ZrO₂ > Au/TiO₂. Por tanto, se podría suponer que la generación de nuevas superficies y alta área superficial son de los factores que contribuyen a la actividad superior del Au/2TiO₂-ZrO₂ en la reacción de oxidación del CO total (**Figura 6-15**).

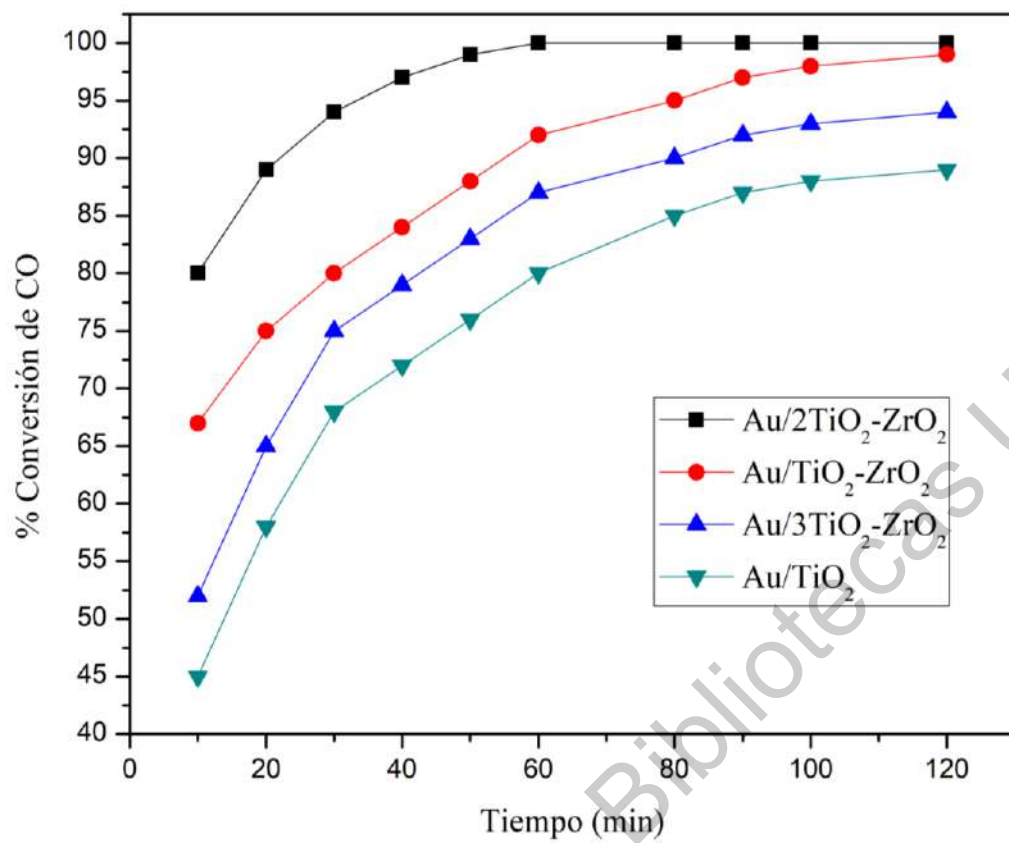


Figura 6-15. Actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de oxidación de CO

7 CONCLUSIONES

La metodología experimental utilizada en este estudio permitió la preparación de los óxidos metálicos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (en sus diferentes relaciones molares) en estado amorfo (por DRX), pero con altas áreas superficiales (por S_{BET}) en comparación con los óxidos metálicos puros. Indicando la formación de nuevas superficies debido a la interacción entre el TiO_2 y el ZrO_2 (por UV-vis).

En este trabajo se demostró que los materiales de óxidos metálicos mixtos $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ pueden ser utilizados como soportes para la preparación de catalizadores de oro para la oxidación de CO a 20 °C. La modificación de la superficie del soporte al adicionar el ZrO_2 al TiO_2 incremento el área superficial de dicho soporte mejorando la actividad catalítica de los catalizadores de oro soportados. La mejor respuesta catalítica se observó cuando se tiene una relación molar 2:1. El rendimiento superior del catalizador $\text{Au}/2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se puede explicar mediante diferentes factores: (i) las mejores propiedades texturales (mayor área superficial) y ii) probablemente un efecto sinérgico entre las nanopartículas de oro y el soporte ($2\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$).

8 Bibliografía

- [1] P. Prinsen y R. Luque, «Introduction to Nanocatalysts,» de *Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 1--36.
- [2] E. K. Vakkilainen, «Solid Biofuels and Combustion,» de *Steam Generation from Biomass*, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 18-56.
- [3] W. H. Organization, «Burden of disease from household air pollution for 2016,» 2016.
- [4] Semanart, «Informe de la Situación del Medio Ambiente en México,» Semanart, México, 2019.
- [5] World Health Organization, «Burden of disease from Ambient Air Pollution for 2012,» World Health Organization, Suiza, 2014.
- [6] W. H. Organization, «World health statistics 2021: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals,» World Health Organization, Geneva, 2021.
- [7] N. K. Soliman, «Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review,» *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 2395-2407, 2019.
- [8] W. H. O. a. others, Carbon Monoxide-Environmental Health Criteria 13, 1979.
- [9] G. Rattan y M. Kumar, «Carbon Monoxide Oxidation Using Cobalt Catalysts: A Short Review,» *Chemistry & Chemical Technology*, vol. 8, nº 3, pp. 249-260, 2014.
- [10] J. Téllez, A. Rodríguez y A. Fajardo, «Contaminación por monóxido de carbono: un problema de salud ambiental,» *Revista de Salud Publica*, vol. 8, nº 1, pp. 108-117, 2006.

- [11] H. H. Kung, M. C. Kung y C. K. Costello, «Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation,» *Journal of catalysis*, pp. 425-432, 2003.
- [12] H. H. Kung y M. C. Kung, «Nanotechnology and Heterogeneous Catalysis,» de *Nanotechnology in Catalysis*, Canada, Springer, 2007, pp. 1-9.
- [13] S. P. Singh, K. Rathinam, T. Gupta y A. K. Agarwal, «Nanomaterials and Nanocomposites for Environmental Remediation,» de *Nanomaterials and Nanocomposites for Environmental Remediation*, Springer, 2021, pp. 1--4.
- [14] Z. Ma y S. Dai, «Development of novel supported gold catalysts: A materials perspective,» *Nano Research*, vol. 4, nº 1, pp. 3-32, 2011.
- [15] C. Stork, «Carbon Monoxide,» *Encyclopedia of Toxicology*, vol. 1, pp. 682-684, 2014.
- [16] B. G. Miller, *Fossil Fuel Emissions Control Technologies*, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [17] M. Mauer, «Carbon Monoxide... The Silent Killer,» *Clinical Key*, 2019.
- [18] C. Stork y D. Anguish, «Carbon Monoxide,» *Encyclopedia of Toxicology*, pp. 423-424, 2005.
- [19] R. F. Coburn, «Mechanisms of carbon monoxide toxicity,» *Preventive medicine*, vol. 8, nº 3, pp. 310-322, 1979.
- [20] B. G. Miller, *Clean coal engineering technology*, Elsevier, 2010.
- [21] J. A. Dumesic, G. W. Huber y M. Boudart, «Principles of Heterogeneous Catalysis,» *Handbook of Heterogeneous Catalysis: Online*, pp. 1-15, 2008.
- [22] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, Elsevier, 2014.

- [23] A. Hagemeyer y A. Volpe, «Catalysts: Material,» *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016.
- [24] K. Kakaei, M. D. Esrafilí y A. Ehsani, «Introduction to Catalysis,» *Interface Science and Technology*, pp. 1-21, 2019.
- [25] F. Tomás y J. Ruiz, *Catálisis heterogénea*, Murcia: Universidad de Murcia, 1996.
- [26] J. R. Ross, *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*, Elsevier, 2012.
- [27] E. S. Soledad, *Catálisis en química orgánica*, UNED, 2017.
- [28] S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, México: Prentice Hall, 2001.
- [29] B. M. Weckhuysen y I. E. Wachs, «Catalysis by supported metal oxides,» *Surface and Interface Phenomena*, vol. 1, pp. 613--648, 2001.
- [30] M. Haruta, «Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides,» *Cattech*, vol. 6, n° 3, pp. 102-115, 2002.
- [31] M. Haruta, «Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications,» *Gold bulletin*, vol. 37, n° 1, pp. 27--36, 2004.
- [32] L. Carballo, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [33] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol y K. S. Sing, «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),» *Pure and applied chemistry*, vol. 87, n° 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [34] M. Misono, «Heterogeneous Catalysis of Mixed Oxides,» *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 25-65, 2013.

- [35] G. Ertl, H. Knözinger y J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 3, Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [36] G. C. Bond, C. Louis y D. Thompson, Catalysis by gold, World Scientific, 2006.
- [37] B. Zhou, S. Han, R. Raja y G. A. Somorjai, Nanotechnology in Catalysis: Volume 3, Springer, 2003.
- [38] N. Mizuno, Modern heterogeneous oxidation catalysis: design, reactions and characterization, John Wiley and Sons, 2009.
- [39] J. Albero y H. García, «Catalysis by Supported Gold Nanoparticles,» *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, nº 00, pp. 142-159, 2018.
- [40] M. Haruta, «Gold as a low-temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity,» *Elsevier*, vol. 110, pp. 123-134, 1997.
- [41] C. L. Peza-Ledesma, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec y J. Fierro, «Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 375, nº 1, pp. 37-48, 2010.
- [42] U. Heiz y U. Landman, Nanocatalysis, Springer Science & Business Media, 2007.
- [43] X. Chen, H. Zhu y R. J. Groarke, «Catalysis by Supported Gold Nanoparticles,» de *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016, pp. 1-11.
- [44] M. Haruta, «Novel catalysis of gold deposited on metal oxides,» *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, nº 1, pp. 61--73, 1997.
- [45] G. C. Bond y D. T. Thompson, «Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide,» *Gold Bulletin*, vol. 33, nº 2, pp. 41-50, 2000.

- [46] M. Haruta, «Size-and support-dependency in the catalysis of gold,» *Catalysis today*, vol. 36, n° 1, pp. 153-166, 1997.
- [47] L.-H. Chang, N. Sasirekha y Y.-W. Chen, «Au/MnO₂--TiO₂ catalyst for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen stream,» *Catalysis Communications*, vol. 8, n° 11, pp. 1702--1710, 2007.
- [48] A. Primo y H. García, «Chapter 18 - Supported Gold Nanoparticles as Heterogeneous Catalysts,» de *New and Future Developments in Catalysis*, Amsterdam, Elsevier, 2013, pp. 425-449.
- [49] L. Escamilla-Perea, C. Peza-Ledesma, R. Nava, E. Rivera-Muñoz y B. F. J. Pawelec, «CO oxidation at 20 C over Au/SBA-15 catalysts decorated by Fe₂O₃ nanoparticles,» *Catalysis Communications*, vol. 15, n° 1, pp. 108--112, 2011.
- [50] A. S. K. Hashmi y G. J. Hutchings, «Gold catalysis,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, n° 47, pp. 7896-7936, 2006.
- [51] M. Haruta, «When gold is not noble: catalysis by nanoparticles,» *The chemical record*, vol. 3, n° 1, pp. 75-87, 2005.
- [52] Q. Xu, K. C. Kharas y A. K. Datye, «The preparation of highly dispersed Au/Al₂O₃ by aqueous impregnation,» *Catalysis letters*, vol. 85, n° 3, pp. 229-235, 2003.
- [53] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi y S. Lijima, «Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide,» *Journal of Catalysis*, pp. 301-309, 1989.
- [54] T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida y M. Haruta, «Heterogeneous catalysis by gold,» *Advances in catalysis*, vol. 55, pp. 1--126, 2012.
- [55] K. P. de Jong, *Synthesis of solid catalysts*, John Wiley & Sons, 2009.

- [56] F. Moreau, G. C. Bond y A. O. Taylor, «Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents,» *Journal of Catalysis*, vol. 231, n° 1, pp. 105-114, 2005.
- [57] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura y M. Haruta, «The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation,» *Catalysis Letters*, vol. 44, n° 1, pp. 83-87, 1997.
- [58] G. J. Hutchings, «Catalysis by gold,» *Catalysis Today*, vol. 100, n° 1-2, pp. 55-61, 2005.
- [59] J. A. Rodriguez, «Gold-Based Catalysts for CO Oxidation, the Water-Gas Shift, and Desulfurization Processes,» de *New and Future Developments in Catalysis*, 2013, pp. 1-20.
- [60] S. Kumar, R. Varma, R. Zboril y M. Gawande, «Support Morphology-dependent Activity of Nanocatalysts,» de *Nanoparticle Design and Characterization for Catalytic Applications in Sustainable Chemistry*, Royal Society of Chemistry, 2019, pp. 84-114.
- [61] S. Bagheri, N. Muhd Julkapli y S. Bee Abd Hamid, «Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis,» *The scientific world journal*, vol. 2014, pp. 1-21, 2014.
- [62] J. Geserick, T. Fröschl, N. Hüsing, G. Kucerova, M. Makosch, T. Diemant, S. Eckle y R. J. Behm, «Molecular approaches towards mixed metal oxides and their behaviour in mixed oxide support Au catalysts for CO oxidation,» *Dalton Transactions*, vol. 40, n° 12, pp. 3269--3286, 2011.

- [63] M. B. Gawande, R. K. Pandey y R. V. Jayaram, «Role of mixed metal oxides in catalysis science—versatile applications in organic synthesis,» *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, n° 6, pp. 1113--1125, 2012.
- [64] G. Ertl y H. W. Knözinger, Preparation of solid catalysts, J. W. & Sons, Ed., 2008.
- [65] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. J. C. T. Venturelli, «Surface area and pore texture of catalysts,» *Catalysis today*, vol. 41, n° 1-3, pp. 207-219, 1998.
- [66] M. E. Manriquez, T. López, R. Gómez y J. Navarrete, «Preparation of TiO₂–ZrO₂ mixed oxides with controlled acid–basic properties.,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 220, n° 2, pp. 229-237, 2004.
- [67] J.-Y. Kim, C.-S. Kim, H.-K. Chang y T.-O. Kim, «Effects of ZrO₂ addition on phase stability and photocatalytic activity of ZrO₂/TiO₂ nanoparticles,» *Advanced Powder Technology*, vol. 21, n° 2, pp. 141--144, 2010.
- [68] M. Manriquez, M. Picquart, X. Bokhimi, T. López, P. Quintana y J. M. Coronado, «X-Ray diffraction, and raman scattering study of nanostructured ZrO₂-TiO₂ oxides prepared by sol--gel,» *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, n° 12, pp. 6623--6629, 2008.
- [69] R. Tiwari, B. S. Rana, R. Kumar y A. K. Sinha, «TiO₂-ZrO₂ binary oxides for effective hydrodesulfurization catalysts,» *The Open Catalysis Journal*, vol. 5, n° 1, pp. 39-48, 2012.
- [70] H. Zou y Y. Lin, «Structural and surface chemical properties of sol–gel derived TiO₂–ZrO₂ oxides,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, n° 1, pp. 35-42, 2004.
- [71] A. R. Massah, R. J. Kalbasi y M. Azadi, «Highly selective oxidation of alcohols using MnO₂/TiO₂-ZrO₂ as a novel heterogeneous catalyst,» *Comptes Rendus Chimie*, vol. 15, n° 5, pp. 428-436, 2012.

- [72] J. Miciukiewicz, T. Mang y H. Knözinger, «Raman spectroscopy characterization of molybdena supported on titania-zirconia mixed oxide,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 122, nº 2, pp. 151-159, 1995.
- [73] J. Fling y I. Wang, «Dehydrocyclization of C6-C8 n-paraffins to aromatics over TiO₂-ZrO₂ catalysts,» *Journal of catalysis*, vol. 130, nº 2, pp. 577-587, 1991.
- [74] A. Moreno-Martell, B. Pawelec, R. Nava, N. Mota, L. Escamilla-Perea, R. M. Navarro y J. L. Fierro, «CO oxidation at 20 C on Au catalysts supported on mesoporous silica: Effects of support structural properties and modifiers,» *Materials*, vol. 11, nº 6, p. 948, 2018.
- [75] B. M. Reddy y A. Khan, «Recent advances on TiO₂-ZrO₂ mixed oxides as catalysts and catalyst supports,» *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 47, nº 2, pp. 257-296, 2005.
- [76] F. Morales-Anzures, P. Salinas-Hernández, C. Ornelas-Gutiérrez, F. J. Tzompantzi-Morales y R. Pérez-Hernández, «Synthesis by the sol-gel method and characterization of Pt-promoted CuO/TiO₂-ZrO₂ catalysts for decomposition of 2-propanol,» *Catalysis Today*, vol. 349, pp. 228-234, 2020.
- [77] C. Dette, M. A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung y K. Kern, «TiO₂ anatase with a bandgap in the visible region,» *Nano letters*, vol. 14, nº 11, pp. 6533--6538, 2014.