



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Doctorado en Ingeniería

“Síntesis, Características Estructurales y Comportamiento de Catalizadores de $(Au)_x/(CeO_2, Fe_2O_3)_y$ SBA-15 para la Oxidación de CO”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Doctor en Ingeniería
(Orientación Materiales)

Presenta:
M. en C. Luis Escamilla Perea

Dirigido por:
Dr. Rufino Nava Mendoza

SINODALES

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Secretario

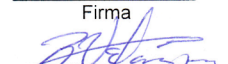
Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Vocal

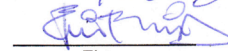
Dra. Lucero Gómez Herrera
Suplente

Dra. Janet Ledesma García
Suplente

Dr. Gilberto Herrera Ruiz
Director de la Facultad

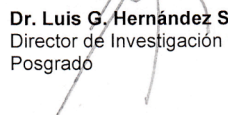

Firma


Firma


Firma


Firma


Firma


Dr. Luis G. Hernández Sandoval
Director de Investigación y
Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Agosto 2011
México

RESUMEN

Se investigó la influencia del sustrato SBA-15 modificado con CeO_2 y Fe_2O_3 sobre la respuesta de los catalizadores de oro (Au) soportados en la reacción de oxidación de CO. Se prepararon los materiales mesoporosos SBA-15/ CeO_2 y SBA-15/ Fe_2O_3 (5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO_2 y Fe_2O_3) por mojado incipiente del sustrato SBA-15, mientras que el catalizador de Au soportado se preparó por el método de deposición por precipitación. El objetivo de este trabajo, consistió en dispersar partículas de CeO_2 y Fe_2O_3 de diferentes tamaños en la superficie interna de los poros de la SBA-15 y con ello estudiar el efecto del tamaño de las partículas de estos óxidos en el tamaño, propiedades electrónicas y estabilidad (química y térmica) de las nanopartículas de Au soportadas. Los catalizadores secos Au/SBA-15, Au/SBA-15/x(CeO_2) y Au/SBA-15/x(Fe_2O_3) se caracterizaron por análisis elemental (EDX), isotermas de adsorción-desorción de N_2 , difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de reflectancia difusa en el rango Ultravioleta-Visible (UV-vis DRS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y su actividad catalítica se estudió en la reacción de oxidación de CO a temperatura programada, (26-205°C). El resultado de la actividad catalítica se explicó en términos de los efectos combinados de la alta estabilidad de las partículas de Au sobre el soporte. Se encontró que las nanopartículas de Au en los sustratos SBA-15/x(CeO_2) y SBA-15/x(Fe_2O_3) podrían estabilizarse de manera más eficiente que las del material SBA-15 libre de Ce y Fe. Para los catalizadores que contienen Ce y Fe, el comportamiento superior de la actividad catalítica se relacionó con varios factores: i) la alta dispersión de especies de Au sobre la superficie de los soportes SBA-15/x(CeO_2) y SBA-15/x(Fe_2O_3) (XPS, HRTEM); ii) la alta exposición superficial de las especies de $\text{Au}^{\delta+}$ (XPS); iii) probablemente un efecto sinérgico entre el tamaño de las nanopartículas de Au y las nanopartículas de CeO_2 y Fe_2O_3 (XRD, UV-vis, HRTEM).

(Palabras clave: *Nanopartículas de oro; Catalizadores de oro; soportes de SBA-15/ CeO_2 ; soportes de SBA-15/ Fe_2O_3 ; Oxidación de CO)*

SUMMARY

The influence of SBA-15 substrate modified with CeO₂ and Fe₂O₃ on the catalytic response of supported gold (Au) catalysts in the CO oxidation reaction was investigated. The mesoporous SBA-15/CeO₂ and SBA-15/Fe₂O₃ materials (5, 10, 15 and 20 wt% of CeO₂ and Fe₂O₃) were prepared by incipient wetness impregnation of synthesized SBA-15 substrate whereas the supported Au catalysts were prepared by the deposition–precipitation method. The purpose of this research consists on dispersing particles of CeO₂ and Fe₂O₃ of different sizes in the internal surface of the pores of the SBA-15 and with it to study the effect of the size of the particles of these oxides in the size, electronic properties and stability (chemical and thermal) of the supported Au nanoparticles. The dried Au/SBA-15, Au/SBA-15/x(CeO₂) and Au/SBA-15/x(Fe₂O₃) catalysts were characterized by elemental analysis (EDX), N₂ adsorption–desorption isotherms, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy in ultraviolet-visible range (DRS UV–vis), high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM), infrared spectroscopy fourier transform (FTIR), emission atomic spectroscopy inductive coupled plasma (ICP), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and their catalytic activity was investigated by the temperature-programmed CO oxidation reaction performed in temperature range 26–205 °C. Catalytic activity result was explained in terms of the combined effects of the higher stability of Au particles on the support. It was found that the Au nanoparticles in the SBA-15/CeO₂ and SBA-15/Fe₂O₃ substrates could be stabilized more efficiently than those on Ce-free and Fe-free SBA-15 material. For the Ce and Fe containing catalysts, a superior performance of the catalytic activity was related to multiple factors such as (i) highest dispersion of Au species on the support surface SBA-15/x(CeO₂) y SBA-15/x(Fe₂O₃), (by XPS and HRTEM), (ii) highest surface exposure of the Au^{δ+} species (by XPS), and (iii) probably a synergetic effect between the Au nanoparticles size and the CeO₂ and Fe₂O₃ nanoparticle (by XRD, UV–vis and HRTEM).

(Keywords: Gold nanoparticles; Gold catalysts; SBA-15/CeO₂ supports; SBA-15/Fe₂O₃ supports; CO oxidation)

DEDICATORIAS

A las personas que son una parte importante en mi vida...

Gui... mi motivación...mi compañera...mi amiga...mi todo,... ya que sin su amor, apoyo, esfuerzo, alegría, comprensión, ejemplo, entusiasmo, preocupación, inteligencia, paciencia, sacrificio,... no habría llegado a la meta.

Pau... mi orgullo...

Memo...mi hijo...

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por darme la oportunidad de participar en sus proyectos, por compartirme sus conocimientos, por la dirección, asesoría, apoyo, confianza y por todas las enseñanzas que me dio durante la realización de este trabajo.

A la Lic. Guillermina Obregón Mendoza por la revisión del texto, asesoría y corrección del Inglés, por su importante, entusiasta e imprescindible apoyo, ya que sin su ayuda y colaboración no se habría concluido este proyecto.

A la Escuela de Bachilleres de la UAQ por su apoyo para la realización de este proyecto.

Al CONACyT por su apoyo durante la realización de esta investigación.

Al Dr. José Luis García Fierro y a la Dra. Bárbara García Pawelet del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid, España, por la invitación al instituto para realizar una estancia de trabajo, por compartirme de sus experiencias y conocimientos sobre el tema y por su valiosa colaboración para el desarrollo de este trabajo.

A todos los Profesores del claustro doctoral de la FI de la UAQ, por compartir sus conocimientos.

Al Proyecto Punta de Nanotecnología de la UNAM y al proyecto FIFI-2009, por su apoyo financiero en la realización de este proyecto.

A los compañeros del doctorado de la UAQ, que me apoyaron con sus asesorías, comentarios y aportaciones para mejorar el trabajo final de este proyecto de investigación.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron en la realización de este trabajo.

Por último, mis más profundo agradecimiento a mi familia, por apoyarme siempre en mis proyectos.

INDICE

Contenido

RESUMEN	ii
SUMMARY	iii
DEDICATORIAS	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
I N D I C E	v
Contenido.....	vi
INDICE DE TABLAS	ix
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE ILUSTRACIONES	xiii
I. INTRODUCCION	1
II. REVISION DE LITERATURA.....	4
2.1. Contaminación atmosférica.....	4
2.2. Materiales Catalíticos.....	10
2.3. El oro y sus reacciones catalíticas	12
2.3.1. Propiedades físicas y químicas.....	12
2.3.2. Reacciones catalíticas del Au	18
2.3.3 Oxidación de CO.....	19
2.3.4. Oxidaciones selectivas utilizando el oro como catalizador.....	22
2.3.5. Economía del Au.....	22
2.4. Materiales Mesoporosos Ordenados	24
2.4.1. Consideraciones sobre los surfactantes	29
a) Mezclas de surfactantes.....	33
b) Cosolventes o coestructurantes	33
2.4.2. Consideraciones en cuanto al mecanismo.....	33
2.4.3. Consideraciones estructurales.....	36
2.4.4. El Material Mesoporoso SBA-15	38
2.5. Catalizadores de Au soportados	40
2.5.1. Métodos para la preparación de catalizadores de oro.	41
2.5.1.1. Impregnación (IMP).....	42
2.5.1.2. Deposición- precipitación (DP)	42
2.5.1.3. Coprecipitación (CP)	43
2.5.1.4. Deposición química de vapor (CVD)	44
2.5.1.5. Síntesis sol - gel (SG).....	44
2.5.1.6. Deposición coloidal (CD).....	45
2.5.1.7. Método de intercambio iónico (IE).....	45
2.5.2. Selección del método de preparación	46
2.5.3. Método de deposición por precipitación (DP)	47
2.5.4. Catalizadores de oro soportados sobre SBA-15 modificada con óxidos de Ce y Fe.....	50
2.6. Técnicas de caracterización.....	52

2.6.1. Técnicas analíticas.....	52
2.6.1.1. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente acoplado ICP-AES	53
2.6.1.2. Difracción de Rayos X, DRX	57
2.6.2. Termogravimetría.....	61
2.6.3. Técnicas texturales	61
2.6.3.1. Isotermas de Adsorción-Desorción de N ₂	61
2.6.3.2 Isotermas de adsorción- desorción.....	67
2.6.3.2 Microscopía electrónica.....	72
2.6.4 Técnicas espectroscópicas.....	76
2.6.4.1 Espectroscopia UV/Vis de absorción.....	76
2.6.4.2 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS).....	80
2.6.4.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	86
2.6.5 Evaluación de la actividad catalítica.....	96
III. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	98
3.1 HIPÓTESIS.....	98
3.2 OBJETIVOS.....	98
3.2.1 Objetivo General	98
3.2.2 Objetivos Particulares	99
IV. METODOLOGIA.....	100
4.1. Reactivos y equipo de laboratorio.....	100
4.1.1. Reactivos	100
4.1.2. Equipo de laboratorio.....	101
4.2. Síntesis y caracterización de los soportes catalíticos SBA-15/ (CeO ₂) _x y SBA-15x(Fe ₂ O ₃).....	101
4.2.1 Síntesis de la SBA-15.....	101
4.2.2 Incorporación de los óxidos (CeO ₂ y Fe ₂ O ₃).....	101
4.2.3. Caracterización de los soportes.....	103
4.3 Preparación y caracterización de los catalizadores de Au.....	105
4.3.1. Preparación de los catalizadores Au/SBA-15x (CeO ₂) y Au/SBA-15x (Fe ₂ O ₃).....	105
4.3.2. Caracterización de catalizadores.....	107
4.4. Caracterización de soportes y catalizadores.....	107
4.4.1. Fisisorción de Nitrógeno a 77K: SBET	107
4.4.2. Difracción de Rayos-X (DR-X)	108
4.4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS - UV-Vis).....	108
4.4.4. Espectro de CO adsorbido (FTIR).....	108
4.4.5. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)..	109
4.4.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma inductivamente Acoplado: ICP-AES.....	109
4.4.7. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)	109
4.5. Evaluación de la actividad y estabilidad catalítica.....	111

V. RESULTADOS Y DISCUSION	112
5.1 Resultados de CeO ₂	112
5.1.1 Propiedades Texturales	112
5.1.1.1 Isotermas de adsorción- desorción de N ₂	112
5.1.1.2 Distribución del tamaño de poro	116
5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX), ángulos bajos y ángulos altos.....	119
5.1.2.1 Difracción de Rayos X, ángulos bajos	119
5.1.2.2 Difracción de Rayos X, ángulos altos	121
5.1.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis).....	125
5.2.5. Espectros de FTIR de CO adsorbido	130
5.1.4 Mediciones de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	132
5.1.5 Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X (XPS)	138
5.1.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado inductivamente: ICP-AES.	143
En la Tabla 10 se proporciona la carga real de Au (% en peso) presente en los catalizadores, determinado mediante la Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado inductivamente (ICP-AES). Se puede ver claramente, que en independientemente del similar contenido de oro nominal (3% en peso Au) el análisis químico indicó un rango relativamente amplio de las cargas de oro (1.0-2.7% en peso de Au). Todos los catalizadores (Au/S15, Au/s15-xCe) se encontraron libres de cloruros, como así lo demostraron los resultados de XPS anteriormente analizados.	143
5.1.7 Actividad Catalítica.....	144
5.2 Resultados de Fe ₂ O ₃	152
5.2.1 Propiedades Texturales	152
5.2.1.1 Isotermas de adsorción- desorción.....	152
5.2.1.2 Distribución del tamaño de poro	156
5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX), ángulos bajos y ángulos altos.....	159
5.2.2.1 Difracción de Rayos X, ángulos bajos	159
5.2.2.2 Difracción de Rayos X, ángulos altos	161
5.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis).....	166
5.2.4 Mediciones de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	169
5.2.5 Espectroscopia Foelectrónica de rayos-X (XPS)	173
5.2.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma inductivamente Acoplado: ICP-AES.	178
Al determinar la composición química a través de Espectrometría de Emisión Atómica- AES se observa que en los resultados del análisis de Cloro no se obtuvo respuesta positiva por lo que todos los catalizadores de Fe se encontraron libres de cloruros, que se coincidió con los resultados de XPS anteriormente analizados.	178

5.2.7 Actividad Catalítica.....	179
5.2.7.1 Correlación actividad-estructura del Catalizador	179
5.3 Resumen de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores S15- xCe, S15-xFe, Au/S15-xCe y Au/S15-xFe	182
CONCLUSIONES	183
LITERATURA CITADA.....	186
APENDICE.....	199
ANEXO	200

INDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1. Contaminantes del aire y sus efectos en la salud.	5
Tabla 2. Límites de exposición a CO.	9
Tabla 3. Propiedades físicas del oro en comparación con las del platino y mercurio.	14
Tabla 4. Propiedades físicas del oro en comparación con las de cobre y plata.	16
Tabla 5. Actividad de catalizadores de oro en la oxidación de CO (Bond, 2006). ..	20
Tabla 6. Actividad de catalizadores Au/TiO ₂ preparados mediante distintos métodos (Bond, 2006).	21
Tabla 7. Materiales mesoporosos estructurados, sintetizados con surfactantes. ...	37
Tabla 8. Propiedades Texturales ^a de los soportes y catalizadores de Ce.	118
Tabla 9. Energías de enlace (eV) de los electrones internos de Au 4f _{7/2} y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores (Au/S15-xCe), secos (de XPS).	143
Tabla 10 . Composición química de los catalizadores Au/S15-xCe determinada a través de ICP-AES.	144
Tabla 11. Propiedades texturales ^a de los soportes y catalizadores de Fe.	158
Tabla 12. Energías de enlace (eV) de los electrones internos de Au 4f _{7/2} y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores (Au/S15-xFe), secos (de XPS).	177
Tabla 13. Composición química de los catalizadores Au/S15-xFe, determinada por ICP-AES.	178
Tabla 14. Resumen de las propiedades texturales de soportes y catalizadores de 3% en peso de Au a un pH = 11 (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro).	182

INDICE DE FIGURAS

Figura	Página
---------------	---------------

Figura 1. Fuentes de Contaminación.....	4
Figura 2. Contaminantes primarios y secundarios.....	6
Figura 3. Desarrollo industrial ó Contaminación industrial.....	6
Figura 4. Incendios forestales.....	7
Figura 5. Capas de la atmósfera.....	8
Figura 6. Celda de combustión.....	8
Figura 7. Contracción relativista del orbital 6s en función del número atómico Z. .	13
Figura 8. Radio de átomos de Au con coordinación inferior a 7 en función del tamaño de partícula (Mavrikakis, 2000). Las figuras muestran las construcciones tipo Wulf para los tamaños seleccionados.....	17
Figura 9. Número de publicaiones sobre catálisis de oro desde 1970 hasta 2010	19
Figura 10. Evolución del precio en dólares en los últimos años para Au, Pd, y Pt (www. platinum.matthey.com; www.gold.org.).....	23
Figura 11. Familia de materiales mesoporosos M41S.....	25
Figura 12. Desarrollo del número de publicaciones sobre óxidos mesoporosos ordenados.....	26
Figura 13. Estructura de la MCM-41 en la orientación [0 0 1].....	28
Figura 14. Dibujo representativo del tipo de surfactantes: (A) catiónicos tipo tetraalquilamonio; (B) geminal; (C) surfactantes no iónicos tipo copolímero de poli (óxidos de etileno y propileno); (D) polióxido de etileno.....	30
Figura 15. Diagrama de fases del surfactante catiónico CTAB en disolución acuosa.....	31
Figura 16. Mecanismo propuesto para la formación de la MCM-41.....	34
Figura 17. Difractograma de rayos-X que muestra los picos característicos de una estructura hexagonal p6mm mesoporosa y Micrografías de SBA-15 obtenidas en TEM de dos direcciones cristalográficas diferentes, Flodström y alfredsson (2003).	1
Figura 18. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.....	40
Figura 19. Esquema que presenta el equilibrio entre las especies de oro de acuerdo con el pH.....	49
Figura 20. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.....	58
Figura 21. Representación esquemática de un sólido poroso (Rouquerol et al., 1999).....	62
Figura 22. La isoterma de adsorción se define como la relación entre la cantidad de gas adsorbido por la muestra y la presión de gas sobre la superficie de la muestra a una temperatura constante. El volumen adsorbido se calcula basado en el residuo de presión de gas.....	67
Figura 23. Clasificación de Isotermas.....	68
Figura 24. Isotherma que representa las etapas de la condensación en los poros del material mesoporoso.....	70
Figura 25. Esquema que muestra el haz de electrones y las señales generadas.....	73
Figura 26. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.....	74
Figura 27. Esquema que presenta los niveles energéticos de una molécula.....	77
Figura 28. Esquema del efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.....	82
Figura 29. Esquema básico de funcionamiento de un equipo XPS.....	84
Figura 30. Interferómetro de Michelson.....	92

Figura 31. Esquema que representa el diagrama de flujo del sistema de reacción para el proceso de medición de actividad y estabilidad catalítica.	96
Figura 32. Esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-15.	103
Figura 33. Esquema del procedimiento de integración de CeO ₂ y Fe ₂ O ₃ en los poros de la SBA-15.	104
Figura 34. Esquema del procedimiento de deposición de nanopartículas de Au a pH=11.	106
Figura 35. Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ a -196°C de los soportes (S15, S15-xCe) y catalizadores (Au/S15, Au/S15-xCe), en donde se observa que son Tipo IV y presentan Histéresis H1, de acuerdo con la IUPAC.	114
Figura 36. Distribución del tamaño de poro de (A) soportes y (B) catalizadores determinada de la curva de adsorción de las isotermas de adsorción - desorción de N ₂ usando la metodología de BJH.	117
Figura 37. Patrones de Difracción de rayos X a bajos ángulos (a) soportes puros, (b) catalizadores secos. Los picos (1 0 0) están escalados a la misma altura. Los difractogramas son indexados de acuerdo a la mesoestructura hexagonal bi-dimensional (p6mm).	120
Figura 38. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los soportes puros (S15-xCe).	122
Figura 39. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los catalizadores de oro secos	124
Figura 40. Espectros DRS UV-vis de los soportes: S15; S15-5Ce; S15-10Ce; S15-15Ce; S15-20Ce.	126
Figura 41. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores : Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce.	127
Figura 42. Espectros DRS UV-vis de catalizadores de Oro: Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce.	129
Figura 43. Espectros de FTIR de CO adsorbido por 15 min de los catalizadores de Au soportados (Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce).	131
Figura 44. Imagen de Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución de S15.	133
Figura 45. La imagen del catalizador Au/S15-5Ce presenta poros nanotubulares paralelos y un arreglo hexagonal bien ordenado de mesoporos (20 nm).	134
Figura 46. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-5Ce a 50 nm.	135
Figura 47. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-10Ce a 50 nm.	136
Figura 48. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-20Ce a 50 nm.	137
Figura 49. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Ce 3d de los catalizadores (Au/S15-xCe), secos.	139
Figura 50. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Au 4f de los catalizadores secos (Au/S15 y Au/S15-xCe).	141
Figura 51. Efecto de la carga de Ce, en la reacción de oxidación de CO sobre los materiales catalíticos de Au soportados en S15 modificada con Ce y S15 libre de Ce (Au/S15-xCe, Au/S15), como una función de la temperatura de reacción: % de Conversión de CO a CO ₂ , f (T).	146
Figura 52. Efecto de la carga de Ce en la reacción de oxidación de CO sobre los materiales catalíticos de Au soportados en S15 modificada con Ce y S15 libre de	

Ce (Au/S15-xCe, Au/S15), como una función de la temperatura de reacción: Conversión de CO a CO ₂ (tasa de reacción específica), f (T) en moles.	147
Figura 53. Prueba de estabilidad térmica en la reacción de oxidación total de CO a una temperatura de reacción de 80 °C, de los catalizadores más activos (Au/S15- 5Ce y Au/S15-10Ce).....	149
Figura 54. Isotermas de adsorción - desorción de N ₂ a -196°C de los soportes (S15; S15-xFe) y catalizadores (Au/S15; Au/S15-xFe), en donde se observa que son tipo IV y presentan Histéresis H1 de acuerdo con la IUPAC.....	153
Figura 55. Distribución del tamaño de poro de (A) soportes (S15; S15-xFe) y (B) catalizadores (Au/S15; Au/S15-xFe) determinada de la curva de adsorción de las isotermas de adsorción- desorción de N ₂ usando la metodología de BJH.....	157
Figura 56. Patrones de Difracción de rayos X a bajos ángulos de (A) los soportes puros (S15; S15-xFe) y (B) los catalizadores secos (Au/S15; Au/S15-xFe). Los difractogramas son indexados de acuerdo a la mesoestructura hexagonal bi- dimensional (<i>p6mm</i>).	160
Figura 57. Patrones de difracción de rayos X a altos ángulos de los soportes puros (S15; S15-xCe) que presenta las líneas de difracción que identifican a la Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	163
Figura 58. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los catalizadores de oro secos	165
Figura 59. Espectros de DRS UV-vis de los soportes: S15; S15-5Fe; S15-10Fe; S15-15Fe; S15-20Fe.	167
Figura 60. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores: Au/S15; Au/S15-5Fe; Au/S15-10Fe; Au/S15-15Fe; Au/S15-20Fe.....	168
Figura 61. Imagen de HRTEM del catalizador Au/s15-5Fe a 50 nm.....	169
Figura 62. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-5Fe a 50 nm.	170
Figura 63. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-10Fe a 50 nm.	171
Figura 64. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15- 5Fe a 50nm.	172
Figura 65. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Fe de los catalizadores secos (Au/S15-xFe).....	174
Figura 66. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Au 4f de los catalizadores secos Au/S15; Au/S15-xFe.	176
Figura 67. En la figura se presenta (a) la oxidación de CO a 20°C de los catalizadores de oro soportados en S15 (Au/S15; Au/S15-xFe), y la muestra de referencia (Au/Fe ₂ O ₃). (b) la estabilidad de los catalizadores Au/S15-15Fe y Au/Fe ₂ O ₃ durante TOS = 8 h (TOS: Oxidación Superficial Total). Se muestra también la conversión de CO a TOS de 30 minutos contra la carga de Fe (5, 10, 15, y 20% de Fe en peso) de los catalizadores de oro (Au/S15-xFe) en la gráfica insertada.	180

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración

Página

Ilustración 1. Combustión.....	7
Ilustración 2. Ciclo del Ozono	7
Ilustración 3. Reacción de oxidación de CO.	19
Ilustración 4. Diagrama de estados para un análisis de espectroscopía de emisión atómica.	54

I. INTRODUCCION

La enorme producción de monóxido de carbono (CO) que se genera e incorpora al ambiente, sus efectos y secuelas es un problema ambiental muy serio y peligroso que afecta e involucra a todo el mundo. La principal fuente de emisión de CO al ambiente es la combustión incompleta de los combustibles derivados del petróleo y del carbón mineral (gas natural, gasolina, diesel, turbosina, combustóleo, etc.) utilizada en estaciones fijas (industrias, restaurantes, baños públicos, hogares, etc.) y móvil (autos, aviones, barcos, trenes, etc.).

Afortunadamente, los materiales catalíticos ambientales ofrecen una alternativa para disminuir las emisiones de este contaminante, mediante la oxidación catalítica del CO a dióxido de carbono (CO₂), el cual, es menos contaminante (Hoflund et al., 1995; Kahich et al., 1997; Okumura et al., 1998; Grunwaldt et al., 1999; Bond y Thompson, 1999, 2000; Schuber et al., 2001; Zanella et al., 2002; Kung et al., 2003; Moreau et al., 2004; Guzmán et al., 2005; Kung, 2003; Bond, 2002; Thompson, 1998, 1999; Haruta, 2001, 1997; Grisel, 2002; Liu, 1997; Boccuzzi, 2001; Wu, 2004; Margitfalvi, 2004; Guzmán, 2005; Centeno, 2005; Pushkarev, 2004).

El interés por estudiar los catalizadores de Au soportados se ha incrementado substancialmente desde que Haruta (1997) y colaboradores descubrieron que estos catalizadores son excepcionalmente activos para la oxidación de monóxido de carbono (CO), a baja temperatura (M. Haruta, 1989, 1993, S. Tsubota, 1995, K. Ruth, 2000).

Desde entonces se han desarrollado considerablemente los métodos de preparación de catalizadores de Au (Bond, 2000; Costello et al., 2002; Bond and Thompson, 1999) y sus aplicaciones (Koslov et al., 1999).

Catalizadores a base de nanopartículas de oro (Au, 3-5 nm), soportadas en óxidos metálicos (CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc.) han mostrado ser eficientes en la oxidación de CO a bajas temperaturas, sobre todo los catalizadores de Au soportados en CeO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, las relativamente bajas áreas superficiales de estos soportes, limitan la carga de Au y en consecuencia su capacidad de oxidación. Además, se ha demostrado que bajo las condiciones de reacción, las nanopartículas de Au tienden a aglomerarse, incrementando su tamaño y en consecuencia disminuye drásticamente su eficiencia catalítica. Este es un problema relacionado con la estabilidad de las nanopartículas de Au soportadas, donde, la naturaleza físico-química del soporte juega un papel muy importante.

En este sentido, los recientes estudios previos (Nava 2005, 2006; Peza 2007, 2008a, 2008b), obtenidos por el grupo del Dr. Rufino Nava, han demostrado que cuando la SBA-15 modificada superficialmente con TiO_2 , se utiliza como soporte, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador de Au soportado en TiO_2 puro. Esta alta actividad catalítica se puede relacionar con una alta dispersión de las nanopartículas de Au (de 3-4 nm de tamaño), en interacción con las muy pequeñas partículas de TiO_2 dispersas en la superficie interna de los poros de la SBA-15. Es altamente probable que esa interacción entre las muy pequeñas partículas de TiO_2 y las nanopartículas de Au, promueva una alta estabilidad de las nanopartículas de Au soportadas.

Por tal motivo y con la finalidad de generar catalizadores de oro altamente activos y estables, en este proyecto se pretende desarrollar catalizadores ambientales de oxidación de monóxido de carbono, a base de nanopartículas de oro soportadas en materiales mesoporosos del tipo SBA-15 modificado superficialmente con CeO_2 y Fe_2O_3 . En consecuencia, se espera formular catalizadores más activos y estables que los utilizados actualmente y poder recomendar su uso en una aplicación industrial, para resolver problemas de contaminación ambiental.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Contaminación atmosférica

La gran contaminación que se genera por las emisiones de CO al ambiente y sus consecuencias es un problema que atañe a toda la población mundial por el severo deterioro del ambiente. La principal fuente de emisión de CO al ambiente es la combustión incompleta de los combustibles derivados del petróleo y del carbón mineral (gas natural, gasolina, diesel, turbosina, combustóleo, etc.) utilizada en estaciones fijas (industrias, restaurantes, baños públicos, hogares, etc.) y móvil (autos, aviones, barcos, trenes, etc.) como se muestra en la Fig. 1. En el caso particular de los automóviles, las emisiones de CO son de gran importancia en el arranque, ya que los catalizadores en los convertidores catalíticos no pueden llevar a cabo la oxidación del CO (presente en los gases de combustión) a bajas temperaturas y en consecuencia se emite más CO al ambiente.

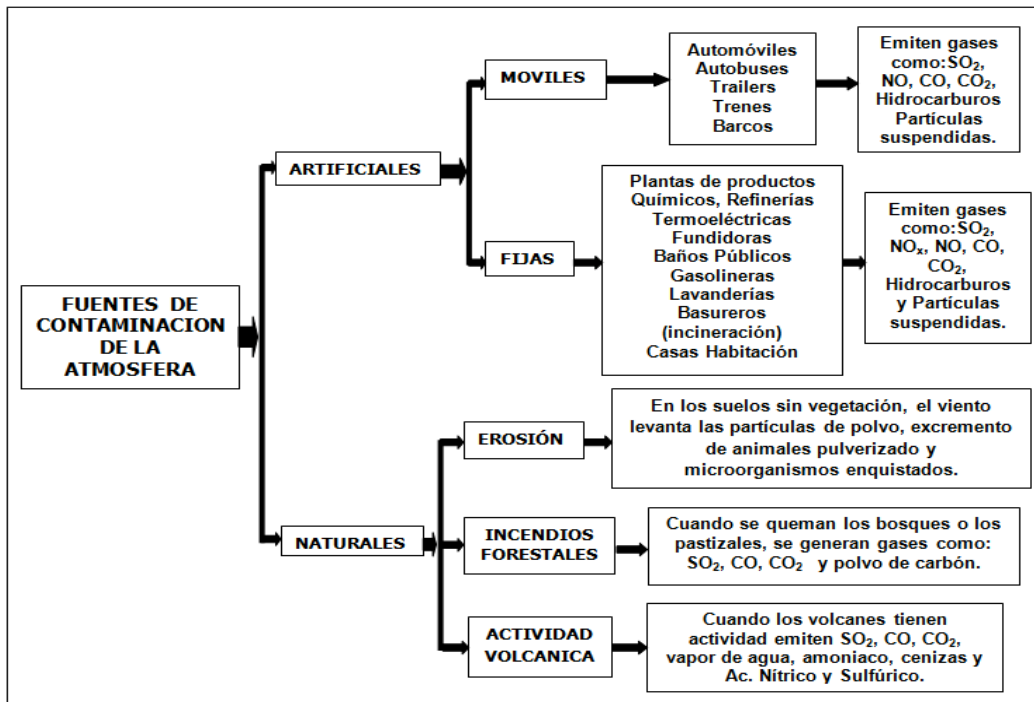


Figura 1. Fuentes de Contaminación.

En la Tabla 1 se presenta un resumen de los principales contaminantes del aire su fuente de origen y los efectos para la salud. Es importante señalar que el CO en altas concentraciones provoca la muerte.

Tabla 1. Contaminantes del aire y sus efectos en la salud.

Contaminante	Descripción	Orígenes	Efectos
Ozono (O ₃)	Contaminante gaseoso secundario Contaminación fotoquímica	Emisiones de vehículos en combinación con otros vapores. Formado de otros contaminantes en el aire en presencia de luz solar	Lesiones pulmonares, Irritación de ojos Problemas con el aparato respiratorio Daña la vegetación
Dióxido de azufre (SO ₂)	Compuesto gaseoso constituido de azufre y oxígeno	Centrales termoeléctricas Refinerías	Irritación de ojos Lesiones pulmonares Mata la vida acuática Forma lluvia ácida Daña los bosques Deteriora los edificios y monumentos
Oxidos de nitrógeno (NO _x)	Varios compuestos gaseosos constituidos de nitrógeno y oxígeno	Vehículos Centrales termoeléctricas	Lesiones pulmonares Forman lluvia ácida Deterioro de edificios y monumentos Dañan los bosques Forman contaminación fotoquímica
Monóxido de carbono (CO)	Gas sin olor ni color	Vehículos que queman gasolina Fogatas y quema de leña, cartón, etc.	<ul style="list-style-type: none"> • Respiratorios • Neurológicos Dolores de cabeza, menor claridad Mental <ul style="list-style-type: none"> • Cardiovasculares Lesiones cardíacas Muerte
Partículas suspendidas totales y PM10	Partículas muy pequeñas de hollín, polvo u otras materias incluso gotitas minúsculas de líquido	Motores diesel Centrales termoeléctricas Industrias Tolvaneras	Lesiones pulmonares Irritación de ojos Daño a los cultivos Reduce la visibilidad Tiñen edificios y monumentos
Plomo (Pb)	Elemento metálico	Vehículos que queman gasolina con plomo Refinerías de metal	Lesiones cerebrales y renales Cultivos y ganados contaminados

Los componentes más importantes derivados de las actividades humanas son: CO₂, CO, SO₂, NO y NO₂ y en menor grado NH₃, N₂O, N₂O₅, H₂S y HF.

Estos gases primarios reaccionan en la atmósfera transformándose en compuestos secundarios más dañinos para el ambiente (Fig. 2).

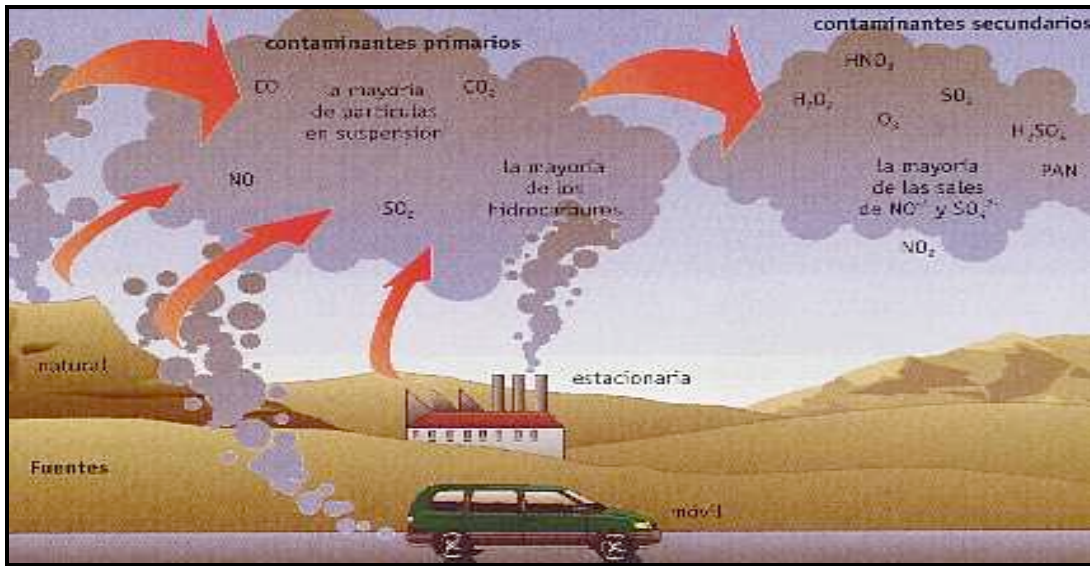


Figura 2. Contaminantes primarios y secundarios

La cantidad de contaminantes a la atmósfera debido al desarrollo industrial (Fig. 3) es muy extensa e importante, sin embargo este trabajo se enfoca básicamente al monóxido de carbono. Un estimado reciente, indica que la emisión global anual de CO es de 2.3×10^9 toneladas métricas, con un incremento considerable día a día, debido al gran consumo de combustibles para satisfacer nuestros requerimientos energéticos (Elminir, 2005; Scotto di Marco et al., 2005; EPA 2000).

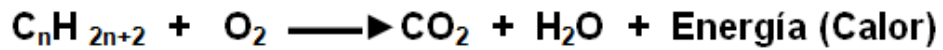


Figura 3. Desarrollo industrial ó Contaminación industrial.

La generación de CO es debida a la oxidación incompleta cuando se realiza una combustión (Fig. 4).

Ilustración 1. Combustión.

Combustion Completa (Oxidacion)



Combustión Incompleta (Oxidación)

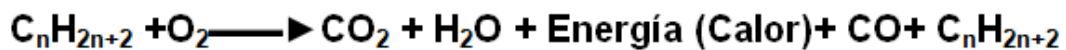


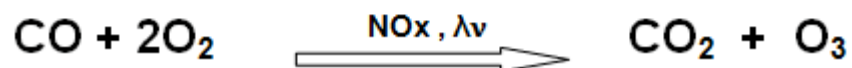
Figura 4. Incendios forestales.

El CO participa en la formación de ozono en la tropósfera (parte baja de la atmósfera Fig. 5), a través de su oxidación fotocatalítica en presencia de óxidos de Nitrógeno (NO_x), (EPA, 2000), ocasionando severos problemas en la calidad del aire.

Ilustración 2. Ciclo del Ozono

Ciclo del O₃

Formación



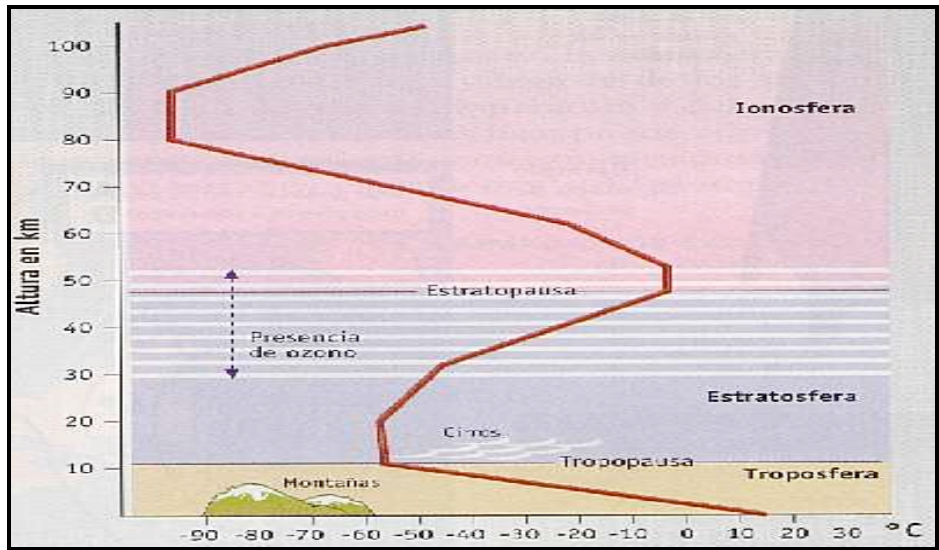


Figura 5. Capas de la atmósfera.

En las futuras celdas de combustión de hidrógeno (Fig. 6) el CO provoca serios problemas ya que debido a la presencia de una pequeña cantidad de CO en el hidrógeno se envenenarían los catalizadores de las celdas, provocando una disminución de la eficiencia catalítica de las mismas (Mori et al., 2008).

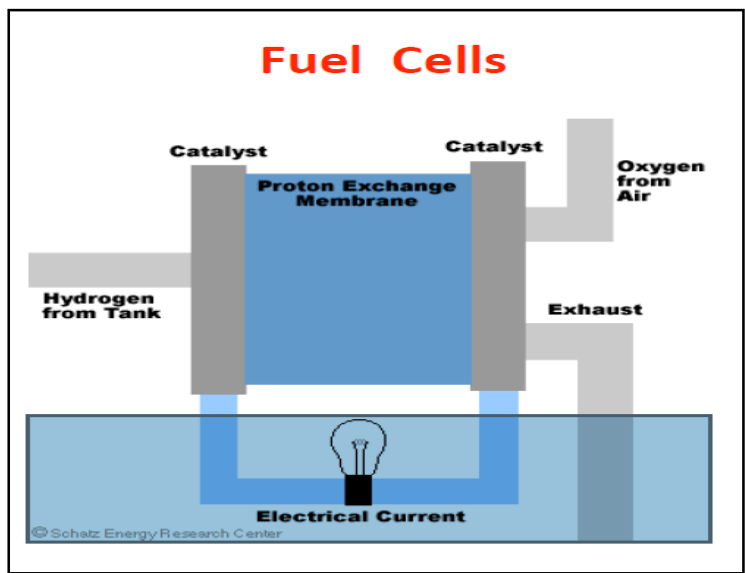


Figura 6. Celda de combustión.

Además, el CO es un gas altamente tóxico para el ser humano (Senozan et al., 1998), ya que produce una inadecuada oxigenación del cerebro y del tejido muscular, a altas concentraciones afecta el sistema nervioso y cardiovascular, que puede conducir a la muerte (EPA, 2000).

Tabla 2. Límites de exposición a CO.

Límites permisibles CO	
ppm	exposición
9	8h (1)
35	1h (1)
11	8h (2)

(1) EPA 2000
(2) NOM-021-SSA1-1993

En la Tabla 2 se muestran los límites máximos en los que una persona puede permanecer sin problema en una zona donde exista un alto nivel en la concentración de CO, pero **si se exceden estos límites** puede sufrir daños irreversibles, incluso la muerte. De acuerdo a esta tabla una persona puede estar expuesta por un tiempo de hasta **8 horas** con una concentración de **11 ppm** de CO, según la Norma oficial Mexicana (NOM), por otro lado la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) para el mismo tiempo de exposición **marca como máximo una concentración en el ambiente de CO de 9 ppm.**

Esta creciente contaminación ambiental es uno de los principales motivos por los cuales se desarrollo esta investigación ya que de no hacer algo por evitar o disminuir esta situación en un futuro no muy lejano existirán problemas muy serios e irreversibles en nuestro ambiente. Todos y cada uno de los habitantes de este mundo tienen la obligación de colaborar, apoyar y trabajar para tener un mundo mejor, libre de contaminantes que dañen nuestra salud y la de nuestros descendientes, por el bien de toda la raza humana.

Este trabajo será una pequeña colaboración en esa tarea que tenemos que realizar todos en conjunto, para resolver y erradicar todos los problemas ambientales que se están presentando actualmente y que nos atañen a todos. Investigadores de diferentes partes del mundo trabajan arduamente para enfrentar este tipo de problemas, en especial la contaminación ambiental debido a la producción de CO.

2.2. Materiales Catalíticos

Una de las alternativas que existe para combatir y ayudar a disminuir este problema de contaminación por CO, es la catálisis, específicamente el desarrollo de materiales catalíticos o catalizadores, con los que se pretende transformar mediante su oxidación, el monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂).

El interés por estudiar los catalizadores de oro (Au) soportados se ha incrementado substancialmente, desde que Haruta y colaboradores (1987, 1989, 1993, 1997a, 1997b, 2001, 2002), descubrieron que las nanopartículas (partículas < 4 nm) de Au soportadas, (Jia et al., 2000; Okumura et al., 2003), presentan una alta actividad catalítica en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (CO), a bajas temperaturas, (Hayashi y Haruta, 1998; Kalvachev y Haruta, 1999). Por lo que los materiales catalíticos ambientales ofrecen una alternativa para disminuir las emisiones de este contaminante, mediante la oxidación catalítica del CO a dióxido de carbono (CO₂), el cual es menos contaminante (Okumara, 1998; Zanella, 2002; Kung 2003; Bond, 2000; Grünwaldt, 1999; Hoflund, 1995; Kahlich, 1997; Schubert, 2001; Bond, 2002; Thompson, 1998, 1999; Haruta, 1997, 2001; Grisel, 2002; Liu, 1997; Boccuzzi, 2001; Wu, 2004; Margitfalvi, 2004; Guzmán, 2005; Centeno, 2005; Pushkarev, 2004).

El principal problema que se pretende atacar por tanto es la contaminación ambiental por monóxido de carbono, ya que uno de los objetivos de este trabajo es fincar las bases para obtener mejores materiales catalíticos, que ayuden a disminuir el monóxido de Carbono (CO) que el hombre genera al satisfacer sus necesidades y realizar sus actividades cotidianas.

Otro problema que se quiere resolver es la obtención de materiales catalíticos más eficientes y estables, ya que los catalizadores a base de nanopartículas de Oro (Au, 3-5 nm), soportadas en óxidos metálicos (CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , etc.) han mostrado ser eficientes en la oxidación de CO a bajas temperaturas, sobre todo los catalizadores de Au soportados en CeO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, se ha demostrado que bajo las condiciones de reacción, las nanopartículas de Au soportadas en esos materiales tienden a aglomerarse, incrementando su tamaño y en consecuencia disminuyendo drásticamente su eficiencia catalítica. Asimismo, las relativamente bajas áreas superficiales de estos soportes, limitan la carga de Au y por lo tanto su capacidad de oxidación. También, se ha reportado que estos catalizadores son muy sensibles al agua, y se desactivan rápidamente en su presencia. Este es un problema relacionado con la estabilidad de las nanopartículas de Au soportadas, donde, la naturaleza físico-química del soporte juega un papel muy importante.

En este sentido, los recientes estudios previos (C. Peza 2008), obtenidos por el grupo del Dr. Rufino Nava, han demostrado que cuando la SBA-15 modificada superficialmente con TiO_2 , se utiliza como soporte, se obtienen catalizadores con más alta actividad catalítica en comparación con un catalizador de Au soportado en TiO_2 puro. Esta alta actividad catalítica se puede relacionar con una alta dispersión de las nanopartículas de Au (de 3-4 nm de tamaño, determinado por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución [HRTEM]), en interacción con las muy pequeñas partículas de TiO_2 dispersas en la superficie interna de los poros de la SBA-15. Muy probablemente, esa interacción

entre las muy pequeñas partículas de TiO_2 y las nanopartículas de Au, promueva una alta estabilidad de las nanopartículas de Au soportadas.

Por esta razón y con la finalidad de generar catalizadores de Au altamente activos y estables, en este estudio se presenta el desarrollo de catalizadores ambientales de oxidación de monóxido de carbono, a través del método de deposición por precipitación (DP), a base de nanopartículas de oro soportadas en materiales mesoporosos del tipo SBA-15 modificado superficialmente con diferentes cantidades de Óxido de Cerio (CeO_2) y Óxido de Hierro (Fe_2O_3), los cuales se encontrarán altamente dispersos en forma de partículas muy pequeñas en el interior de los poros de la SBA-15.

2.3. El oro y sus reacciones catalíticas

El oro es un elemento que ha fascinado a la humanidad durante milenios. Se le considera un ejemplo de riqueza y belleza debido a su inmutabilidad y perdurabilidad. La constancia del oro nace de su inercia química en su forma metálica, dado que no reacciona con el aire ni con varios ácidos. El oro, además, tiene la propiedad de convertirse en un material altamente reactivo cuando de su forma metálica se obtienen partículas en la escala de los nanómetros. Esta característica del oro, descubierta hace relativamente pocos años, ha hecho que en la actualidad la catálisis con oro represente un campo de gran interés y crecimiento en la ciencia (Bond, 2006).

2.3.1. Propiedades físicas y químicas

El comportamiento catalítico del oro difiere mucho del de sus vecinos en la tabla periódica.

Una característica propia del oro es que su actividad catalítica depende en gran medida del tamaño de partícula, por lo que resulta necesario un análisis

de la variación de las propiedades físico-químicas del oro con respecto al tamaño de partícula. Al ser un elemento del sexto período, se cumple que su comportamiento difiere de los comportamientos de los metales de su grupo de períodos anteriores (Cu y Ag). Para explicar estos fenómenos diferenciales es necesario recurrir a los efectos relativistas.

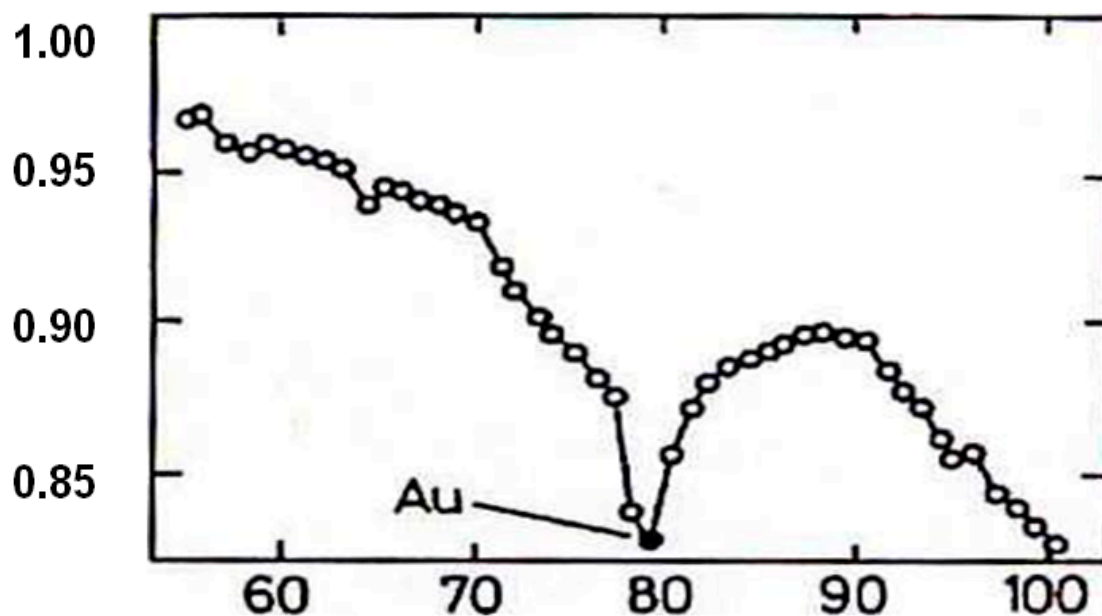


Figura 7. Contracción relativista del orbital 6s en función del número atómico Z.

En los elementos pesados, los electrones internos sienten la gran carga nuclear y, para mantener el equilibrio con el fuerte campo electrostático creado, deben alcanzar velocidades próximas a las de la luz. Los efectos relativistas se hacen significativos para elementos con número atómico mayor de 50 (a partir del Sn). La velocidad de los electrones internos aumenta con Z^2 , por lo que para el Au ($Z=79$) poseen una velocidad que es el 58 % de la velocidad de la luz, lo que hace que su masa aparente se incremente en un 20% (Dirac, 1928). El aumento de masa de los electrones internos hace que el orbital 1s se contraiga y, para cumplir la condición de ortonormalidad, el resto de orbitales tipo s también se contraen. En

la Fig. 7 se muestra la contracción relativista del orbital 6s en función del número atómico. El oro ocupa el valor mínimo en esta gráfica, siendo su orbital 6s el que muestra una mayor contracción. Este efecto es una de las causas de las peculiares propiedades del oro. En menor medida también se ven afectados los orbitales p, que también se contraen. Los orbitales d y f por el contrario se expanden. Esta estabilización energética de los orbitales s y p y desestabilización de los orbitales d y f se acompaña por un desdoblamiento energético de los orbitales con momento angular l mayor que cero debido a un acoplamiento *spin-órbita*.

Tabla 3. Propiedades físicas del oro en comparación con las del platino y mercurio.

Propiedad	Pt°	Au°	Hg°
Z	78	79	80
Peso atómico	195.08	196.97	200.59
Configuración electrónica	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
Estructura	fcc	fcc	A10
Constante red (nm)	0.392	0.408	0.299
Radio metálico (nm)	0.1385	0.144	0.151
Densidad (g/cm ³)	21.41	19.32	13.53
T. fusión (°C)	1769	1064	-38.9
T. ebullición (°C)	4170	2808	357
1er. P.I. (kJ/mol)	866	890	1007

Las propiedades químicas del platino (Tabla 3), oro y sus sucesores están dominadas por la estabilización relativista del nivel 6s. Para el caso del oro ([Xe]: $5d^{10}6s^1$), (Tabla 3), su química viene determinada por:

- i) la activación fácil de los electrones 5d
- ii) la tendencia de adquirir un electrón para completar el nivel $6s^2$.

Este efecto hace que la afinidad electrónica del oro sea mucho mayor que la del cobre o la plata, así como su primer potencial de ionización (Tabla 4). La activación de los electrones 5d explica la predominancia del estado Au^{III} , mientras que su afinidad electrónica explica el estado de oxidación Au^I .

En complejos que contienen dos o más iones Au^I se observa que la distancia entre pares de estos iones es inusualmente corta, de lo que se deduce que debe existir algún enlace entre estas especies. Este efecto se denomina *atracción aurofílica* o *aurofilicidad* (Schmidbaur, 2004). La aurofilicidad también se ha estudiado mediante métodos teóricos, que indican que el enlace se debe a fuerzas de dispersión, de una fortaleza similar a un puente de hidrógeno en el agua o alcoholes.

El oro cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y su constante de red es más pequeña que la de la plata (Bond, 1999) (Tabla 3 y 4). En compuestos y complejos el tamaño de Au^I también es más pequeño que el de Ag^I . Esto es consecuencia, de nuevo, de la contracción relativista del nivel 6s. En algunos aspectos las propiedades del oro reflejan su mayor masa atómica en comparación con la del cobre o la de la plata (por ejemplo la densidad), pero en la mayoría de las propiedades la tendencia es la contraria: El punto de fusión del oro es prácticamente el mismo que del cobre debido a la fortaleza del enlace Au-Au por la contracción de las capas. El oro es extremadamente maleable, 1 g puede formar una lámina de 1 m^2 de superficie, de un grosor tan fino que corresponde a

menos de 250 diámetros atómicos. La misma cantidad puede formar un cable de 165 m de un diámetro de 20 μm (Greenwood, 1997).

Aunque las propiedades del oro metálico son interesantes, debido a su excepcionalidad, son las nanopartículas de Au las que poseen mayor actividad catalítica, por lo que resulta de alto interés analizar las propiedades físicas de estas nanopartículas.

Tabla 4. Propiedades físicas del oro en comparación con las de cobre y plata.

Propiedad	Cu°	Ag°	Au°
Z	29	47	79
Peso atómico	63.55	107.87	196.97
Configuración electrónica	$3d^{10} 4s^1$	$4d^{10} 5s^1$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Estructura	<i>fcc</i>	<i>fcc</i>	Fcc
Constante de red (nm)	0.361	0.409	0.408
R metálico (nm)	0.128	0.144	0.144
Densidad (g/cm ³)	8.95	10.49	19.32
T. fusión (°C)	1083	961	1064
T. ebullición (°C)	2570	2155	2807
1er P. I. (kJ/mol)	745	731	890

Según se disminuye el tamaño de partícula, el solapamiento de la banda electrónica de valencia disminuye hasta que se reemplaza por niveles discretos de energía. Este hecho conlleva la pérdida de conductividad eléctrica y la aparición de la resonancia plasmón de absorción en el UV/Vis. En estas condiciones la partícula se comporta más como una molécula que como un metal (Bond, 2006).

Otro signo del cambio de carácter metálico a no-metálico es el hecho de que el potencial redox del oro disminuye rápidamente con el tamaño de partícula (Burke, 2002). La fuerza del enlace interatómico es otro parámetro electrónico sensible al tamaño de partícula. La temperatura de fusión de partículas metálicas pequeñas disminuye con el tamaño de partícula y esto también ocurre para el Au. El grado de disminución depende del número medio de enlaces Au-Au que mantienen a la partícula unida (Castro, 1990).

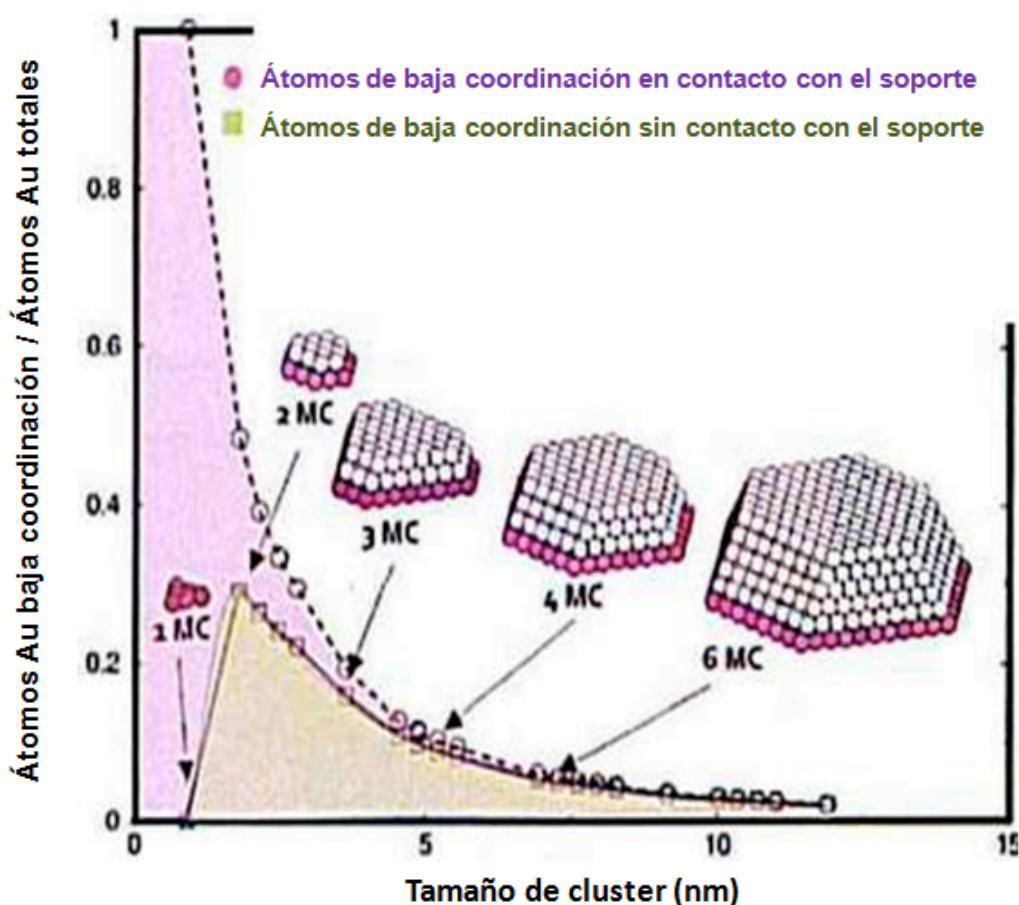


Figura 8. Radio de átomos de Au con coordinación inferior a 7 en función del tamaño de partícula (Mavrikakis, 2000). Las figuras muestran las construcciones tipo Wulff para los tamaños seleccionados.

En las partículas más pequeñas es prácticamente imposible distinguir entre efectos físicos o catalíticos dependientes del tamaño de partícula de aquellos que vienen condicionados por el contacto con el soporte. Cuanto menor

sea la partícula metálica, mayor será la fracción de átomos que se encuentran en contacto directo con el soporte y, al mismo tiempo, también aumenta la proporción de átomos de baja coordinación en la superficie. La Fig. 8 muestra como la proporción de átomos de baja coordinación en contacto directo con el soporte aumenta según disminuye el tamaño de partícula. La estructura y estabilidad de las nanopartículas de oro depende de la naturaleza física y química del soporte en el que residen (Häkkinen, 2003). La forma óptima de la partícula depende, no sólo de las energías interfaciales del soporte sino también de qué se adsorbe en la interfase gas-metal y gas-soporte. Esto es, el estado de hidratación del soporte o bien impurezas restantes de la preparación (como iones Na^+ o Cl^-) afectan a la forma de crecimiento de las partículas metálicas.

2.3.2. Reacciones catalíticas del Au

Se acaban de enumerar las interesantes propiedades del oro, tanto en su forma metálica habitual como en forma de nanopartículas. La catálisis de oro abarca un campo muy amplio de variedad de reacciones (Bond, 2006). El oro cataliza reacciones de oxidación, tanto en fase gaseosa como líquida, y también es capaz de catalizar reacciones de hidrogenación. La catálisis heterogénea de sistemas de oro soportado es la más estudiada en la bibliografía, aunque cada vez surgen más estudios sobre la catálisis homogénea de este metal (Hashmi, 2006).

Para mostrar el interés creciente actual en la Fig. 9 se muestra el número de publicaciones sobre catálisis con oro en los últimos años. En ella se puede apreciar un gran aumento en el número de publicaciones en los últimos años, tanto para la catálisis general de oro como para el empleo de oro en reacciones de oxidación.

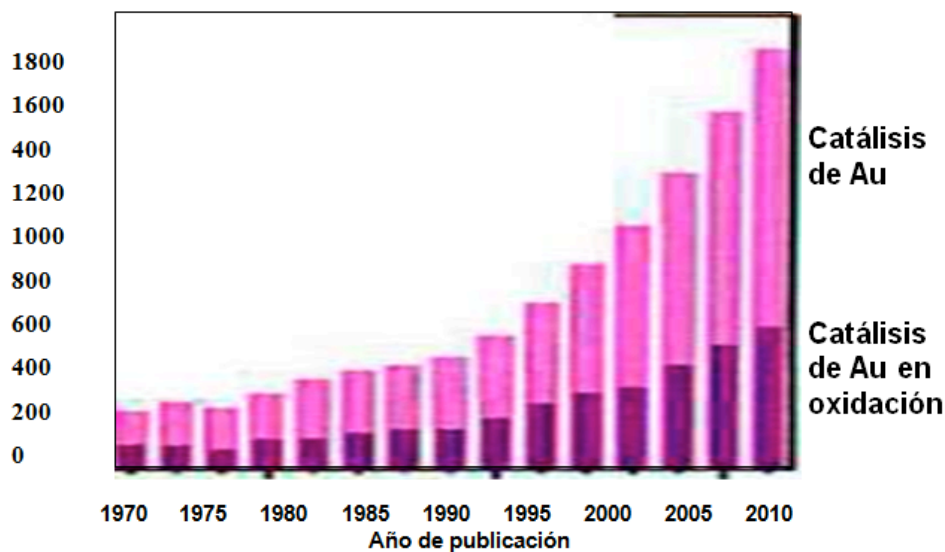
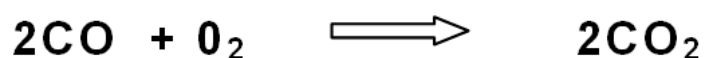


Figura 9. Número de publicaciones sobre catálisis de oro desde 1970 hasta 2010 (SciFinder Scholar 2010).

2.3.3 Oxidación de CO

El descubrimiento en 1987 por Masatake Haruta (Haruta, 1987) de que partículas metálicas de oro muy pequeñas (< 5 nm), soportadas sobre óxidos, son activas para la oxidación del monóxido de carbono, incluso a temperaturas inferiores a la ambiente, ha sido uno de los responsables del enorme interés provocado por el empleo de oro como catalizador. Los metales de los grupos 8-10 disocian fácilmente la molécula de oxígeno, quimisorben átomos de oxígeno y forman enlaces fuertes con el monóxido de carbono lo que conduce a una baja actividad catalítica. El oro, por el contrario, no los adsorbe fuertemente por lo que posee una actividad muy superior.

Ilustración 3. Reacción de oxidación de CO.



Existen amplios estudios en bibliografía sobre la oxidación del monóxido de carbono mediante oro (Bond and Thompson, 2000; Haruta, 2002; Hutchings, 2005; Chen and Goodman, 2006). Para una reacción tan sencilla (ver ilustración 3)

su mecanismo resulta extraordinariamente difícil de resolver. Parece probable que varios tipos de mecanismos son posibles, dependiendo de la implicación del soporte. La reacción puede tener lugar en la interface entre la partícula metálica y el soporte o entre el monóxido de carbono adsorbido en la partícula de oro y las especies de oxígeno activadas en el soporte.

La actividad de los catalizadores de Au soportados depende de muchas variables como pueden ser el método de preparación, tipo de soporte, tamaño de partícula y también de otros parámetros que no se tienen en consideración habitualmente como condiciones de pretratamiento, almacenamiento o presencia de impurezas (especialmente iones cloruro). Todas estas variables hacen difícil la comparación de resultados.

Tabla 5. Actividad de catalizadores de oro en la oxidación de CO (Bond, 2006).

Catalizador	Método	d_{Au} (nm)	Velocidad ($mol_{CO}/g_{Au} s$)
Au/Fe ₂ O ₃	DP	2.3-7	39
Au/ Fe ₂ O ₃	CP	5.5-7	43
Au/NiO	CP	3.2	20
Au/Co ₃ O ₄	IMP	3.4	22
Au/TiO ₂	IMP	2.7	33
Au/Mg(OH) ₂	CP	<4	13
Au/MgO	CP	6.0	3-8
Au/Al ₂ O ₃	IMP	4.4	6.0

DP: Depósito-Precipitación; CP: co-precipitación; IMP: impregnación

La actividad está asociada a los métodos de preparación, que producen partículas pequeñas de oro, y al uso de soportes fácilmente reducibles. Los iones cloruros son generalmente considerados como inhibidores de la actividad,

mientras que la presencia de agua actúa como promotor. Se han realizado muchos estudios para intentar determinar el estado de oxidación activo (Au^0 , Au^{I} ó Au^{III}) pero la extremada sensibilidad de los catalizadores de oro soportados al ambiente que les rodea (humedad, luz o aire) hace esta tarea muy difícil. El tamaño de partícula es el principal responsable de la actividad, sin embargo, el soporte también juega un papel importante. En la Tabla 5 se puede observar que soportes de Fe_2O_3 o TiO_2 dan lugar a catalizadores mucho más activos que MgO ó Al_2O_3 . La Tabla 2.6 muestra cómo afecta a la actividad catalítica el método de preparación para los catalizadores Au/TiO_2 . Los mejores resultados se alcanzan con el método de deposición por precipitación (DP) en el que las partículas de Au tienen forma semiesférica, permitiendo un máximo contacto con el soporte.

Tabla 6. Actividad de catalizadores Au/TiO_2 preparados mediante distintos métodos (Bond, 2006).

Método	[Au]	d_{Au} (nm)	$T_{\text{reacción}}$ (°C)	Velocidad ($\text{mol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{Au}} \text{ s}$)
DQV	4.7	3.8	0	$1.2 \cdot 10^{-6}$
DP	-	1.7	0	$3.3 \cdot 10^{-6}$
DP	0.5	3.5	27	$3.8 \cdot 10^{-7}$
DP	0.8	3.1	27	$6.9 \cdot 10^{-7}$
DP	1.8	2.7	27	$5.5 \cdot 10^{-6}$
DP	2.3	2.5	27	$4.5 \cdot 10^{-6}$
DP	3.1	2.9	27	$2.0 \cdot 10^{-5}$
FD	1.0	4.6	27	$1.5 \cdot 10^{-10}$
FD	3.6	6.0	27	$3.6 \cdot 10^{-10}$
IMP	1.0	n.d.	27	$1.7 \cdot 10^{-10}$

DQV: depósito químico en vapor; DP: Depósito- Precipitación;
 CP: co-precipitación; FD: foto- depósito; IMP: impregnación

2.3.4. Oxidaciones selectivas utilizando el oro como catalizador

La oxidación selectiva de moléculas orgánicas es uno de los procesos más importantes de la industria química. Se pueden clasificar en dos grandes categorías, la oxidación en fase gaseosa de alcanos y alquenos a productos oxigenados y la oxidación de moléculas que contienen varios grupos funcionales (generalmente en fase líquida). El primer grupo de reacciones es uno de los pilares de la industria petroquímica y el oro, es capaz de catalizar la oxidación del propileno. El segundo grupo de reacciones está relacionado con la química fina y la industria farmacéutica. Consiste en la oxidación selectiva de moléculas orgánicas polifuncionales para dar productos de mayor valor añadido. Catalizadores de oro soportado sobre carbón activo se han empleado para la oxidación directa de alquenos con oxígeno en fase líquida (Hughes, 2005). La presencia de Au permite alcanzar elevados rendimientos en condiciones suaves de presión y temperatura. El Au cataliza la oxidación de azúcares (D-glucosa, D-lactosa y D-maltosa) a sus correspondientes ácidos monocarboxílicos (Biella, 2003). Sistemas bimetálicos paladio-oro son altamente eficaces en múltiples reacciones de oxidación de compuestos orgánicos oxigenados. La síntesis de peróxido de hidrógeno es otra reacción catalizada por el oro (Campos-Martin, 2006). Cálculos teóricos y resultados experimentales muestran que la formación de peróxido de hidrógeno a partir de H_2 y O_2 es favorable en las superficies del oro (Barrio, 2007; Barton, 2005; Okumura, 2003). El tamaño de partícula es, de nuevo, crítico para obtener unas selectividades adecuadas. Para esta reacción se han empleado catalizadores de Au/SiO_2 , Au/TiO_2 Au/Al_2O_3 . Los mejores resultados se han obtenido con sistemas bimetálicos Au-Pd.

2.3.5. Economía del Au

El factor más importante desde un punto de vista industrial para el desarrollo de nuevos catalizadores es, generalmente, la selectividad. El costo del catalizador puede no ser muy significativo comparado con la eficacia de operación

de una planta, si se tienen en cuenta parámetros como vida media del catalizador o facilidad de reciclado. A pesar de su elevado valor, el empleo de metales nobles puede ser muy rentable en la industria química, si los resultados catalíticos así lo indican.

El oro se produce en unas cantidades muy superiores al platino o paladio. Además su precio se ha mantenido estable en períodos largos de tiempo, en comparación con otros metales preciosos, tal y como se muestra en la Fig. 10.

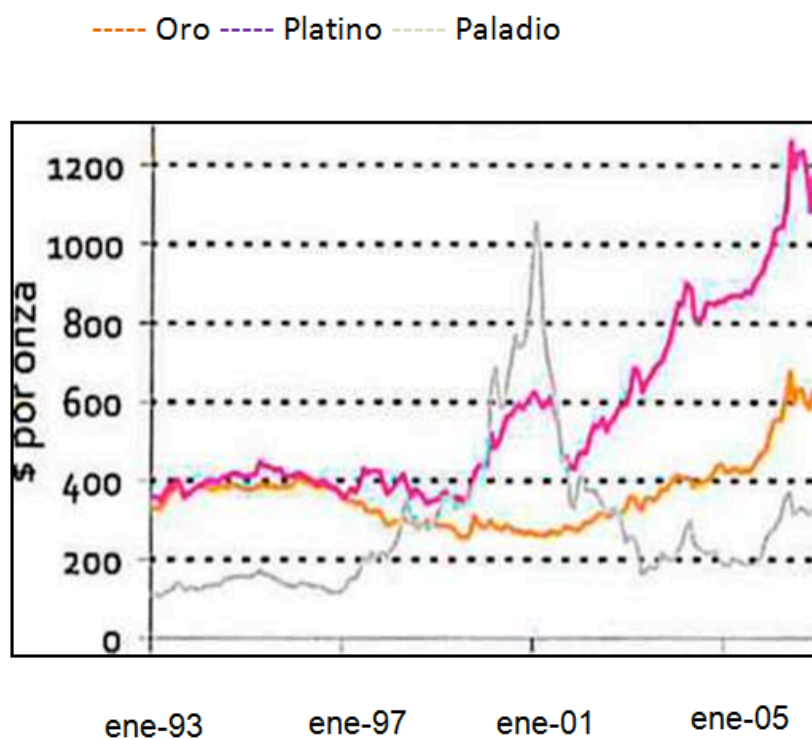


Figura 10. Evolución del precio en dólares en los últimos años para Au, Pd, y Pt (www.platinum.matthey.com; www.gold.org.)

A partir de estos datos, se puede afirmar que el Au resulta activo y selectivo en múltiples reacciones de amplia aplicación industrial y su precio y producción permiten el empleo de oro en catalizadores a nivel industrial.

2.4. Materiales Mesoporosos Ordenados

El campo de los materiales porosos se encuentra en plena expansión debido al elevado interés tecnológico que despiertan sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, catalizadores o soportes gracias a que su área superficial es muy superior a la de los sólidos no porosos, entre otras cosas.

Lo que determina el tipo de aplicación es la forma, conectividad y distribución de los poros y, principalmente, su tamaño siendo este parámetro el que define la actual clasificación de materiales porosos establecida por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Así, se denominan:

- *Microporosos* a aquellos materiales con poros de diámetro inferior a 20 Å.
- *Mesoporosos* a aquellos con diámetros comprendidos entre 20 y 500 Å.
- *Macroporosos* a los que poseen un diámetro de poro superior a 500 Å.

Todos ellos se encuentran a su vez constituidos por distintas familias de materiales, por lo que sus características, propiedades y composición puede variar de forma importante.

Dentro del rango de materiales microporosos destacan las zeolitas y zeotipos: sólidos cristalinos de estructura tridimensional constituidos por una serie de canales y cavidades que varían de una estructura a otra tanto en su tamaño, determinado por el número de tetraedros TO_4 , donde T es Si o Al, que lo definen, como en su direccionalidad: mono-, di- o tridireccionales, interconectados o no entre sí y siendo estos rectilíneos o no. Estas características estructurales junto con la posibilidad de introducir otros elementos (además de Si, Al y O) en la red cristalina que compone las paredes, hace que las aplicaciones de las zeolitas y zeotipos sean muy variadas y numerosas dependiendo tanto de su estructura como de su composición química (Corma, 1997).

A pesar de todas las ventajas de las zeolitas como intercambiadores iónicos, adsorbentes y catalizadores, se pone de manifiesto de forma crítica la limitación que supone el diámetro de poro a la hora de tratar moléculas de gran tamaño como las involucradas en numerosos procesos de química fina, cosmética, farmacéutica, alimenticia o eliminación de contaminantes. Procesos en donde los productos obtenidos tienen un elevado valor añadido y un gran interés aplicado. Resulta por tanto de interés disponer de materiales que posean mayores diámetros de poro, en el rango del mesoporo, con objeto de poder utilizarlos en aquellos procesos que necesiten reactivos de mayor volumen estérico.

En 1990 se describió el primer material mesoporoso ordenado denominado FSM-16 obtenido a partir de kanemita (silicato laminar) en presencia de un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura (Yanagisawa, 1990; Inagaki, 1993). Al igual que las moléculas orgánicas actúan como "plantillas" en la síntesis de zeolitas, así en el caso de los materiales mesoporosos son agregados de moléculas anfifílicas (surfactantes) los que ejercen este papel.

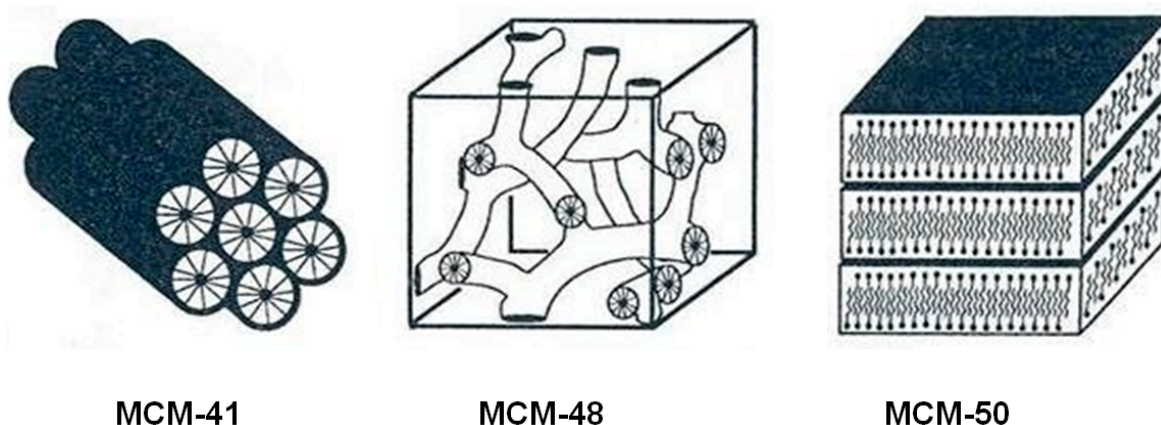


Figura 11. Familia de materiales mesoporosos M41S.

Posteriormente, en 1991 los investigadores de la compañía Mobil Oil abrieron el campo de la síntesis de materiales mesoporosos ordenados con el silicato, y análogo silicoaluminato, de simetría hexagonal al que denominaron MCM-41(Beck, et al., 1991; Kresge, et al., 1992), empleando de nuevo un

surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura. Junto a esta fase hexagonal, MCM-41, se describieron dos estructuras relacionadas: cúbica, MCM-48, y laminar, MCM-50, que formaron la denominada familia de materiales mesoporosos M41S (Beck, et al., 1992) (Fig. 11).

La forma hexagonal es la fase más estable y común a bajas concentraciones de surfactante. Consiste en un empaquetamiento de canales monodireccionales en geometría hexagonal cumpliendo la simetría impuesta por el grupo plano $p6mm$. La fase cúbica es metaestable y por tanto más difícil de obtener. Su estructura es algo más compleja, pues consta de dos sistemas de canales tridireccionales independientes que se acomodan de forma peculiar adoptando simetría cúbica ($Ia3d$). Por último, la fase laminar es altamente estable a elevadas concentraciones de surfactante y responde a un apilamiento laminar de mesoporos que colapsan tras eliminar el surfactante por calcinación.

Este tipo de materiales ha despertado tal interés en la comunidad científica que, cuando uno realiza una búsqueda bibliográfica hoy en día utilizando palabras claves como MCM-41 o "mesoporous molecular sieves" se pueden encontrar hasta 1500 aportaciones (Fig. 12), la mitad de las cuales proceden de los últimos años.

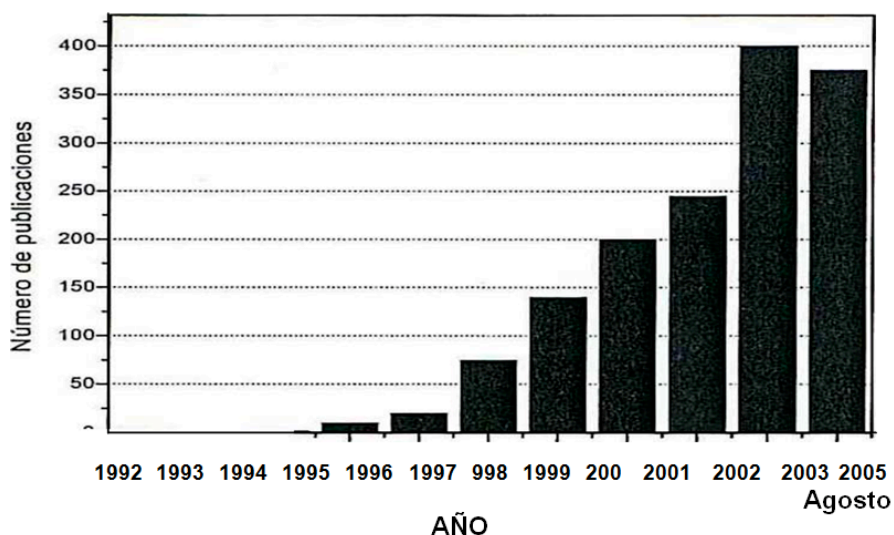


Figura 12. Desarrollo del número de publicaciones sobre óxidos mesoporosos ordenados.

Continuando con la familia de materiales mesoporosos M41S, estos se caracterizan por presentar áreas superficiales próximas a los 1000 m²/g, volúmenes de poro mayores a 0,8 cm³/g y una distribución de mesoporos muy estrecha, es decir, un diámetro muy regular de poro en el rango del mesoporo. La formación de estos sólidos mesoporosos ordenados se produce por interacción en fase acuosa entre una fase micelar constituida por el bromuro de hexadecilamonio (CTAB) y la fase inorgánica, que es esencialmente sílice altamente despolimerizada, en medio básico. Las fuentes de silicio y aluminio, al igual que las condiciones de síntesis y tratamiento térmico de los geles han sido ampliamente estudiadas y optimizadas a lo largo de la última década. Precisamente han sido este tratamiento térmico (temperaturas entre 25 y 150°C y tiempo de cristalización entre unas horas y 10 días) como la variación en la concentración de CTAB en el gel de síntesis las claves para lograr fases mesoporosas de diferente estructura de poros.

La falta de cristalinidad en las paredes de sílice que separan los canales o poros, es la principal característica que diferencia a estos materiales de las zeolitas. Estas paredes se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la sílice en medio básico y su posterior condensación, la cual no se completa en todos los átomos de silicio, lo que provoca la presencia de átomos de Si unidos a grupos OH (Si-OH) en las paredes. Por esta razón, al calcinar los materiales y eliminar las moléculas de surfactante del interior de los poros, se produce, de forma habitual, una ligera contracción en el tamaño de la celda unidad ocasionada por la condensación de estos grupos silanol.

La estructura MCM-41 se caracteriza por presentar un sistema de canales unidireccionales de tamaño uniforme entre 15 y 100 Å empaquetados de forma hexagonal (Fig. 13). Este tipo de arreglo estructural en sólo dos dimensiones corresponde al grupo plano *p6mm* y permite la obtención de patrones de difracción sencillos con al menos 4 reflexiones a ángulo bajo. Una indicación del carácter

amorfo de sus paredes es que no aparecen reflexiones a mayores ángulos de difracción.

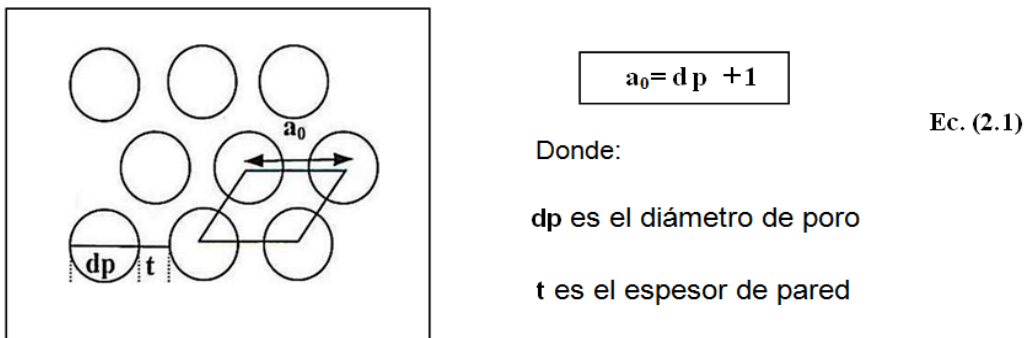


Figura 13. Estructura de la MCM-41 en la orientación [0 0 1].

Esta red defectuosa que forma las paredes de la MCM-41 ha sido ampliamente estudiada por espectroscopia infrarroja en la zona de vibración de los grupo OH (zona de red) y resonancia magnética nuclear de Si (Zhao, et al., 1998a), lo que ha permitido llegar a comprender el proceso de contracción de la red descrito en párrafos anteriores. Los resultados obtenidos por estas técnicas permiten distinguir la presencia de gran número de especies de silicio no condensadas del tipo Q^3 $(SiO)_3 SiOH$ y Q^2 $(SiO)_2 Si(OH)_2$, a la vez que permite identificar las especies Q^3 que se encuentran interaccionando con las "cabezas" amonio cuaternario del surfactante $(SiO)_3SiO^- ^+N(CH_3)_3R$. La eliminación de este surfactante por tratamiento térmico (calcinación) permite retener la estructura hexagonal, pero con un parámetro de red a_0 que disminuye entre 3 y 5 Å debido a la condensación de grupos silanoles (Q^3) y formación de nuevos enlaces siloxano $(SiO)_4 Si$, Q^4 . Cuando la eliminación del surfactante se realiza mediante extracción ácida no se observa contracción en la estructura y se mantiene un elevado grado de grupos OH en la superficie de los canales, lo cual puede ser de gran interés a la hora de tratar posteriormente la MCM-41 con agentes sililantes portadores de especies orgánicas (funcionalización, post-síntesis).

El empleo de otros surfactantes y la modificación de las condiciones de síntesis ha permitido obtener otros muchos materiales mesoporosos estructurados.

2.4.1. Consideraciones sobre los surfactantes

Los surfactantes o tensoactivos son moléculas anfifílicas, es decir, tienen al menos un grupo de cabeza polar hidrófilo y un grupo apolar hidrófobo en la cola, estando ambos claramente separados y diferenciados. En ocasiones se puede encontrar más de un grupo polar en la cabeza de la molécula de surfactante o de distinta naturaleza química. Así pues, se pueden distinguir varios tipos de surfactantes empleados en la síntesis de materiales mesoporosos:

- Catiónicos. Poseen un grupo de cabeza con carga positiva, generalmente un grupo alquilamonio, y una cadena hidrocarbonada que suele formar la cola hidrófoba (Fig. 14A). Dentro de este grupo se encuadran los denominados surfactantes geminales, cuyo grupo de cabeza está constituido por dos o más funciones amonio cuaternario unidas por cadenas alquílicas cortas (Fig.14B). La nomenclatura de estos últimos se refiere al número de átomos de C de la cadena larga, seguido del número de C que separan los dos N y por último el número de C del segundo N, que suele ser menor. Así por ejemplo, el surfactante geminal que se emplea para la síntesis de la fase mesoporosa SBA-2 se denomina C₁₆₋₃₋₁.
- No iónicos. Están basados en moléculas no iónicas ni ionizables en condiciones normales. En ellas la cabeza hidrófila la forma generalmente una cadena de polióxido de etileno, y la cola es una cadena alifática (Fig. 14D), alquilaromática o un polióxido de propileno (Fig. 14C).
- Neutros. Las aminas de cadena larga son las que constituyen este grupo. La cola es de nuevo una cadena hidrocarbonada larga y la cabeza polar está

formada por un grupo amino que puede o no protonarse en función de las condiciones de síntesis.

- Aniónicos. Poseen un grupo polar con carga negativa (sulfato, fosfato o carboxilato) y una cola constituida generalmente por un hidrocarburo de cadena larga. Es necesario en este punto mencionar los denominados surfactantes zwitter iónicos, en los que coexisten un grupo aniónico y otro catiónico y, en función de las condiciones de síntesis, la carga se encontrará localizada en uno u en otro.

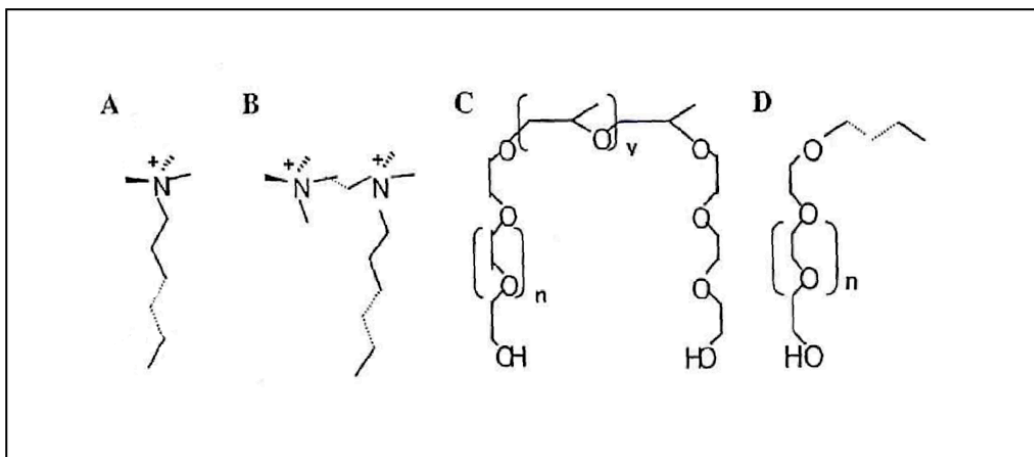


Figura 14. Dibujo representativo del tipo de surfactantes: (A) catiónicos tipo tetraalquilamonio; (B) geminal; (C) surfactantes no iónicos tipo copolímero de poli (óxidos de etileno y propileno); (D) polióxido de etileno.

Los surfactantes en medio acuoso se comportan de forma que al aumentar la concentración de surfactante en el medio, y siempre que el sistema se encuentre por encima de la temperatura de Kraft (Miller y Neogi. 1985), al alcanzarse la denominada concentración micelar crítica (cmc) las moléculas de surfactante se ordenan formando agregados denominados micelas. En estas micelas las cabezas polares se encuentran enfrentadas al medio exterior mientras que las colas apolares se orientan hacia el interior.

En el caso de surfactantes no iónicos las micelas se forman generalmente a una concentración de surfactante mucho menor y, aunque no existe repulsión

electrostática entre cargas, sí hay un ordenamiento de los grupos hidrófilos y una solvatación de los grupos éter (Porter, 1994).

El profundo estudio al que ha sido sometida la familia de materiales mesoporosos M41S con intención de dilucidar el mecanismo de formación conlleva el estudio de la química de surfactantes. En el caso del bromuro de hexadecilamonio (CTAB) en medio acuoso, se han llegado a identificar por difracción de rayos X a bajo ángulo las diferentes geometrías formadas por los agregados micelares en función de la concentración y la temperatura del sistema (Reiss-Husson y Luzzati, 1964).

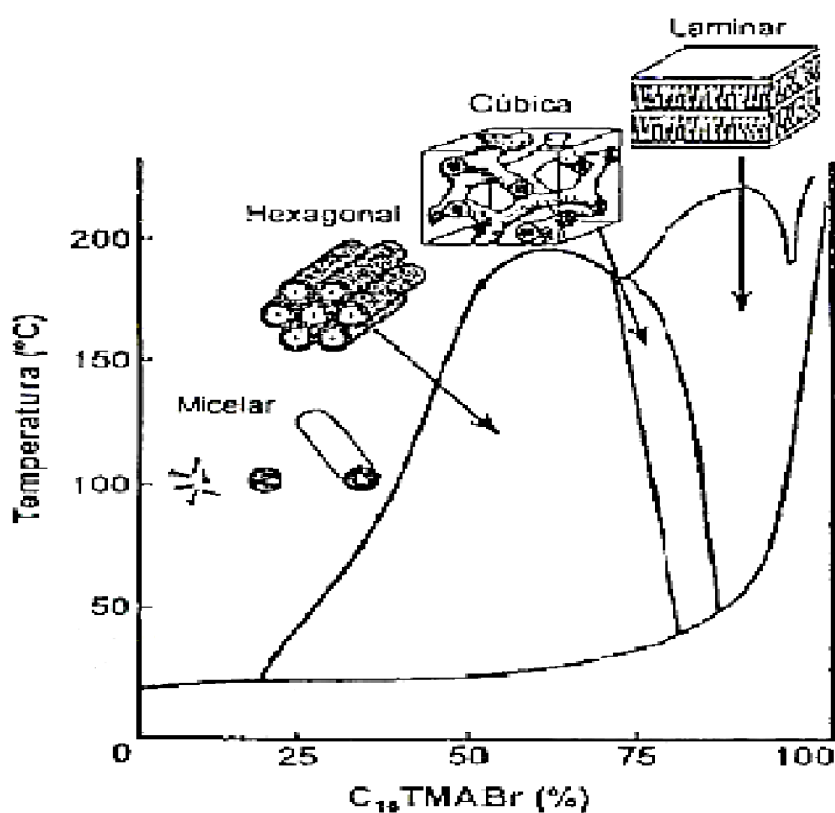


Figura 15. Diagrama de fases del surfactante catiónico CTAB en disolución acuosa.

En la Fig. 15 se puede comprobar que la existencia de una u otra fase depende de la concentración, pero también de forma crítica de la temperatura. Así, temperaturas elevadas pueden provocar la destrucción de la estructura del cristal líquido pasando de nuevo a la fase micelar. Las geometrías formadas por el surfactante son adoptadas por el material mesoporoso influyendo de forma determinante la etapa de condensación de la sílice en el sistema agua/surfactante.

La formación de una u otra fase depende tanto de la cabeza como de la cola del surfactante. Así, tanto los surfactantes de cabeza voluminosa como los iónicos monovalentes tenderán a empaquetarse en una estructura hexagonal para reducir la interacción entre las cabezas, mientras que los que poseen colas largas o ramificadas, o dos colas, darán más fácilmente estructuras laminares o de bicapa para disminuir las interacciones entre el agua y el grupo apolar. Esta tendencia permite definir la estructura del material en función del surfactante lo cual puede realizarse tomando como base el parámetro de empaquetamiento del surfactante (**g**) (Israelachvili, et al., 1976,1977) que viene definido como:

$$\mathbf{g} = V/a * l \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Donde:

V = volumen total que ocupa la cadena de surfactante

a = área efectiva del grupo de cabeza

l = longitud de la cadena del surfactante

Así, para valores de **g** menores a 1/3 se obtiene un agregado de micelas esféricas que forman fases tridimensionales tanto cúbica, Pm3n, como hexagonal, P6₃/mmc; para valores de g entre 1/3 y 1/2 se encuentra el surfactante formando micelas cilíndricas que resultan en la fase hexagonal plana p6mm; y, por último cuando g es > 1/2 se obtienen vesículas o bicapas que llevan a fases laminares o la3d (Huo, et al., 1996).

El parámetro g permite predecir en una primera aproximación la fase mesoporosa final. Ahora bien, la mezcla de surfactantes o la adición de cosolventes puede provocar el paso de una fase a otra o favorecer un mayor tamaño de la fase micelar formada (Stucky, et al., 1997):

a) Mezclas de surfactantes

El resultado de mezclar dos surfactantes distintos puede ser visto como un simple promedio de dos parámetros de empaquetamiento. Por ejemplo, una mezcla con los surfactantes geminales $C_{16-12-16}$ y C_{16-3-1} es empleada en la síntesis de mesofases silíceas y los productos finales varían de MCM-48 (1a3d) a SBA-2 ($P6_3/mmc$) pasando por MCM-41($p6mm$) cuando se aumenta la fracción de C_{16-3-1} en la mezcla. El resultado de mezclar surfactantes parece que permite, en general, afinar la síntesis y la calidad de la fase mesoporosa deseada.

b) Cosolventes o coestructurantes

Los agentes orgánicos son particularmente efectivos a la hora de controlar la geometría de la interfase durante la síntesis de sólidos mesoporosos inorgánicos. Cuando se añaden agentes apolares como trimetilbenceno o alcanos, éstos alcanzan la región más hidrofóbica situada al final de las colas del agregado de moléculas de surfactante, incrementando así el tamaño de la micela. Tanto V como l en la ecuación (1) se ven afectadas y el efecto neto puede ser tanto un cambio de fase como un aumento efectivo en el tamaño final de las cavidades del material.

2.4.2. Consideraciones en cuanto al mecanismo

En materiales microporosos son las interacciones orgánico-inorgánicas las dominantes durante el proceso de síntesis mientras que el proceso de condensación de especies inorgánicas es cinéticamente más lento, por lo que, el agente director de la estructura queda encapsulado dentro de una caja o poro. Sin embargo, en el caso de la síntesis de materiales mesoporosos los agentes directores de la estructura no son moléculas orgánicas sencillas sino agregados

de moléculas de surfactante sobre los que condensa la sílice adoptando una estructura determinada.

En principio se propuso un mecanismo llamado de Cristal Líquido (LCT) (Beck, et al., 1992; Kresge, et al., 1992) en el que la fase sólida resultante adoptaba la estructura del cristal líquido formado por el surfactante. En esta propuesta el papel director de la estructura lo desempeña de forma dominante el surfactante, aunque se apunta la posible influencia de las condiciones de síntesis (temperatura, aditivos, contraiones presentes y fuerza iónica del medio).

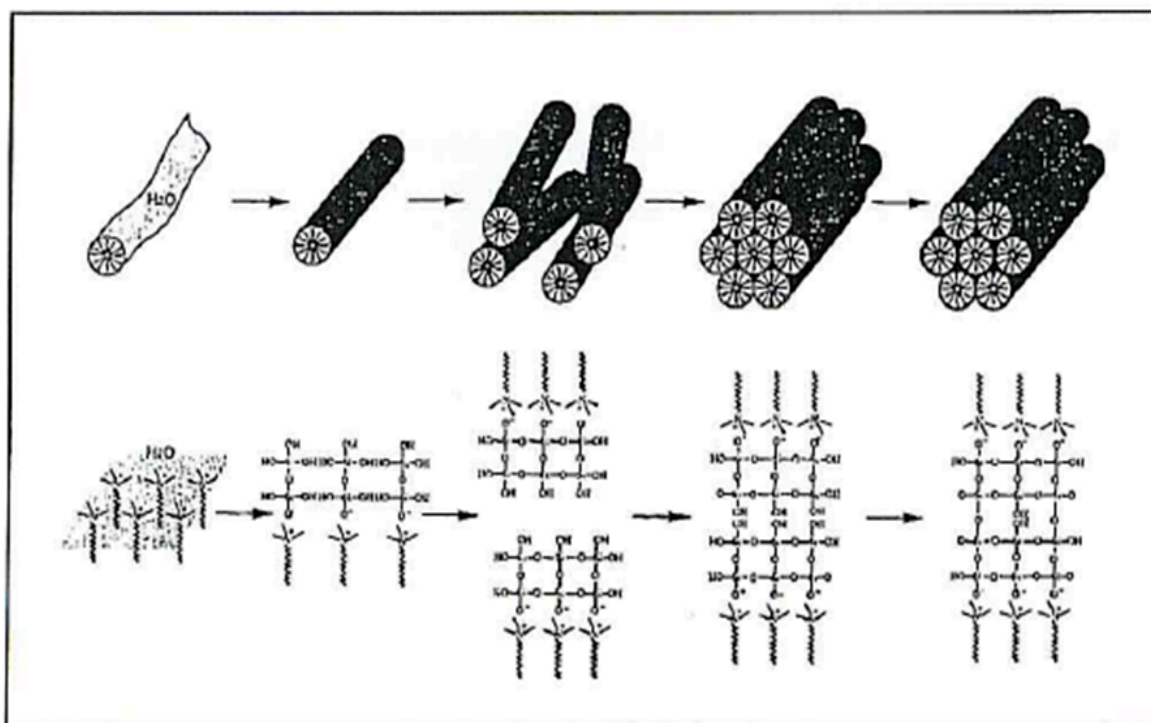


Figura 16. Mecanismo propuesto para la formación de la MCM-41.

Posteriormente, fruto de numerosos estudios, este mecanismo fue rebatido, llegándose a la conclusión de que son las interacciones orgánico-inorgánicas de tipo electrostático las determinantes en la formación de la fase mesoporosa hexagonal, MCM-41 (Huo, et al. 1994a, Vartuli, et al 1994). Es decir, no es necesario que se forme previamente el cristal líquido para que se establezca el sistema sílice/surfactante. La formación de MCM-41 en condiciones de síntesis

tales que el surfactante se encuentra formando micelas aisladas, concentración micelar crítica (cmc), así como a concentraciones donde el cristal líquido está formado, ponen de manifiesto el papel determinante de la sílice en la agregación y reordenamiento de estas micelas siguiendo el esquema de la Fig. 16, según Chen (1993).

Así, en función de las interacciones que gobiernan la formación del material se distinguen varios tipos de mecanismos de formación de estructuras mesoporosas. Son estas interacciones entre la pared inorgánica y el grupo de cabeza del surfactante las que se pueden controlar con la adecuada elección del surfactante y las condiciones de síntesis para lograr la conveniente ionización del precursor inorgánico. Los tipos de mecanismos que pueden tener lugar son:

- **S⁺ I⁻**: Es el mecanismo habitual de síntesis de materiales mesoporosos en medio alcalino, basado en interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada, cargada negativamente (I⁻) y el surfactante de tipo catiónico (S⁺) (Huo,1994b).
- **S⁻ I⁺**: En este caso, se trata de surfactantes aniónicos mientras que la especie inorgánica suele ser plomo, aluminio o metales de transición.
- **S⁺ X⁻ I⁺**: Ocurre cuando en el medio de síntesis existe un contraión, que se sitúa en la interfase entre las especies inorgánicas y el surfactante. Este mecanismo es posible si se trabaja en medio fuertemente ácido por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH < 2) para que las especies de silicio se encuentren protonadas. El surfactante puede ser catiónico, siendo su contraión X⁻ el que se encuentra envuelto en la interfase (Voegtlin, 1997), o bien se pueden emplear surfactantes no iónicos tipo copolímeros de poli(óxidos de etileno y/o propileno) que se protonan en medio ácido. En este último caso, el mecanismo real se ajusta a la secuencia N^o H⁺ X⁻ I⁺ (Zhao, 1998b).

- **S⁻ M⁺ I⁻**: Al igual que en el caso anterior existe un contraión, pero se trata de un catión metálico y el surfactante es aniónico. Es efectivo este mecanismo para la formación de óxidos mesoporosos no silíceos como óxidos de zinc o alúminas laminares (Tanev, 1995).
- **S^o I^o**: Se suele denominar así al mecanismo que implica surfactantes neutros, es decir, alquil-aminas y se rige por enlaces de hidrógeno entre los átomos de N de las aminas y la sílice hidroxilada en medio neutro (Tanev, 1995). También siguen esta ruta vía enlaces de hidrógeno los sistemas con surfactantes no iónicos compuestos por grupos de cabeza tipo óxidos de polietileno (N^o I^o) y en medio neutro (Bagshaw, 1995).
- **S-I**: Este mecanismo ha sido propuesto para materiales mesoporosos basados en metales de transición (óxido de niobio) empleando aminas neutras como surfactante. En este caso existe un enlace covalente entre el surfactante y la especie inorgánica al coordinar el N de la amina al átomo metálico (Sayari, 1997).

2.4.3. Consideraciones estructurales

Durante la primera mitad de la década de los 90 la familia de materiales mesoporosos M41S en sus formas hexagonal, MCM-41 y cúbica, MCM-48 ha sido fruto de numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Las discusiones en torno a las condiciones de síntesis, el papel del surfactante y el mecanismo de formación parece que dieron su fruto a finales de la década, puesto que el número de nuevas estructuras mesoporosas creció de forma exponencial. Los grupos de G. Stucky y T. Pinnavaia concentraron sus investigaciones en este nuevo tipo de materiales porosos haciendo gala de un profundo conocimiento de la química de surfactantes y aportando numerosos y novedosos sistemas mesoporosos que han permitido a la comunidad científica

desarrollar nuevos mecanismos y condiciones de síntesis aptas para la preparación de otros sólidos mesoporosos no silíceos.

Tabla 7. Materiales mesoporosos estructurados, sintetizados con surfactantes.

Material	Estructura	Mecanismo	Referencia
FSM-16	hexagonal plana	a partir de kanemita	Yanagisawa,1990; Inagaki,1993
MCM-41	hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	Beck, 1991
MCM-48	cúbica	S ⁺ I ⁻	Kresge,1992
MCM-50	laminar	S ⁺ I ⁻	Beck, 1992
HMS	hexagonal desordenado	S ⁰ I ⁰	Tanev, 1995
MSU	hexagonal desordenada	N ⁰ I ⁰	Bagshaw, 1995
KIT-1	Tridimensional desordenada	S ⁺ I ⁻	Ryoo, 1996
SBA-1	cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	Huo, 1996 Sakamoto,2000
SBA-2	hexagonal tridimensional	S ⁺ I ⁻ gernal	Huo, 1995
SBA-3	hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	Huo, 1994b
SBA-6	hexagonal tridimensional	S ⁺ I ⁻	Sakamoto,2000
SBA-8	rómbica	S ⁺ I ⁻ gernal	Zhao, 1999
SBA-11	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao, 1998b
SBA-12	hexagonal tridimensional	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao, 1998a
SBA-14	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao, 1998b
SBA-15	hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao, 1998a
SBA-16	cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao, 1998b, Sakamoto,2000

El ya citado parámetro de empaquetamiento ha sido aplicado con éxito en la obtención de estructuras tanto bi (2D) como tri (3D) dimensionales, es decir, formadas por canales unidireccionales o bien por sistemas de cavidades interconectadas, obteniéndose numerosos materiales mesoporosos más o menos ordenados.

Algunos de los materiales mesoporosos preparados a partir de los surfactantes ya descritos y siguiendo los diferentes mecanismos mencionados, poseen estructuras de simetría definida, la cual ha sido descrita gracias a la combinación de resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. En la Tabla 7 se resumen los materiales mesoporosos silíceos descritos hasta ahora.

La incorporación de heteroátomos tanto por síntesis directa como intercambio iónico o impregnación lleva a la formación de materiales mesoporosos equivalentes que, manteniendo la estructura, adquieren propiedades específicas en función del heteroátomo incorporado (Ying, 1999).

2.4.4. El Material Mesoporoso SBA-15

El material denominado SBA-15 (Santa Bárbara Amorfo No. 15) fue desarrollado por Stucky y colaboradores (1997). Tiene una estructura hexagonal de poros uniformes (honeycomb-like). Puede ser preparado en un amplio rango de tamaños de poro (4.6 nm a 30 nm) y espesores de pared de poro (3.1 nm a 6.4 nm). Esto se logra variando la temperatura (35 °C a 140 °C) y el tiempo de reacción (11 h a 72 h) durante su preparación. En ocasiones el tamaño de poro se puede modificar agregando un agente de hinchamiento como el 1,3,5-trimetilbenceno (mesitileno). El surfactante se puede recuperar por extracción con un solvente (etanol) o se puede eliminar por calcinación, en ambos casos se obtiene un material altamente ordenado y con alta estabilidad térmica e hidrotérmica.

En la Fig. 17 se muestra el difractograma característico de la SBA -15 con dos micrografías en dos direcciones cristalográficas que son representativas del arreglo estructural de los poros de la estructura mesoporosa, obtenida a partir del surfactante P123.

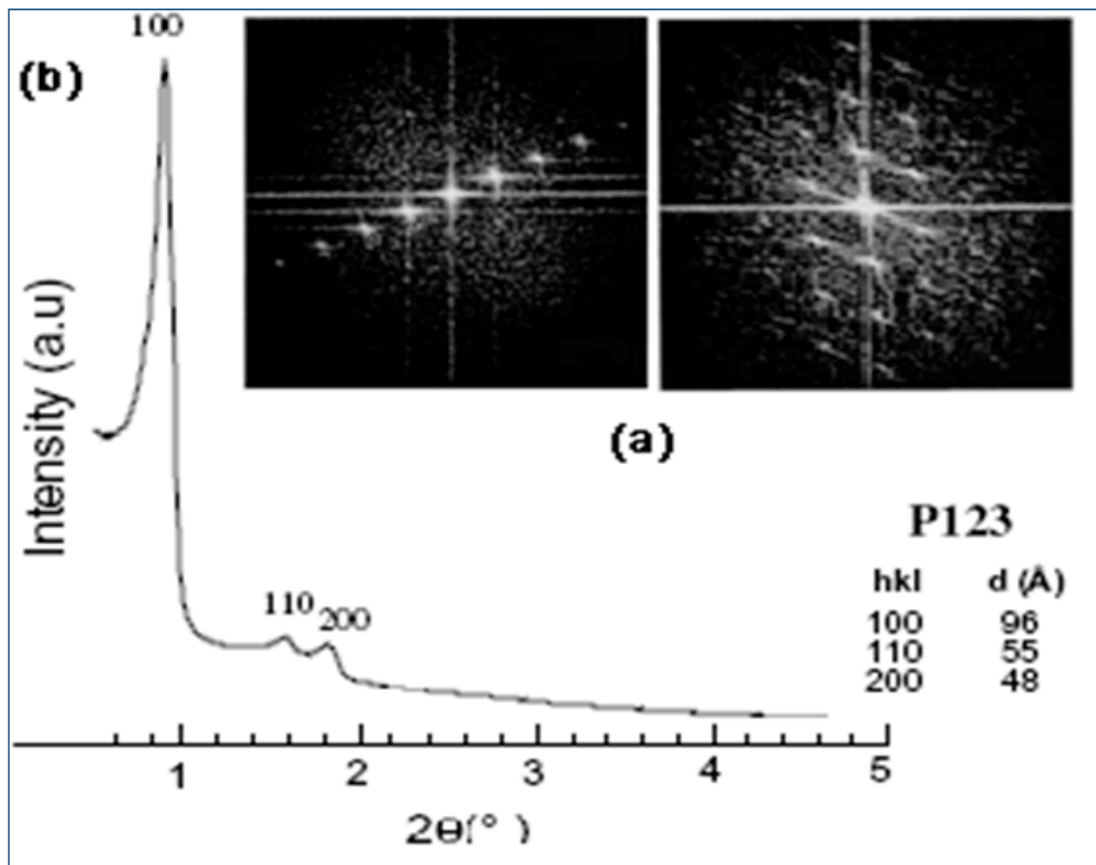


Figura 17. Difractograma de rayos-X que muestra los picos característicos de una estructura hexagonal $p6mm$ mesoporosa y Micrografías de SBA-15 obtenidas en TEM de dos direcciones cristalográficas diferentes, Flodström y Alfredsson (2003).

La SBA-15 se sintetiza por el método sol-gel y por medio de un mecanismo neutral que involucra interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno entre surfactantes neutros (copolímeros anfifílicos de tres bloques) como agentes directores de la estructura y precursores inorgánicos neutros (Fig.18). El papel del surfactante es el de guiar la formación de la estructura mesoporosa. El copolímero de tres bloques es un surfactante que en solución tiene dos partes dentro de la misma molécula (un grupo de cabeza hidrofílico y una larga cola hidrofóbica) las cuales se agregan y auto-organizan de tal manera que minimizan el contacto entre sus extremos incompatibles. Con la adición del precursor inorgánico, las especies inorgánicas participan en interacciones del tipo de enlaces de hidrógeno con los

grupos de cabeza del surfactante, dando como resultado la formación de una mesoestructura (inorganico-surfactante) ordenada de forma hexagonal. Durante la etapa de madurado la mesoestructura se consolida adquiriendo sus características finales. Finalmente, el surfactante se elimina por extracción con un solvente o por calcinación para obtener el material mesoporoso ordenado SBA-15.

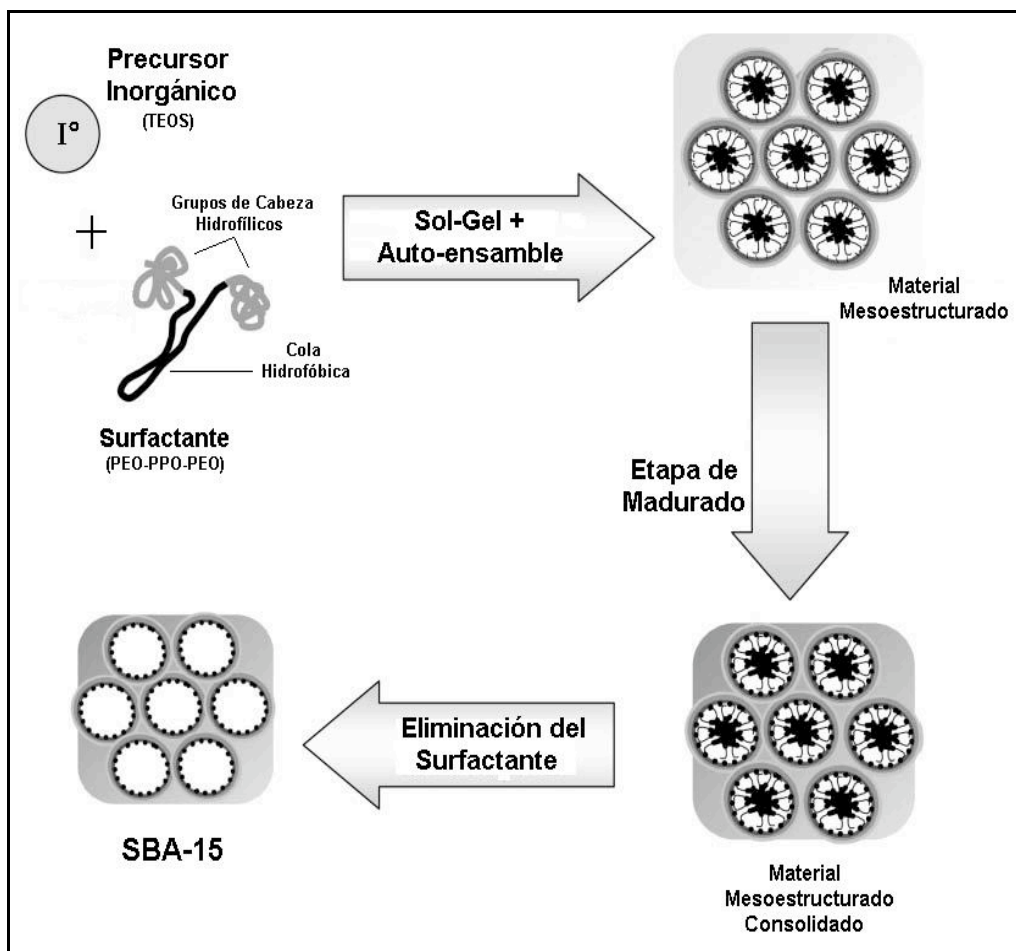


Figura 18. Mecanismo de síntesis del material mesoporoso SBA-15.
PEO = Polióxido de etileno; PPO = Polióxido de propileno.

2.5. Catalizadores de Au soportados

El gran interés e importante aumento en la investigación sobre la catálisis por oro fue ocasionado por los primeros reportes de Haruta (1987,1988a, 1988b, 1989, 1993,1997a, 1997b), Tsubota (1998) y Ruth (2000), acerca de la inesperada alta actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO registrada por las nanopartículas de oro soportadas.

A la par de estas investigaciones también se han desarrollado los métodos para la preparación de catalizadores de Au altamente activos. Además del método clásico de deposición por precipitación (DP) propuesto por Haruta (1993), se han investigado otros métodos incluyendo co-precipitación (Haruta, 1989), co-dispersado (sputtering) (Kobasyashi, 1990), injertado (grafting) (Yuan, 1997), deposición por vapor químico (CVD) (Okumara, 1998), y adsorción de coloides de Au en óxidos metálicos (Grünwaldt, 1999). Usualmente estos métodos de preparación pueden producir pequeñas partículas de oro (< 10 nm) que están fuertemente unidas al soporte. Sin embargo, a pesar de los numerosos métodos desarrollados, todavía el método DP resulta ser el método más eficiente para la preparación de catalizadores de oro altamente activos.

2.5.1. Métodos para la preparación de catalizadores de oro.

Existen diversos métodos para llevar a cabo la preparación de catalizadores de oro sobre óxidos metálicos; la mayoría de ellos requiere el control total de los parámetros de síntesis debido a la fuerte influencia de las condiciones de preparación en las características finales del material y por tanto en sus propiedades catalíticas (Guo y Wang, 2007). Entre los principales precursores utilizados para la síntesis de catalizadores de oro, se han estudiado diversas sales entre las que se encuentran: HAuCl_4 , $\text{KAu}(\text{CN})_2$, AuCl_3 , $\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$ y NaAuCl_4 .

A continuación se presenta una breve descripción de los métodos más utilizados en la preparación de catalizadores de fase activa de nanopartículas de oro soportadas sobre óxidos metálicos.

2.5.1.1. Impregnación (IMP)

Es un método sencillo y de fácil reproducibilidad, sin embargo es de los menos utilizados debido a los grandes tamaños de partícula que se pueden obtener (Haruta, 2004). El método de impregnación aprovecha la facilidad de penetración del precursor de la fase activa disuelto en el medio para llenar los poros del soporte, un posterior tratamiento de secado y calcinación deposita las partículas de metal sobre la superficie (Bowker, et al., 2007).

Se han desarrollado métodos para la obtención de pequeños tamaños de partícula haciendo algunas variaciones al proceso de impregnación, entre ellos se encuentra el método desarrollado por Bowker y colaboradores (Bowker, et al., 2007). El método propuesto, consiste en llevar a cabo una doble impregnación del soporte con el precursor y posteriormente con un agente modificador de pH que permita la deposición de la fase activa en forma de hidróxido. Este método es bastante sencillo, garantiza de manera comparable la actividad catalítica debido al tamaño de partícula que se obtiene y ha sido usado por autores como Soares, Baatz y Thielecke, demostrando su reproducibilidad (Soares, et al., 2003; Baatz y Prüße, 2007; Thielecke y Vorlop, 2007).

2.5.1.2. Deposición- precipitación (DP)

Es un método muy utilizado en la preparación de catalizadores de oro a nivel comercial (Bond, et al., 2006; Haruta, 2004), una de sus principales ventajas es la deposición de casi todo el oro en solución, lo que permite controlar la cantidad final del mismo en el soporte y evitar pérdidas del metal.

La precipitación de las especies de oro sobre el soporte se puede llevar a cabo ya sea por el cambio de valencia del metal vía electroquímica, a través de un agente reductor, por el cambio en la concentración del precursor o por la modificación del pH de la solución. En el caso de la deposición de oro sobre un óxido metálico, la modificación del pH produce la deposición del oro como hidróxido sobre la superficie del soporte.

Los agentes de precipitación generalmente utilizados son; urea, carbonato de sodio e hidróxido de amonio. El soporte a utilizar se suspende bajo agitación en una solución del precursor junto con el agente precipitante a condiciones de concentración y temperatura determinadas. Se ha encontrado que largos tiempos de contacto entre las fases permiten la obtención de partículas más pequeñas debido a fenómenos de redispersión, y que dependiendo de las condiciones de pH y temperatura, es posible controlar la cantidad de oro sólido a depositar (Regalbutto, 2007).

2.5.1.3. Coprecipitación (CP)

Este método se utiliza en la preparación de otro tipo de catalizadores. Las sales solubles de ambos componentes se mezclan (por lo general compuestos clorados de oro y nitratos del metal del soporte) y se hacen precipitar simultáneamente a través de la modificación del pH de la solución, posteriormente el precipitado obtenido se lava, se seca y se calcina. El control de variables como la concentración de las sales utilizadas, la temperatura y el pH, permite obtener diversos tamaños de partícula y diferentes grados de dispersión debido a la influencia en las velocidades de formación y precipitación de hidróxidos o carbonatos.

Algunos de los catalizadores de oro soportado sobre Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , SnO , MgO y ZnO son preparados por este método (Bond, et al., 2006). En algunos casos, como el catalizador $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$, debido a la naturaleza anfotérica de las especies formadas y su posible interacción, es posible modificar las propiedades del soporte. Utilizando el precursor de ácido cloraúrico es posible que la reducción del ion AuCl_4^- , facilite la oxidación del ion Co^{+2} a Co^{+3} (Naydenov, et al., 2008). La principal desventaja del método es que en algunos casos la fase activa quede ocluida en la estructura y no soportada superficialmente.

2.5.1.4. Deposición química de vapor (CVD)

Este método es utilizado en la síntesis de nanopartículas de tamaños muy pequeños y generalmente se utiliza en la fabricación de superficies de monocapas del metal deseado. El método está basado en la descomposición de los vapores del precursor en átomos o moléculas, que reaccionan con las especies superficiales del soporte o de la superficie a cubrir. La estructura de la capa obtenida está determinada principalmente por el modo de descomposición (térmico, plasma, radiación UV), por la interacción de las fases y por las propiedades geométricas y eléctricas de la interfase (Andersson, 1982; Jones y Hitchman, 2009).

Es un método complejo y la reproducibilidad del mismo requiere estricto control de las variables y condiciones mencionadas. En la preparación de catalizadores de oro soportados, el precursor que más se utiliza es acetilacetato de oro, sobre estructuras como sílica, MCM y algunas estructuras de carbono (Jacobs, et al., 2005).

2.5.1.5. Síntesis sol - gel (SG)

El método sol – gel para la preparación de catalizadores, se realiza de la siguiente manera: en primer lugar el precursor del soporte se lleva a determinada concentración con el solvente seleccionado (por lo general alcohol o agua). Controlando las variables de temperatura y agitación se lleva a cabo la hidrólisis y condensación de la sal o el alcóxido metálico formando un sol, luego se adiciona el precursor de oro que se reduce térmica o químicamente y que se adhiere al sol formado y posteriormente se inicia la formación del gel vía crecimiento de las micelas. Una vez que se lleva a cabo la gelación, los siguientes pasos son el envejecimiento y secado.

Algunas variaciones del método se presentan cuando se agregan partículas coloidales estables de oro, en vez de soluciones del precursor del mismo, así como agentes ligandos que facilitan el proceso de gelación y la

incorporación del oro. En general el método permite la obtención de soportes de alta porosidad y área superficial donde alojar partículas de pequeños tamaños de la fase activa (Regalbuto, 2007).

2.5.1.6. Deposición coloidal (CD)

El método consiste en la reducción de precursores como el AuHCl_4 o el $\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, utilizando sustancias como el cloruro de tetra(hidroximetil)fosfonio (THPC), el borohidruro de litio o sodio (LiBH_4 , NaBH_4) y algunos citratos, luego se adicionan sustancias como pirrolidona polivinílica (PVP) o alcohol polivinílico (PVA) que actúan como surfactantes y estabilizantes, impidiendo la aglomeración y la obtención de grandes tamaños de partícula vía estabilización estérica y electrostática del coloide, una vez que se obtiene una solución coloidal estable, se agrega el soporte bajo agitación a determinada temperatura y posteriormente el catalizador se lava y se lleva a secado y calcinación (Bond, et al., 2006).

Recientemente, el uso de ultrasonido y la preparación de microemulsiones, son las nuevas técnicas estudiadas en la obtención de soluciones coloidales de oro, para la preparación de estructuras catalíticas (George, et al., 2008; Takatani, et al., 2003).

2.5.1.7. Método de intercambio iónico (IE)

El método consiste en la adsorción o intercambio de los iones en solución del precursor sobre los sitios activos superficiales catiónicos o aniónicos del soporte, debido a la presencia de fuerzas electrostáticas entre ambas fases. El método permite la obtención de catalizadores con un alto grado de dispersión de la fase activa, y aunque es aplicado principalmente en la preparación de catalizadores de oro sobre estructuras zeolíticas y estructuras de carbono, también se han reportado resultados con TiO_2 , obteniendo partículas entre 2-6 nm (Zanella, et al. 2005; Zhu, et al., 2009; Zanella y Louis, 2005).

Los resultados del método claramente dependen de la naturaleza del soporte, de su capacidad de intercambio y de la temperatura de reacción, ya que estas determinan el tipo de especies en solución y por lo tanto la facilidad de intercambio de las mismas.

Entre los métodos de síntesis de nanopartículas que igualmente se utilizan pero que son menos convencionales debido a las técnicas y los equipos necesarios se encuentran: la deposición fotoquímica (Fernandez, et al., 1995), la litografía (Stokes, et al., 2007), la vaporización láser (Rossignol, et al., 2005; Prevel, et al., 2004), la pirolisis láser (Maskrot, et al., 2006), entre otros.

2.5.2. Selección del método de preparación

El método de preparación fue seleccionado con base en los resultados reportados por la bibliografía en la preparación de catalizadores de oro sobre óxidos metálicos, se buscó que el método fuera de fácil reproducibilidad y que garantizara la obtención de tamaños de partícula alrededor de 5 nm con alto grado de dispersión. Por lo que se seleccionó el método de deposición – precipitación (DP), ya que es el más utilizado para depositar nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos y por ser uno de los más documentados.

Este método se basa se basa en el principio de precipitación del oro sobre la superficie en forma de hidróxido, que es de fácil reducción y requiere bajas temperaturas para la obtención de oro metálico (alrededor de 177 °C y 280 °C), las variables que lo diferencian con otros métodos, son principalmente el agente precipitante y el tipo de contacto entre las fases, las especies formadas durante el proceso de preparación, posiblemente influencia el tipo de interacción con el soporte y esto claramente depende de las especies presentes en el medio de reacción al momento de anclar especies de oro a la superficie del catalizador.

Como precursor, se seleccionó el ácido tetracloraúrico, debido a que es el más estudiado y utilizado en la literatura para la preparación de catalizadores de oro, se conocen a profundidad sus propiedades químicas y su comportamiento bajo diferentes condiciones y presenta los mejores resultados para el método seleccionado.

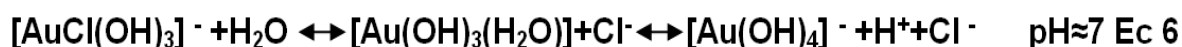
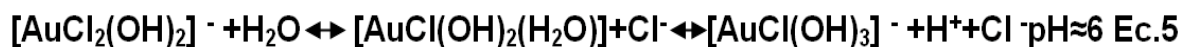
A continuación se realiza una descripción más específica del método y de los fenómenos fisicoquímicos que al parecer se presentan en este proceso (DP).

2.5.3. Método de deposición por precipitación (DP)

El método DP es uno de los métodos más utilizados en la deposición de nanopartículas de oro sobre óxidos metálicos (Bond, et al., 2006; Baatz y Prüße, 2007; Andreeva, et al., 2007), es fácilmente reproducible y permite la obtención de tamaños de partícula de hasta 1 nm (Yan, et al., 2005). Se lleva a cabo por la precipitación de oro como hidróxido sobre el soporte a valores de pH entre 7 y 10. El método funciona muy bien con soportes que tienen punto isoeléctrico mayor a 5, y en general se logran eficiencias de deposición entre 80% y 100%. Como agentes precipitantes se utilizan principalmente urea, amoníaco, hidróxido de sodio y carbonato de sodio, en el caso del uso de compuestos nitrogenados se debe tener en cuenta la posibilidad de formación de complejos que pueden ser explosivos lo que obliga tener un estricto control de las variables del proceso (Fisher, 2003).

El método de preparación puede diferir en los pasos de adición de los agentes a la solución (precursor, agente precipitante y soporte), lo que puede controlar la velocidad de hidrólisis y deposición. Se ha encontrado que dependiendo principalmente de variables como el pH durante la precipitación, concentración del precursor y naturaleza del soporte se obtiene uno u otro tamaño de partícula (Bond, et al., 2006). Durante la preparación, se lleva a cabo la hidrólisis del ácido tetracloraúrico.

En las ecuaciones 3 a la 6, se muestran las especies presentes en función del valor de pH (Moreau, et al., 2005):



A pH mayores a 8, el oro se deposita reversiblemente como $\text{Au}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De esta manera dependiendo del pH de la solución y la concentración del precursor, prevalece una u otra especie que interactúa con la superficie del material. A pH bajos (entre 4 y 5 y menores al IEP del soporte) se da la formación de especies y complejos de oro que son atraídos hacia la superficie y permiten la deposición del oro en la solución, sin embargo se promueven tamaños de partícula entre 10-20 nm debido a que el grado de hidrólisis es bajo y en el catalizador permanecen especies cloradas que aumentan el tamaño de partícula.

A pH entre 7 y 8 ocurre la precipitación de $\text{Au}(\text{OH})_3$ en los sitios de nucleación de $\text{AuCl}(\text{OH})_3$ adsorbidos, esto aumenta la concentración de iones Cl^- en solución y es posible obtener las partículas más pequeñas. Sin embargo a valores de pH muy altos es posible que la cantidad de oro depositada disminuya, ya que un incremento en el pH disminuye la concentración de H^+ en solución, desplazando el equilibrio hacia la reacción inversa, la consecuente disminución de OH^- disponibles, aumenta la solubilidad del hidróxido de oro (Bond, et al., 2006; Zanella, et al. 2005; Moreau, et al., 2005; Tsubota, et al. 1995).

Ivanova y colaboradores (2004), y Peshchevitskii y Belevantsev (1971), también han reportado las posibles especies de cloro-hidroxido de oro presentes como una función del pH. El HAuCl_4 , dependiendo de la temperatura y el pH puede hidrolizarse a una gran cantidad de complejos de oro diferentes. A

temperatura ambiente en una solución acuosa de HAuCl_4 , la reacción principal es la hidratación del AuCl_4^- , con la formación de $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$. Este paso es seguido por una rápida disociación de $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ a $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$. Cuando la solución es calentada hasta 70°C la reacción de deprotonación de $\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})$ a $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$ se realiza fácilmente. El incremento de pH de 3-4 lleva a una reducción en la concentración de AuCl_4^- , mientras se obtienen una variedad de complejos de oro diferentes, de acuerdo con Nechayev y Zvonareva (1983), con la formación de menos especies cloradas tales como $\text{AuCl}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ y $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$.

En la Fig. 19 se presentan las principales especies de los complejos de oro formados a diferentes valores de pH (Ivanova, et al., 2004).

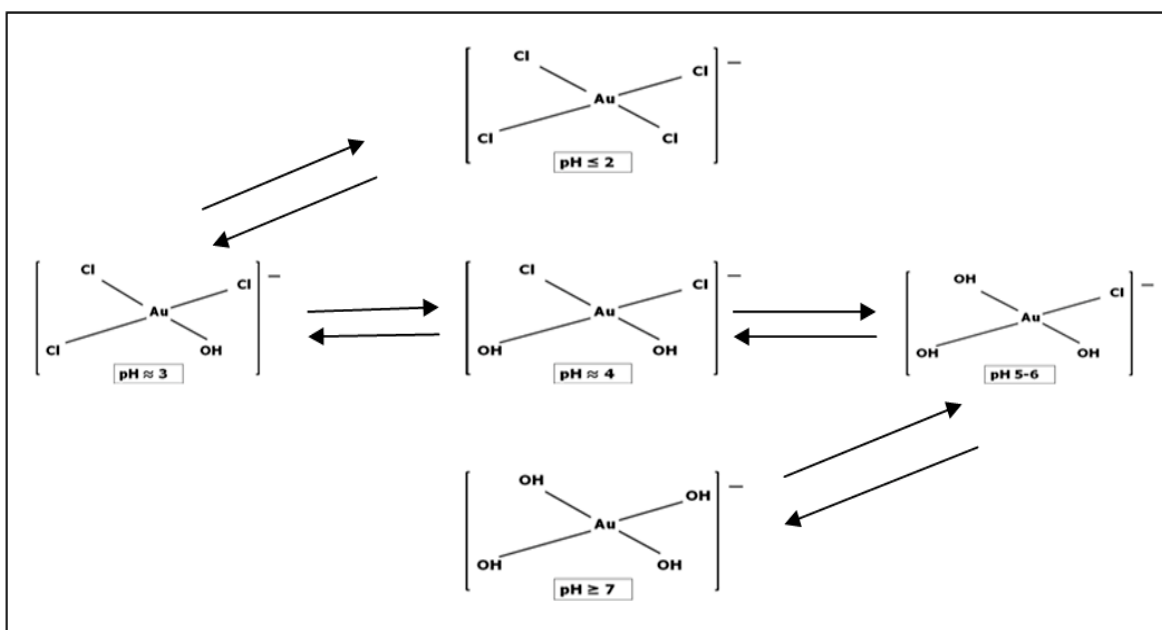


Figura 19. Esquema que presenta el equilibrio entre las especies de oro de acuerdo con el pH.

No hay un valor de pH definitivo que corresponda exactamente a cada especie de cloro-hidroxido de oro a un bajo valor de pH (<5). De hecho, ellas coexisten a través del rango de pH que se trabaja. A pH = 7 se observa una precipitación, que indica la formación de $\text{Au}(\text{OH})_3$, tal como lo propuesto por

Chang y colaboradores (1998), que causa una notable pérdida de oro durante la filtración y los procesos de lavado.

El agente precipitante a utilizar se basa en los resultados reportados en la literatura para los cuales la deposición de oro sobre nanocristales de CeO_2 y Fe_2O_3 , ha producido los tamaños de partícula más pequeños, (entre 2-5 nm), en este caso los estudios de Abad y otros (Abad, et al., 2005), recomiendan el ajuste del pH en un valor de 10-11, utilizando NaOH.

2.5.4. Catalizadores de oro soportados sobre SBA-15 modificada con óxidos de Ce y Fe.

Además del método de preparación y de la naturaleza del soporte, las condiciones de síntesis, incluyendo el valor del pH en el método DP, pretratamiento, y temperatura de calcinación, influyen significativamente en las propiedades de los catalizadores de Au (Wolf, 2002).

Se ha reportado que la naturaleza del soporte (propiedades físicas y químicas), pueden influir fuertemente en la actividad de los catalizadores de Au resultantes (Bond, 2000; Schubert, 2001). Con el propósito de generar alta actividad catalítica, se han investigado varios óxidos metálicos como soportes, incluyendo: TiO_2 (Haruta, 1993), Co_3O_4 (Epling, 1996), Al_2O_3 (Costello, 2002), ZrO_2 (Wolf, 2002), CeO_2 (Pushkarev, 2004), MgO (Guzmán, 2004), Fe_2O_3 (Daniells, 2005; Mori, 2008).

También, se han utilizado con éxito para la síntesis de catalizadores de oro activos, sílices mesoporosas ordenadas, tales como SBA-15 (Epling, 1996) y MCM-48 (Yang, 2003).

En particular, el uso de CeO_2 y Fe_2O_3 como soportes, producen pequeñas nanopartículas de Au, altamente dispersas en el soporte.

Sin embargo, se ha demostrado que bajo las condiciones de reacción, las nanopartículas de Au soportadas en esos materiales tienden a aglomerarse, incrementando su tamaño y en consecuencia disminuyendo drásticamente su eficiencia catalítica. Asimismo, las relativamente bajas áreas superficiales de estos soportes, limitan la carga de Au y por lo tanto su capacidad de oxidación. También, se ha reportado que estos catalizadores son muy sensibles al agua, y se desactivan rápidamente en su presencia. Este es un problema relacionado con la estabilidad de las nanopartículas de Au soportadas, donde, la naturaleza del soporte juega un papel muy importante.

Con la finalidad de generar catalizadores de Au altamente activos y estables, en este estudio se presenta el desarrollo de catalizadores ambientales de oxidación de monóxido de carbono, a base de nanopartículas de Au soportadas en materiales mesoporosos del tipo SBA-15 modificado superficialmente con CeO_2 y Fe_2O_3 .

Las adecuadas propiedades texturales de la SBA-15, alta área superficial ($900 \text{ m}^2/\text{g}$), diámetro de poro grande (6 nm) y alto volumen de poro ($1 \text{ cm}^3/\text{g}$), permitirán:

- 1) Dispersar en el interior de sus poros a los óxidos de cerio y hierro (CeO_2 y Fe_2O_3) en forma de partículas muy pequeñas.
- 2) Incrementar la carga de Au a soportar, sin afectar el tamaño de las nanopartículas de Au.

La modificación superficial de la SBA-15, permitirá modular el grado de interacción de las nanopartículas de Au con las pequeñas partículas de los óxidos

de Ce y Fe, lo que a su vez afectará el tamaño de las nanopartículas de Au, sus propiedades electrónicas y en consecuencia su estabilidad.

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Técnicas analíticas

Dada la complejidad de los materiales, ha sido necesaria la contribución de varias técnicas para poder elucidar la estructura y características de los mismos. Por lo que a lo largo de este apartado se presentan los fundamentos así como algunos detalles de las técnicas de caracterización empleadas.

2.6.1.1. Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente acoplado ICP-AES

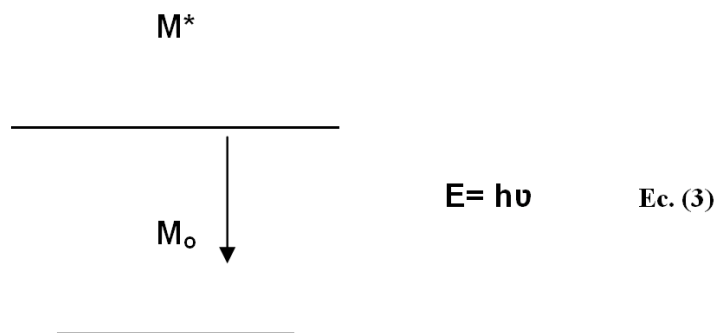
La Espectrometría de Emisión Atómica es una técnica de análisis multielemental capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica a nivel de tantos por ciento y a nivel de ppm ($\mu\text{g/mL}$).

El fundamento teórico de la técnica se basa en el análisis del espectro de emisión atómica. Cuando un átomo en su estado fundamental (M^0) absorbe energía y pasa a un estado excitado (M^*), este para poder regresar al nivel fundamental emite una radiación con una energía característica ($E = h \cdot \nu$), que es la diferencia entre la energía del estado excitado y la energía del estado fundamental, tal y como se muestra en la ilustración 4. Puesto que cada elemento posee una configuración electrónica distinta y específica, la radiación absorbida por un átomo necesaria para alcanzar el estado excitado y la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental son propias de ese elemento, por lo que pueden ser empleadas para caracterizarlo de forma unívoca.

El aporte energético para la excitación atómica en este tipo de análisis se consigue mediante la utilización de plasmas, que consisten en gases parcialmente ionizados, microscópicamente neutros y que emiten radiación. La principal ventaja del uso de plasma de acoplamiento inductivo como fuente de ionización frente a la llama o cámara de grafito es la elevada temperatura que alcanza ($\approx 1000 \text{ K}$) (Montaser and Golightly, 1987). Esto, además de mejorar la eficiencia en la excitación e ionización, reduce o elimina muchas de las interferencias químicas encontradas en llamas y hornos. El argón es el gas que se emplea habitualmente para formar el plasma, ya que por ser un gas monoatómico su espectro de emisión

es muy simple. Además, al ser un gas noble, no forma compuestos con otros elementos y posee un potencial de ionización lo suficientemente elevado (15.76 eV) como para impedir su ionización en condiciones normales de trabajo

Ilustración 4. Diagrama de estados para un análisis de espectroscopía de emisión atómica.



El sistema de análisis químico por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES) consiste en: un sistema de aporte físico de muestra (constituido por una bomba peristáltica, un nebulizador y una cámara de nebulización), un sistema generador de plasma (constituido por la antorcha, generador de radiofrecuencias y plasma), un sistema óptico de separación de longitudes de onda de la emisión policromática (monocromador) y un detector de estado sólido (Boss and Freedden, 1990).

El análisis de las muestras por ICP-AES requiere que éstas se encuentren en forma de disolución líquida. Para ello se toma una pequeña cantidad ($\square 0.5\text{mg}$) de base seca de la muestra y se disgrega habitualmente con ácidos (en el caso de metales y/o sales metálicas) en un horno microondas (MLS 1200 MEGA de Millestone, 750 W de potencia máxima). Una vez disgregada la muestra, se procede a su análisis en un equipo Perkin-Elmer Optima 3300 DV. El equipo dispone de un nebulizador neumático de flujo cruzado (Babington), un monocromador de red plana con una dispersión cruzada y dos detectores de estado sólido, un detector UV con intervalos entre 165-400nm y otro para el espectro del visible entre 400-780nm. El gas plasmógeno empleado fue argón con un caudal de 12 L/min.

Al introducir las muestras al equipo son transformadas mediante un nebulizador en un aerosol y excitadas mediante un plasma de argón. Las emisiones de los átomos excitados se recogen mediante un sistema óptico basado en un policromador con una red Echelle combinado con detectores SCD, obteniendo espectros de emisión para las líneas seleccionadas en cada elemento.

La selección de la línea analítica empleada para cada elemento se basó en los siguientes criterios; mayor intensidad, menor interferencia, menor desviación estándar y mejor fondo. Las líneas analíticas de emisión empleadas en ICP-AES son: Longitud de onda del Au: 267.595nm; Fe: 259.939nm; Ce: 413.764 nm.

Instrumentación para este tipo de ensayos:

- Espectrómetro ICP-AES Optima 3300 DV Perkin Elmer



- Microondas Multiwave 3000 Anton Paar



- Microondas de alta presión MLS 1200 mega Millestone



- Equipo para fusiones Fluxy 30 Claisse



- Reactores de teflón Savillex ®

Análisis

Las muestras sólidas se deben presentar molidas y en recipiente de vidrio, en una cantidad de 500mg. De acuerdo a las características de la muestra y los analitos a determinar hay que especificar el método de mineralización de la misma.

Las muestras líquidas deben estar recién preparadas siendo necesario un volumen de 50 ml. Es aconsejable que su contenido salino no exceda el 2% y que no contengan HF. Las muestras digeridas deben de acompañarse del blanco.

2.6.1.2. Difracción de Rayos X, DRX

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se basa en el hecho de que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, que presentan redes tridimensionales debido al arreglo de sus átomos al solidificarse, que pueden actuar como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos, siempre que la longitud de onda incidente sea del orden de la distancia entre átomos. Por tanto para que ocurra el fenómeno de difracción, la longitud de onda del haz incidente debe ser del orden de la distancia entre átomos. En las mismas condiciones cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación. La difracción de rayos X se puede emplear como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos cristalinos constituyentes de una sustancia.

Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (Fig. 20), la Ley de Bragg (Jenkins and Snyder, 1996) establece que para ondas "dispersadas" estén en concordancia de fase, y por tanto originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino

recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda \quad (n=0,1,2,3\dots) = 2L \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. (4)}$$

donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, L es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra por lo tanto, de la ecuación de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se puede encontrar las distancias L características de la muestra Fig. 20.

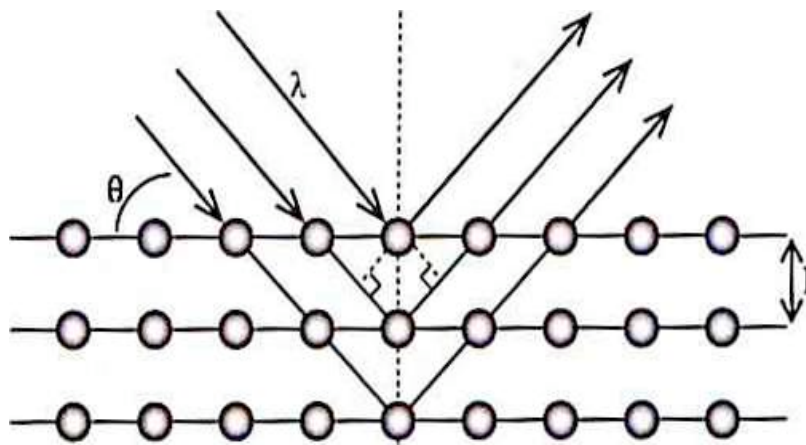


Figura 20. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como la "huella de identidad" del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unitaria ó celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad (Suryanarayana and Norton, 1998). Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su

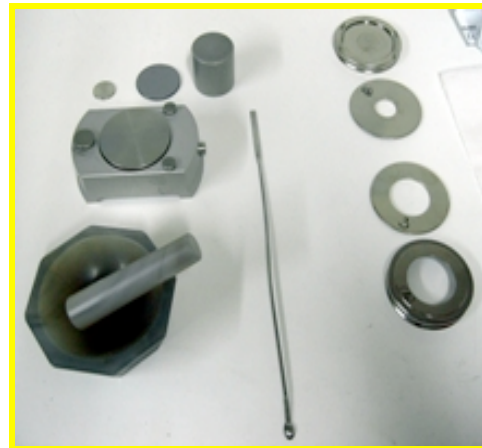
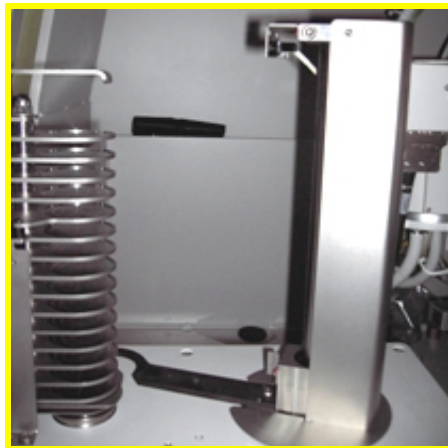
difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

El difractómetro consiste en un tubo de rayos x, un portamuestras, plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación (I) incidente sobre el detector. La intensidad I en función del ángulo 2θ , se representa gráficamente, lo que se denomina difractograma de rayos X (Warren, 1969).

Para la obtención de rayos X se han empleado dos equipos. Un difractómetro Seifert modelo 300p y un PANalitical X'pert PRD MPD para la caracterización utilizando la metodología convencional de polvo (Debye-Scherrer). Las muestras se molieron y depositaron sobre una placa de acero. Las condiciones de trabajo de la fuente fueron 40 kV y 40 mA. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de difractogramas (Rayflex versión 2.29 TM o X'pert Highscore Plus). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del "Joint Comittee on Powder diffraction Standards" (JCPDS).

Instrumentación para este tipo de ensayos:

- Difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical (imagen de equipo y detalle del portamuestras).
- Difractómetro de Rayos X Policristal XRD 3000 P Seifert



Análisis

Las muestras sólidas se deben presentar molidas y tamizadas.

2.6.2. Termogravimetría

Los análisis térmicos engloban al conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física o química de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura (Wendlant, 1984; Keatch and Dollimore, 1995).

En esta técnica el parámetro que se evalúa en función de la temperatura es la variación del peso de la muestra. Esta medida es de gran utilidad para determinar la estabilidad térmica de los materiales. También se puede aplicar al estudio de la interacción de los catalizadores con diferentes atmósferas en función de la temperatura. La técnica consiste en introducir la muestra en una microbalanza, situada en un horno de alta precisión, y sometida a una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno.

Los análisis termogravimétricos, se realizan en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851. La cantidad de muestra empleada es de 30-50 mg en polvo. Las muestras se calientan desde una temperatura ambiente hasta una temperatura dada de acuerdo con las condiciones especificadas en cada ensayo. Los cambios de peso se expresan como una variación porcentual de la masa inicial de la muestra.

2.6.3. Técnicas texturales

2.6.3.1. Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂

Una vez conocida la estructura del material mesoporoso se hace necesario conocer sus propiedades texturales para estimar así las posibles aplicaciones del mismo. Por medio de la Adsorción-Desorción de gases inertes y el análisis

matemático de la isoterma resultante, se conoce, no solo el área superficial y el volumen de poro sino el tipo de porosidad del sólido.

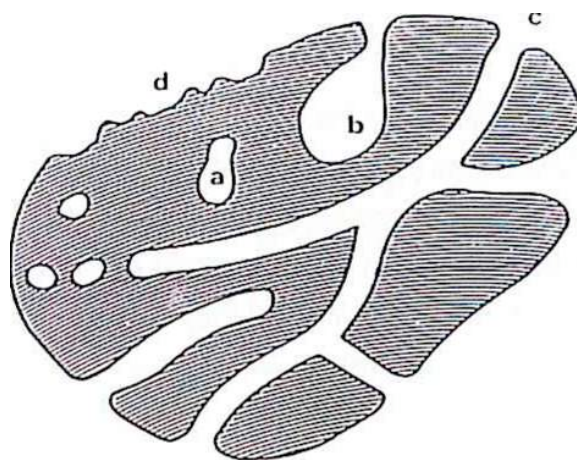


Figura 21. Representación esquemática de un sólido poroso (Rouquerol et al., 1999).

Cualquier material sólido que contiene cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso ver Fig. 21. Los poros se pueden clasificar en cerrados y abiertos. Los cerrados, que influyen en propiedades macroscópicas como densidad o resistencia mecánica, pero no son accesibles a procesos de adsorción. Los abiertos, a su vez, se pueden clasificar según su forma o manera de conexión con el exterior. La rugosidad de la superficie externa de la muestra se distingue de la porosidad en que su profundidad es menor que su anchura.

Una descripción de la estructura porosa del catalizador se obtiene mediante la "distribución del tamaño de poro", que indica el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio considerado. La IUPAC hace las siguientes distinciones de acuerdo al tamaño de poro (Rouquerol et al, 1999) :

- 1) microporos, menor a 2 nm
- 2) mesoporos, 2-50 nm
- 3) macroporos, tamaño superior a 50 nm

Las técnicas de adsorción para la determinación de la superficie (área BET), distribución y tamaño de los poros de un material sólido se basan en los fenómenos de adsorción de gases y líquidos en la interface entre el sólido objeto de estudio (adsorbente) y el fluido que se adsorbe (adsorbato). El fluido se deposita sobre el sólido como una monocapa cuyo grosor se va incrementando con los sucesivos aumentos de presión de equilibrio hacia la presión de saturación del fluido. La información obtenida a partir del fluido incorporado permite, mediante modelos matemáticos, determinar el área del sólido y el tamaño y distribución de los poros.

La adsorción de N_2 es la técnica recomendada para determinar el área superficial de un sólido y la distribución de tamaño de poros en el rango de los mesoporos. Para la determinación del tamaño de microporos se requiere el uso de varias moléculas sonda. El tamaño de macroporos se determina por porosimetría de mercurio.

La determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (-196°C) consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio. La presión se expresa normalmente como presión relativa (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del N_2 a -196°C . La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sobre el adsorbente con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión, por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del Helio. Antes de la determinación de la isoterma de adsorción, la muestra debe ser desgasificada, eliminando todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

El análisis de la morfología de la isoterma (ramas de adsorción-desorción)

da información acerca de la textura porosa. La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) (Brunauer et al., 1938), que consiste en calcular el volumen de monocapa del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (S_{BET}) se puede deducir según la ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{M \cdot g} N_A \cdot \sigma \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde: V_m es el volumen de monocapa; M , el volumen molar; g , el peso de la muestra de adsorbente empleado; N_A , el número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol) y σ , el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del N_2 líquido, el valor σ es de 0.162 nm^2 según la IUPAC (Rouquerol et al,1999). El valor de V_m se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} (P_o - P)} + \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1P}{C_m C P_o} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde P es la presión parcial del gas que se absorbe; P_o , la presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción; V_m , es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa; C , es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuando mayor sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato) y V_{ads} , es el volumen de gas adsorbido al a presión P .

El modelo de BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de éste método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene

aproximadamente entre $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de micro poros y se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido.

Los datos del volumen adsorbido de la isoterma de desorción también se utilizan para relacionar la cantidad de adsorbato perdido durante la desorción con el tamaño medio de los poros vaciados. Un poro pierde su líquido condensado adsorbido, conocido como el *core* del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho *core* por medio de la ecuación de Kelvin. Una vez que el *core* se ha evaporado, una capa de adsorbato permanece en la pared de poro. El grosor de esta capa se calcula para una presión relativa determinada a partir de la ecuación de Kelvin. Esta capa será cada vez más delgada con los sucesivos decrecimientos de presión, así pues, la cantidad medida de gas desorbido en cada paso es una cantidad equivalente de líquido evaporado en el *core* más la cantidad desorbida en las paredes del poro. Barret, Joiner y Halenda (1951) desarrollaron un método (método Barret, Joiner y Halenda, BJH) con el fin de cuantificar esos efectos. Todos estos cálculos se realizan a partir de las siguientes ecuaciones.

La presión relativa P_r , se asume que es cercana a la unidad, de modo que, de forma sustancial, todos los poros que, de la muestra se llenan. El radio del *core* R_{CK} se calcula a partir de la ecuación de Kelvin:

$$R_{CK} = \frac{-A}{(1+F)(\ln P_r)}$$

Ec. (7)

Donde:

A: factor de adsorbato

F: fracción de poros abiertos por ambos lados

Todos los poros abiertos están representados por un poro que tiene un diámetro de poro medio y longitud suficiente para el volumen requerido de adsorbato. El diámetro de poro medio se calcula por:

$$D_{avg\ i} = \frac{(R_{CK} + R_{CK+1}) (R_{CK}) (R_{CK} + R_{CK+1})}{R^2_{CK} + R^2_{CK+1}}$$

Ec. (8)

Donde:

$D_{avg\ i}$: es el diámetro de poro medio que tendría un área superficial media de las áreas de los poros con radio R^2_{CK} y R^2_{CK+1} , teniendo en cuenta que el radio va a ser la media de longitudes para esos radios.

El incremento de volumen de poro V_{Pi} , viene dado por:

$$V_{Pi} = \eta (L_{Pi}) \left(\frac{D_{avg\ i}}{2} \right)^2 10^{16}$$

Ec.(9)

Donde:

L_{Pi} : longitud de poro.

Mientras la variación del volumen de poro dV en función del diámetro de poro Dp_i viene dada por:

$$\frac{dV}{d \log (D)_i} = \frac{VP_i}{\log \left(\frac{Dp_i}{Dp_{i+1}} \right)}$$

Ec.(10)

2.6.3.2 Isotermas de adsorción- desorción

Las Isotermas características de Adsorción-Desorción de N_2 (Fig. 22) y su clasificación se presentan a continuación.

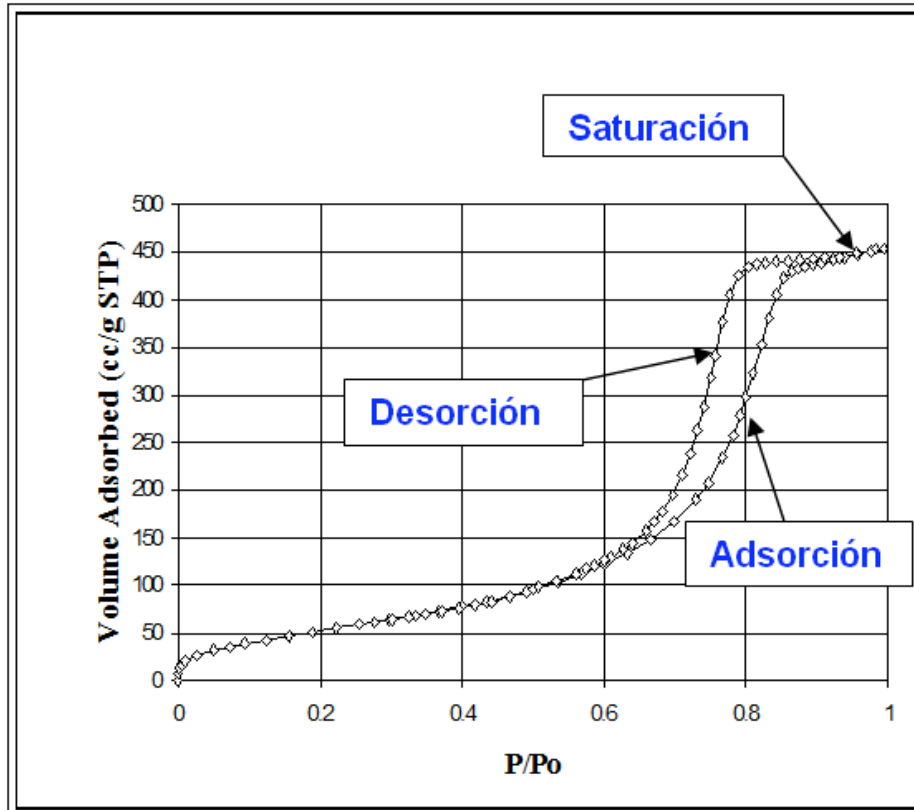


Figura 22. La isoterma de adsorción se define como la relación entre la cantidad de gas adsorbido por la muestra y la presión de gas sobre la superficie de la muestra a una temperatura constante. El volumen adsorbido se calcula basado en el residuo de presión de gas.

Basados en una revisión bibliográfica extensa realizada por Brunauer, Demming, Demming y Teller, la IUPAC publicó en 1985 una clasificación de seis isotermas de adsorción. Esta clasificación se explica a continuación (Fig. 23):

- Isoterma Tipo I

Este tipo de isoterma es cóncavo al eje P/P_0 y el volumen adsorbido se acerca de inmediato al límite de saturación. Estas isotermas se obtienen cuando la

adsorción se limita a sólo unas pocas capas moleculares. Estas condiciones se encuentran en Quimisorción. En Fisisorción, esta curva se obtiene en materiales micro porosos. El micro poro se llena y por ende se observan grandes adsorciones a bajas presiones, debido a lo estrecho del poro y alto potencial de adsorción. El límite de adsorción está gobernado por volumen accesible del micro poro más que por el área de la superficie.

- Isoterma Tipo II

Esta isoterma se obtienen en el caso de materiales no porosos o macro porosos, donde una mono capa – multi capa sin restricciones puede ocurrir. El punto de inflexión o rodilla de la isoterma es llamado punto B. Este punto indica la etapa en la cual la mono capa cubre toda la superficie y la adsorción de la multicapa empieza a ocurrir.

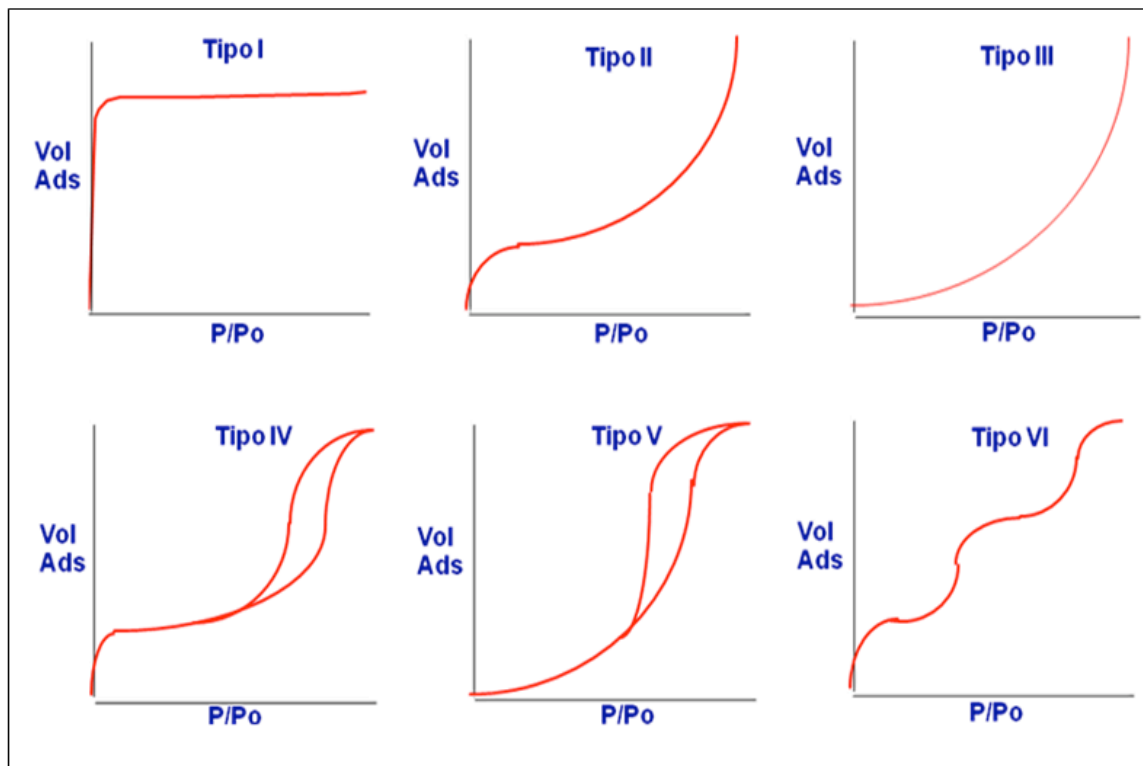


Figura 23. Clasificación de Isothermas

- Isoterma Tipo III

Esta isoterma reversible es convexa al eje P/P_0 en todo el intervalo y por tanto no exhibe el punto B. Esto indica que las fuerzas de atracción adsorbato adsorbente son relativamente débiles y que interacciones adsorbato - adsorbato juegan un papel importante. Estas isotermas son poco comunes pero un caso es la adsorción de nitrógeno sobre polietileno o la adsorción de vapor de agua sobre una superficie limpia de grafito.

- Isoterma Tipo IV

Esta isoterma es típica de materiales meso porosos. La característica de esta isoterma es el rizo de histéresis, el cual está asociado con la condensación en el poro. El límite de consumo está en el intervalo de P/P_0 , donde resulta una meseta en la isoterma y que indica que el poro está lleno. La parte inicial de la isoterma se puede atribuir a la adsorción mono capa – multi capa como en el caso de la isoterma tipo II.

- Isoterma Tipo V

Esta isoterma muestra condensación e histéresis. Sin embargo, en contraste con la isoterma tipo IV esta isoterma está relacionada a la tipo III en la adsorción, indicando interacciones de atracción relativamente débiles entre el adsorbato y adsorbato.

- Isoterma Tipo VI

Esta isoterma es un caso especial, de adsorción de multicapas paso a paso sobre una superficie uniforme no porosa, particularmente por adsorbentes no polares esféricamente simétricos. La forma de las etapas depende de la homogeneidad de la superficie adsorbente, del adsorbente y de la temperatura

Las isotermas catalogadas por la IUPAC como tipo IV son las isotermas típicas de los materiales mesoporosos y son las que se presentan en este trabajo. En estas se pueden distinguir varias regiones (Fig. 24):

- La primera región se atribuye a la formación de una monocapa sobre la superficie.
- A continuación se forman multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- Enseguida la región correspondiente al fenómeno de condensación capilar en el interior de los canales y el valor de presión relativa al que se produce este salto está relacionado con el diámetro de poros. Del mismo modo, cuanto mayor sea la pendiente en esta región y más estrecha sea esta, más estrecha será la distribución de volumen de mesoporo frente al diámetro de poro, es decir, más homogéneo será el tamaño de los poros.
- La siguiente región se debe a la adsorción en multicapas sobre la superficie externa.
- La última región corresponde a la condensación por llenado del espacio entre partículas. Cuando menor sea el tamaño de estas partículas, a menor valor de presión relativa aparecerá este último tramo de la isoterma.

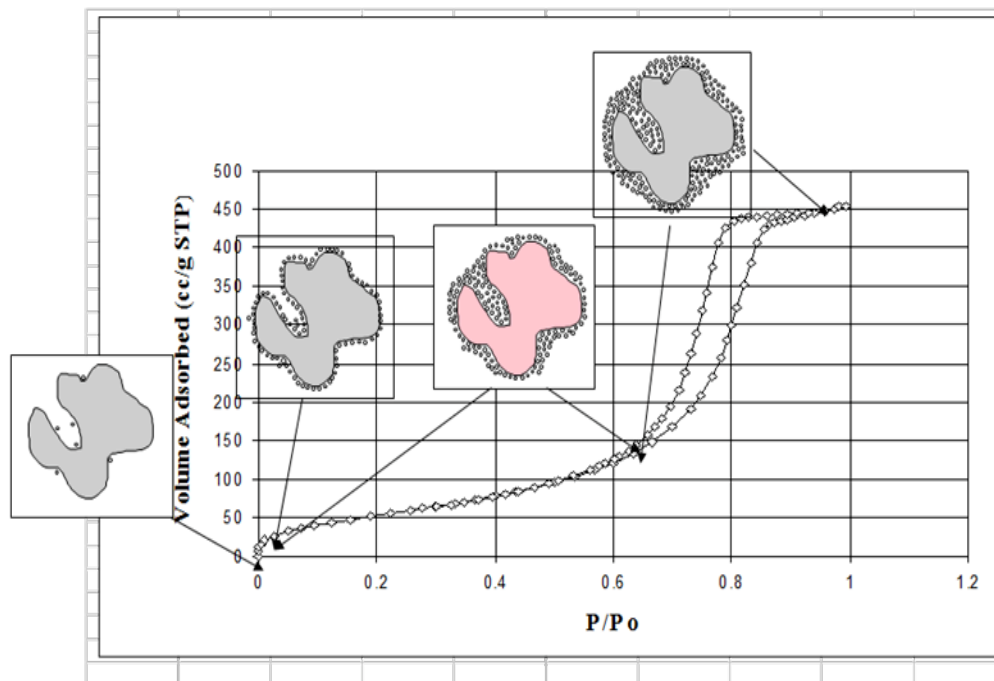


Figura 24. Isotherma que representa las etapas de la condensación en los poros del material mesoporoso.

Al final de este apartado podemos concluir que el análisis matemático de las isotermas de adsorción-desorción permite determinar la distribución de tamaño de poro basándose en el concepto de condensación capilar. El método aplicado en los materiales estudiados en este trabajo se conoce por las siglas BJH y corresponde a la ecuación de Barrett-Joyner-Halenda (Barrett et al., 1951) aplicada en la rama de desorción. Y el área superficial específica se calculó siguiendo la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Brunauer et al., 1938), la cual solamente es válida dentro del intervalo de P/P_0 comprendido entre 0.05 y 0.33.

Las isotermas de adsorción presentadas en este trabajo se realizaron en un equipo automático Tri-Star 3000 de Micromeritics. Previamente al análisis, las muestras se desgasificaron en Helio a 150 °C durante 24 h en un sistema de vacío para la eliminación de la mayor parte de los contaminantes gaseosos y/líquidos retenidos en los poros y la superficie externa. El nitrógeno ha sido el adsorbato empleado en estas mediciones.

Instrumentación para este tipo de ensayos es:

- Equipo de isotermas de adsorción de Nitrógeno TriStar 3000 Micromeritics



- Equipo de isotermas de adsorción de Nitrógeno Asap 2010/2000 Micromeritics
- Equipo de desgasificación de muestras VacPrep 061 LB Micromeritics



Análisis

La cantidad necesaria para llevar a cabo este tipo de ensayos es de 0.2 g (mínima), no deben contener S y tienen que ser estables al calentamiento (paso necesario en el pretratamiento de muestra).

2.6.3.2 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, pudiéndose obtener información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. Permite obtener información de la estructura (a resolución atómica o nanoscópica), topográfica y electrónica. (Thomas and Gai, 2004).

En microscopía electrónica, los electrones creados por una fuente se aceleran a elevadas velocidades y se enfocan con un sistema de lentes electromagnéticas. El haz de electrones se hace incidir sobre la superficie de la muestra, generando diversas señales, tal y como puede observarse en la Fig. 25.

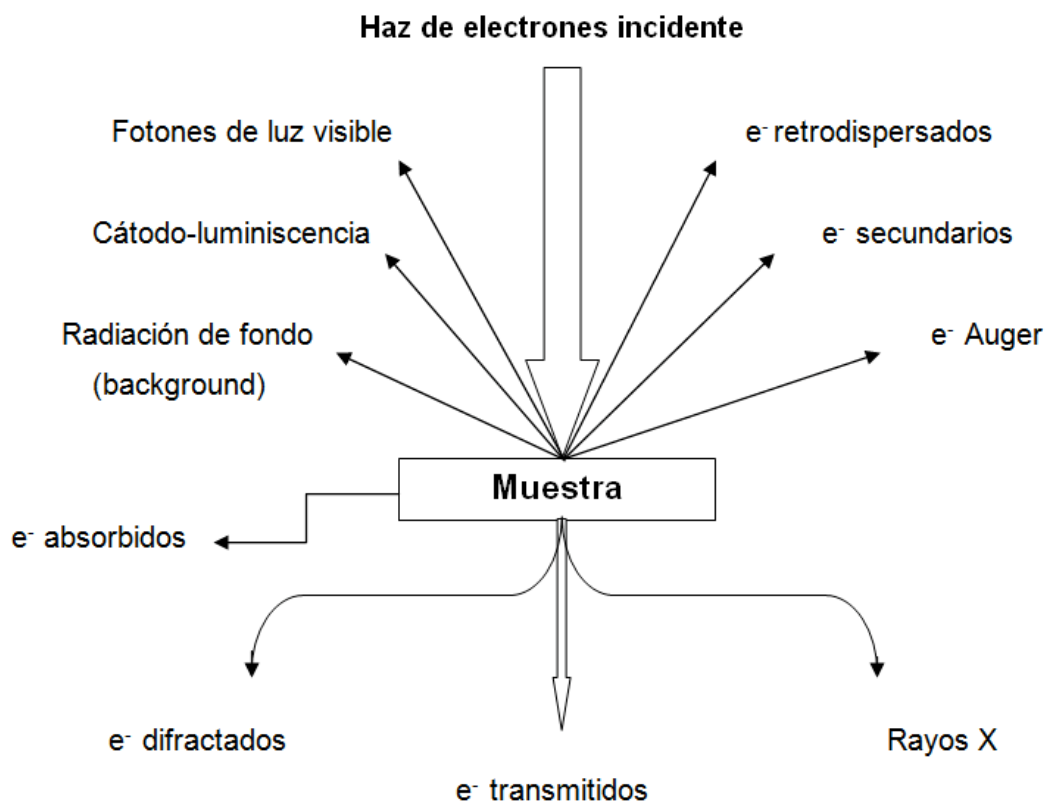


Figura 25. Esquema que muestra el haz de electrones y las señales generadas.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) permite analizar la naturaleza de los sistemas catalíticos empleados. Esta técnica se fundamenta en la interacción de la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios, que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas.

Estos electrones se producen por un filamento de W o LaB₆ y son acelerados al pasar a través de una gran diferencia de potencial (Williams and Carter, 1996). En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra se ilumina con un haz de electrones producidos por el cañón situado en la parte superior del microscopio (Fig. 26). Este cañón puede ser termoiónico o de emisión de campo.

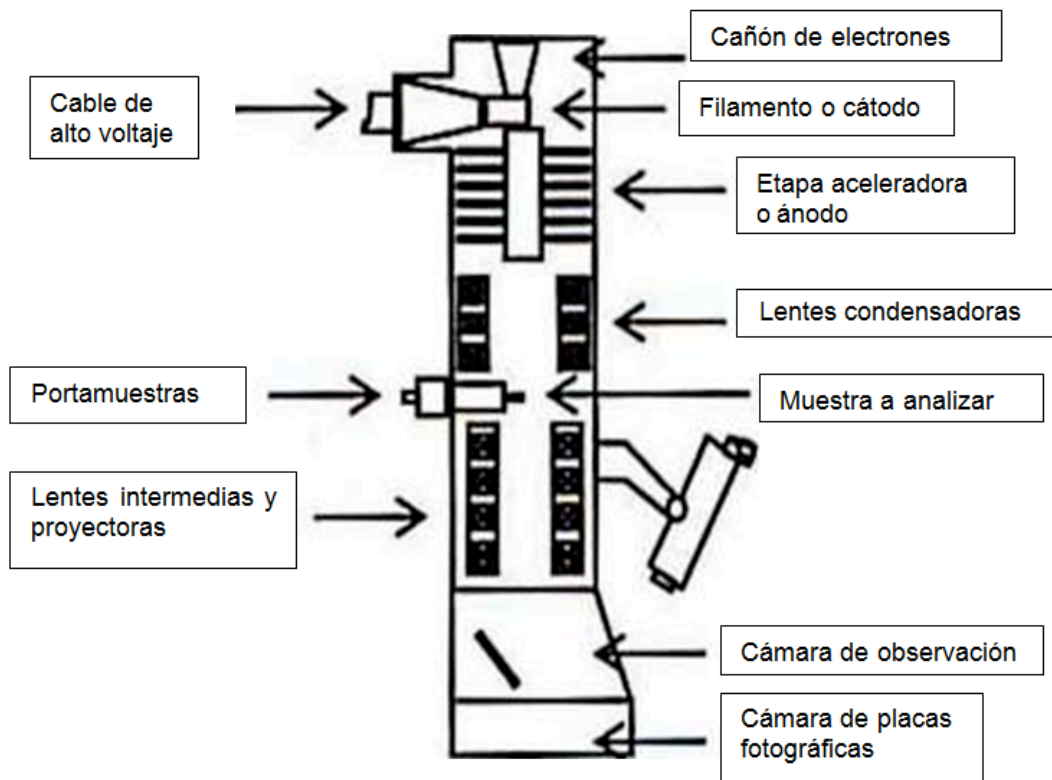


Figura 26. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

El haz de electrones lleva asociada una longitud de onda, del orden de décimas de angstrom, que depende del voltaje de aceleración y que finalmente determinará la resolución espacial alcanzable en las imágenes. Antes de alcanzar la muestra, el haz de electrones se modifica por las lentes condensadoras para mejorar su coherencia. Cuando este haz interacciona con una muestra de bajo

espesor (0.1-0.5 μm), da lugar a haces difractados, transmitidos y dispersados. El enfoque de los haces difractados por la lente objetivo en el plano focal trasero origina un diagrama de difracción de electrones, mientras que su enfoque en el plano imagen permite obtener una proyección bidimensional del material observado. La primera imagen intermedia se aumenta a continuación por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en una pantalla fluorescente, que puede elevarse para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital.

El tratamiento de las muestras estudiadas mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, consistió en un molido previo en mortero de ágata. Una vez reducidas a polvo, las muestras se dispersaron en 1-butanol con ayuda de un baño ultrasónico durante 10 minutos. A continuación se depositó una gota de la suspensión en una rejilla de cobre que tiene en la superficie una capa de carbón que funciona como en soporte eléctricamente conductor. Las muestras se dejaron secar al aire. Las rejillas así preparadas se colocaron en el portamuestras del microscopio y se sometieron al tratamiento de vacío preciso para operar el equipo ($3 \cdot 10^{-5}$ Pa).

Además de las imágenes obtenidas, también se puede realizar un análisis de composición química de la muestra mediante energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray, EDX). Esta técnica consiste en la excitación de la muestra con rayos X monocromáticos y la detección de los rayos X emitidos por ésta. Permite obtener una distribución de los elementos presentes en la muestra.

Para realizar este trabajo se empleo un microscopio JEOL modelo JEM-2000 FX a 200 kV y otro JEM-3000 FX a 300 kV.

2.6.4 Técnicas espectroscópicas

2.6.4.1 Espectroscopia UV/Vis de absorción

La espectroscopia UV/Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre 200-900 nm. A estas energías se producen transiciones electrónicas desde el nivel fundamental a estados electrónicos excitados.

Los niveles electrónicos de una molécula sencilla se encuentran muy separados entre sí y sólo un fotón de alta energía será capaz de producir la transición de un nivel a otro. En moléculas complejas, como por ejemplo sistemas aromáticos, los niveles energéticos se encuentran más próximos y fotones pertenecientes a la región del ultravioleta o del visible podrán provocar la transición (Skoog, 1998).

Un espectro de absorción es una representación gráfica que recoge la distribución en longitudes de onda de la intensidad de luz que absorbe una muestra. Es por tanto una medida de la probabilidad con que la muestra pasa del estado fundamental a sus estados electrónicos excitados en función de la energía de excitación.

Idealmente el espectro de absorción de una molécula debería consistir en una serie de picos estrechos, cada uno de ellos a la longitud de onda en la que el fotón incidente posee justo la energía necesaria para producir una transición electrónica.

En la práctica, la mayoría de los espectros de absorción consisten en bandas anchas. Uno de los motivos para la obtención de bandas de absorción en vez de picos es el hecho de que con la transición electrónica se producen

simultáneamente transiciones a los numerosos niveles rotovibracionales que están presentes en cada estado electrónico (Fig. 27). Estos subniveles, cuyas energías están muy próximas entre sí, hacen que sean posibles muchas transiciones simultáneas. Además los niveles energéticos de cada molécula se pueden alterar por choques con otras moléculas, o por efecto del entorno en caso de disoluciones.

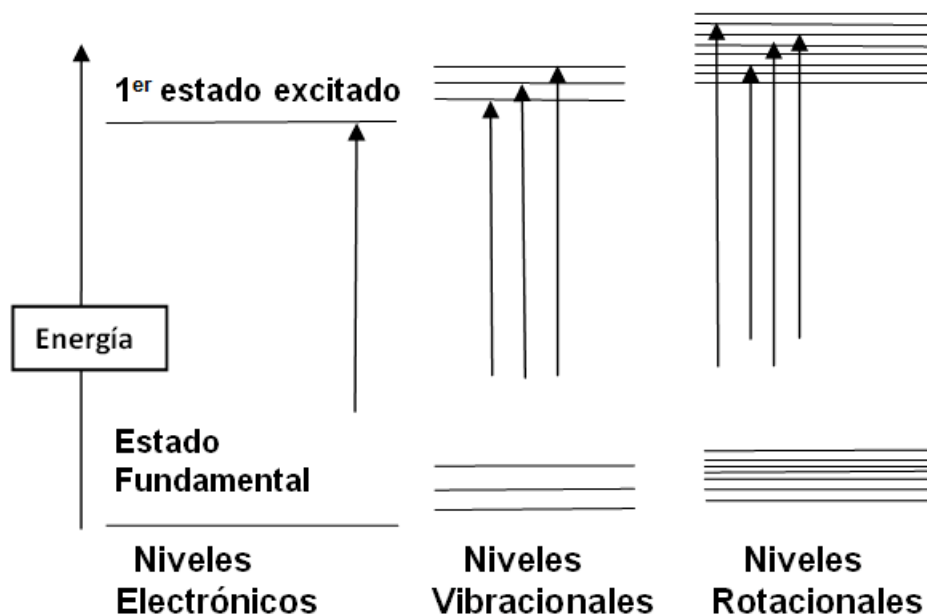


Figura 27. Esquema que presenta los niveles energéticos de una molécula.

La medida de los espectros de absorción se basan en la Ley de Lambert-Beer, que establece lo siguiente:

- La proporción de luz que absorbe un medio es independiente de la intensidad de luz incidente.
- La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de moléculas que absorben a lo largo del camino recorrido por la luz en el medio.

- La magnitud que se determina en los espectros de absorción en función de la longitud de onda es la absorbancia, que se define como:

$$A = -\log T = \log \frac{I_o}{I_T} = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Ec. (11)

Donde: I_o es la intensidad de luz incidente, I_T la luz transmitida, C la concentración de la muestra, ε el coeficiente de extinción y l el camino óptico.

La espectroscopia UV/Vis también se puede aplicar a sólidos, sólo que en este caso es imposible recoger la radiación transmitida por lo que se recurre a realizar medidas de reflexión. La reflexión de la luz puede ser especular o difusa. La luz especular es aquella que se refleja con el mismo ángulo de incidencia y la difusa es aquella que se refleja en el resto de las direcciones.

La luz reflejada por una muestra sólida depende de muchos factores. Kubelka-Munk (1931), desarrollaron una teoría que relaciona las propiedades de reflectancia con las características del material. La teoría considera que la muestra puede tratarse en su conjunto como un medio continuo. Se define un coeficiente de absorción (K) y otro de dispersión (s) y de esta manera la función de Kubelka-Munk relaciona la reflectancia medida experimentalmente con la absorbancia y la concentración de la muestra.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{s} = \frac{Ac}{s}$$

Ec. (12)

Generalmente los metales, debido a su conductividad eléctrica no poseen

una banda de absorción en el UV-Vis. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula metálica se hace diminuto, en la escala de los nanómetros, ésta empieza a perder su carácter metálico y se puede observar una adsorción en el espectro visible (Burda et al., 2005), esta adsorción se debe a los "plasmones". Los plasmones son nubes electrónicas que se comportan como si fueran partículas cargadas. Es el nombre de partícula para las ondas de densidad electrónica (al igual que fonón es el nombre de partícula de las ondas del espectro electromagnético). Los plasmones superficiales son oscilaciones de electrones que pueden ser excitadas por fonones. La condición de resonancia, y por tanto, la absorbancia, se produce cuando el momento y energía de los fonones incidentes coincide con el de los plasmones. El máximo de absorción viene determinado por tres factores: el metal (el tipo de átomos que conforman la partícula metálica), la estructura de la superficie del metal (o forma del cluster) y la naturaleza del medio en contacto con la superficie metálica. La interacción entre el campo eléctrico del plasmon y la materia que lo rodea determina la longitud de onda de resonancia o el ángulo de incidencia. Las nanopartículas de oro tienen una adsorción de plasmon alrededor de los 550 nm (Burda et al., 2005; Eustis, 2006). Esta adsorción depende del tamaño de partícula, de su forma (si crece de forma esférica o en bastones) y también del entorno químico que rodea al oro.

Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro UV/Vis Cary 5000. La reflectancia difusa se puede medir gracias al accesorio de esfera de integración. El análisis se realiza con 500 mg de muestra finamente molida, que se colocan en el portamuestras. Previamente al análisis se realiza un blanco con disco de PTFE, que emula superficies altamente especulare. Para los experimentos en atmósfera temperatura controlada, se utiliza el accesorio de Praying- Mantis.

Instrumentación para este tipo de ensayos:

Espectrómetro UV-Vis Shimadzu UV-2100
Espectrómetro UV-Vis NIR Varian Cary 5000



Análisis

Las muestras sólidas se pueden presentar tal cual, como un bloque, siempre y cuando tengan una superficie lisa donde incidir la radiación o bien en forma de polvo, que permita la preparación de una superficie lisa. Para las muestras líquidas es necesario un blanco.

2.6.4.2 Espectroscopia Foteoeléctrica de Rayos X (XPS)

La Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X (XPS), utiliza fotones cuya energía está comprendida entre 100-10,000 eV pertenecientes a la región de rayos X del espectro electromagnético. A estas energías tan elevadas los fotones arrancan electrones de los niveles profundos del átomo.

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico (Fig. 28). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X de alta energía ($h \cdot \nu$), se produce una emisión de electrones a partir de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en

los rayos X de excitación serán emitidos con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$h \cdot \nu = B.E. + K.E. + F \quad \text{Ec. (13)}$$

Donde: K.E. es la energía cinética del electrón emitido; $h \cdot \nu$, la energía de excitación; B.E., la energía de ligadura del electrón excitado y F, la función trabajo del espectrómetro.

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía de ligaduras de los mismos.

Una vez que se ha producido la emisión del fotoelectrón el átomo ionizado debe relajarse. Esta relajación se puede producir por la captura de un electrón y la emisión de un fotón, proceso con una probabilidad muy baja, o bien, tiene lugar el efecto de relajación Auger (Fig. 28). Este proceso consiste en la pérdida del exceso de energía por la emisión de otro electrón (electrón Auger).

La energía cinética de dicho electrón se corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado $\{E_b(K) - E_b(L_1)\}$ y la energía necesaria para extraer el segundo electrón $\{E_b(L_2)\}$. El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ($h \cdot \nu$) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrones.

Aunque un fotón de rayo X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de ser finalmente detectados y medidos. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2 nm desde la superficie del material, aspecto que es de gran

importancia para el estudio superficial de catalizadores (Faraldos y Goberna, 2002).

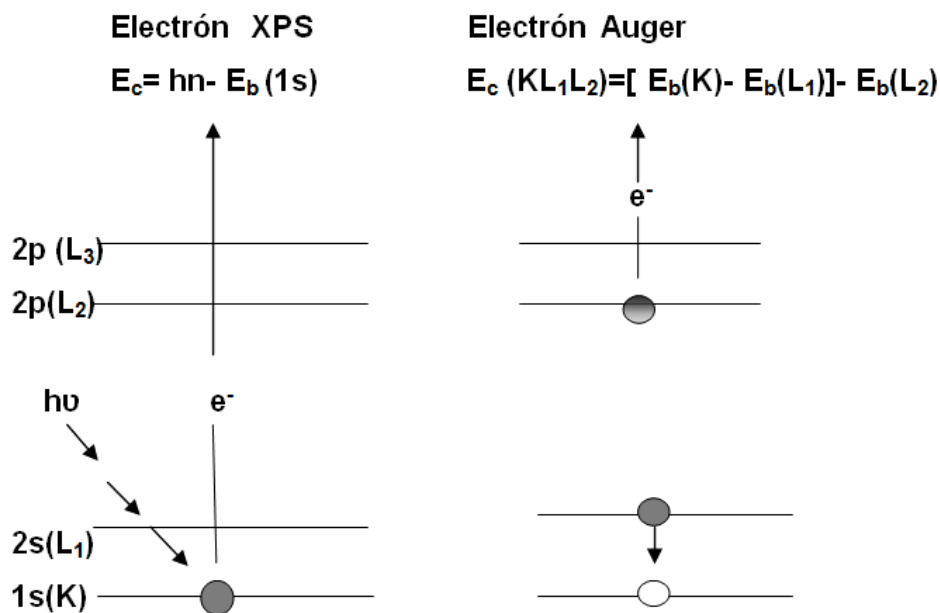


Figura 28. Esquema del efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.

La utilidad de la técnica XPS es el resultado de los desplazamientos químicos observados para diferentes energías de enlace electrónico. Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectados por los electrones de valencia, y consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de este átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas involucradas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento en las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo.

La técnica XPS permite identificar las especies en una muestra, su estado de oxidación y su entorno químico. Debido a que cada átomo tiene un factor de respuesta característico, la señal de XPS se puede utilizar para determinación cuantitativa de especies químicas en superficie.

Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoeléctrica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra (Wagner, 1981).

Un equipo convencional de XPS posee una fuente de rayos X, siendo las del Mg ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) y Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) las más utilizadas. Estas fuentes son bastante monocromáticas y son capaces de excitar electrones de cualquier elemento excepto hidrógeno y helio. Un sistema de lentes electrónicas guía los electrones procedentes de la muestra hacia el analizador de energías. En el analizador los electrones se orientan mediante una diferencia de potencial aplicada sobre unas placas electrostáticas de desviación. Para cada diferencia de potencial aplicado los electrones de una determinada energía cinética pasan a través de la rendija de salida del analizador y alcanzan el detector. En la práctica, se varía esta diferencia de potencial para hacer el barrido de energía cinética de los electrones. Es necesario unas condiciones de alto vacío en todo el sistema para evitar la atenuación del haz de electrones como consecuencia de choques inelásticos, para lo que se dispone de un sistema de bombas (rotatoria, turbomolecular e iónica) en serie.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras poco conductoras. Así la muestra se carga positivamente hasta que se alcanza un estado estacionario, en el que la diferencia de potencial permite recuperar los electrones emitidos desde el portamuestras, y por lo tanto,

las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben de estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar tal energía de ligadura de los electrones 1s del carbono (284.9 eV) procedentes de contaminación debido a hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X se realizaron en un espectrómetro VG ESCALAB 200R (VG-Scientific). Dispone de una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg-K α (1253.6 eV) y Al-K α (1486.6 eV), que opera a 12 kV y 10 mA. Está equipado con un analizador semiesférico y cinco detectores tipo channeltron. La presión de trabajo en la cámara de análisis ha sido siempre inferior a $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. Un esquema simplificado del equipo se muestra en la Fig. 29.

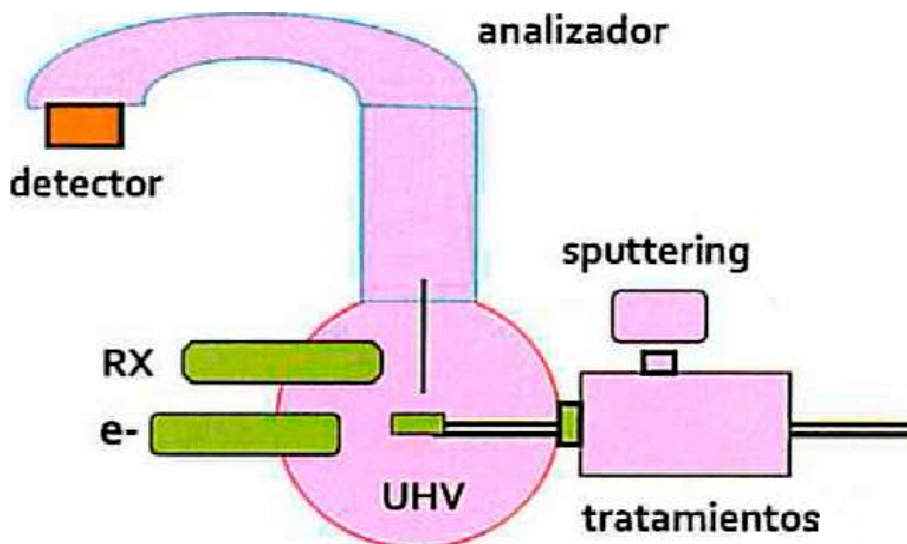
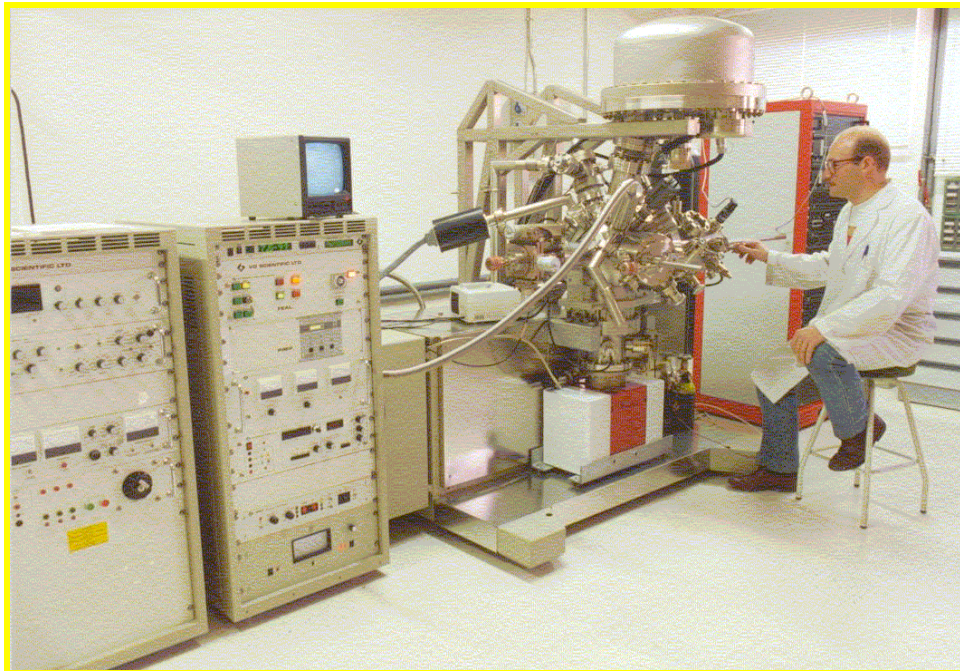


Figura 29. Esquema básico de funcionamiento de un equipo XPS.

Las muestras, en forma de polvo, se colocan en un portamuestras de cobre en un cilindro (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de

teflón la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea.

El equipo utilizado en este trabajo se muestra en la siguiente fotografía.



Además, de esta forma se evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamientos, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra. El tratamiento aplicado a las muestras, de no indicarse lo contrario es la desgasificación a temperatura ambiente. Por último, la muestra se transfiere a la cámara de análisis.

El registro de los espectros se realizó a una energía de 20 eV y se recogieron varios espectros (con incremento de 0.1 eV y una acumulación de 50 ms) hasta conseguir una buena relación señal ruido. Las intensidades de los picos (I_p) se evaluaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de suavizar y ajustar la curva experimental resultante a una combinación lineal de curvas

Lorentzianas y Gaussianas de proporción variable. El mejor ajuste se escogió por minimización de los residuos, X^2 . Las relaciones atómicas se evaluaron a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica, según la ecuación:

$$\frac{M_1 \left(\frac{I_1}{F_1} \right)}{M_2 \left(\frac{I_2}{F_2} \right)} = \text{Ec. (14)}$$

Donde I_1 es el área del pico; y F_1 , el factor de sensibilidad atómica.

2.6.4.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1.000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (NIR, de sus siglas en inglés, con longitud de onda λ , entre 0.7 y 2.5 μm , o un número de ondas ¹, ω , entre 14.300 y 4.000 cm^{-1}), infrarrojo medio (MIR, $\lambda = 2.5 - 25 \mu\text{m}$, $\omega = 4.000 - 400 \text{cm}^{-1}$; la región más comúnmente utilizada en espectroscopía IR) e infrarrojo lejano (FIR, $\lambda = 25 - 1.000 \mu\text{m}$, $\omega = 400 - 10 \text{cm}^{-1}$) (Faraldos y Goberna, 2002).

La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas

¹ La relación entre longitud de onda (λ), número de ondas (ω) y frecuencia (ν) viene dada por las expresiones:
 $\nu = c/\lambda = c \cdot \omega$, donde c es la constante de la velocidad de la luz.

comunes (un metileno, CH_2 , en un hidrocarburo, un carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, en una cetona o un hidroxilo, OH , en un alcohol, son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Por otra parte mediante la comparación de los espectros IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen o no la misma composición.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas o gaseosas. Es una técnica sencilla y rápida y de una alta sensibilidad. Entre sus desventajas, la principal es que para que una muestra presente un espectro IR debe de poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorben radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O_2 o N_2 . También presenta limitaciones el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas (ya que el agua absorbe fuertemente la radiación infrarroja).

2.6.4.3.1. Fundamentos de la técnica

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más importantes en análisis químico. Esto es debido a que las bandas de absorción observadas en un

² Un material adecuado para la separación del haz en el infrarrojo medio es germanio depositado sobre KBr. En el infrarrojo lejano se utiliza tereftalato de polietileno.

espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de la molécula. Como cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro infrarrojo es una identificación de cada compuesto. Por tanto es una herramienta muy poderosa en análisis cualitativo.

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. En el eje de las abscisas se representan números de ondas (aunque anteriormente era común representar longitudes de onda), habitualmente en el intervalo de 4.000-400 cm^{-1} (IR medio) y en orden decreciente, es decir, que al leer el espectro de izquierda a derecha se hace un barrido de mayor a menor energía de la radiación infrarroja. En el eje de ordenadas se representa, generalmente, absorbancia o transmitancia.

La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación que emerge de la muestra (I) y la que ésta recibe (I_0). Lo habitual es representar la transmitancia porcentual ($\%T$):

$$T = I / I_0 \quad \text{Ec.(15)}$$

$$\%T = 100 T \quad \text{Ec. (16)}$$

El parámetro I contiene información de la muestra, pero también contribuciones del espectrómetro y el ambiente. Estas dos contribuciones son las que mide I_0 , que se denomina espectro de fondo (background). Por tanto al calcular la relación entre I e I_0 , es decir, la transmitancia, las contribuciones del equipo y el ambiente se eliminan.

Para el análisis cuantitativo, el espectro debe representarse en unidades de absorbancia (A), que se calcula como el logaritmo decimal de la inversa de la transmitancia (Faraldos y Goberna, 2002):

$$A = \log (1/T) = \log (I_0 / I) \quad \text{Ec. (17)}$$

2.6.4.3.2. Instrumentación

2.6.4.3.2.1. Componentes de los equipos

El elemento principal de un espectrómetro es el dispositivo que permite seleccionar o discriminar la radiación de diferentes longitudes de onda. Los primeros instrumentos comerciales utilizaron como monocromadores elementos dispersivos. Desde aproximadamente el año 1940 los equipos comerciales empleaban prismas y en 1955 se introdujeron las rejillas de difracción. A partir de 1960 empezó a introducirse un método totalmente distinto, basado en la interferencia entre dos haces de radiación: la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Los elementos básicos que caracterizan un espectrómetro infrarrojo son: la fuente de radiación y el detector.

2.6.4.3.2.2. Fuentes

Idealmente, la fuente de radiación debe ser continua en un amplio intervalo de longitudes de onda y su intensidad no debe variar apreciablemente en ese intervalo. Las fuentes de radiación IR más comunes son las térmicas.

En la región del IR cercano (NIR) se usan principalmente lámparas halógenas de cuarzo. Estas emiten la radiación de un filamento de wolframio, que es un cuerpo *gris* a unos 3.000 K.

Para el IR medio (MIR), debido a que la mayoría de los materiales termo-

resistentes que se emplean en la fabricación de ventanas presentan bandas de absorción en esta región, es necesario utilizar emisores que sean estables en la atmósfera. Las fuentes de uso más corriente, cuya emisión se aproxima a la de un cuerpo negro son: Emisor de Nernst, Global (del inglés *glow bar*) y los filamentos incandescentes. El emisor de Nernst es el más ampliamente utilizado de los tres ya que su espectro de emisión es similar al de un cuerpo negro a 1.800 K y produce una radiación intensa con bajo consumo de potencia. Consiste de una varilla hueca de óxidos de circonio, ytrio y torio (de unos 2 a 5 cm de longitud y 1 a 3 mm de diámetro), cuyos extremos están unidos a tubos cerámicos que sirven de soporte y que tienen unas conexiones eléctricas de platino. A temperatura ambiente es aislante y debe precalentarse para convertirse en conductor.

En la región del IR lejano (FIR), la lámpara de mercurio es la fuente más comúnmente utilizada. El espectro es emitido tanto por plasma como por las paredes de sílice calientes.

2.6.4.3.2.3. Detectores

El detector transforma la señal de entrada, la irradiación, en una señal de salida, que es una carga eléctrica, una corriente o una diferencia de potencial. La relación entre la señal de salida y de entrada es el factor de respuesta del detector, que está relacionado con la eficiencia cuántica (número de sucesos elementales producidos por un fotón incidente).

Los detectores fotoemisivos, fototubos de vacío y fotomultiplicadores, y los semiconductores, fotodiodos y fototransistores, transforman directamente un cuanto de luz en una señal eléctrica. Su respuesta depende fuertemente de la longitud de onda de la radiación detectada.

Los detectores térmicos, termopares, termopilas, bolómetros, detectores

piro-eléctricos, neumáticos (como la célula de Golay) y fotoacústicos, registran un aumento de temperatura como resultado de la radiación incidente y lo convierten en una señal eléctrica. En estos detectores, la respuesta es proporcional al flujo de radiación incidente e independiente de la longitud de onda. Un detector térmico utilizado comúnmente en los espectrómetros FTIR es el detector DGTS (siglas inglesas de "sulfato de triglicina deuterada").

La respuesta de estos detectores presenta unas fluctuaciones que se denominan ruido, que tiene principalmente un origen térmico (la agitación térmica de los elementos que transportan la corriente eléctrica). Por este motivo, hoy en día se usan cada vez con menos frecuencia los detectores que trabajan a temperatura ambiente (célula de Golay, termopares y detectores piroeléctricos). A temperaturas inferiores se emplea la refrigeración termoeléctrica (hasta temperaturas de 243 K), por nitrógeno líquido (77 K) y, en algunos casos, incluso helio líquido (4 K). Los detectores cuánticos semiconductores refrigerados, como el MCT (siglas inglesas de "telururo de mercurio y cadmio"), tienen bajos niveles de ruido aunque en intervalos de longitudes de onda restringidos.

2.6.4.3.2.4. Espectrómetros con transformada de Fourier FTIR

El desarrollo de espectroscopía FTIR tuvo su inicio en la invención por Michelson, en 1891, del interferómetro de doble haz, en el que se basan la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopía IR. El interferómetro de Michelson (Fig. 30), es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados.

El interferómetro consiste en dos espejos planos perpendiculares entre sí, uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a

una velocidad constante. Entre los dos espejos se sitúa un separador (*beamsplitter*)², donde parte de la radiación que llega de la fuente se refleja hacia uno de los espejos y parte se transmite hacia el otro espejo. Después de que los haces vuelven al separador, interfieren y, de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. Debido al fenómeno de interferencia, la intensidad del haz que llega al detector varía con la diferencia de camino que recorren los haces de radiación en las dos ramas del interferómetro. Este patrón de interferencia se denomina interferógrama y contiene la información espectral en un espectrómetro FT (Faraldos y Goberna, 2002).

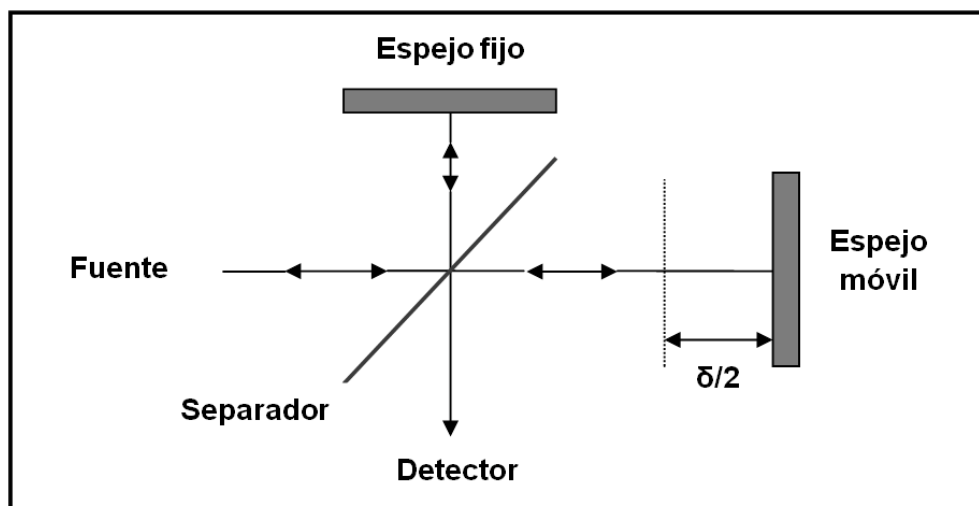


Figura 30. Interferómetro de Michelson.

2.6.4.3.3. Preparación de muestras

La preparación de muestras es muy importante ya que la calidad del espectro dependerá generalmente de esta preparación y los métodos de preparación y los problemas que puedan presentarse van a depender fundamentalmente del estado físico de la muestra. Las muestras más sencillas son las líquidas, ya que sólo es necesario introducirlas en una celdilla con ventana de un material transparente al infrarrojo (KBr, NaCl, Ca₂F, etc.). Las muestras en

estado gaseoso y a una presión de 1 atm o superior se introducen en celdas con espesores de 5-10 cm. Para gases a presiones bajas se usan celdas especiales en las cuales la radiación infrarroja se refleja repetidamente en superficies ópticas (normalmente recubiertas de oro) situadas en la parte superior e inferior de la celda.

Las muestras sólidas son las más complicadas de preparar porque partículas sólidas reflejan y dispersan la radiación incidente, y por tanto la transmitancia es baja. La dispersión se minimiza si se reduce el tamaño de las partículas a una magnitud inferior a la longitud de onda de la radiación, es decir, en el caso de radiación infrarroja las partículas deben tener un tamaño máximo del orden de micras. La mezcla de las partículas con una matriz del índice de refracción similar ayuda a reducir la dispersión de la radiación infrarroja.

Un método de preparación de muestras sólidas es la preparación de una pastilla de la muestra disgregada y mezclada con KBr o KCl aplicándole presión. Se puede aplicar vacío para secar la pastilla ya que ambas sales son higroscópicas y el agua absorbe fuertemente en el espectro de infrarrojo. En el caso de sólidos que son difíciles de disgregar o tienen un tamaño de partícula superior se pueden aplicar los métodos de reflectancia difusa o fotoacústica.

2.6.4.3.4. Métodos Especiales

El modo más común y sencillo de medir el espectro de una muestra es por transmisión, tanto para muestras gaseosas, líquidas y sólidas. Sin embargo, a veces no es posible el experimento de transmisión porque la muestra dispersa la radiación o porque está depositada sobre un soporte que absorbe la radiación infrarroja. En estos casos se usan metodologías de reflectancia externa (reflectancia especular, reflectancia difusa, elipsometría), reflectancia interna (ATR, reflectancia total atenuada) o detección fotoacústica. A continuación se describirá el método utilizado.

2.6.4.3.4.1 Reflectancia Difusa

Este método se utiliza para medir espectros de sólidos en polvo. La muestra se mezcla con KCl o KBr. La radiación infrarroja se dirige sobre la muestra y la radiación se refleja especularmente en cada partícula, como las partículas están orientadas al azar la radiación se dispersa en todas las direcciones. Mediante un espejo elipsoidal la radiación dispersada se dirige al detector. Cuanto más homogéneo y pequeño sea el tamaño de las partículas, mejor será la calidad del espectro. Se suele añadir KBr o KCl para reducir las distorsiones producidas en el espectro por reflexiones superficiales anómalas. El espectro producido por reflectancia difusa no muestra una correlación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración, ya que lo primero depende del camino óptico recorrido por la radiación. Por lo tanto, para experimentos cuantitativos se emplea la función de Kubelka-Munck:

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2 R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. (18)}$$

Donde $f(R_{\infty})$ es el espectro corregido y R_{∞} es la relación entre el espectro de la muestra y la del compuesto de referencia (KBr o KCl). k es el coeficiente de absorción molar de la muestra y s es el coeficiente de dispersión. En muestras diluidas k está relacionada con la absorcividad molar (ϵ) y la concentración molar del analito (c) por la siguiente ecuación:

$$K = 2.303 \epsilon c \quad \text{Ec. (19)}$$

Instrumentación para este tipo de ensayos:

Espectrómetro Infrarrojo Nicolet 5ZDX

Prensa para pastillar Spelac y matriz para pastillas (13 mm diámetro)
Celda de Transmisión de líquidos de paso variable (Specac 7500) con
juego de ventanas de CaF_2
Matriz pastilladora (Thermo Die Model 129)



Análisis

Las muestras sólidas se deben presentar molidas y en una cantidad de 5 mg (para pastillas diluidas con KBr). En muestras líquidas, se necesita un volumen de 10 ml.

2.6.5 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores de Au fue evaluada en la oxidación de CO a presión atmosférica en el rango de temperatura de reacción de 28° a 205°C. En la Fig. 31 se presenta el esquema del proceso de evaluación catalítica. Las Mediciones de Actividad Catalítica de la oxidación de CO se realizaron en un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo de flujo continuo utilizando 40 mg de cada uno de los catalizadores. Los catalizadores fueron tratados previamente con aire a 200°C por 4 h, posteriormente el reactor fue enfriado a 28°C, el aire fue reemplazado por una mezcla de gases conteniendo 1% en volumen de CO y 1% de O₂ balanceado con N₂ a 1 atm de presión, con un flujo de 80 mL/ min. La concentración molar en el flujo de CO en la mezcla de gases fue de 4.36×10^{-7} moles por segundo. La reacción se llevó a cabo hasta los 200°C. Las concentraciones de reactivo (CO) y de los productos de la reacción (CO₂ y CO sin reaccionar), se cuantificaron mediante análisis por cromatografía de gases, con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.

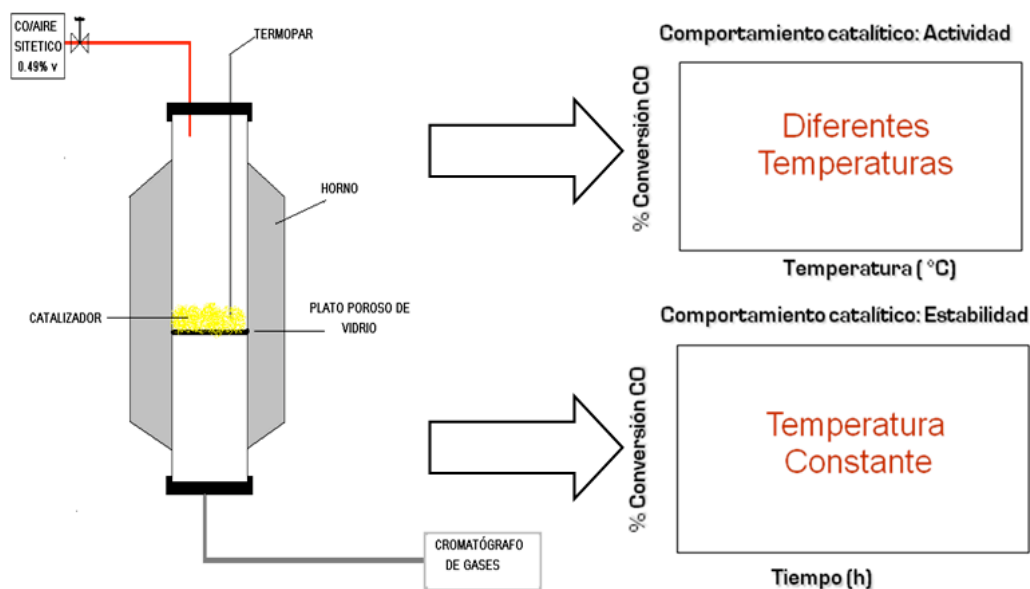


Figura 31. Esquema que representa el diagrama de flujo del sistema de reacción para el proceso de medición de actividad y estabilidad catalítica.

La estabilidad catalítica de los catalizadores de Au para la oxidación de CO fue realizada a 80°C por 8 h, para el caso de los catalizadores de Ce (Au/S15-xCe). Los productos de la reacción CO₂ y CO sin reaccionar se analizaron al salir del reactor con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.



Fotografía del equipo utilizado
(Sistema de reacción integrado por un Controlador de flujo de gases, Reactor tubular de cuarzo de lecho fijo y un cromatógrafo de gases).

III. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

3.1 HIPÓTESIS

La presencia de los óxidos de Cerio y Hierro (CeO_2 y Fe_2O_3) en la superficie interna de los poros de la SBA-15 modulará el grado de interacción entre el metal activo (Au) y el soporte catalítico, permitiendo así, la formación de nanopartículas de Oro (2 a 5 nm) altamente dispersas y con propiedades electrónicas apropiadas para la generación de catalizadores ambientales estables y altamente activos en la oxidación de monóxido de Carbono (CO) a bajas temperaturas.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo General

Contribuir en la generación de catalizadores ambientales más eficientes (activos y estables), a base de nanopartículas de Au soportadas en SBA-15 modificada superficialmente con óxidos de Cerio y Hierro para llevar a cabo la oxidación del CO a bajas temperaturas y con ello aportar una alternativa que permita disminuir los niveles ambientales de CO.

3.2.2 Objetivos Particulares

3.2.2.1. Estudiar el efecto de las propiedades físico-químicas superficiales de los materiales de soporte (SBA-15 modificada superficialmente con CeO_2 y Fe_2O_3).

3.2.2.2. Determinar las propiedades físico-químicas de los soportes mediante las siguientes técnicas: Fisisorción de Nitrógeno a 77 K (S_{BET}), Difracción de Rayos-X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR), Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) en el Rango Ultravioleta – Visible (UV - Vis).

3.2.2.3. Caracterizar los catalizadores preparados a través de un estudio físico-químico utilizando las siguientes técnicas: S_{BET} , DRX, UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y análisis químico por Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-AES).

3.2.2.4. Evaluar la eficiencia catalítica en la reacción de oxidación del CO. Las reacciones se medirán en un reactor de cuarzo de flujo continuo, desde una temperatura de 28°C hasta 200°C, a presión atmosférica.

3.2.2.5. Establecer la relación funcional entre el tamaño, estructura y propiedades electrónicas de los catalizadores con la eficiencia catalítica y así contribuir en la creación de bases científicas para el diseño de mejores catalizadores de oxidación de CO.

IV. METODOLOGIA

La síntesis de los soportes catalíticos y de los catalizadores se llevó a cabo en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro. La caracterización de todos los materiales se realizó con el apoyo de: ICP-CSIC España; (HRTEM), (DRS, S_{BET} , ICP), (FT-IR), (UV - Vis), evaluación catalítica utilizando un reactor de flujo continuo de lecho fijo acoplado a un cromatógrafo de gases y CFATA-UNAM (DRX),

4.1. Reactivos y equipo de laboratorio

4.1.1. Reactivos

En este listado de reactivos se presenta el nombre del reactivo, la marca y su pureza, entre paréntesis aparece la forma abreviada del nombre, como aparece en la descripción de los procesos:

❖ Pluronic P123 (P123)	BASF	
❖ Ácido clorhídrico (HCl)	Merck	36.7%
❖ Tetraetil- <i>orto</i> -silicato (TEOS)	Aldrich	99%
❖ Acido cloroáurico ($HAuCl_4$). $3H_2O$	Aldrich	98%
❖ Hidróxido de Sodio (NaOH)	BakerJ. T.	95%
❖ Agua desionizada (Agua)	Fermon	
❖ Nitrato de cerio (III) ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)	Aldrich	99.99%,
❖ Cloruro de hierro (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	Aldrich	99%,

4.1.2. Equipo de laboratorio

- ❖ Controlador e indicador de temperatura
- ❖ Medidor de pH
- ❖ Platos con agitación magnética
- ❖ Estufa
- ❖ Mufla
- ❖ Material de vidrio común
- ❖ Material de porcelana para las calcinaciones

4.2. Síntesis y caracterización de los soportes catalíticos SBA-15/ (CeO₂)_x y SBA-15x(Fe₂O₃).

4.2.1 Síntesis de la SBA-15.

El material de sílice mesoporosa SBA-15 se preparó de acuerdo al procedimiento descrito por Flodström y Alfredsson (2003), usando el copolímero de tres bloques Pluronic (BASF, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, P123) como agente director de la estructura y tetraetil ortosilicato (TEOS, 98%, Aldrich) como fuente de la sílice, mediante el proceso sol-gel y en medio ácido. Un esquema detallado del procedimiento de síntesis se muestra en la Fig. 32.

4.2.2 Incorporación de los óxidos (CeO₂ y Fe₂O₃).

Los materiales de SBA-15 modificados que contienen CeO₂ [SBA-15x (CeO₂)] y Fe₂O₃ [SBA-15x (Fe₂O₃)], se prepararon por el método de impregnación, usando como fuente de CeO₂, Nitrato de Cerio III (Ce (NO₃)₃.6H₂O, 99.99%, Aldrich, CeN) y como fuente de Fe₂O₃ cloruro de hierro (III) (FeCl₃.6H₂O, 99%,

Aldrich), disueltos en agua desionizada. La Fig. 33 presenta el diagrama de flujo del proceso de la incorporación de los óxidos Ce y Fe.

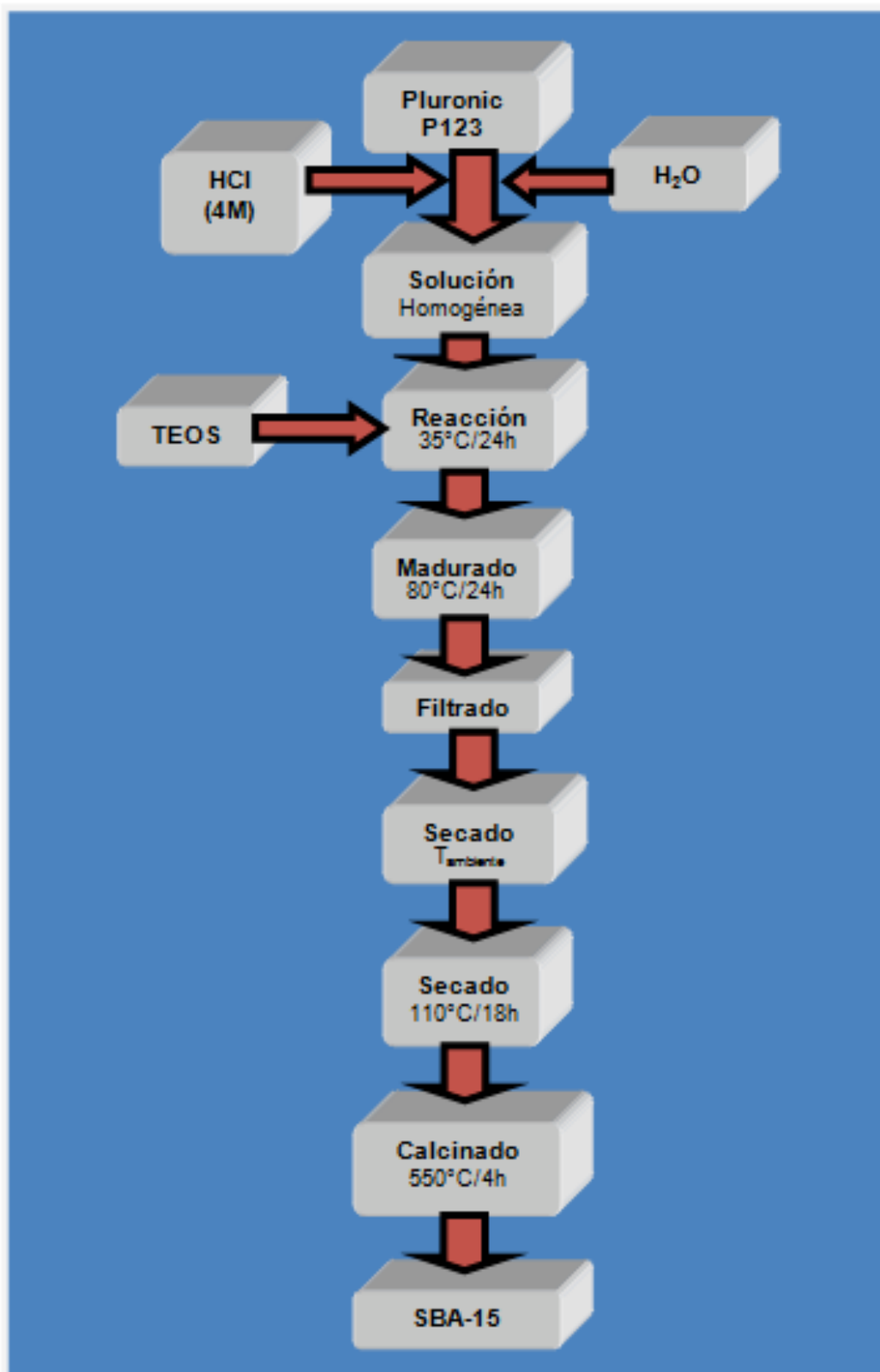


Figura 32. Esquema del procedimiento de síntesis de la SBA-15.

Cada soporte fue preparado con diferente concentración para obtener 0, 5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO_2 y 0, 5, 10, 15 y 20 de Fe_2O_3 . El CeO_2 y Fe_2O_3 fueron incorporados dentro de la SBA-15 a temperatura ambiente. Finalmente los sólidos se secaron a temperatura ambiente y a 110°C , y después se calcinaron a 500°C por 4 h.

La nomenclatura usada para los soportes es:

S15 para SBA-15

S15-xCe para SBA-15 modificada con 5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO_2 .

S15-xFe para SBA-15 modificada con 5, 10, 15 y 20 % en peso de Fe_2O_3

4.2.3. Caracterización de los soportes

La Caracterización superficial de los soportes se realizó mediante algunos métodos físico-químicos tales como: S_{BET} , DRX, DRS en el rango UV-vis, FT-IR.

Con lo anterior se obtuvo información acerca de: las propiedades texturales (área superficial, diámetro y volumen de poro); grado de cristalinidad, fases presentes y mesoporosidad; morfología de los poros y tamaño de las partículas de CeO_2 y Fe_2O_3 .

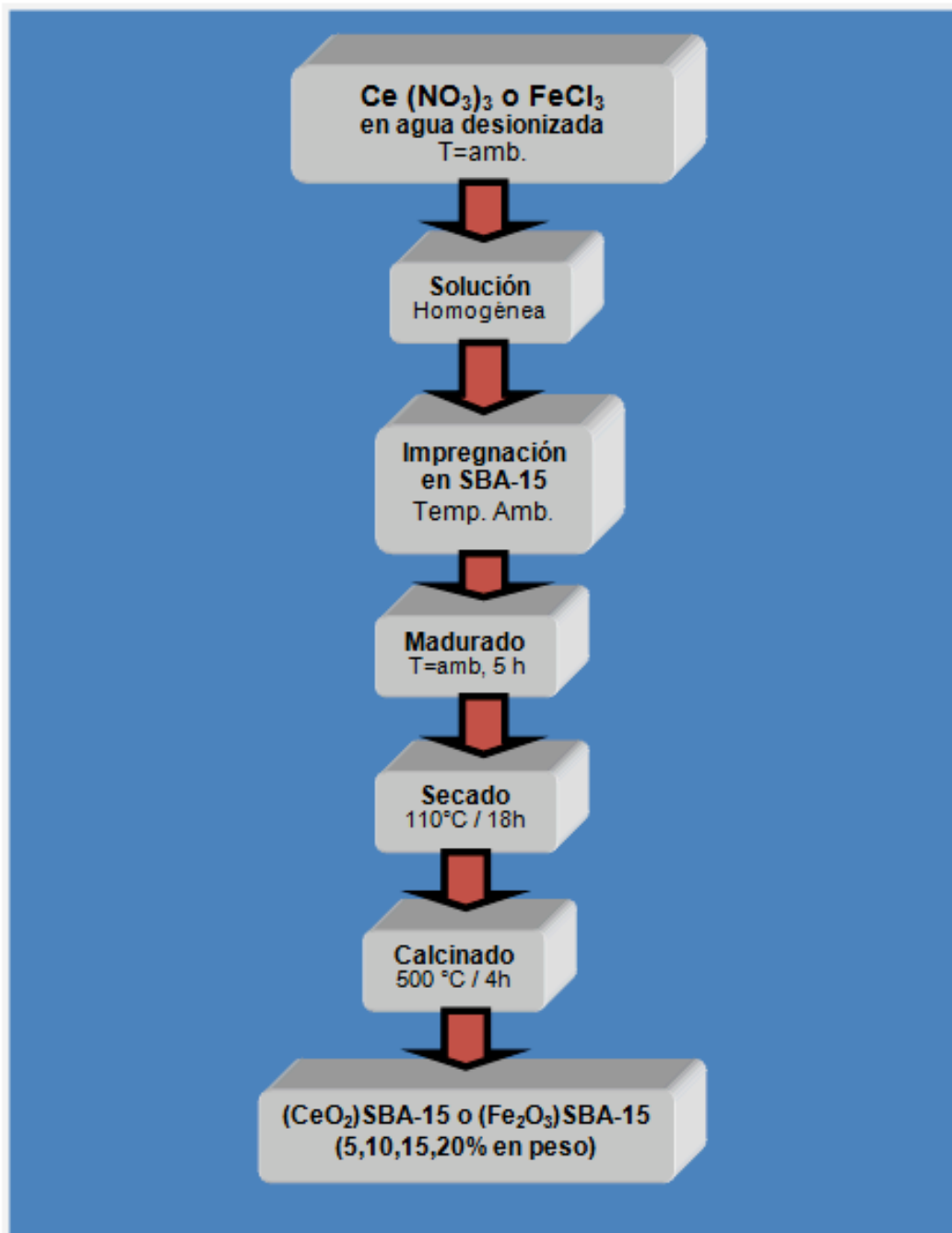


Figura 33. Esquema del procedimiento de integración de CeO_2 y Fe_2O_3 en los poros de la SBA-15.

4.3 Preparación y caracterización de los catalizadores de Au

4.3.1. Preparación de los catalizadores Au/SBA-15x (CeO₂) y Au/SBA-15x (Fe₂O₃).

Se prepararon una serie de catalizadores de Au soportados en SBA-15/x (CeO₂) y SBA-15/x(Fe₂O₃), por el método de deposición por precipitación (DP), utilizando una solución de ácido cloroáurico (HAuCl₄, 99%, Aldrich) como precursor del oro (Au), con una concentración 3×10^{-3} M. El pH de la solución se ajustó a un pH=11, con una solución de NaOH (0.1 M). Entonces 1g de cada soporte de SBA-15/x (CeO₂) y SBA-15/x (Fe₂O₃), con 0, 5, 10, 15 y 20 % en peso, se adiciono para dispersarlo en la solución. Con agitación y a temperatura ambiente (1g por 50 mL de solución). La suspensión obtenida se calentó a 70 ° C y se agitó vigorosamente durante 1 h. Después de cada deposición por precipitación y de enfriar la suspensión, los catalizadores se recuperaron por filtración, se lavaron, y secaron a temperatura ambiente y a vacío. Posteriormente se secaron nuevamente a 110°C por 18 h. En la Fig. 34. se presenta el esquema del procedimiento de deposición de las nanopartículas de Au a un pH 11.

La nomenclatura usada para los catalizadores: Au/S15 para Au/SBA-15 y Au/S15-xCe para los catalizadores de Au soportados en SBA-15 modificada con 5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO₂ y Au/S15-xFe para los catalizadores de Au soportados en SBA-15 modificada con 5, 10, 15 y 20 % en peso de Fe₂O₃

Los catalizadores se denominaron:

- **Au/S15**: para el catalizador libre de Ce y Fe.
- **Au/S15-5Ce, Au/S15-10Ce, Au/S15-15Ce y Au/S15-20Ce**: Para los catalizadores con CeO₂.
- **Au/S15-5Fe, Au/S15-10Fe, Au/S15-15Fe y Au/S15-20Fe** : Para los catalizadores con Fe₂O₃.

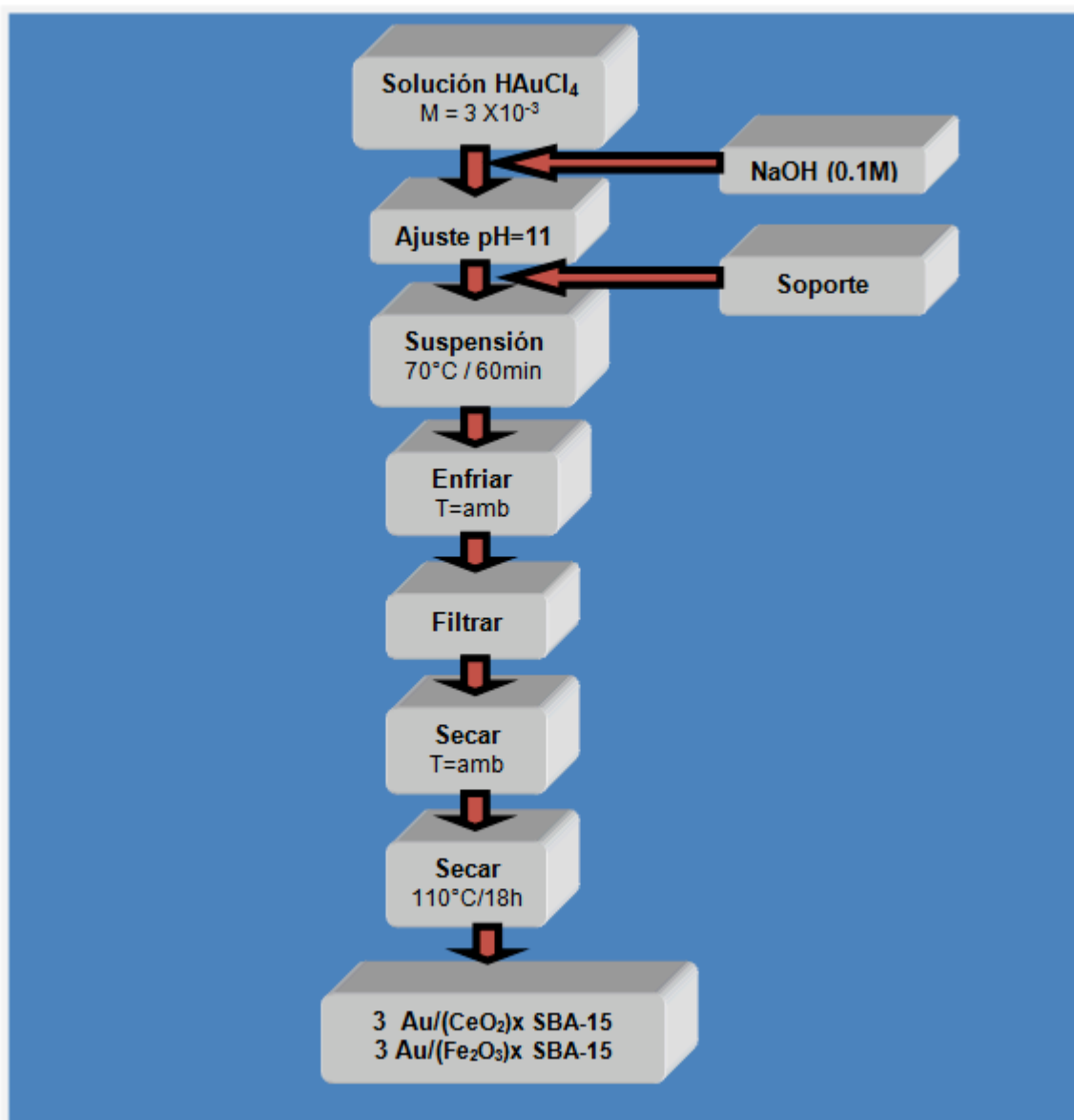


Figura 34. Esquema del procedimiento de deposición de nanopartículas de Au a pH=11.

4.3.2. Caracterización de catalizadores

La caracterización de los catalizadores se realizó mediante algunos métodos físico-químicos tales como: S_{BET} , DRX, UV-vis, HRTEM, espectroscopia, XPS y análisis químico.

Con lo anterior se obtuvo información acerca de las propiedades texturales, estructurales, electrónicas y tamaño de las nanopartículas de Au soportadas

4.4. Caracterización de soportes y catalizadores

La caracterización de los materiales de soporte y de los catalizadores se llevó a cabo por varias técnicas físico-químicas, que antes ya se explicaron, por lo que a continuación se mencionan algunos detalles y condiciones de operación de las pruebas realizadas.

4.4.1. Fisisorción de Nitrógeno a 77K: SBET

Las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores (áreas superficiales, volúmenes de poro y distribuciones del tamaño de poro) se determinaron de las Isotermas de Adsorción-Desorción a N_2 a -196°C , con un aparato Micrometrics TriStar 3000, utilizando los métodos convencionales de BET y BJH. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 150°C por 24 h. a una presión de vacío de (10^{-4} mbar) para asegurar una superficie limpia y seca, libre de cualquier especie adsorbida superficialmente. Las áreas específicas de las muestras fueron calculadas de acuerdo al procedimiento estandarizado BET usando los datos obtenidos de la adsorción de Nitrógeno en la presión relativa de equilibrio en el intervalo de $0.03 < P / P^\circ < 0.3$. La distribución del tamaño de poro fue calculada de las curvas de las isotermas de adsorción-desorción de N_2

correspondientes, usando el método BJH. El volumen total de poro fue estimado de la cantidad de Nitrógeno adsorbido con una presión relativa de 0.99.

4.4.2. Difracción de Rayos-X (DR-X)

Las mediciones de Difracción de rayos X para obtener el grado de cristalinidad de los soportes y de los catalizadores, así como las fases presentes del oxido de Cerio y Hierro y la posible presencia de oro, se determinaron por los patrones de difracción de las muestras en polvo, utilizando radiación α de CuK ($\lambda = 0.154\text{nm}$), en el rango de 2θ de $0.5\text{-}5^\circ$ (bajos ángulos) y $5\text{-}80^\circ$ (altos ángulos), en un difractometro Rigaku modelo Miniflex.

4.4.3. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS - UV-Vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) en el rango del UV-Vis (200 – 900 nm) a temperatura ambiente, permitió obtener información sobre el estado electrónico del metal activo (Au) en los catalizadores y de los grupos de CeO_2 y Fe_2O_3 en los soportes. Este estudio se realizó en un espectrofotómetro UV-vis Varian Cary 5000, equipado con una esfera de integración. Las muestras fueron analizadas en polvo. El respectivo soporte de cada catalizador fue usado como referencia.

4.4.4. Espectro de CO adsorbido (FTIR)

El espectro de CO adsorbido FTIR ha sido tomado en un espectrofotometro con transformada de Fourier 6300 JASCO equipado con un accesorio de reflectancia difusa Harrick (celda HVC-DRP). Las muestras se desgasicaron a 423 K por 0.5 h. Después de desgasicadas, las muestras se enfriaron bajo un flujo de He y entonces el CO fue adsorbido (5% CO/Ar) a temperatura ambiente y

presión ambiente por un flujo de una mezcla de gas de CO/Ar a través de la celda por 15 min.

4.4.5. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

Los estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de las muestras de Au para observar la forma de las partículas de los catalizadores y de los soportes fueron realizadas usando un microscopio JEOL JEM 2000FX operando a 200 kV con muy baja iluminación para evitar la destrucción del material bajo el haz de electrones. Las muestras se analizaron en polvo depositado sobre rejillas de cobre recubiertas con carbón. Para esto el catalizador fue triturado y dispersado ultrasónicamente en acetona a temperatura ambiente y entonces se deposita sobre la micromalla perforada de carbón-cobre para su análisis.

4.4.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma inductivamente Acoplado: ICP-AES.

La carga de Au (% w/w) en los diferentes catalizadores se determinó mediante Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (sus siglas en inglés, ICP-AES). Previo al análisis, las muestras sólidas se sometieron a un proceso de digestión, en una mezcla de HF, HCl y HNO₃ en un horno de microondas por 20 minutos. Posteriormente, se tomaron alícuotas de esta solución y se diluyeron con agua desionizada.

4.4.7. Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis de Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X (XPS) se utilizó para determinar el estado de oxidación de las especies de Cerio, Hierro y Au presentes en los catalizadores. Para lo cual se utilizó un espectrómetro VG

Escalab 200R, equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X de MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV). La muestra es colocada en polvo sobre un portamuestras.

4.5. Evaluación de la actividad y estabilidad catalítica

Las Mediciones de Actividad Catalítica de la oxidación de CO para los catalizadores de Ce (Au/S15-xCe), se realizaron en un reactor de lecho fijo de flujo continuo utilizando 40 mg de cada uno de los catalizadores. Los catalizadores fueron tratados previamente con aire a 200°C por 4 h, posteriormente el reactor fue enfriado a 28°C, el aire fue reemplazado por una mezcla de gases conteniendo 1% en volumen de CO y 1% de O₂ balanceado con N₂ a 1 atm de presión, con un flujo de 80 mL/ min. La concentración molar en el flujo de CO en la mezcla de gases fue de 4.36×10^{-7} moles por segundo. La reacción se llevó a cabo hasta 200°C. Para los catalizadores de Fe (Au/S15-xFe) el reactor se enfrió a 20°C y la reacción se llevo a cabo manteniendo esta temperatura y las condiciones de operación anteriores. Las concentraciones de reactivo (CO sin reaccionar) y de producto de la reacción (CO₂) se cuantificaron mediante análisis por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.

La estabilidad catalítica de los catalizadores de Au para la oxidación de CO se realizó sólo para los catalizadores de Ce (Au/S15-xCe), que presentaron mayor actividad catalítica y se llevo a cabo a 80°C por 8 h. En el caso de los catalizadores de Fe (Au/S15-xFe) la estabilidad catalítica se estudio en todos los materiales, utilizando una temperatura de reacción de 20°C, durante el mismo tiempo de operación (8h). Las muestras fueron evaluadas de manera individual y se pesaron 40mg de cada catalizador. El flujo fue también de 2mL/min por cada mg de catalizador para estas evaluaciones. El análisis de los gases de interés (CO₂ y CO sin reaccionar), se analizaron al salir del reactor con un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890N, Network Systems.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Resultados de CeO₂

5.1.1 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de los soportes (S15, S15-xCe) y de los catalizadores (Au/S15, Au/S15-xCe), se evaluaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. En la Figura 35 se presentan y se comparan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes y de los catalizadores.

5.1.1.1 Isothermas de adsorción- desorción de N₂

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todas las isothermas muestran una forma característica del tipo IV y una Histéresis H1 que es representativa de sistemas mesoporosos (Sing,1985). En general, las isothermas de los soportes y catalizadores muestran una región bien definida en el rango de presiones relativas altas $0.4 < P/P_0 < 0.8$ que representa el llenado espontáneo de los mesoporos debido a la condensación capilar, indicando la presencia de mesoporos uniformes.

5.1.1.1.1. Efecto de la carga de Ce en la S15

Las isothermas del soporte S15 (libre de ceria) y de su respectivo catalizador Au/S15 muestran la región correspondiente al llenado espontáneo de los mesoporos por condensación capilar en el rango de presiones relativas altas de $0.6 < P/P_0 < 0.8$, sin embargo, la presencia de ceria en la S15 provoca un

desplazamiento de esta región a menores presiones relativas $0.4 < P/P_0 < 0.7$. Este resultado claramente indica que los nanocristales de CeO_2 se encuentran dispersos en el interior de los poros de la S15. Esta situación provocará una disminución en el diámetro de poro de la S15.

También, se puede ver que las isotermas de los catalizadores Au/S15-xCe son muy similares a las de sus respectivos soportes S15-xCe, indicando que las nanopartículas de oro se depositaron en el interior de los poros de los soportes y muy probablemente en interacción con los nanocristales de CeO_2 .

En consecuencia, se puede afirmar que la presencia de diferentes cantidades de nanocristales de CeO_2 y de las nanopartículas de oro no destruye la estructura hexagonal de la S15.

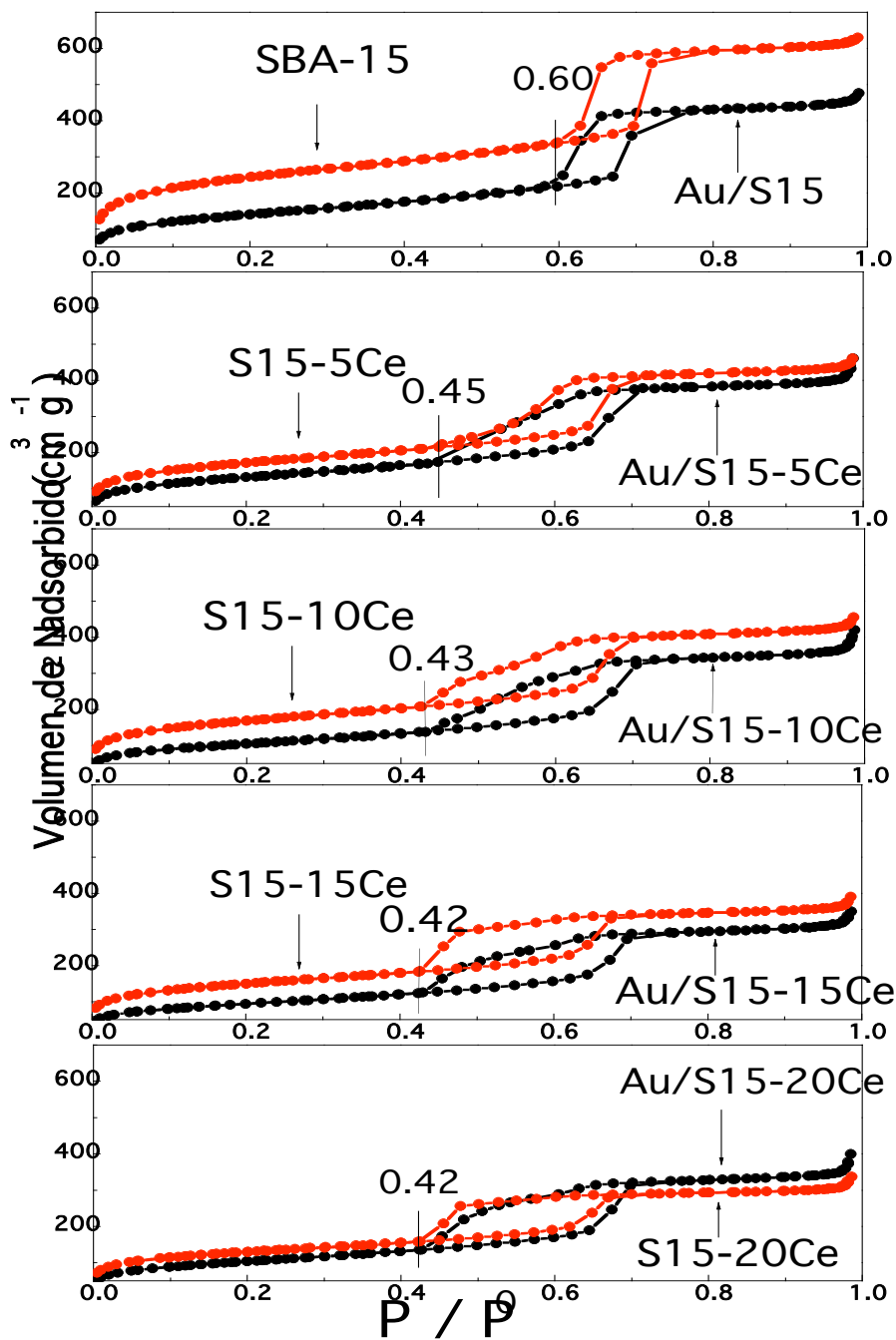


Figura 35. Isothermas de adsorción - desorción de N₂ a -196°C de los soportes (S15, S15-xCe) y catalizadores (Au/S15, Au/S15-xCe), en donde se observa que son Tipo IV y presentan Histéresis H1, de acuerdo con la IUPAC.

En general los valores de S_{BET}, V_{total}, de los sustratos tienden a disminuir al aumentar el porcentaje de ceria en el sustrato SBA-15 (Tabla 8). El área

superficial específica de todos los soportes es muy alta y disminuye en el siguiente orden: S15 ($819 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-5Ce ($584 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-10Ce ($575 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-15Ce ($506 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-20Ce ($483 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Similarmente, el volumen de poro disminuye de $0.96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la S15 a $0.50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para S15-20Ce. Por lo tanto, la gran disminución en el área superficial específica y el volumen de poro después de la carga de ceria implican que las agrupaciones o cúmulos (clusters) de ceria se han confinado o están confinados dentro de los canales de la S15.

5.1.1.1.2 Efecto de la carga de oro dentro de los sustratos S15 y S15-xCe.

Se puede ver que las isotermas de los catalizadores Au/S15-xCe son muy similares a las de sus respectivos soportes S15-xCe, indicando que la incorporación de las nanopartículas de oro no modifica la estructura mesoporosa de la SBA-15 y que estas se depositaron en el interior de los poros de los soportes y muy probablemente en interacción con los nanocristales de CeO_2 .

Como se esperaba, los catalizadores de oro tuvieron una menor área superficial específica que la de sus respectivos soportes (Tabla 8). El área superficial específica de los catalizadores de oro disminuye en el siguiente orden: Au/S15 ($487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-5Ce ($462 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-10Ce ($370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-20Ce ($365 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-15Ce ($330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). La disminución en la superficie específica no es lineal con el contenido de Ce y Au de los catalizadores.

Si embargo, la mayor caída en el área superficial específica se observó cuando las nanopartículas de oro se depositaron en el soporte de S15 libre de Ce (Au/S15). Esto podría explicarse debido a que en este catalizador se están formando nanopartículas de oro de mayor tamaño y que tienden a bloquear los poros de la S15 y en consecuencia a disminuir marcadamente el área superficial específica.

Estos resultados indican que la presencia del CeO_2 en la S15 provoca una alta dispersión de las nanopartículas oro y en consecuencia podemos afirmar que las nanopartículas de oro están en interacción con las partículas de CeO_2 .

5.1.1.2 Distribución del tamaño de poro

La distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizadores se presenta en la Fig. 36 (A, B), calculadas por el método BJH utilizando los datos de la isoterma de desorción. Como se ve en la Figura 36 (A), todos los soportes muestran una distribución de tamaño de poro estrecha (uniforme). El soporte libre de cerio muestra una distribución de tamaño de poro uniforme centrada alrededor de 7.2 nm. La incorporación de las partículas de ceria en la S15 ocasiona una disminución en el tamaño de poro de 1.1 nm, pues ahora las distribuciones de tamaño de poro, que también son estrechas, se centran en aproximadamente 6.1 nm, e independientemente de la carga de ceria. Estos resultados indican que las pequeñas partículas de CeO_2 se han distribuido uniformemente en el interior de los poros de la S15, sugiriendo que la S15 tiene una alta capacidad (debido a la alta porosidad) para dispersar las partículas de CeO_2 en el interior de sus poros.

La comparación del diámetro de poro promedio (Tabla 8) indica que todos los sustratos muestran un diámetro de poro promedio similar (4.5-4.8 nm). Tomando en cuenta que los valores de V_{total} (Tabla 8) disminuyen con el incremento del contenido de Ce, se podría deducir que las especies de Ce bloquean principalmente los poros (microporos) localizados dentro de las paredes de los mesoporos (Vradman, 2006).

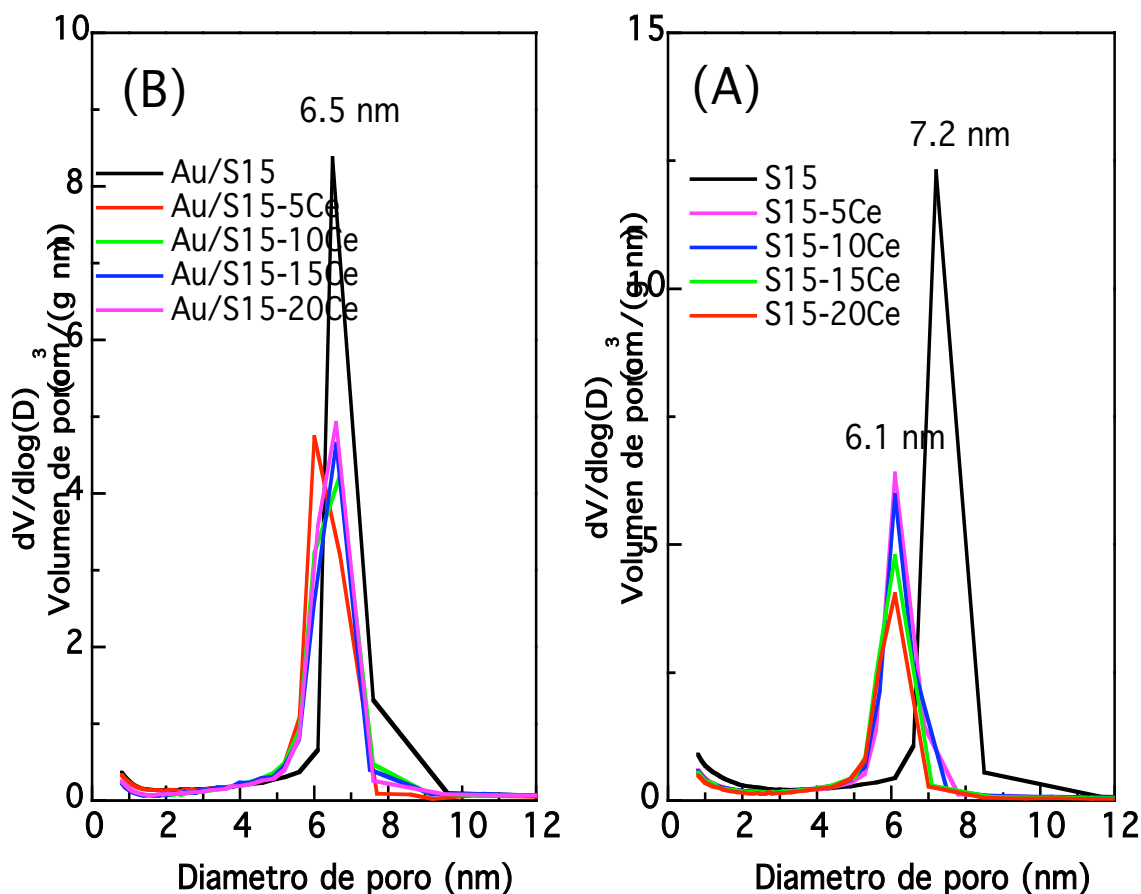


Figura 36. Distribución del tamaño de poro de (A) soportes y (B) catalizadores determinada de la curva de adsorción de las isotermas de adsorción - desorción de N_2 usando la metodología de BJH.

En la Figura 36 (B) todos los catalizadores muestran también una distribución de tamaño de poro estrecha (uniforme). Cuando las nanopartículas de oro se depositan en los soportes modificados con ceria se observa una muy ligera disminución del tamaño de poro de los soportes. Indicando que las nanopartículas de oro son muy pequeñas y se encuentran altamente dispersas en el interior de los poros de estos soportes y muy probablemente en interacción con las partículas de ceria. Aquí nuevamente observamos el efecto benéfico de la presencia de las partículas de ceria en la S15.

Cuando las nanopartículas de oro se depositan en la S15 libre de ceria, se observa una disminución importante del tamaño de poro, pasando de 7.2 nm para la S15 a 6.5 nm para el catalizador Au/S15. En este caso, podemos afirmar que no hay una alta dispersión de las nanopartículas de oro en la superficie de la S15.

Se observa en la Tabla 8 que la incorporación de Au en los soportes produce cambios menores en las propiedades texturales, con respecto a la incorporación de Ceria.

Tabla 8. Propiedades Texturales^a de los soportes y catalizadores de Ce.

Muestra	S_{BET} (m²/g)	V_t (m³/g)	d (nm)
S15	819	0.964	4.7
S15-5Ce	584	0.694	4.8
S15-10Ce	575	0.683	4.8
S15-15Ce	506	0.581	4.6
S15-20Ce	483	0.498	4.5
Au/S15	487	0.718	5.9
Au/S15-5Ce	462	0.668	5.8
Au/S15-10Ce	370	0.609	6.6
Au/S15-15Ce	330	0.515	6.2
Au/S15-20Ce	365	0.577	6.3

^a Determinadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C; S_{BET}: BET área superficial; V_t: volumen total de poros; d: diámetro de poro promedio (nm).

En la Tabla 8 se resumen los resultados de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. Se puede observar que la incorporación de las partículas de Ceria provoca una disminución tanto en el área superficial como en el volumen total de poro de la S15. Esta disminución se puede explicar en base al bloqueo parcial de los poros en la S15. La incorporación de las nanopartículas de

Au en la S15 pura disminuye de manera severa el área superficial y el volumen de poro de la S15, lo que se podría explicar en base a la formación de grandes partículas de Au que bloquean los poros de la S15. Sin embargo, la incorporación de las nanopartículas de Au en los soportes de S15 modificada con CeO₂ provoca una disminución menos drástica del área superficial y una disminución menor del volumen de poro, indicando que la presencia del CeO₂ en la S15 favoreció una alta dispersión de las nanopartículas de Au.

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX), ángulos bajos y ángulos altos

5.1.2.1 Difracción de Rayos X, ángulos bajos

En la Figura 37 (a, b) se muestran los patrones de difracción de rayos-X a bajos ángulos de los soportes y catalizadores. En la Figura 37 (a) se puede ver que independientemente de la carga de ceria, todos los soportes muestran tres reflexiones típicas bien definidas, que están asociados con la simetría hexagonal $p6mm$ bidimensional de la mesoestructura, de los poros del material SBA-15, reportados previamente (Zhao-Huo et al., 1998a; Nava et al. 2007). Una reflexión de alta intensidad aproximadamente en 1.0° de 2θ [1 0 0] y dos picos de baja intensidad cerca en 1.7° y 2.0° de 2θ , correspondientes a las reflexiones, [1 1 0] y [2 0 0], respectivamente. La presencia de la ceria provoca un desplazamiento muy ligero del pico de mayor intensidad [h k l = 1 0 0] a ángulos mayores en 2θ de 1.00° a 1.10° ocasionando una pequeña disminución de los espacios d_{100} . Estos cambios indican que la ceria se encuentra en el interior de los poros de la SBA-15. Además, de que la estructura mesoporosa de la SBA-15 prácticamente permanece intacta con la presencia de la ceria.

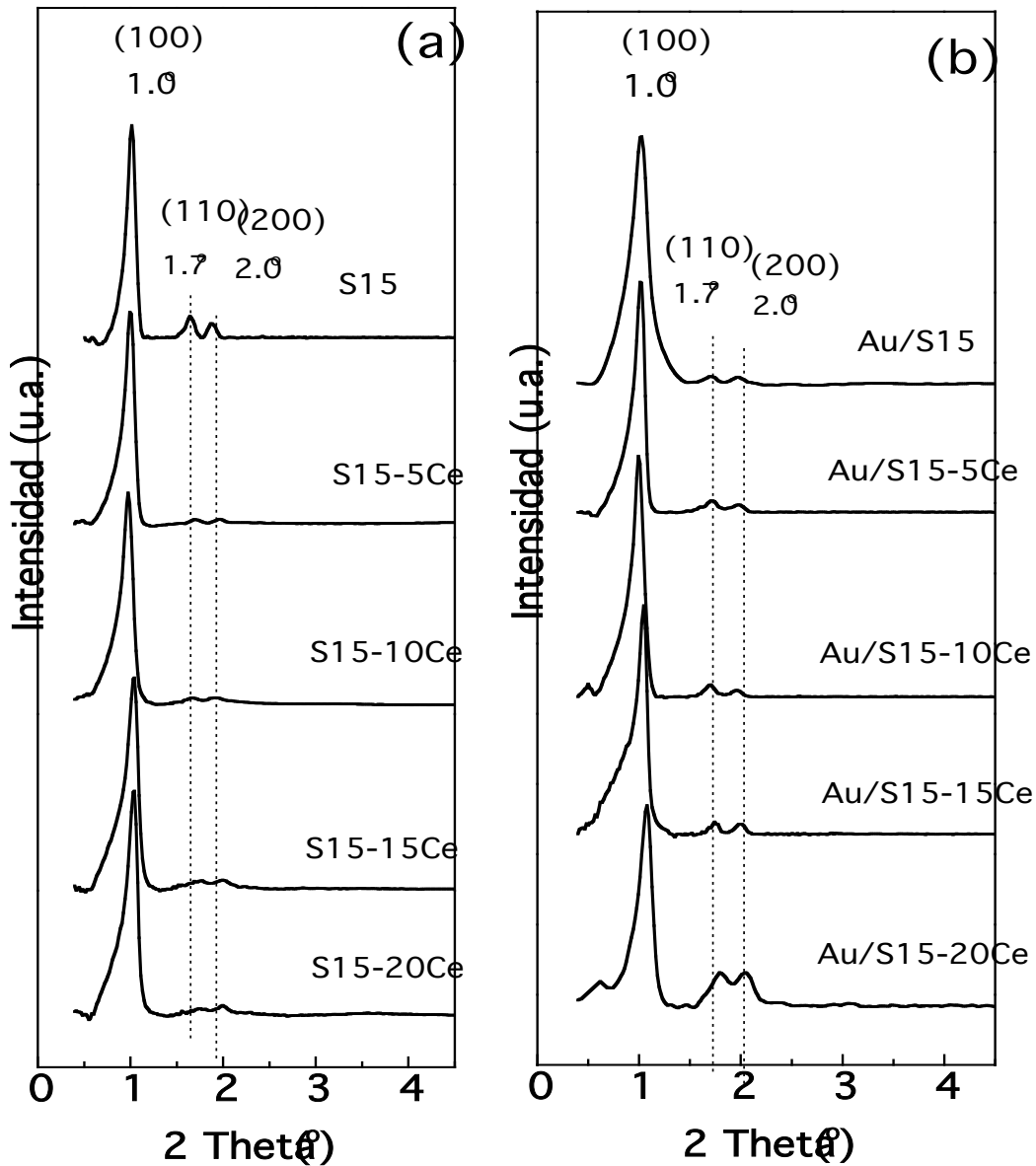


Figura 37. Patrones de Difracción de rayos X a bajos ángulos (a) soportes puros, (b) catalizadores secos. Los picos (1 0 0) están escalados a la misma altura. Los difractogramas son indexados de acuerdo a la mesoestructura hexagonal bi-dimensional ($p6mm$).

Los patrones de difracción de rayos-X a bajos ángulos (Fig. 37(b)) de los catalizadores presentan las difracciones asociadas con la estructura de poro hexagonal en 2θ de 0.5° a 2° denominadas: [1 1 1], [1 1 0] y [2 0 0] (Zhao-Huo et

al., 1998a; Nava et al. 2007). Esto significa que la estructura mesoporosa de la SBA-15 no sufre cambios importantes después de la deposición de las nanopartículas de oro.

5.1.2.2 Difracción de Rayos X, ángulos altos

En este estudio, los materiales de soporte S15-xCe se prepararon por mojado incipiente del material SBA-15 con Nitrato de Cerio III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) seguido de una calcinación a 500°C por 4 h. De esta manera se espera la formación de cristales de óxido de Cerio sobre la superficie del soporte.

Los patrones de difracción de Rayos X a ángulos altos de la silica mesoporosa con varias cargas de CeO_2 después de la calcinación a 500°C por 4 h se muestran en la Fig. 38. La muestra que contiene 5 % en peso de CeO_2 (S15-5Ce) presenta tres reflexiones débiles y amplias en 2θ de 28.6° , 47.5° y 56.3° , característico de los planos [1 1 1], [2 2 0] y [3 1 1] de la estructura cúbica de la ceria (tarjeta PDF no. 43-1002). Indicando, que en esta muestra los cristalitos son muy pequeños, menores a 4 nm (de acuerdo con la sensibilidad de detección de la técnica de difracción).

Al incrementar el contenido de CeO_2 se observan esos mismos picos y otros adicionales, con mayor intensidad. Indicando que el tamaño de los cristalitos de ceria son de mayor tamaño en comparación con el de la muestra con el más bajo contenido de ceria. Las muestras que contienen 10, 15 y 20% en peso de CeO_2 (S15-10Ce, S15-15Ce y S15-20Ce), exhiben cuatro líneas de difracción bien definidas a 28.6° , 33.1° , 47.5° y 56.3° , respectivamente que corresponden a los espacios 3.12, 2.71, 1.91 y 1.63 Å, característico de los planos [111], [200], [220] y [311] de la estructura cubica de Ceria, $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (PDF tarjeta No. 43-1002).

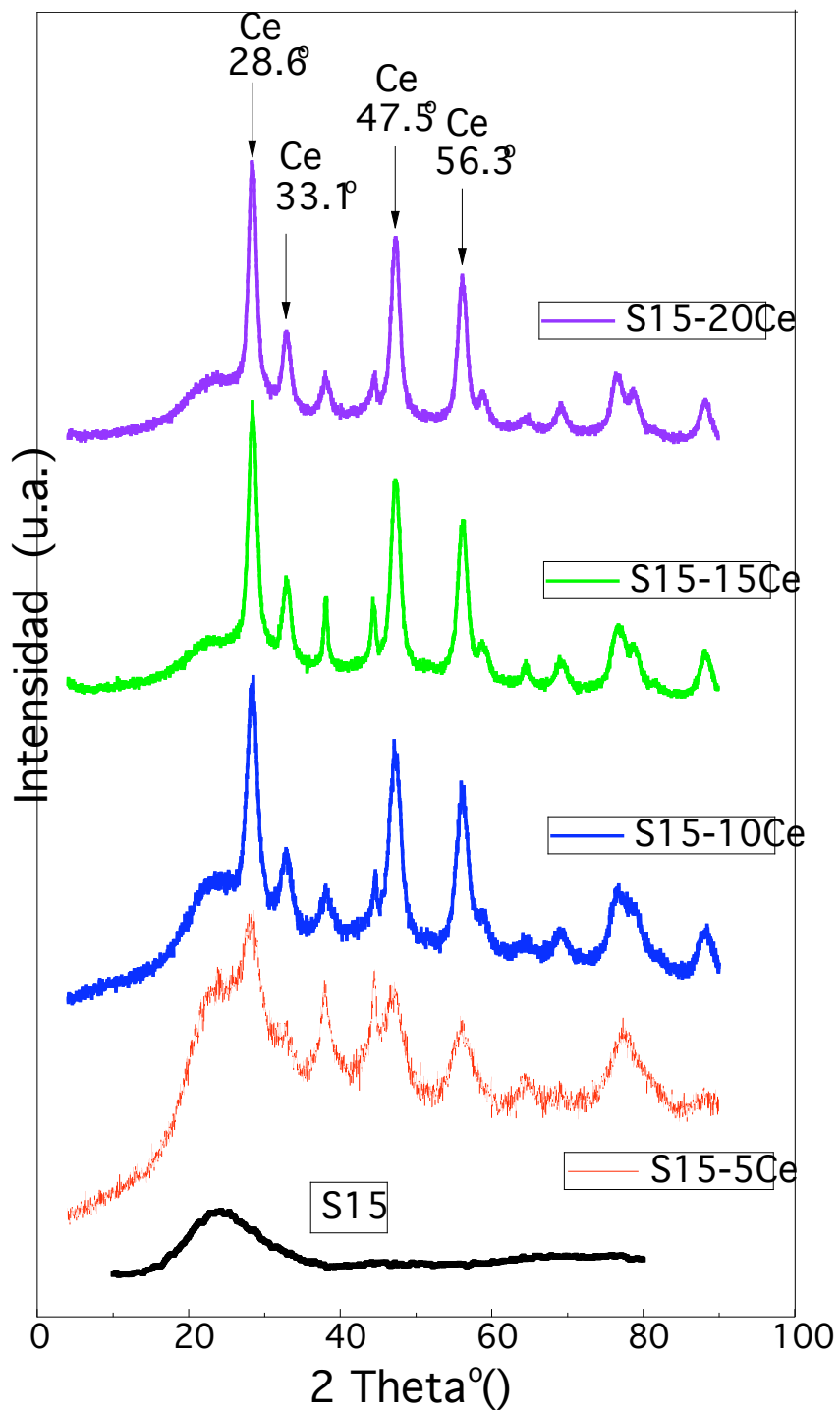


Figura 38. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los soportes puros (S15-xCe).

Este resultado indica que después de la calcinación a 500°C por 4 h el CeO_2 se presenta en todas las muestras como cristales de tamaño nanométrico.

Sobre la base de la mitad de la altura de el pico de difracción más intenso [1 1 1] de CeO₂, el tamaño promedio de la partícula de CeO₂, en las muestras con 10, 15 y 20 % en peso de CeO₂, es de 7.1, 13.9 y 26.0 nm, respectivamente (estimado a partir de la ecuación de Scherrer (Warren, 1969).

La Fig. 39 muestra los patrones de difracción de Rayos X (XRD), a ángulos altos de los catalizadores.

En los difractogramas de los catalizadores que contienen ceria se observan las reflexiones características de la estructura cúbica del CeO₂.

Los picos de difracción de rayos X para el Au metálico ($2\theta = 38.1^\circ, 44.2^\circ, 64.6^\circ$ y 77.5°) que corresponden a los planos [111], [200], [220] y [311], respectivamente, de la celda unitaria fcc (JCPDS-ICDD 04-0784), son visibles en los difractogramas de nuestros catalizadores Au/S15-xCe.

Para los catalizadores que contienen Ce, el tamaño de la partícula de Au⁰ calculado a partir de los espacios d_{100} , sigue la tendencia: Au/ S15-10Ce (4.4 nm) < Au/ S15-5Ce (5.5 nm) < Au/ S15-15Ce (8.9 nm) < Au/ S15-20Ce (12.3 nm). Esta tendencia indica claramente que la presencia de una gran cantidad de CeO₂ en la superficie del sustrato de la SBA-15 tiene un efecto negativo para el tamaño de la partícula de oro depositada.

Estos resultados indican que en los catalizadores con bajas cargas de ceria, las nanopartículas de Au están altamente dispersas, con un tamaño de partícula alrededor de 5 nm. Por lo que el contenido de Ceria y su tamaño de partícula tienen una influencia muy marcada en el tamaño de los nanocristales de Au y su distribución.

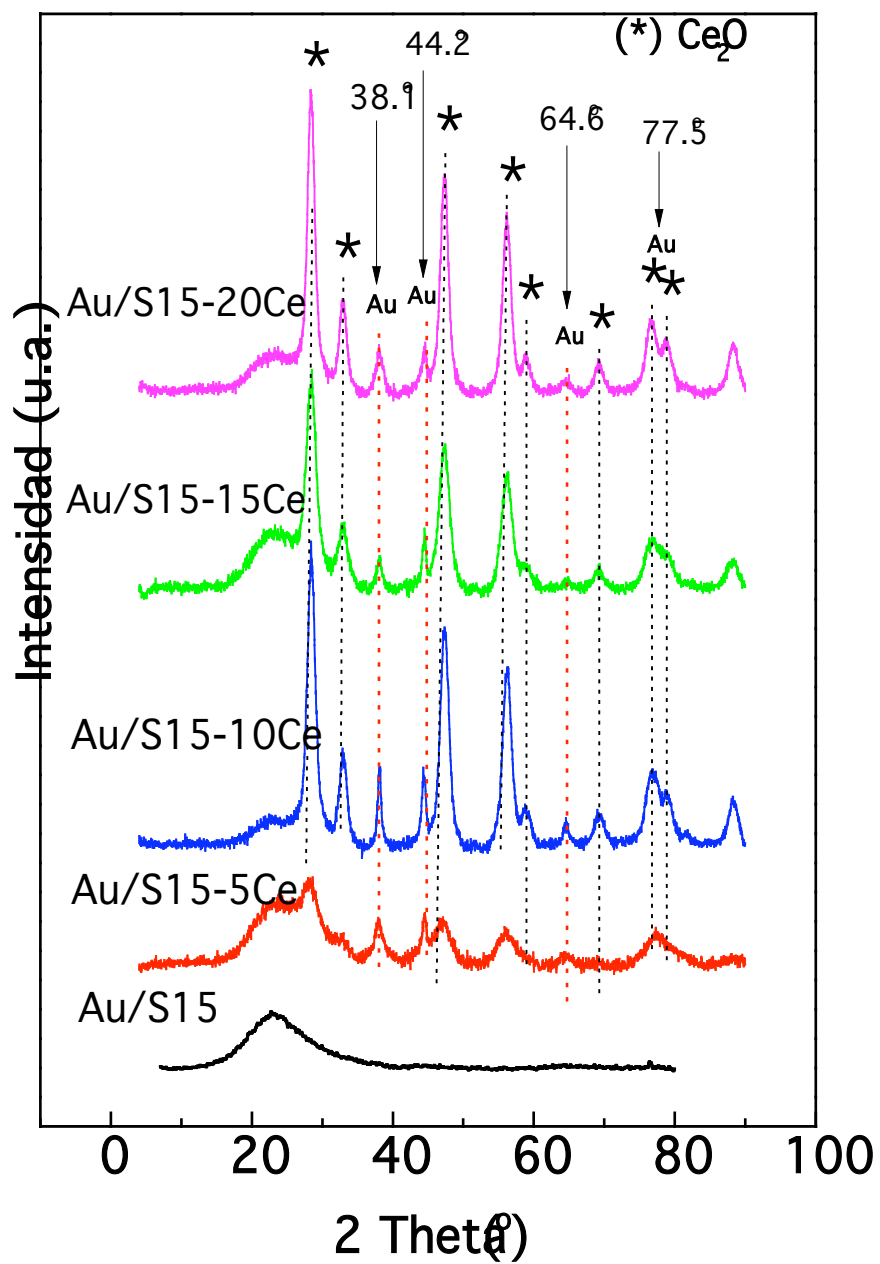


Figura 39. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los catalizadores de oro secos (Au/S15-xCe).

5.1.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis)

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis se conoce por ser una prueba muy sensible para la identificación de iones metálicos de coordinación, su existencia en la estructura y su posición en la estructura del metal contenido en las zeolitas (materiales mesoporosos).

Los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-vis de los soportes (S15-xCe) se presentan en la Figura 40. Como se puede ver en esta figura, excepto para el soporte libre de ceria (S15), todos los demás soportes que contienen ceria (S15-xCe) muestran dos picos centrados alrededor de 232 y 290 nm. Los cuales no son fáciles de interpretar debido al gran ancho de banda y a la reflectancia específica, lo cual se observa frecuentemente en los espectros de la ceria. Se sabe perfectamente que el CeO_2 presenta la estructura de la fluorita, en donde cada anión O^{2-} está rodeado por un tetraedro de cationes Ce^{4+} situado en el centro de un arreglo cúbico de aniones O^{2-} equivalentes (Binet et al., 1999). Por lo tanto, la banda de absorción alrededor de 290 nm se podría asociar con la presencia de los iones Ce^{4+} , en una coordinación estructural tipo fluorita (Bensalem et al., 1995; Laha et al., 2002). Sin embargo, el ancho de esta banda sugiere que los iones de Ceria podrían tener más de un simple estado de oxidación.

Aunque la posición del pico de Au en el estado metálico es generalmente aceptada entre 500-600 nm (banda plasmón), la posición del pico de las especies iónicas de Au se encuentra todavía en discusión. Sin embargo, se ha reportado que los cationes de Au^+ exhiben una banda de absorción alrededor de los 240 nm, mientras que pequeños cúmulos o “clusters” tales como el $(\text{Au})_n^{\delta+}$ exhiben una banda alrededor de los 390 nm (Margitfalvi, 2002).

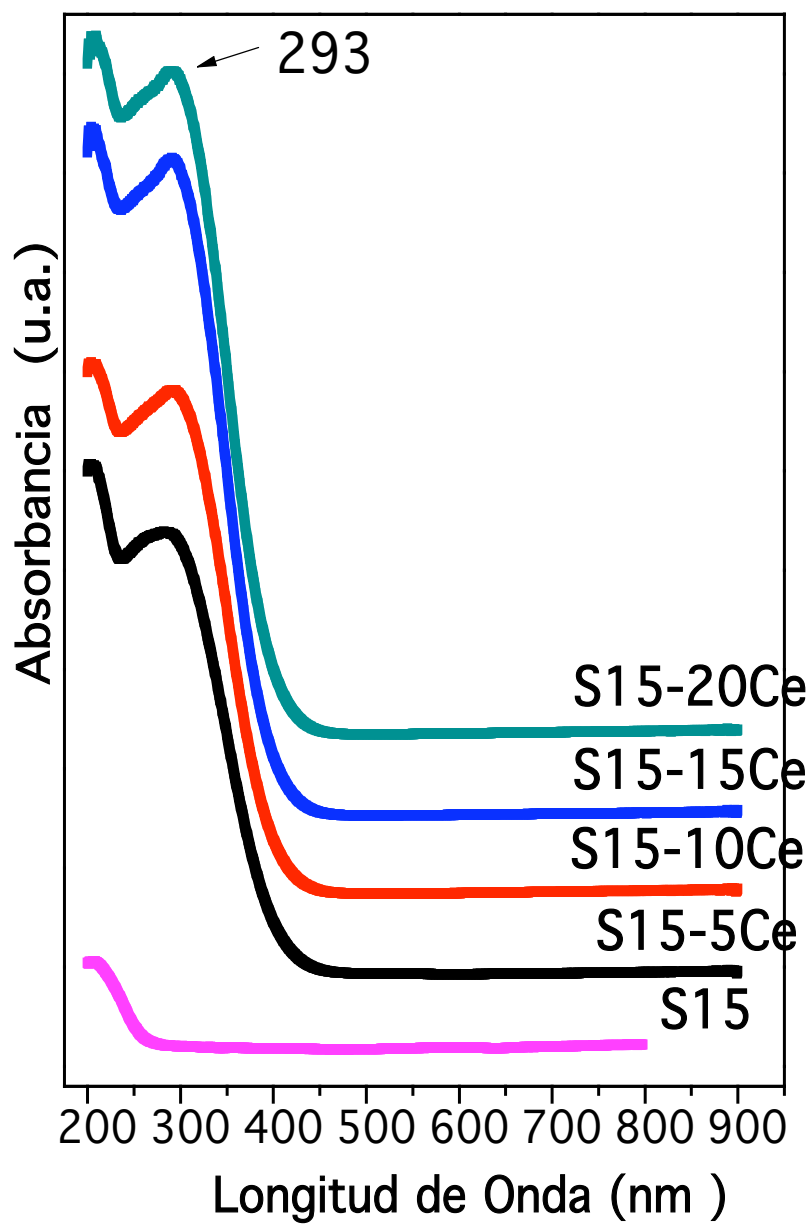


Figura 40. Espectros DRS UV-vis de los soportes: S15; S15-5Ce; S15-10Ce; S15-15Ce; S15-20Ce.

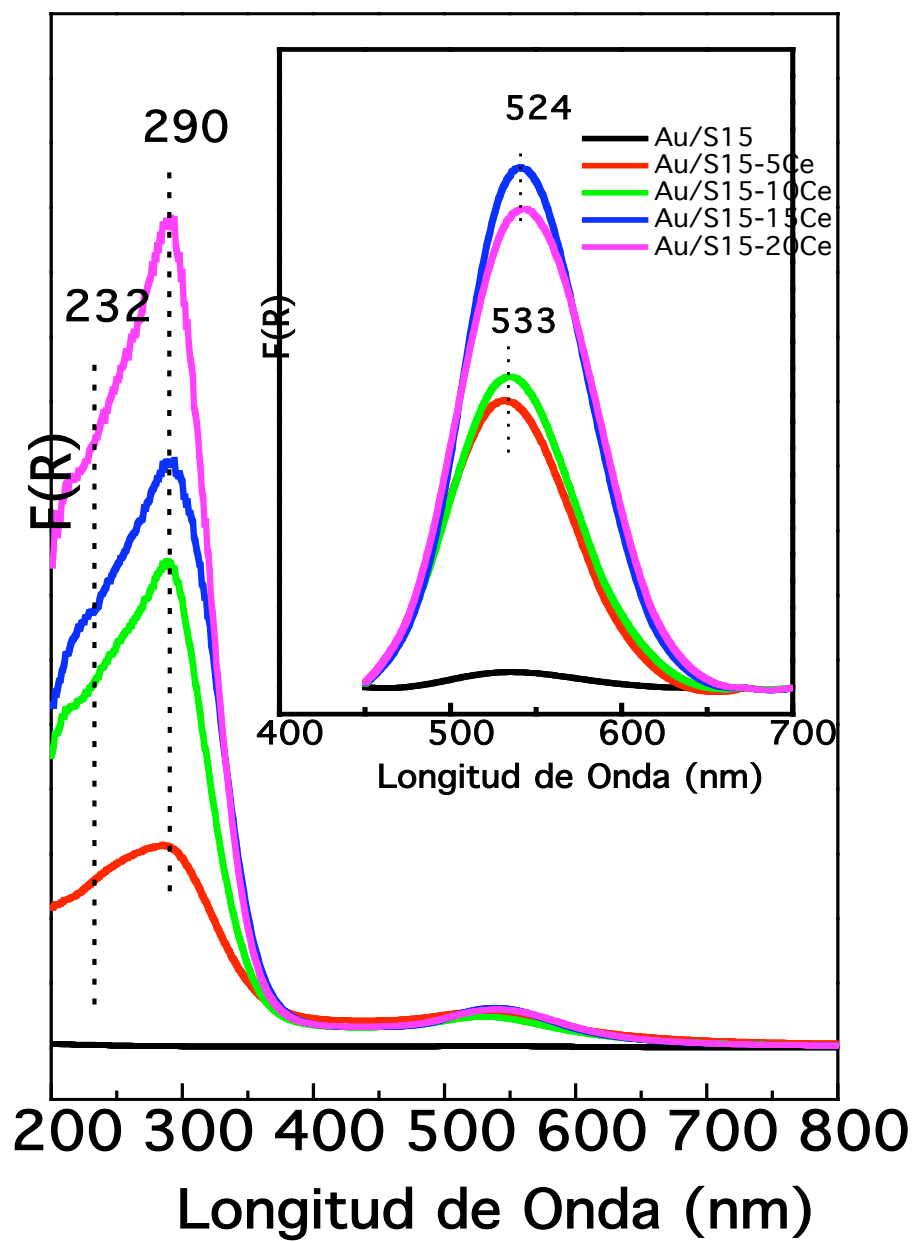


Figura 41. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores : Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce.

En adición a las bandas de transferencia de carga debido al CeO_2 , los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-vis de los catalizadores Au/S15-xCe presentan una banda ancha en la región de los 450-700 nm, tal como se observa en la Figura 41, la cual no se presentó para los soportes puros. Para los catalizadores secos (Au/S15-xCe), la banda típica del plasmón de pequeñas partículas de Au aparece muy claramente centrada a 524 nm como lo muestra el recuadro insertado en la Fig 41. Como se puede ver, hay un pequeño desplazamiento hacia el rojo de la vibración longitudinal del plasmón, lo cual es más evidente a altas cargas de CeO_x (de 533 a 524 nm). No hay una explicación simple para este fenómeno debido a que la posición del pico de la resonancia superficial del plasmón se correlaciona con ambos tamaño de partícula y el índice reflectivo de los materiales de soporte (Lee et al., 2004). Además, se necesita tener en mente que el CeO_x tiene el potencial para alterar el ambiente local del oro, induciendo desplazamientos en la posición de las bandas y la naturaleza de las especies de CeO_x que puede variar con la carga total de Ce.

Finalmente, tomando en cuenta los datos de IR (ver más adelante), el desplazamiento observado en la banda máxima del plasmón se podría inducir mediante la interacción Ce-Au.

En resumen, los espectros de reflectancia difusa (DRS UV-vis) de los catalizadores secos (Au/S15-xCe) presentes en la Fig. 42 muestran una banda centrada en 520 nm que es típica del “plasmón” debido a pequeñas partículas de Au metálico en los catalizadores de Au/S15-xCe, lo que confirma la presencia de la especie Au^0 (Margitfalvi, 2002; Blatchford, 1982).

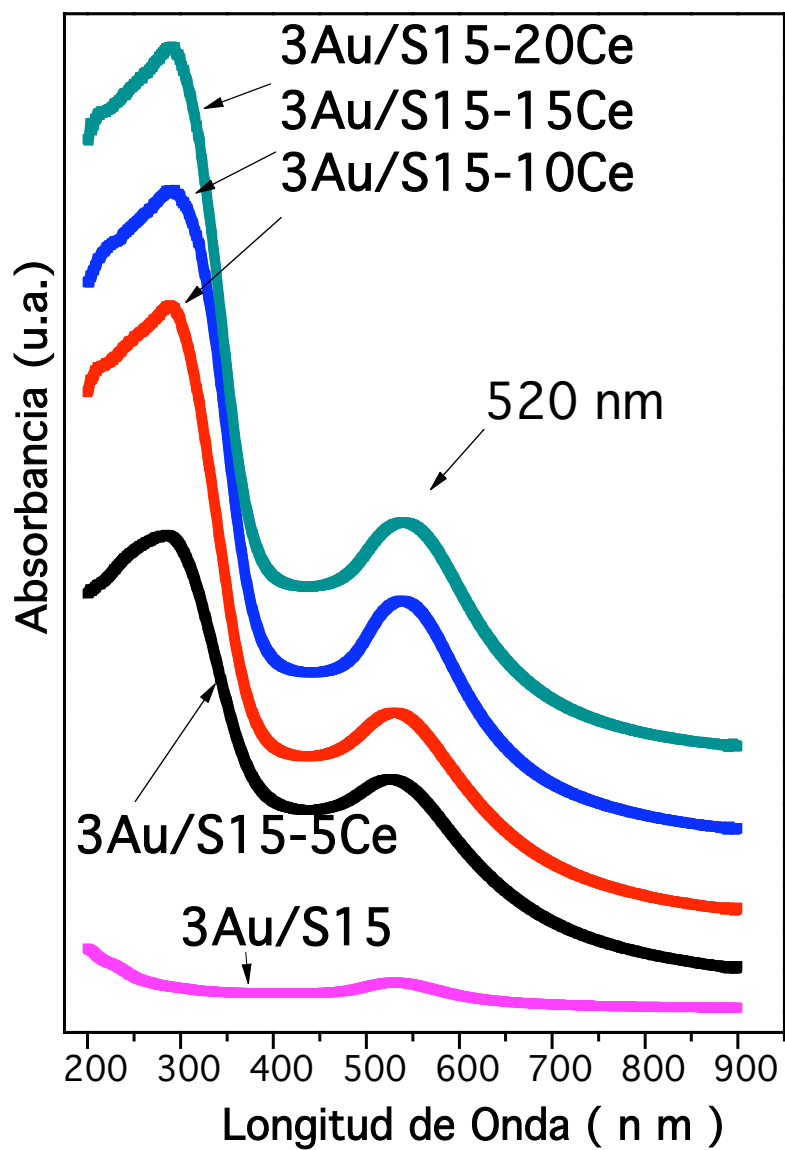


Figura 42. Espectros DRS UV-vis de catalizadores de Oro: Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce.

5.2.5. Espectros de FTIR de CO adsorbido

Es comúnmente aceptado en estudios de adsorción de CO en superficies metálicas que la fuerza de enlace del CO con el metal se podría relacionar a la estructura electrónica del metal, mientras que el modo de adsorción depende principalmente de los factores geométricos. En este estudio, se utilizó la quimisorción de CO para revelar la naturaleza de los sitios de oro en los catalizadores recién preparados desgasificados a 350 °C. La Figura 43 muestra los espectros de absorción de FTIR en la región de 2250-1900 cm^{-1} de la interacción de los catalizadores con 4 mbar de CO a temperatura ambiente por 15 min. Como se observa en esta figura, independientemente de la carga de Ce, todos los catalizadores muestran una banda intensa en 2010 cm^{-1} (1993-1987 cm^{-1} para los catalizadores que contienen Ce). Esta banda es muy similar a la de 2009 cm^{-1} previamente reportada en Au/ZnO (Bocuzzi et al., 1994) y Au/TiO₂ (Debeila et al., 2002) y se podría asignar a una molécula de CO adsorbida en los sitios de oro metálico (Bocuzzi and Chiorino, 2000). Después de la carga de ceria, la intensidad de esta muy intensa banda disminuye y le ocurre un desplazamiento de 2009 a 1987 cm^{-1} . Un incremento en el desplazamiento de la banda con un incremento en la carga de Ce indica que más moléculas de CO comienzan a enlazarse con enlaces tipo puente incrementándose con el contenido de Ce en los catalizadores. Las absorciones en 1992 cm^{-1} debido a especies de CO enlazadas por enlaces tipo puente han sido reportadas a presentarse en sistemas de Au/ZrO₂ (Knell, 1992).

Otras dos bandas interesantes se observan en la región 2075-2225 cm^{-1} . En esta región, la muestra libre de cerio Au/S15 presenta dos bandas de muy baja intensidad en 2114 y 2162 cm^{-1} . La carga de Ce provocó un desplazamiento hacia el azul de ambas bandas a 2124 y 2170 cm^{-1} , respectivamente, y a un gran incremento en sus intensidades. De acuerdo con lo reportado en la literatura, la banda a 2124 cm^{-1} (2114 cm^{-1} para Au/S15) se debe probablemente a la interacción $\text{O}_2^- - \text{Au}^+ - \text{CO}$ (Bocuzzi y Chiorino, 2000) mientras que la banda a 2170 cm^{-1} (2162 para Au/S15) se podría atribuir a la adsorción de CO en sitios de

oro parcialmente reducidos (Debeila et al., 2002). En efecto una banda similar fue previamente asignada al carbonilo monodentado unido a sitios de Au⁺ (Lee y Schwank, 1986). En realidad, una banda similar fue asignada previamente a un carbonilo monodentado enlazado a sitios de Au⁺. Para los catalizadores que contienen Ce, la banda en 2170 cm⁻¹ también se podría atribuir al CO adsorbido en cationes de Ce⁴⁺, siendo más o menos insaturados coordinativamente en comparación a sus coordinaciones en el bulto (Bensalem et al., 1995).

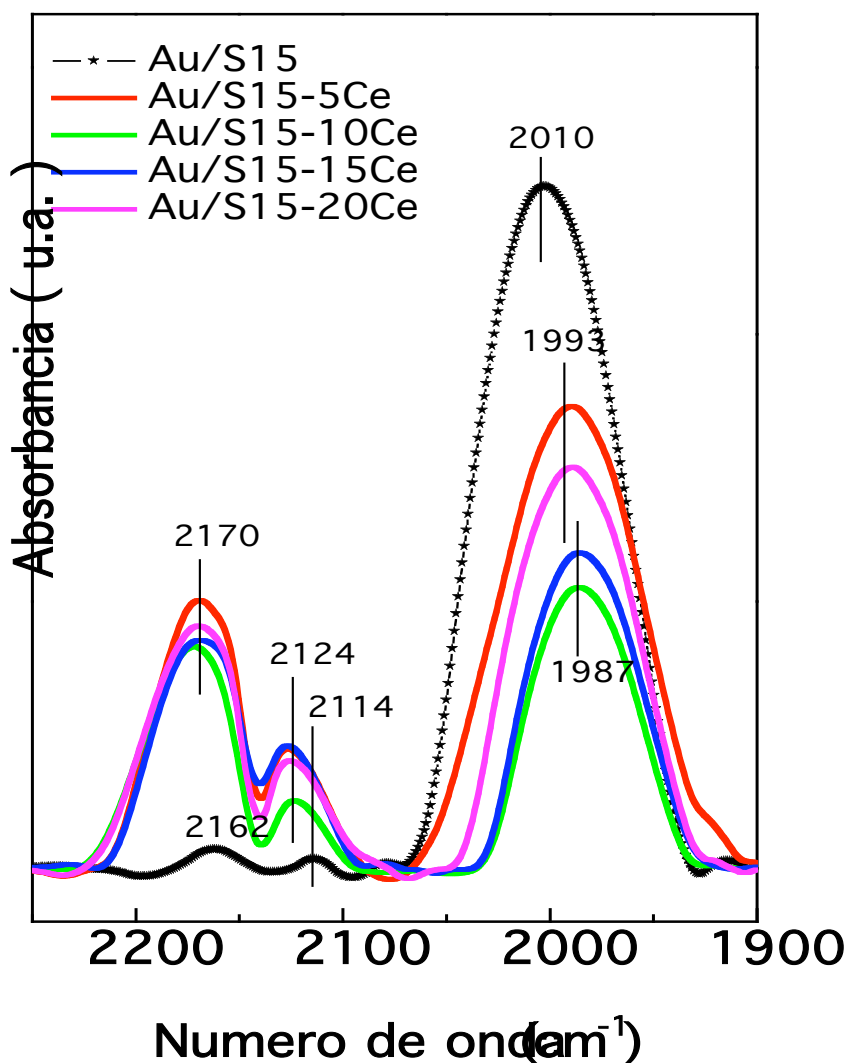


Figura 43. Espectros de FTIR de CO adsorbido por 15 min de los catalizadores de Au soportados (Au/S15; Au/S15-5Ce; Au/S15-10Ce; Au/S15-15Ce; Au/S15-20Ce).

En resumen, a partir de la espectroscopia FTIR de CO adsorbido se puede concluir que después de la carga de Ceria la forma de adsorción de CO en la superficie de los materiales S15-xCe cambia desde monodentado a moléculas de CO enlazadas con enlaces tipo puente y ocurre un incremento de la cantidad de iones de oro parcialmente reducidos.

Para los catalizadores que contienen Ce, la banda a 2170 cm^{-1} contiene dos contribuciones: una desde las especies de Au^+ parcialmente reducidas y otra desde la adsorción de CO en los iones Ce^{4+} .

Puesto que la muestra Au/15 no tiene especies de ceria, su pequeña banda en 2162 cm^{-1} debe contener dos contribuciones: una desde el carbonilo monodentado enlazado a sitios de Au^+ y otra desde el CO-Hidrogeno enlazado con especies OH superficiales no muy acidas (Binet et al., 1999), que está de acuerdo con los resultados de XPS (ver más adelante).

5.1.4 Mediciones de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La morfología del material S15 pura y de los catalizadores se estudió mediante la técnica de HRTEM. La imagen de HRTEM de la S15 pura se muestra en la Figura 44. En la Figura 44 (a) se puede ver un arreglo hexagonal bien ordenado de mesoporos cuando el haz de electrones es paralelo al eje principal de los poros cilíndricos. El diámetro de los poros es de alrededor de 6.2 nm, con un espesor de pared de aproximadamente 5.2 nm. Cuando el haz de electrones es perpendicular al eje principal, se evidencian los poros nanotubulares paralelos de la SBA-15 (Figura 44 (b)). Estos resultados coinciden con los reportados por otros investigadores (Zhao et al., 1998a, Flodström – Alfredsson, 2003; Luan et al., 1999; Tuel - Hubert-Pfalzgraf, 2003).

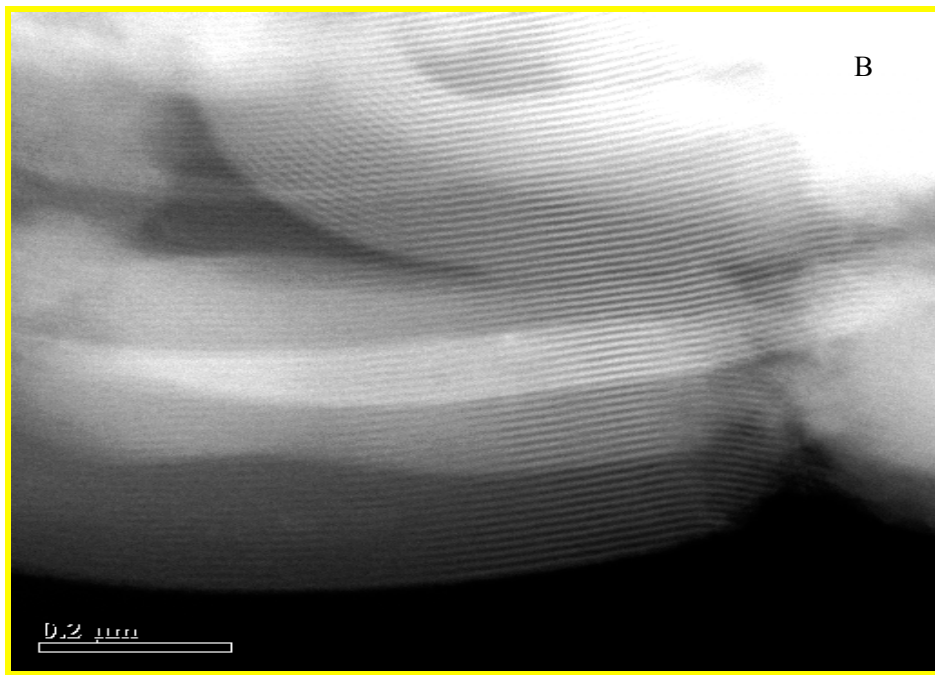
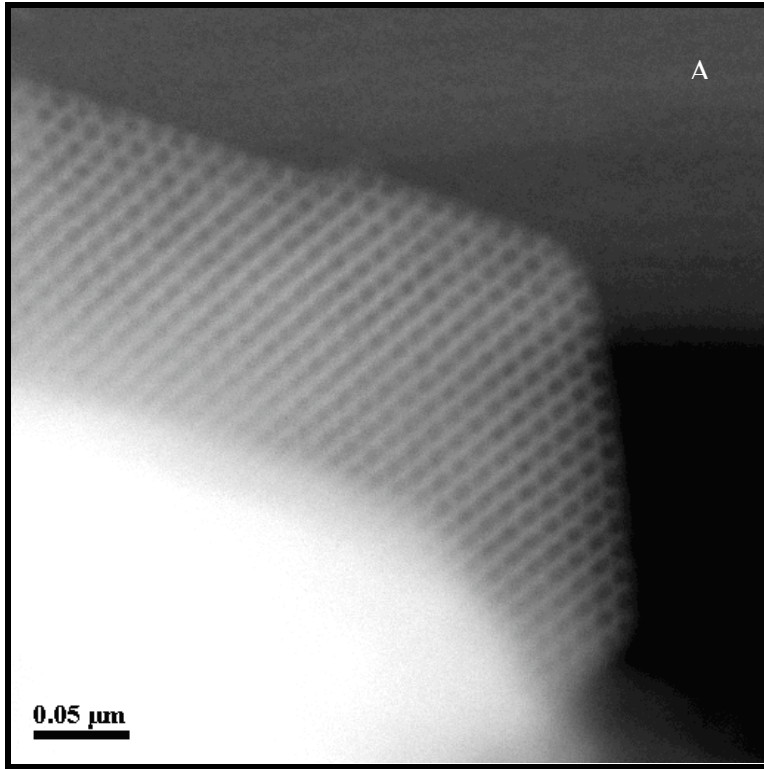


Figura 44. Imagen de Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución de S15.

Las micrografías de HRTEM confirman lo bien preservado del sistema hexagonal de poros en todos los catalizadores modificados con ceria, como ejemplo en la Fig. 45 se muestra la imagen de TEM de la muestra Au/S15-5Ce.

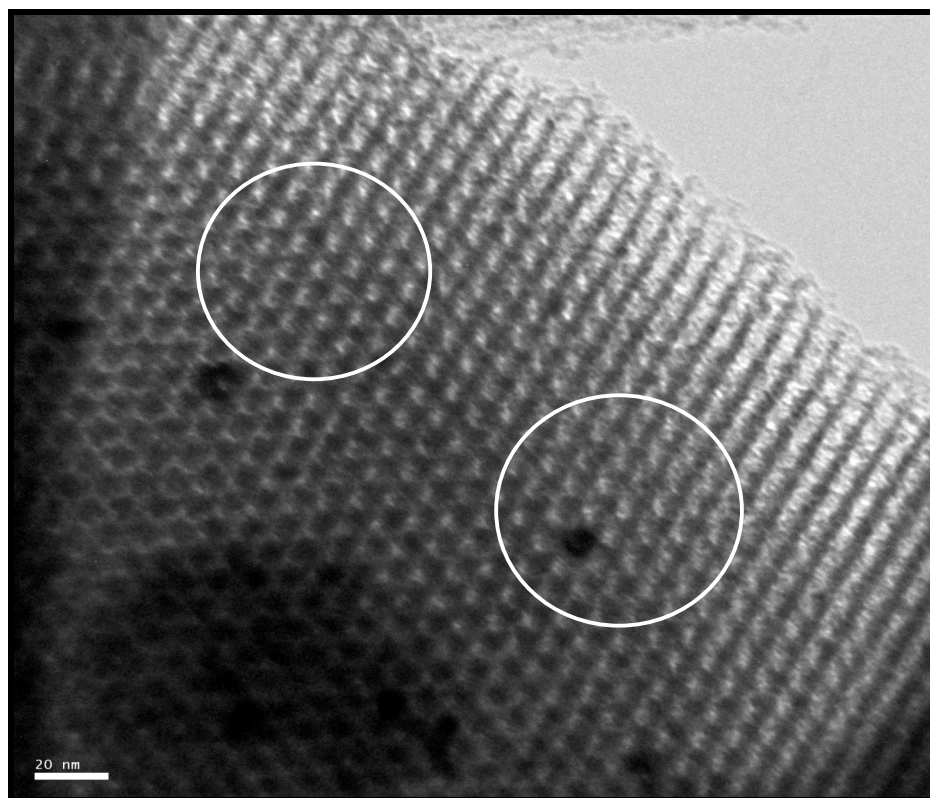


Figura 45. La imagen del catalizador Au/S15-5Ce presenta poros nanotubulares paralelos y un arreglo hexagonal bien ordenado de mesoporos (20 nm).

En las Figuras 46, 47 y 48 se presentan imagenes de Microscopía Electronica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de los catalizadores Au/S15-5Ce, Au/S15-10Ce y Au/S15-20Ce respectivamente, a 50 nm, mostrando poros nanotubulares paralelos, un arreglo hexagonal de mesoporos bien definido y la distribución de nanopartícuals de Au.

En las muestras de Au/S15-xCe las nanopartículas de CeO₂ no están distribuidas homogéneamente dentro de los poros o en las paredes de los poros de la S15 (Fig. 46, 47 y 48).A demás, no se observa dióxido de cerio cristalino.

La distribución y el tamaño de las partículas de Au se obtienen de las imágenes mostradas en la Fig. 46, 47 y 48, en ellas se observa la influencia de la carga de CeO_2 .

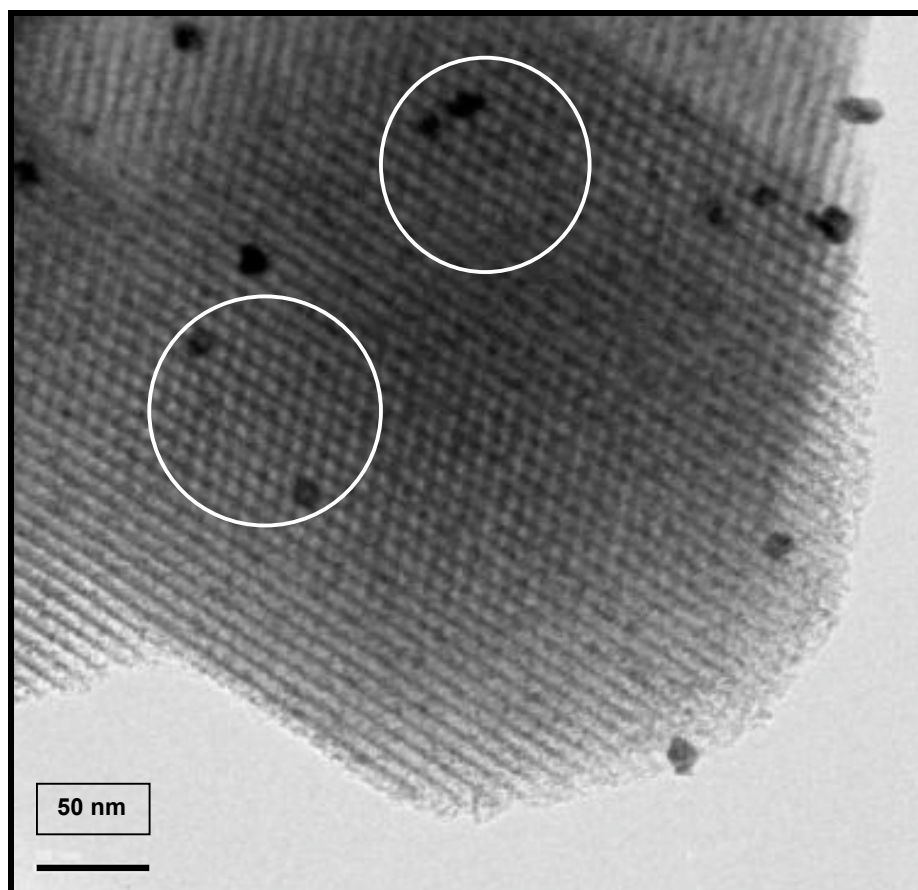


Figura 46. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-5Ce a 50 nm.

Se obtiene información complementaria acerca del arreglo hexagonal de poros ya que la imagen de TEM del catalizador de Au/S15-5Ce (Fig. 46), muestra un arreglo hexagonal muy ordenado de mesoporos que puede ser visto cuando el haz de electrones es paralelo a los ejes principales de los poros cilíndricos. Cuando el haz de electrones es perpendicular a los ejes principales, es notoria la presencia de poros paralelos nanotubulares originada de la matriz S15.

Además se observa en la muestra de Au/S15-5Ce que la mayoría de las partículas tienen un tamaño entre los 4.5-6.2 nm, y se obtiene un tamaño promedio de partícula de 6.2 nm.

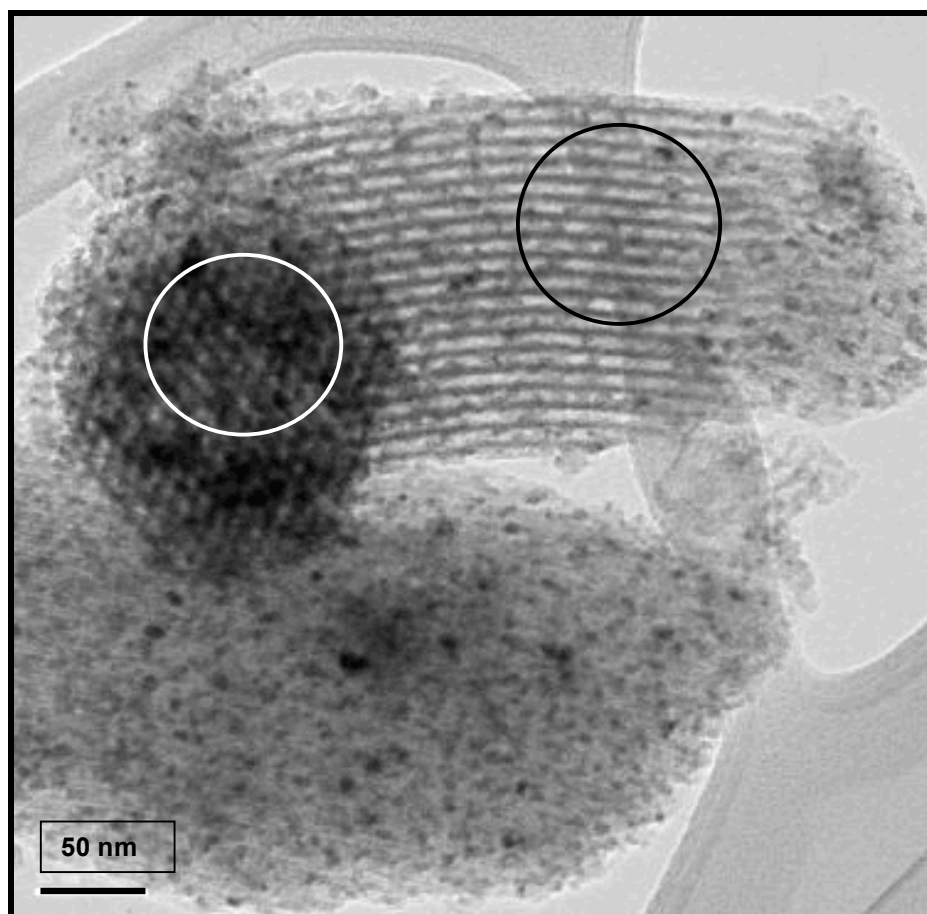


Figura 47. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-10Ce a 50 nm.

En la Fig. 47, que corresponde a la muestra Au/S15-10Ce el rango es de 1.5-4.8 nm y un tamaño promedio de partículas de Au es de 4.8 nm y en la Fig. 48 de la muestra de Au/S15-20Ce el tamaño de las partículas están dentro de un rango de 5.3-8.2 nm, encontrando un tamaño promedio de partículas de 8.2 nm.

Es claro que el tamaño de partícula y por lo tanto su distribución depende de la carga de CeO_2 .

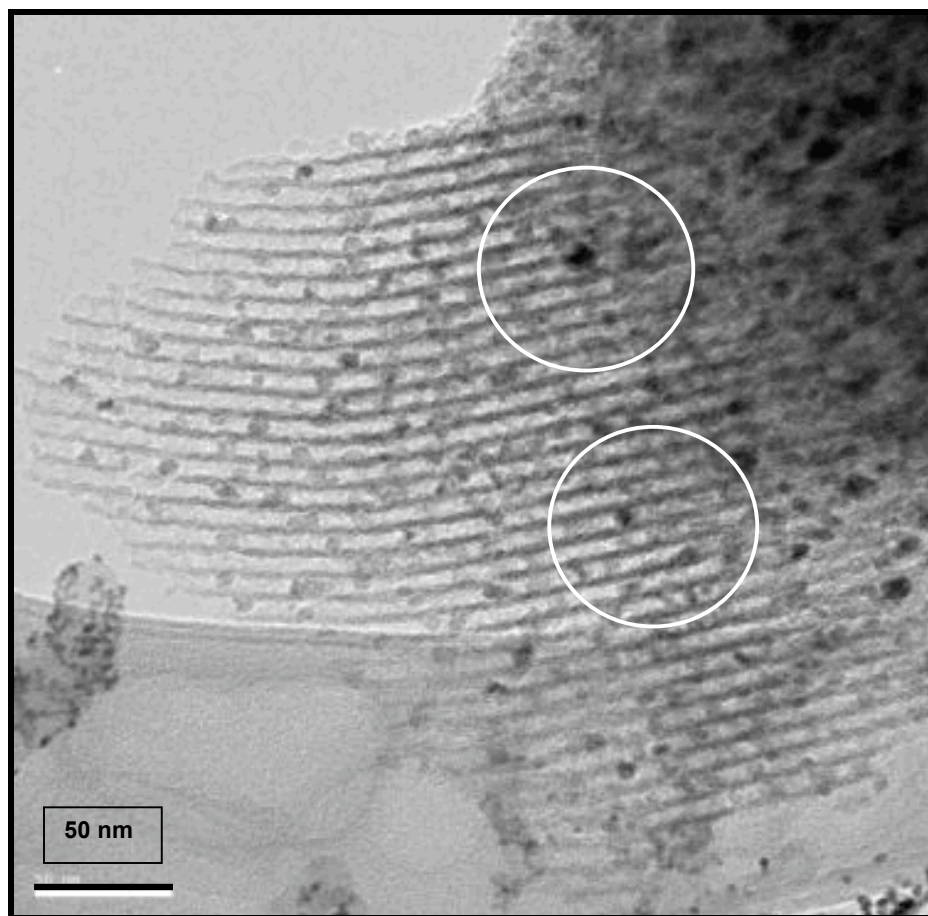


Figura 48. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-20Ce a 50 nm.

Para el Au/S15 (imágenes de TEM no mostradas aquí), las partículas de Au se encuentran distribuidas irregularmente sobre todo el soporte. El rango de tamaños de partículas de Au es de 4 nm (en el interior de los poros) a 20 nm (fuera de los poros). En contraste, el tamaño promedio de las nanopartículas de Au fue mucho más pequeño para las muestras de SBA-15 que contenían CeO_2 .

Considerando el tamaño de promedio de partícula de Au, la tendencia observada es $\text{Au/ S15-10Ce (4.8 nm)} < \text{Au/S15-5Ce (6.2 nm)} < \text{Au/ S15-20Ce}$

(8.2 nm). Esta tendencia es la misma como la determinada por XRD (ver atrás) para el tamaño de cristal del Au⁰. Más aun se nota que el tamaño de cristal determinado por XRD y HRTEM es similar (4.4 nm versus 4.8 nm).

La introducción de una mayor cantidad de CeO₂ (10% y 20% en peso) (Fig. 47 y Fig. 48) no altera el arreglo ordenado regular de los mesoporos del sustrato S15.

Finalmente se observa también de TEM en la Fig. 47 (Au/S15-10Ce) y en la Fig. 46 (Au/S15-5Ce), que la incorporación de pequeñas cantidades de ceria (5 y 10 % en peso) dentro del soporte de la S15 genera una mejor dispersión de las nanopartículas de Au.

5.1.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se utilizó para determinar el estado químico de los elementos y sus proporciones superficiales en los catalizadores secos frescos. Para todas las muestras se escanearon o barrieron las regiones de energía Si 2p, Ce 3d, Au 4f, O 1s y Cl 2p. En todas las muestras no se detectaron las señales de Cl 2p lo que significa que no hay cloro residual en las muestras. En la Tabla 9 se presentan los valores de las energías de enlace (BE) de los picos más intensos de oro Au 4f_{7/2}. Además, los espectros experimentales y ajustados de los niveles internos (niveles centrales) de Ce 3d y Au 4f se muestran en las Figuras 49 y 50, respectivamente.

Los espectros de los orbitales internos (niveles centrales) de Ce 3d de las muestras se presentan en la Fig. 49. Se sabe que la determinación precisa del grado de reducción de las especies de ceria no siempre es sencilla. Como se esperaba, el espectro de XPS de Ce 3d muestra estados múltiples originados de diferentes niveles de ocupación del nivel Ce 4d en el estado final (Fig. 49).

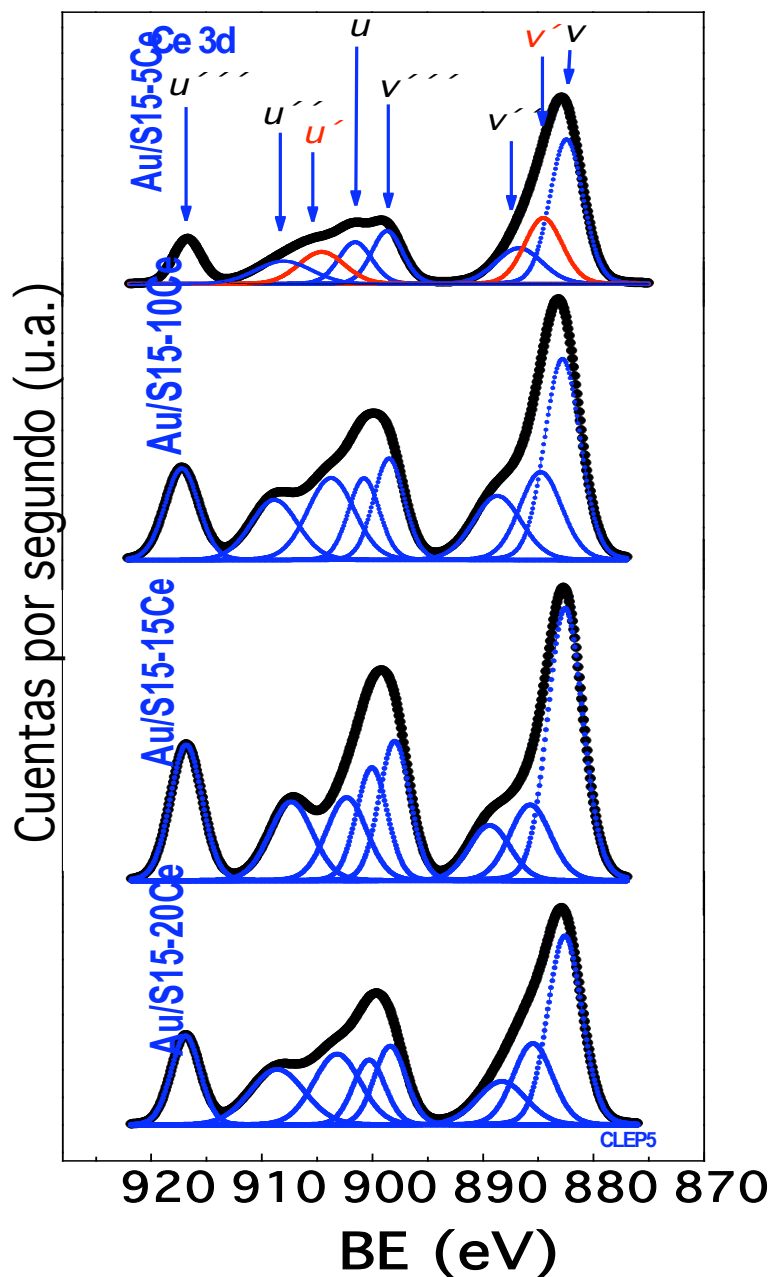


Figura 49. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Ce 3d de los catalizadores (Au/S15-xCe), secos.

Todos los espectros están compuestos de dos multipletes (v y u). Cada componente espín-órbita del espectro de los orbitales internos (niveles centrales) de Ce 3d poseen seis picos que corresponden a los pares duplutes espín-órbita (la división del espín-órbita es alrededor de 18.6 eV). Considerando los estudios

realizados por Bêche y colaboradores (Bêche et al., 2008), la relación de las intensidades $I_{\text{Ce } 3d_{5/2}} / I_{\text{Ce } 3d_{3/2}}$, se fija a 1.5. Los picos de las BE localizadas alrededor de 917.4 ± 0.1 eV ($u \square$) y 898.6 ± 0.1 eV ($v \square$) se deben a los estados $\text{Ce } 3d^9 4f^0 \text{ O } 2p^6$. En consecuencia, el primer pico satélite $u \square$ (asociado a el $\text{Ce } 3d_{3/2}$) es característico de la presencia de los iones Ce^{4+} en los compuestos de Ce. Los estados de energía en 900.9 ± 0.2 (u), 882.8 ± 0.1 (v), 909.1 ± 0.1 (u'') y 888.8 ± 0.1 eV (v''), son los resultados de los estados $\text{Ce } 3d^9 4f^2 \text{ O } 2p^4$ y $\text{Ce } 3d^9 4f^1 \text{ O } 2p^5$. Por lo tanto, los estados Ce^{4+} son los correspondientes a los estados $v + v'' + v \square + u + u'' + u \square$ (Bêche et al., 2008).

Por otro lado, los cuatro picos correspondientes a los pares de los dupletes espín-órbita se pueden identificar en los espectros $\text{Ce } 3d$ proveniente de los óxidos de Ce^{3+} . Los espectros están compuestos de dos multipletes (v y u) que corresponden a la división del espín-órbita de los agujeros internos (core holes) $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$. Los picos de la energía de enlace alrededor de 904 ± 0.1 eV (u') y 885.2 ± 0.1 eV (v') se deben al estado $\text{Ce } 3d^9 4f^1 \text{ O } 2p^6$. De acuerdo con la información de los espectros $\text{Ce } 3d$, los picos de los niveles internos de O 1s (espectro no mostrado aquí) detectado alrededor de 530 ± 1.0 y 531.5 ± 1.0 eV provienen de las especies de oxígeno de red y de la superficie, en el óxido de cerio (Bêche et al., 2008), respectivamente.

El proceso de ionización de Au 4f se caracteriza por el duplete de los dos componentes espín-órbita: Au $4f_{7/2}$ sobre los 83.8 eV y Au $4f_{5/2}$ a 87.0 eV, con una división de 3.2 eV (Figura 50). Después de la deconvolución del pico, se pueden distinguir dos componentes, una a BE de 83.8 eV, típica del oro metálico y la otra a una BE de 85.0 eV debido a las especies superficiales de oro oxidadas, las cuáles se pueden distinguir en la región de energía Au $4f_{7/2}$ (Pawelec et al., 2005). La proporción de estos componentes se proporciona entre paréntesis en la Tabla 9.

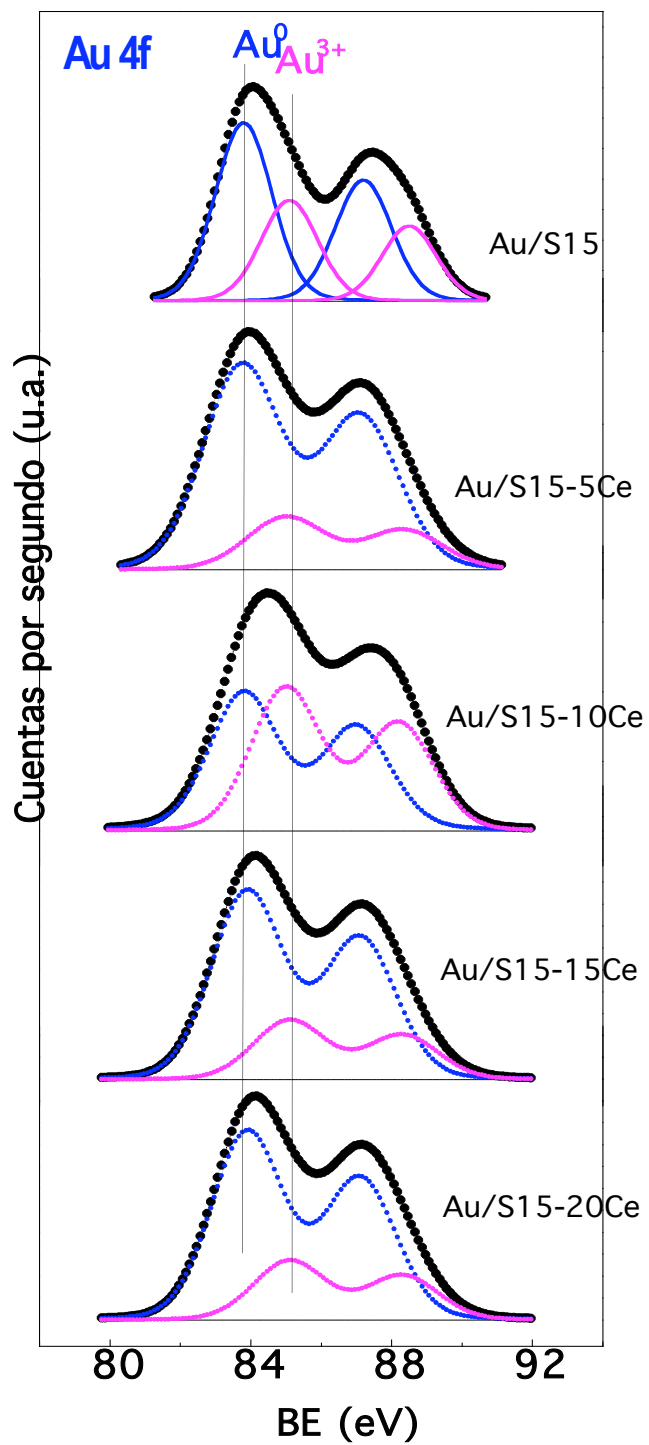


Figura 50. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Au 4f de los catalizadores secos (Au/S15 y Au/S15-xCe).

Más información acerca de las diferentes especies superficiales expuestas se podría obtener mediante el análisis de las relaciones atómicas de Au^0 ($Au^{\delta+}$) / (Ce + Au), $Au^{\delta+} / Au^0$ y Ce_{total} (Ce^{3+}) / Si, reportados en la Tabla 9. Como se puede observar en esta tabla, las especies de Au^0 expuestas sigue la tendencia: Au/ S15 >> Au/ S15-5Ce > Au/ S15-15Ce > Au/ S15-20Ce > Au/ S15-10Ce, mientras que la exposición superficial de las especies iónicas de oro en los catalizadores de oro secos siguen el orden: Au/ S15 >> Au/ S15-5Ce \approx Au/ S15-10Ce > Au/ S15-15Ce > Au/ S15-20Ce.

Tomando en cuenta el efecto de estabilizador de las especies de ceria sobre las nanopartículas de oro confirmado mediante la prueba de estabilidad a tiempos prolongados de reacción (ver más adelante), suponemos que no se producen grandes cambios en la dispersión de oro durante la reacción.

Para todos los catalizadores, la exposición superficial total de las especies de cerio (como se dedujo de las relaciones atómicas Ce_{total} / Si) sigue la tendencia: Au/ S15-15Ce >> Au/ S15-10Ce > Au/ S15-20Ce > Au/ S15-5Ce. Todos los catalizadores poseen especies de Cerio localizadas principalmente en la estructura de bulto del catalizador. Entre los catalizadores estudiados el catalizador Au/S15-5Ce mostró la distribución de Cerio más homogénea seguido por el catalizador Au/ S15-10Ce. Finalmente, se encontró que el grado de reducción de las especies de cerio estimadas a partir de la relación $Ce^{3+} / [Ce^{4+} + Ce^{3+}]$ (Tabla 9) sigue la tendencia: Au/ S15-5Ce >> Au/ S15-10Ce > Au/ S15-20Ce > Au/ S15-15Ce. Esta tendencia indica la formación más fácil de especies Ce^{3+} para los catalizadores con baja carga de Ce (Au S15-5Ce).

Los contenidos atómicos superficiales de las especies de Au^0 y Au^{3+} se estimaron de las áreas de los picos de los espectros correspondientes, las cuales fueron corregidas usando el factor de sensibilidad reportado en la literatura (Lee, 1986). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Energías de enlace (eV) de los electrones internos de Au 4f_{7/2} y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores (Au/S15-xCe), secos (de XPS).

Muestra	Au 4f _{7/2}	Au _{total} / (Ce+Si)	Au ⁰ / (Ce+Si)	Au ³⁺ / (Ce+Si)	Ce _{total} /Si	Ce ³⁺ /Si
Au/S15	83.8 (70) 85.0 (30)	0.010	0.0070	0.0030	-----	-----
Au/S15-5Ce	83.8 (80) 85.0 (20)	0.0050	0.0040	0.0010	0.024	0.0079
Au/S15-10Ce	83.8 (50) 85.0 (50)	0.0023	0.0012	0.0011	0.041	0.0070
Au/S15-15Ce	83.9 (76) 85.1 (24)	0.0034	0.0026	0.0008	0.057	0.0040
Au/S15-20Ce	83.8 (77) 85.0 (23)	0.0025	0.0019	0.0006	0.035	0.0049

En los resultados mostrados en la Tabla 9 se aprecia como el contenido de Au en los catalizadores se ve afectado considerablemente con el incremento de Ceria, disminuyendo hasta un 50% el Au_{total} contenido en los catalizadores cuando se incorpora un 20 % en peso de CeO₂.

5.1.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado inductivamente: ICP-AES.

En la Tabla 10 se proporciona la carga real de Au (% en peso) presente en los catalizadores, determinado mediante la Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado inductivamente (ICP-AES). Se puede ver claramente, que en independiente del similar contenido de oro nominal (3% en peso Au) el análisis químico indicó un rango relativamente amplio de las cargas de oro (1.0-2.7% en peso de Au). Todos los catalizadores (Au/S15, Au/s15-xCe) se

encontraron libres de cloruros, como así lo demostraron los resultados de XPS anteriormente analizados.

Tabla 10 . Composición química de los catalizadores Au/S15-xCe determinada a través de ICP-AES.

Catalizador	% en peso Au	% en peso Ce
Au/S15	1.0	0.0
Au/ S15-5Ce	2.7	10.4
Au/ S15-10Ce	1.3	17.0
Au/ S15-15Ce	2.5	25.0
Au/ S15-20Ce	1.9	35.5

5.1.7 Actividad Catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores de Au se evaluó en la reacción de oxidación de CO a presión atmosférica y a temperatura programada en el rango de temperatura de reacción de 28° a 205°C. Antes de la reacción, los catalizadores se pretrataron en una corriente de aire a 200°C por 4 h. Las Figuras 51 y 52, muestran los efectos de la temperatura en la conversión de CO y la rapidez de reacción específica, respectivamente.

El catalizador de Au/ S15-10Ce muestra un fuerte incremento en la conversión de CO en el rango de temperatura de 65-115°C y entonces rápidamente alcanza una alta conversión de estado estacionario la cual se

mantiene hasta la temperatura de 175°C. El catalizador con 10 % en peso de CeO₂ muestra la mayor conversión de CO a menor temperatura (37°). El catalizador que contiene un 5% en peso de CeO₂ muestra actividad a una temperatura mayor (52°C), sin embargo a los 180 °C presenta la misma actividad del catalizador de 10% en peso de CeO₂. Los catalizadores con 15% y 20% en peso de CeO₂ son activos a temperaturas mayores (153°C y 200°C), respectivamente. El catalizador que libre de Ce (Au/S15) no mostró actividad aún a temperaturas tan altas como 200°C, confirmando los resultados reportados previamente por Beck et al., (2008), Schubert et al., (2001) y Qian et al., (2009). En consecuencia se puede concluir que únicamente las muestras de SBA-15 cargadas con ceria hacen a las nanopartículas de oro activas en la reacción de oxidación de CO. Sin embargo, el efecto de la adición de cerio en el soporte de la SBA-15 no fue lineal con la carga de cerio.

La actividad intrínseca se calculo como las moles de CO convertida por átomo gramo de oro por segundo. Como se observa en ambas figuras (Fig. 51 y Fig. 52), independientemente de la temperatura de reacción, la actividad catalítica sigue la tendencia: Au/ S15-10Ce > Au/ S15-5Ce >> Au/ S15-20Ce > Au/ S15-15Ce >> Au/ S15 (ninguna).

Una comparación de la estabilidad de los catalizadores de Au/S15-5Ce y Au/S15-10Ce en la reacción a 80°C se exhibe en la Figura 53. Como se observa en esta figura, el primer catalizador presenta claramente una más baja estabilidad que el segundo catalizador. Por lo tanto, se podría suponer que la alta estabilidad es uno de los factores que contribuyen a la superior actividad del catalizador Au/ S15-10Ce en la reacción de oxidación total de CO.

La mejor estabilidad del catalizador Au/S15-10Ce se podría explicar debido al tamaño de las nanopartículas de oro y a la gran dispersión de estas en el soporte debido a la interacción con el Ce.

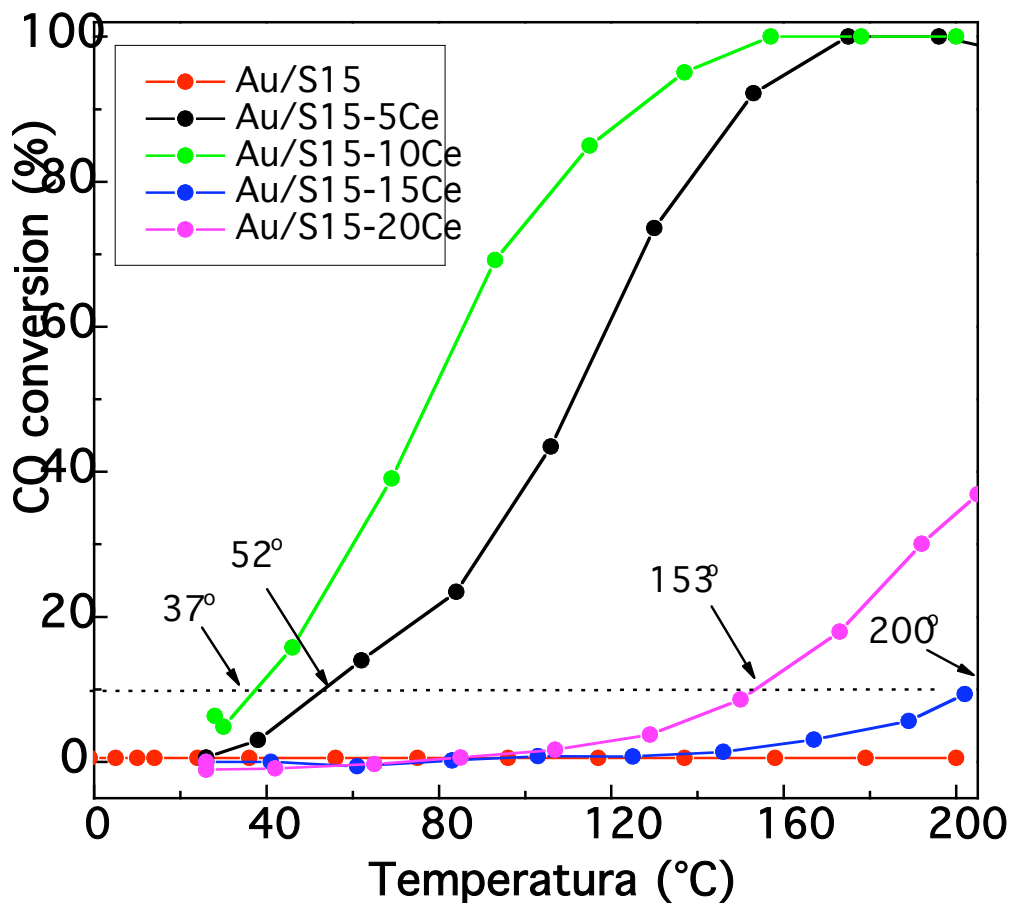


Figura 51. Efecto de la carga de Ce, en la reacción de oxidación de CO sobre los materiales catalíticos de Au soportados en S15 modificada con Ce y S15 libre de Ce (Au/S15-xCe, Au/S15), como una función de la temperatura de reacción: % de Conversión de CO a CO₂, f(T).

Además, el mejor comportamiento catalítico de ambos catalizadores Au/ S15-10Ce y Au/S15-5Ce en la reacción de oxidación de CO se podría explicar considerando los efectos colaborativos de la alta exposición superficial de las especies Au^{δ+} y Ce³⁺, como así lo demostraron los resultados de XPS (Tabla 9). En acuerdo con los datos de XPS, se encontró una correlación entre la ocurrencia de una banda en IR asignada a CO adsorbida en Au^{δ+} y la actividad catalítica de los sistemas Au/S15-xCe. Una dependencia similar fue reportado previamente por Minicó et al., (1997).

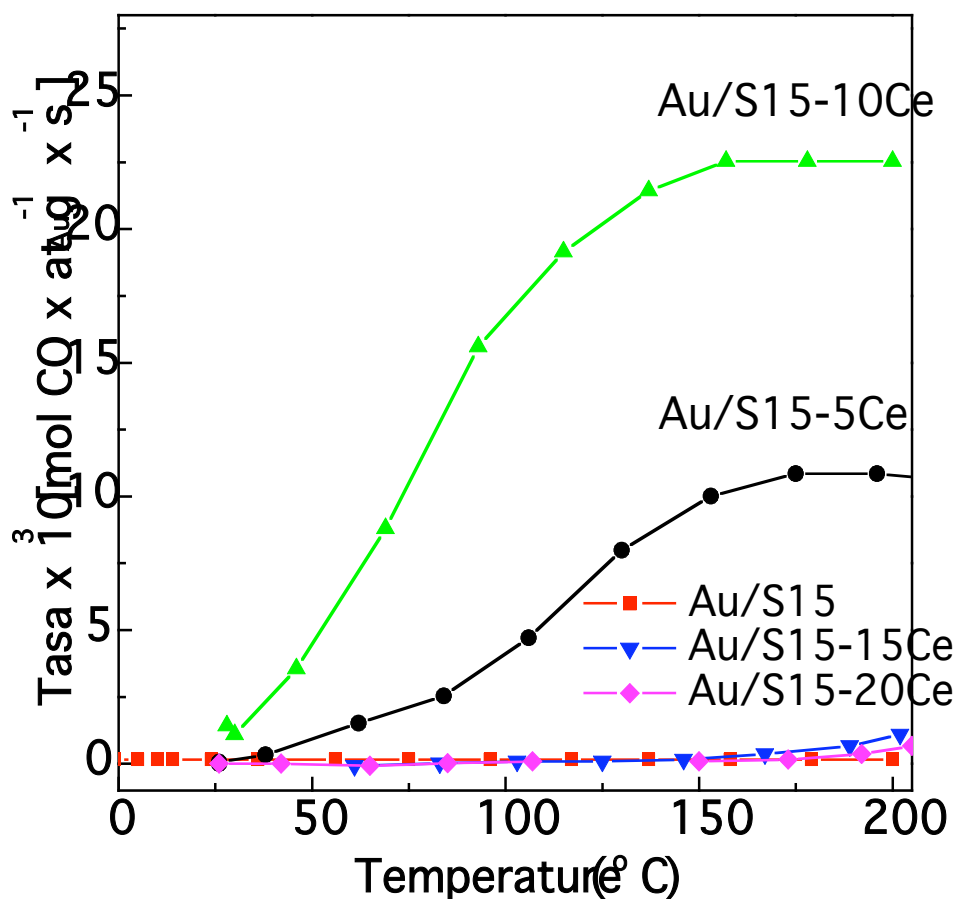


Figura 52. Efecto de la carga de Ce en la reacción de oxidación de CO sobre los materiales catalíticos de Au soportados en S15 modificada con Ce y S15 libre de Ce (Au/S15-xCe, Au/S15), como una función de la temperatura de reacción: Conversión de CO a CO₂ (tasa de reacción específica), $f(T)$ en moles.

Adicionalmente, se encontró una clara correlación entre el tamaño promedio de partícula de Au (apartir de TEM y XRD) y la respuesta catalítica de los sistemas Au/S15-xCe en la reacción de oxidación de CO; el catalizador más activo Au/S15-10Ce posee las partículas de Au más pequeñas. Por lo tanto, se concluye que la incorporación de pequeñas cantidades de ceria (5 y 10 % en peso) dentro del soporte de SBA-15 provee una mejor dispersión para las partículas de oro (Au/S15-10Ce).

A pesar del extenso trabajo sobre los catalizadores de oro, los tipos de sitios activos ($\text{Au}^{\delta+}$ o Au^0) en la reacción de oxidación de CO en presencia de los catalizadores de Au soportados se encuentra todavía en debate. Esto es porque se desconoce la naturaleza exacta de los sitios activos en donde participan ya sea los iones de Au y/o el Au metálico. En este sentido, los estudios previos de Hernandez et al., (2009) sugieren que las partículas de Au metálico son la principal fase activa en la reacción de oxidación de CO sobre los sistemas Au/HMS/CeO₂ (Hernandez et al., 2009). Similarmente, Casaletto y colaboradores, observaron que la presencia simultánea de iones predominantes de Au^{3+} y una menor cantidad de especies de Au metálicas sobre la superficie de Au/SiO₂ no mejora la actividad catalítica (Casaletto et al., 2006). Por el contrario, este trabajo indica que existe una clara correlación entre la exposición superficial de los iones de $\text{Au}^{\delta+}$ (Tabla 9) en los catalizadores de oro seco frescos y la actividad catalítica (Fig. 51) indicando que aquellas especies deben estar bien involucradas en el mecanismo de reacción. Sin embargo, considerando que la muestra de Au/S15 presentó la mayor cantidad de especies de $\text{Au}^{\delta+}$ entre los catalizadores estudiados, parece ser que la cantidad de especies de $\text{Au}^{\delta+}$ formadas es únicamente uno de los factores que influyen en la respuesta catalítica de los catalizadores de oro que contienen Ce.

Considerando los estudios de Haruta y colaboradores (Sakurai y Haruta, 1996; Hayashi et al., 1998), el segundo factor importante de influencia en la respuesta catalítica podría ser el tamaño de la interface entre las partículas de oro y el óxido activo. En consecuencia, se propuso que el CO adsorbido en la interface perimetral reacciona con el oxígeno de la superficie (Bocuzzi et al., 1995). En este estudio se esperaba que la interacción de Au con ceria en los sistemas S15-xCe en el catalizador que contiene la mayor cantidad de CeO₂, fuera la más probable, sin embargo, la actividad de este catalizador fue mucho más baja que lo que se esperaba de tomando en cuenta la alta carga de CeO₂.

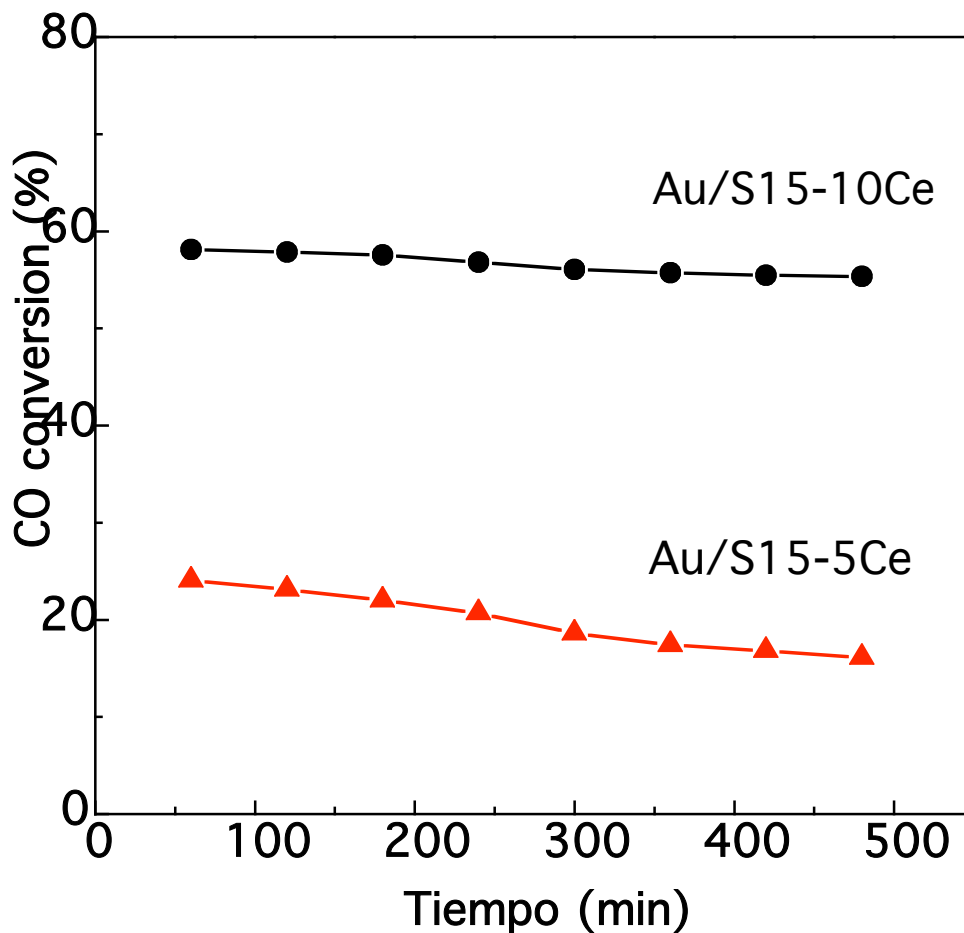


Figura 53. Prueba de estabilidad térmica en la reacción de oxidación total de CO a una temperatura de reacción de 80 °C, de los catalizadores más activos (Au/S15-5Ce y Au/S15-10Ce).

Considerando que, contrario a la ceria, las especies de oxígeno no son móviles en la sílica (Duprez, 1997), parece ser que la mejorada dispersión de las partículas de CeO₂ en la SBA-15 afecta el contacto íntimo de las partículas de oro con el soporte. En el caso de los catalizadores Au/S15-xCe, las vacancias de oxígeno en la ceria no únicamente deben contribuir a la adsorción de las partículas de oro, sino que también deben contribuir al mecanismo de reacción. El papel promotor de los iones de Ce³⁺ en la oxidación de CO se evidencia claramente en

la Figura 51, debido a que la disminución de sus exposiciones superficiales conduce a una disminución en la actividad, como se deriva de la temperatura requerida para el 10% de conversión de CO. El catalizador Au/S15-5Ce es una excepción que no corresponde en esta correlación. Esto se podría explicar considerando la más baja estabilidad de este catalizador con respecto al catalizador Au/ S15-10Ce (Fig.51) así como a su mayor tamaño de partícula de Au determinado por TEM (Fig. 45). Finalmente, la disminución en la actividad que va desde la muestra Au/ S15-15Ce hasta Au/S15-20Ce, podría explicarse teniendo en cuenta que la incorporación de una gran cantidad de CeO₂ (20% en peso) conduce a una gran disminución del área específica del sustrato debido a la obstrucción parcial de los poros por las partículas de CeO₂ depositadas, como se dedujo a partir de las mediciones de rayos-X a bajos ángulos (Fig. 37) y la adsorción-desorción de N₂ (Tabla 8).

En resumen, una posible explicación para la mayor reactividad de los catalizadores que contienen una baja cantidad de CeO₂ se asocia con una alta dispersión de las nanopartículas de oro soportadas en el sustrato híbrido de S15-xCe. La formación de vacancias de oxígeno parece ser más fácil en la superficie de las partículas nanocristalinas de CeO₂ que se encuentran bien dispersas en el material S15. Se propone, tentativamente que la presencia de S15 incrementa el área perimetral entre partículas de oro bien dispersas y las partículas nanocristalinas de CeO₂.

A partir de lo anterior una posible conclusión sería que solo las muestras de S15 cargadas con ceria hacen activas las partículas de Au soportadas para la reacción de oxidación de CO. Sin embargo, el efecto de la adición de Cerio en el soporte de SBA-15 no fue lineal con la carga de CeO₂.

Adicionalmente se encontró una clara relación entre el promedio de tamaño de partícula de Au (de TEM) y la respuesta catalítica de los sistemas Au/S15-xCe en la oxidación de CO; es importante también, resaltar que el

catalizador más activo (Au/S15-10Ce) posee las partículas de Au más pequeñas (4.8 nm).

Finalmente la muestra de Au/S15 no fue activa porque las partículas de Au eran muy grandes para ser activas: el rango de tamaño de partícula de Au fue de 4 nm (dentro del sistema de poros) a 20 nm (fuera del sistema de poros).

5.2 Resultados de Fe₂O₃

5.2.1 Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de los soportes (S15 y S15-xFe), y de los catalizadores de Au soportados (Au/S15 y Au/S15-xFe), se estudiaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C. En la Figura 54 se comparan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los soportes y de los catalizadores.

5.2.1.1 Isotermas de adsorción- desorción

Todas las isotermas obtenidas muestran una forma característica del tipo IV y una Histéresis H1 que es representativa de sistemas mesoporosos altamente ordenados, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (Sing, 1985). Las curvas de histéresis se modifican ligeramente con la incorporación del Fe₂O₃, Indicando que la estructura mesoporosa de la S15 se conserva aún con la incorporación de la más alta carga de Fe₂O₃ (20% en peso). Las curvas de Histéresis de los catalizadores presentan un efecto de percolación causado por pequeñas partículas de Fe₂O₃ que se encuentran depositadas dentro de los poros, formando poros tipo cuello de botella (ink-bottle) (Schüth et al., 2003; Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003; Nava et al., 2007). La Fig. 54 muestra la gráfica del sustrato S15 libre de Ce y el catalizador Au/S15, en esta isoterma se observa una marcada inflexión entre la presión relativa $P/P_0 = 0.6-0.7$ que corresponde a la condensación capilar uniforme dentro de los mesoporos.

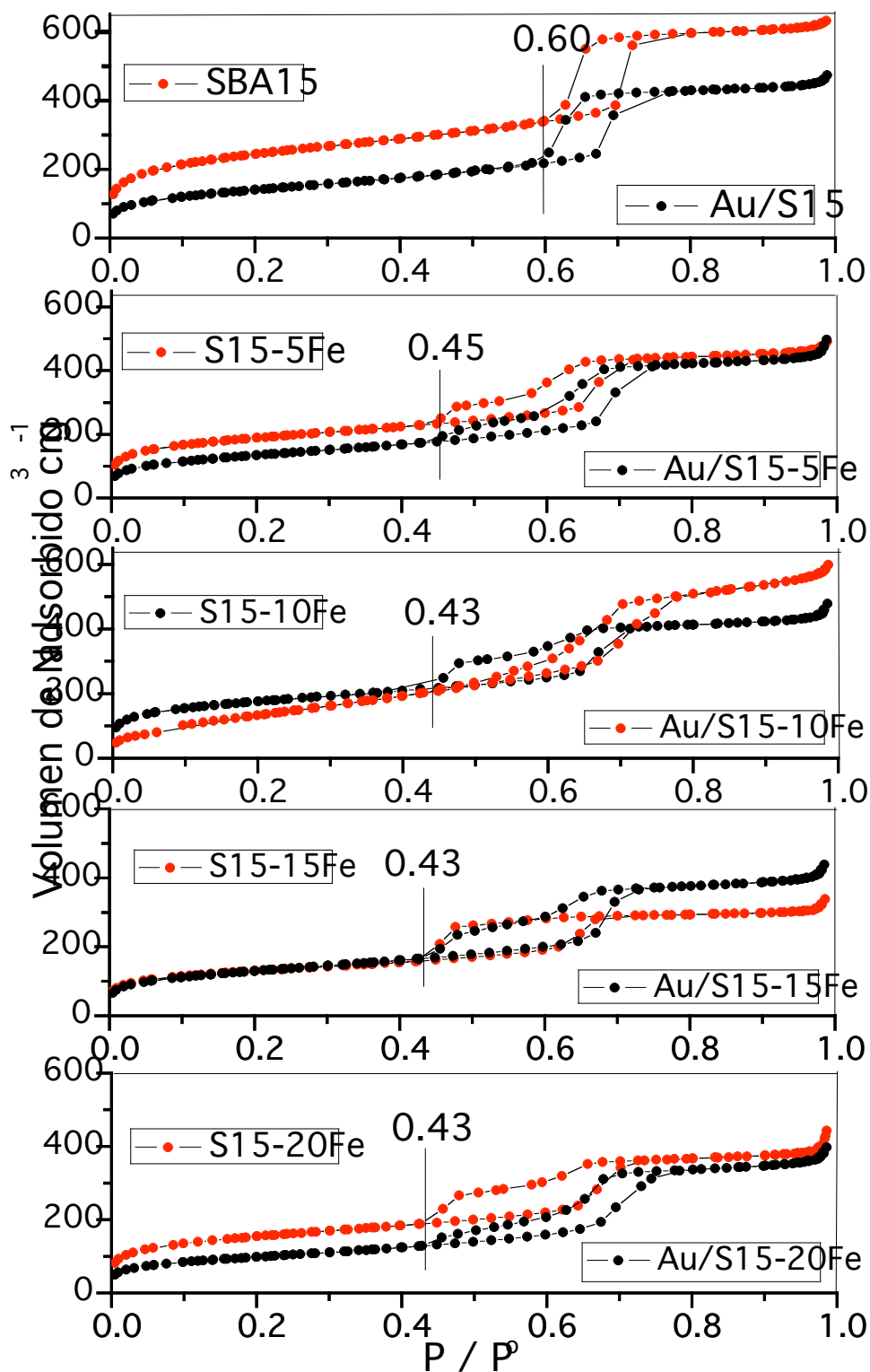


Figura 54. Isothermas de adsorción - desorción de N₂ a -196°C de los soportes (S15; S15-xFe) y catalizadores (Au/S15; Au/S15-xFe), en donde se observa que son tipo IV y presentan Histéresis H1 de acuerdo con la IUPAC.

5.2.1.1.1 Efecto de la carga de Fe en la S15

Al comparar las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la S15 libre de Fe con los soportes modificados que contienen Fe se observó que después de la carga de hierro el punto de inflexión de la curva de histéresis es desplazado a valores más bajos de la presión relativa (de 0.60 a 0.43). Es muy probable que este cambio sea debido al efecto de confinamiento de nanocristales de Fe_2O_3 que se encuentran ubicados en el interior de los canales de S15.

En general, los valores de S_{BET} , V_{total} , de los sustratos tienden a disminuir al aumentar el porcentaje de hierro en el sustrato S15 (Tabla 10). El área superficial específica de todos los soportes es muy alta y disminuye en el siguiente orden: S15 ($819 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-5Fe ($634 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-10Fe ($593 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-15Fe ($521 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > S15-20Fe ($483 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), cabe señalar que la disminución del área presenta un comportamiento lineal indicando que existe una distribución homogénea de Fe_2O_3 durante su incorporación en la S15. Similarmente, el volumen de poro disminuye de $0.96 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de la S15 a $0.65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para S15-20Fe. Se puede deducir por tanto que la gran disminución en el área superficial específica y el volumen de poro después de la carga de hierro implican que las agrupaciones o cúmulos de hierro se han confinado o están confinados dentro de los canales de la S15.

5.2.1.1.2 Efecto de la carga de oro dentro de los sustratos S15 y S15-xFe.

Al comparar las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de los catalizadores con los respectivos soportes modificados con Fe sin Au se observa que la carga de oro dentro de los respectivos soportes no cambia la forma de la curva de histéresis, pero dio lugar a una disminución del volumen de N_2 adsorbido (Fig. 54). De la misma manera para los soportes sin la decoración de Au (puros), los catalizadores de oro soportados muestran una distribución bimodal del tamaño de poro presentando dos diámetros diferentes 3,5 y 5.8 nm (6.5nm para S15)

debido al efecto de cuello de botella (ink-bottle) (Schüth et al., 2003; Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003; Nava et al., 2007) (Fig. 55B). De acuerdo a lo esperado, los catalizadores de oro tuvieron una menor S_{BET} que sus respectivos soportes (Tabla 10). El área superficial específica de los catalizadores de oro disminuye en el siguiente orden: Au/S15-10Ce ($542 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15 ($487 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-5Ce ($467 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-15Ce ($448 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) > Au/S15-20Ce ($342 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Se observa en los resultados obtenidos una disminución de la superficie específica con un comportamiento no lineal, porque en el caso de los catalizadores la incorporación de Au presenta un comportamiento diferente ya que el catalizador Au/S15-10Ce muestra una disminución menor a diferencia de los demás catalizadores y la mayor caída de la S_{BET} se observó sobre la carga de Au en el sustrato de S15 libre de Fe. Una explicación de este comportamiento sería señalar que la principal localización de partículas es dentro de los canales de la estructura interna del sustrato de la S15. La disminución de las áreas específicas podría indicar que las grandes partículas de oro se pueden formar en presencia de una gran cantidad de especies de hierro sobre la superficie del soporte, por ello el bloqueo de los poros. Para todos los catalizadores Au/S15, Au/S15-5Fe, Au/S15-10Fe, Au/S15-15Fe y Au/S15-20Fe, el incremento en el diámetro de poro promedio con respecto a los soportes descargados confirma el bloqueo de microporos por especies de oro (la microporosidad se pierde). Además este incremento en el diámetro de poro promedio podría ser causado por una distribución más homogénea de las nanopartículas de Au en el interior de los poros del sustrato modificado S15-xFe.

Por último hay que resaltar que la forma de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 , es característica de la estructura mesoporosa ordenada que presentan los materiales mesoporosos como la S15. Las curvas de histéresis se modifican ligeramente con la incorporación del Fe_2O_3 ya que se observa una modificación producida por el efecto de cuello de botella (ink-bottle) (Schüth et al., 2003; Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003; Nava et al., 2007), que provoca la formación

de diámetros de poro diferentes, 3.5 y 5.3 nm para soportes y 3.5 y 5.8 nm para catalizadores. Sin embargo la estructura mesoporosa de la S15 se conserva aún con la incorporación del Fe_2O_3 . Las curvas también se modifican ligeramente con la incorporación de Au, pero mantienen su forma y por tanto no cambia la estructura mesoporosa con la incorporación de Au.

5.2.1.2 Distribución del tamaño de poro

La distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizadores calculada por el método BJH se presenta en la Figura 55 (A, B), en ella se muestra la distribución del tamaño de poro de los soportes expresados como la grafica de $dV/d\log(D)$ contra el diámetro de poro aplicado a la curva de adsorción de la isoterma de Nitrógeno, donde V es el volumen de poro (mL/g) y D es el diámetro de poro (nm). La aparición de dos diámetros de poro diferentes en los soportes (Fig. 55 A), refleja la formación de partículas de Fe_2O_3 dentro de los poros, formando poros tipo cuello de botella (ink-bottle) (Schüth et al., 2003; Tuel y Hubert-Pfalzgraf, 2003; Nava et al., 2007), tal como lo indican las curvas de Histéresis (Fig. 54). Este efecto bimodal de diámetro de poro es debido a que una proporción importante de tamaños de poro que corresponde al diámetro de poro de 5.3 nm, es el cuerpo de la botella (con la deposición de pequeñas partículas de Fe_2O_3) y la otra proporción de los tamaño de poro corresponde a diámetros de poro de menor tamaño (aproximadamente 3.5 nm), que sería el cuello de la botella (donde se deposita una gran cantidad de partículas de Fe_2O_3).

Las distribuciones en el tamaño de poro de los catalizadores se presentan en la Fig. 55 B. Se puede notar que el diámetro promedio de poro de todos los catalizadores manifiesta un incremento en comparación con las de sus respectivos soportes. Esto lo podemos explicar suponiendo una distribución más homogénea de las nanoparticulas en el interior de los poros de los soportes, sin embargo, las nanopartículas de oro se están depositando preferentemente en la superficie de

los cuellos de los poros (3-4 nm de diámetro) tipo cuello de botella en la S15 modificada con Fe_2O_3 , provocando aparentemente un incremento en el tamaño de poro, puesto que prácticamente deja libre los poros de mayor diámetro (5-7 nm). Estos resultados indican que la SBA-15 tiene una alta capacidad (debido a la alta porosidad) para dispersar las nanopartículas de Au en el interior de sus poros.

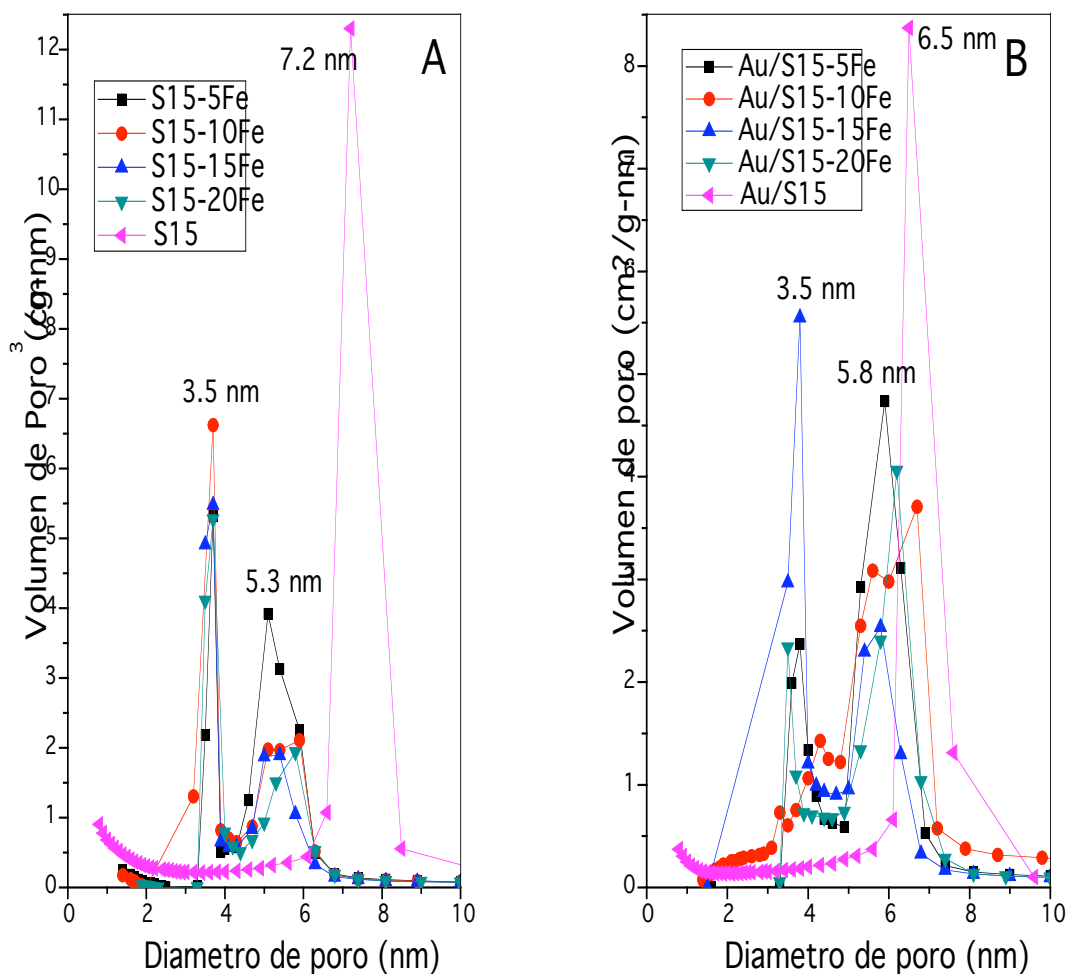


Figura 55. Distribución del tamaño de poro de (A) soportes (S15; S15-xFe) y (B) catalizadores (Au/S15; Au/S15-xFe) determinada de la curva de adsorción de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 usando la metodología de BJH.

Considerando que los valores de V_{total} (Tabla 10) disminuyen con el incremento del contenido de Fe, se podría deducir que las especies de Fe bloquean algunos mesoporos (Vradman, 2006).

La incorporación del Au en la S15 pura disminuyó 0.7nm, el diámetro de poro (Fig. 55 B), y en los materiales de S15 modificados con Fe_2O_3 presenta un incremento de aproximadamente 0.5 nm el diámetro de poro. La incorporación del Au en los materiales de S15 modificados con Fe_2O_3 podría ser el promotor de esta mejor distribución ya que el Au se encuentra altamente disperso en el interior de los poros de la S15 y muy probablemente en interacción con las partículas del Fe_2O_3 . La incorporación de Au en los soportes produce cambios significativos en las propiedades texturales, con respecto a la incorporación de Fe_2O_3 .

Se observa en la Tabla 11 que la incorporación de Au en los soportes produce cambios significativos en las propiedades texturales, con respecto a la incorporación de Fe_2O_3 .

Tabla 11. Propiedades texturales^a de los soportes y catalizadores de Fe.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_t (m ³ /g)
S15	819	0.964
S15-5Fe	634	0.740
S15-10Fe	593	0.707
S15-15Fe	521	0.674
S15-20Fe	483	0.650
Au/S15	487	0.718
Au/S15-5Fe	467	0.731
Au/S15-10Fe	542	0.903
Au/S15-15Fe	448	0.651
Au/S15-20Fe	342	0.588

^a Determinadas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$; S_{BET} : BET área superficial; V_t : volumen total de poros.

En la Tabla 11 se presentan los resultados de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. Se puede observar que la incorporación de las partículas de Fe provoca una disminución tanto en el área superficial como en el volumen total de poro de la S15. Esta disminución se puede explicar en base al bloqueo parcial de los poros en la S15. La incorporación de las nanopartículas de Au en la S15 pura disminuye el área superficial, pero no de forma importante el volumen de poro de la S15, esta disminución se podría explicar en base a la formación de grandes partículas de Au que bloquean los poros de la S15. Sin embargo, la incorporación de las nanopartículas de Au en los soportes de S15 modificada con Fe_2O_3 provoca una disminución menos drástica del área superficial y del volumen de poro, indicando que la presencia del Fe_2O_3 en la S15 favoreció una alta dispersión de las nanopartículas de Au.

5.2.2 Difracción de Rayos X (DRX), ángulos bajos y ángulos altos

5.2.2.1 Difracción de Rayos X, ángulos bajos

En la Figura 56 se presenta la comparación de los patrones de difracción a bajos ángulos de los soportes y catalizadores.

Es notorio que los resultados obtenidos de difracción de rayos x a ángulos bajos no presentan variaciones importantes, indicando que la estructura de la S15 se conserva aun después de la incorporación de Fe_2O_3 en la S15.

A pesar de la carga de Fe_2O_3 en los soportes S15-xFe, las tres reflexiones que representan la simetría hexagonal $p6mm$ bidimensional de la mesoestructura de los poros del material S15 reportados previamente (Zhao-Huo et al., 1998a; Nava et al. 2007). En la Fig. 56 A se observa claramente, se presenta un pico de alta intensidad alrededor de 1.0° en 2θ [1 0 0] y dos picos de

más baja intensidad alrededor de 1.7° y 2.0° en 2θ correspondiente a las reflexiones, $[1\ 1\ 0]$ y $[2\ 0\ 0]$, respectivamente.

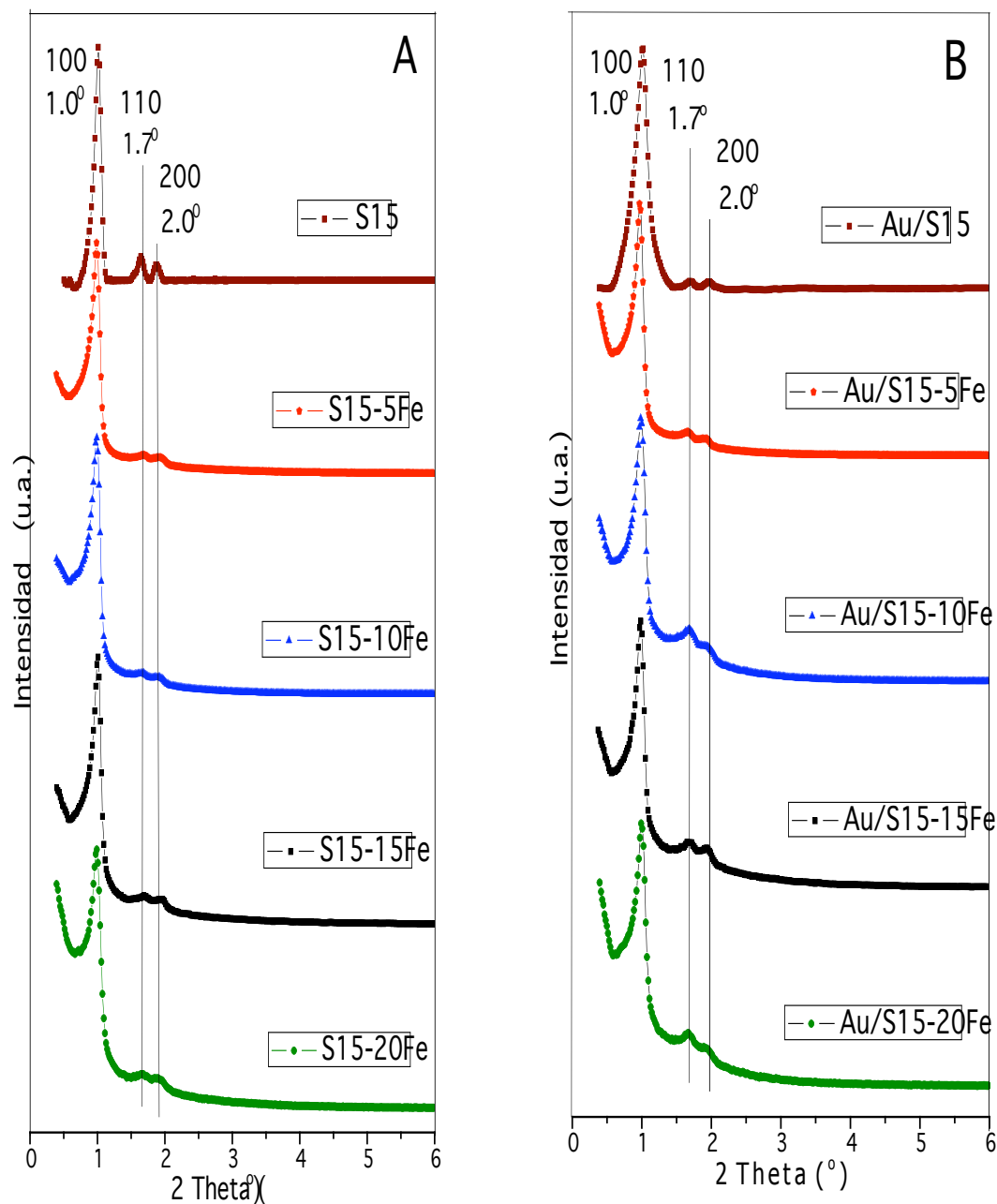


Figura 56. Patrones de Difracción de rayos X a bajos ángulos de (A) los soportes puros (S15; S15-xFe) y (B) los catalizadores secos (Au/S15; Au/S15-xFe). Los difractogramas son indexados de acuerdo a la mesoestructura hexagonal bi-dimensional ($pmmm$).

Los patrones de difracción de rayos X de todos los catalizadores a ángulo-bajo (Fig. 56 B) presentan patrones similares a los reportados previamente para la S15 (Zhao-Huo et al., 1998; Nava et al. 2007). Se observan tres picos muy bien definidos a 2θ de 1.10° , 2θ de 1.80° y 2θ de 2.07° , que pueden ser indexados como las reflexiones $[1\ 0\ 0]$, $[1\ 1\ 0]$ y $[2\ 0\ 0]$, respectivamente, en el grupo espacial hexagonal ($p6mm$). El pico 2θ de 1.80° es debido al plano de difracción $[1\ 0\ 0]$, que indica una simetría hexagonal de la mesoestructura.

Al calcular la reflexión de el parámetro de red de la celda unitaria el resultado es de 9.87 nm, y permanece sin cambio aun después de la incorporación de oro por el método de deposición por precipitación indicando que la geometría y periodicidad de los poros se conservaron (Fig. 56B). Este resultado era esperado ya que todos los catalizadores de oro no fueron sometidos a ningún tratamiento térmico y solo se secaron. Las pequeñas variaciones que se presentan en el patrón de difracción podrían explicarse por la presencia de una gran cantidad de nanopartículas de Fe_2O_3 en el interior de los poros de la SBA-15.

De los resultados obtenidos se observa claramente en los difractogramas que no hay una variación importante entre los soportes y los catalizadores demostrando de esta manera que la estructura hexagonal de la S-15 se mantiene a pesar de la incorporación de Fe_2O_3 y de Au.

5.2.2.2 Difracción de Rayos X, ángulos altos

En este trabajo de investigación los materiales de soporte S15-xFe se prepararon por mojado incipiente del material SBA-15 con cloruro de hierro (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) seguido de una calcinación a 500°C por 4 h. Se pretende de esta

forma que se lleve a cabo la formación de cristales de óxido de hierro sobre la superficie del soporte.

Los patrones de difracción de Rayos X a ángulos altos de la S15 modificada con diferentes cargas de Fe_2O_3 después de la calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h. se muestran en la Fig. 57. La muestra que contiene 5 % en peso de Fe_2O_3 (S15-5Fe) presenta varias reflexiones en 2θ de 24.10° , 33.10° , 35.60° , 48.80° , 49.30° , 54.0° , 58° , 63° y 65° . Estos picos de difracción se definen mejor al ir incrementando la carga de Fe_2O_3 , ya que las muestras que contienen 10, 15 y 20% en peso de Fe_2O_3 (S15-10Fe, S15-15Fe y S15-20Fe), presentan los mismos picos pero se observan muy bien definidos a 2θ de 24° , 34° , 36° , 41° , 49° , 54.5° , 58° , 63° y 65° . Estos patrones pueden ser indexados a las reflexiones de la fase cristalográfica Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) romboédrica hexagonal (JCPDS Tarjeta No. 33-664) (Guang et al., 2009), correspondiente a los planos $[0\ 1\ 2]$, $[1\ 0\ 4]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 3]$, $[0\ 2\ 4]$, $[1\ 1\ 6]$, $[0\ 1\ 8]$, $[2\ 1\ 4]$ y $[3\ 0\ 0]$, respectivamente (Horváth et al., 2000; Hodge et al., 2002; Wang et al., 2003; Khoudiakov et al., 2005; Luengnaruemitchai et al., 2005; Guang et al., 2009; Kudo et al., 2010.)

El tamaño de partícula promedio de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se calculó tomando como base todo el ancho a media altura del pico de difracción $[1\ 0\ 4]$ de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo que, se obtuvieron los valores de tamaño de partícula de 32.0, 28.4, 9.8 y 42.7nm, para las muestras con 5, 10, 15 y 20% en peso de Fe_2O_3 , respectivamente.

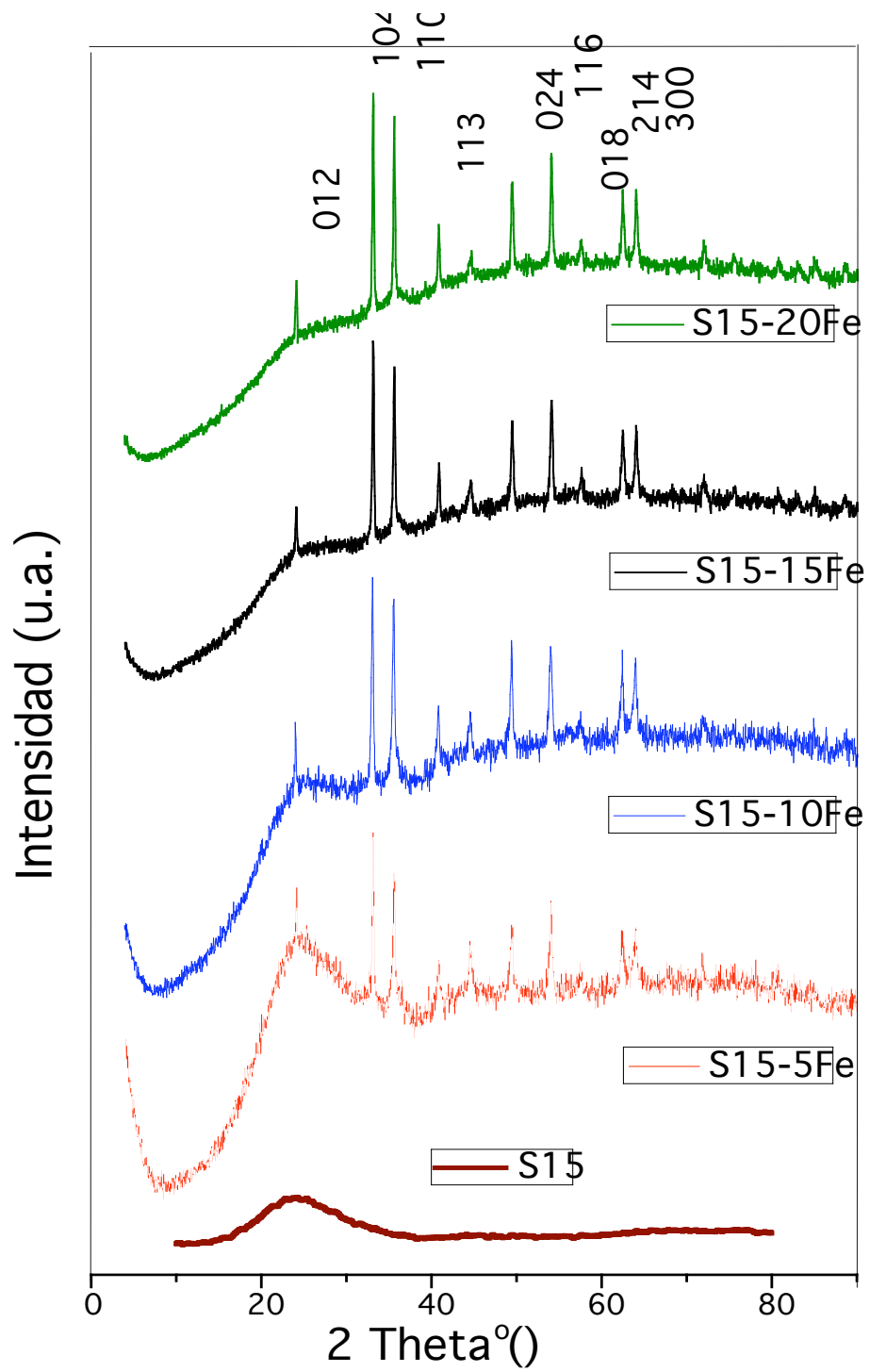


Figura 57. Patrones de difracción de rayos X a altos ángulos de los soportes puros (S15; S15-xCe) que presenta las líneas de difracción que identifican a la Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Estos resultados indican, además de la presencia de Fe_2O_3 , que las nanopartículas del óxido de hierro son altamente cristalinas, correspondientes a la fase cristalina Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Se observó también que los correspondientes patrones de difracción de rayos X de Fe_2O_3 en los catalizadores (Au/S15-xFe) que se muestran en la Fig. 58, coinciden con los correspondientes soportes S15-xFe, por lo que los picos agudos pueden ser indexados nuevamente y de forma inequívoca a los planos [0 1 2], [1 0 4], [1 1 0], [0 2 4], [1 1 6], [2 1 4] y [3 0 0] que corresponden con las reflexiones de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Los patrones de difracción de rayos-X a altos ángulos de los catalizadores se exhiben en la Figura 58. Los picos de difracción de rayos X correspondientes al Au metálico se presentan en 2θ de 38.1° , 44.2° , 64.6° y 77.5° , que corresponden a los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0] y [3 1 1], respectivamente, de la celda unitaria fcc (JCPDS-ICDD 04-0784). Tales reflexiones no se observan claramente en los difractogramas de los catalizadores Au/S15-xFe, prácticamente, únicamente se pueden observar dos reflexiones amplias y débiles, las indexadas en [1 1 1] y [3 1 1]. Estos resultados indican que las nanopartículas de Au se encuentran altamente dispersas en el interior de los poros de los soportes de SBA-15 decorada con Fe_2O_3 y con un tamaño de partícula inferior a los 4 nm (de acuerdo con la sensibilidad de detección de esta técnica).

Por lo que el contenido de Fe_2O_3 y su tamaño podrían estar influyendo el tamaño de los nanocristales de Au y su distribución, debido a la interacción que existe entre los dos. Los patrones de difracción de rayos X (Fig. 58), presentan las reflexiones características del Fe_2O_3 y se definen mejor al aumentar la carga del óxido.

Estos resultados indican que en todos los catalizadores, las nanopartículas de Au se encuentran altamente dispersas en los soportes de SBA-15 decorada con Fe_2O_3 .

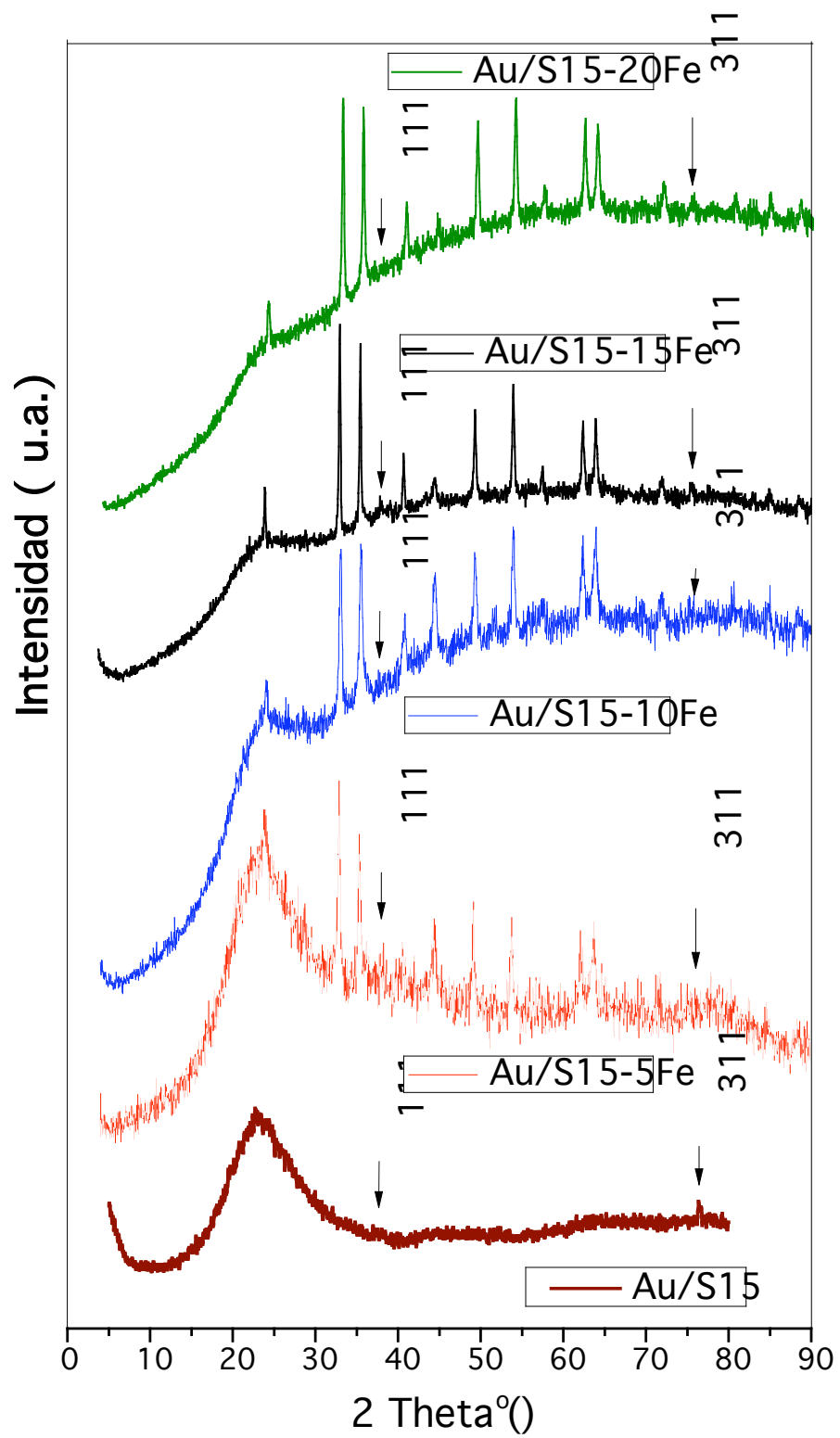


Figura 58. Patrones de Difracción de rayos X a altos ángulos de los catalizadores de oro secos (Au/S15; Au/S15-xFe).

5.2.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS UV-vis)

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) en el rango del UV-vis (200 – 900 nm) a temperatura ambiente, se utilizaron para obtener información acerca del tipo de coordinación de los iones metálicos, del metal activo (Au) en los catalizadores y de los grupos de Fe_2O_3 en los soportes (materiales mesoporosos). Las Figura 59 y 60 muestran los espectros UV-vis-DRS de los materiales S15-xFe puros y todos los catalizadores de oro (Au/S15-xFe), respectivamente.

Los espectros DRS UV-vis de los soportes (S15-xFe) que se presentan en la Fig. 59, muestran tres bandas con máximos alrededor de 515, 315 y 215 nm, cuya intensidad depende del contenido de óxido de hierro en la SBA-15, sobresaliendo un pico máximo centrado a 230 nm, incrementándose también al aumentar la concentración de Fe. En los espectros se observa un claro desplazamiento hacia menores longitudes de onda (blue shift) con la disminución en el contenido del óxido de hierro.

La literatura sugiere que las nanopartículas de 3d de Fe_2O_3 presentan una banda alrededor de 500 nm, las especies (2d) FeO_x de baja nuclearidad muestran una banda de entre 300 y 500 nm, mientras que una banda por debajo de 300 nm es típica de los centros aislados de Fe^{3+} en un ambiente de óxidos (Arena et al., 2005; Bordiga et al., 1996; Gac et al., 2008 ; Gervasini et al., 2008; Herrans et al., 2006; Le Noc et al., 1996; Pérez-Ramírez et al., 2003).

Se infiere a partir de la banda centrada a 230 nm para las muestras de S15-xFe, la presencia de un tipo de especies de Fe^{3+} bien dispersa en la muestra.

De la misma forma la DRS UV-vis de los catalizadores (Au/S15-xFe), dados en la Fig. 60, muestran un pico máximo a 230 nm y también se observa que

la intensidad se incrementa con un incremento en el contenido de Fe en las muestras.

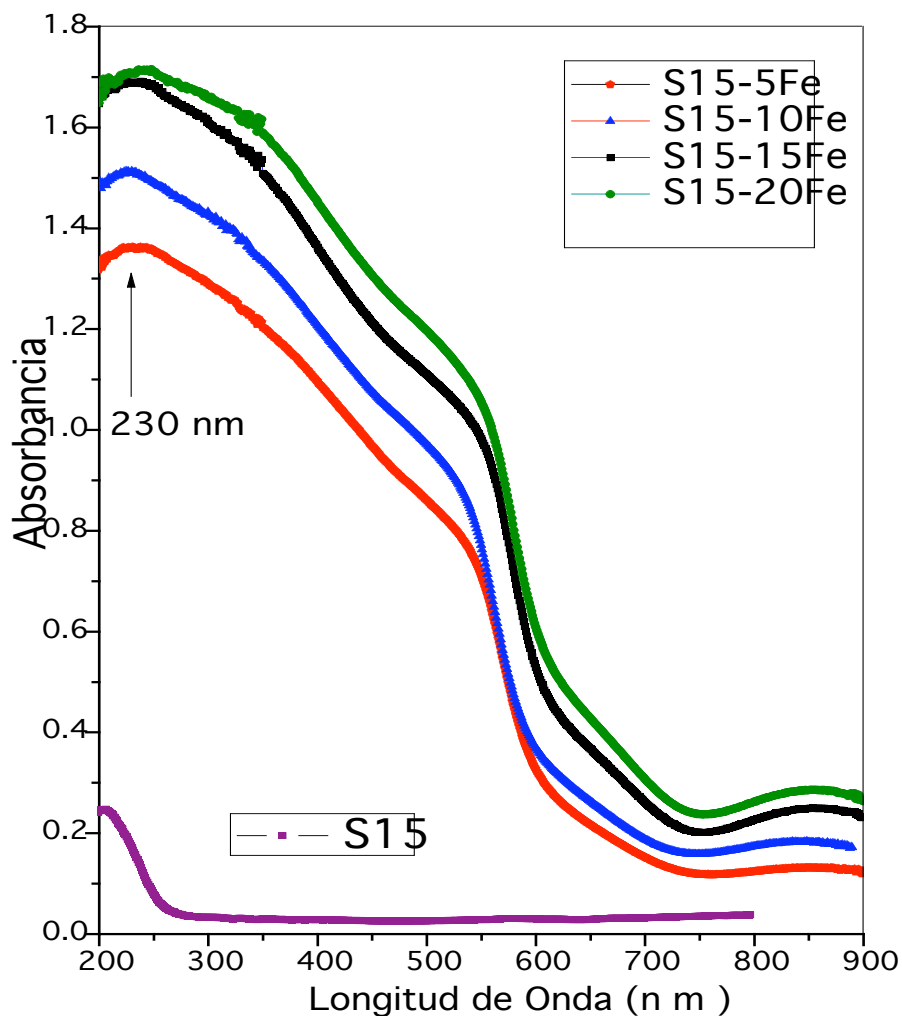


Figura 59. Espectros de DRS UV-vis de los soportes: S15; S15-5Fe; S15-10Fe; S15-15Fe; S15-20Fe.

Además de las bandas de transferencia de carga debido al Fe_2O_3 , los espectros de reflectancia difusa en el rango ultravioleta-visible de los catalizadores Au/S15-xFe mostrados en la Figura 60 exhiben una banda ancha centrada en 550 nm que es típica del “plasmón” debido a la presencia de pequeñas partículas de Au metálico, lo que confirma la presencia de la especie Au^0 (Mulvaney, 1996; Guzman y Corma, 2005) presente en el interior de los

mesoporos del soporte. Desafortunadamente, es imposible comparar la intensidad de esta banda para diferentes catalizadores porque esta banda plasmón se superpone o traslapa con la banda originada por las nanopartículas de Fe_2O_3 .

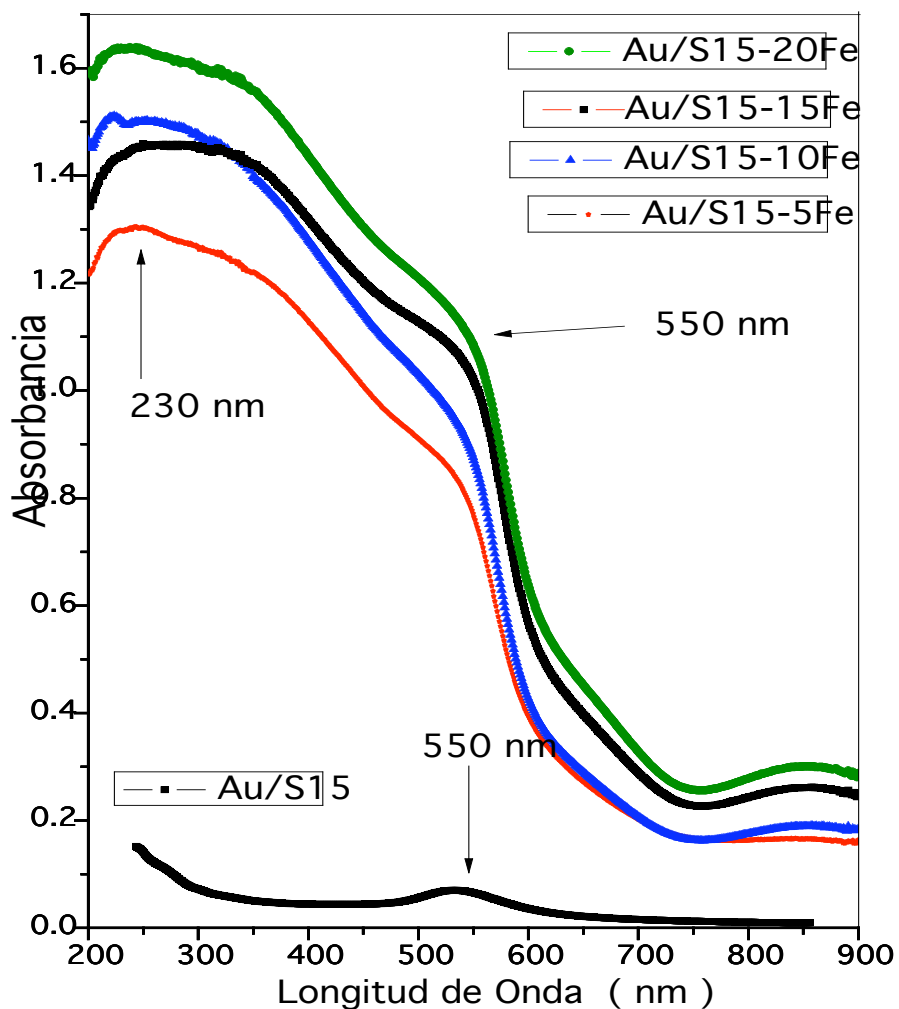


Figura 60. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores: Au/S15; Au/S15-5Fe; Au/S15-10Fe; Au/S15-15Fe; Au/S15-20Fe.

Por otro lado las bandas de absorción de las especies de Au iónicas no se observan en los espectros, ya que probablemente existe también un traslape debido a su baja intensidad porque las partículas son muy pequeñas, sin embargo no se descarta su posible presencia en los catalizadores.

Finalmente los espectros de la Fig. 59 y Fig. 60, están dominadas por la alta intensidad de las bandas de transferencia de carga de alta frecuencia (líneas a 200-230 nm), atribuido a especies aisladas de Fe^{3+} , lo que indica la alta dispersión obtenida de la fase hierro en todas las muestras.

5.2.4 Mediciones de Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Los catalizadores Au/S15-5Fe y Au/S15-10Fe fueron examinados por la técnica HRTEM para obtener información sobre su morfología, a continuación se muestran las imágenes de HRTEM de los catalizadores a 50 nm en las Fig. 61, 62, 63 y 64.

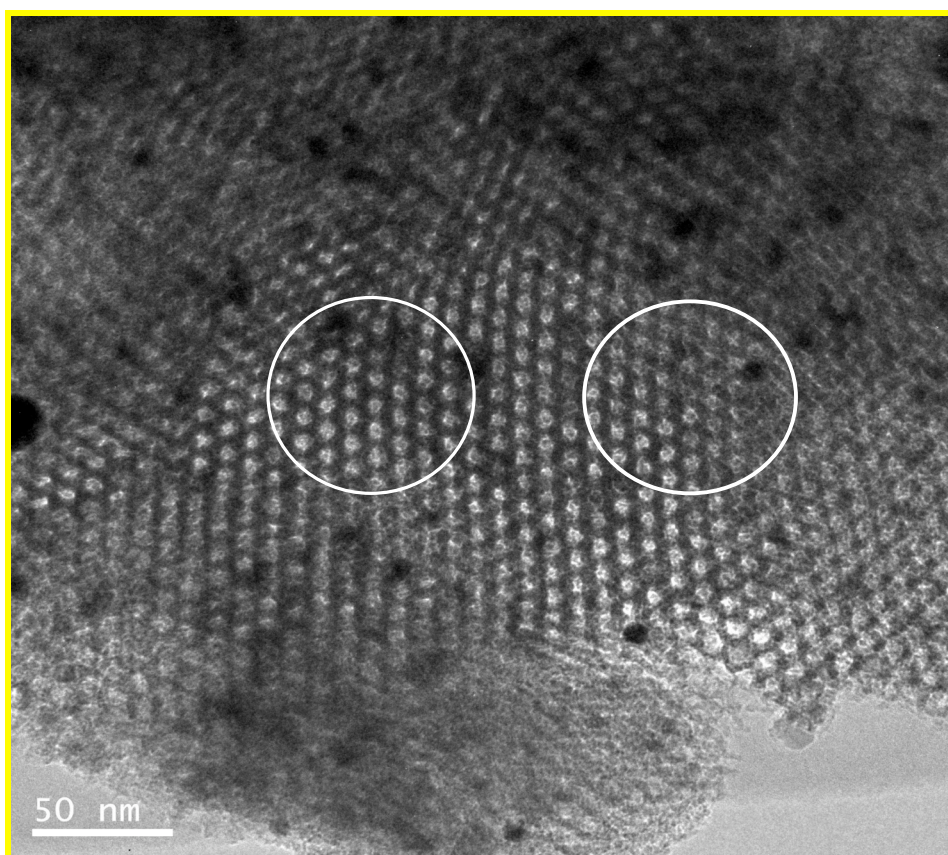


Figura 61. Imagen de HRTEM del catalizador Au/s15-5Fe a 50 nm.

Los resultados de HRTEM de los materiales de S15 modificados con Fe_2O_3 y decorados además con nanopartículas de Au muestran unos canales homogéneos ordenados y un arreglo hexagonal de poros uniformes característicos del material mesoporoso S15 ensamblado a partir del copolímero anfifílico de tres bloques (Pluronic P123) como agente director de la estructura (Flodström – Alfredsson, 2003; Luan et al., 1999; Tuel - Hubert-Pfalzgraf, 2003; Zhao et al., 1998a) confirmando de esta manera que la estructura del material S15 es bien conservada al incorporar el Fe_2O_3 (5% y 10% en peso) y aún después de depositar las nanopartículas de Au en los soportes modificados de acuerdo con lo encontrado con DRX y S_{BET} , lo cual se observa en todos los catalizadores estudiados (Fig. 61, 62, 63 y 64).

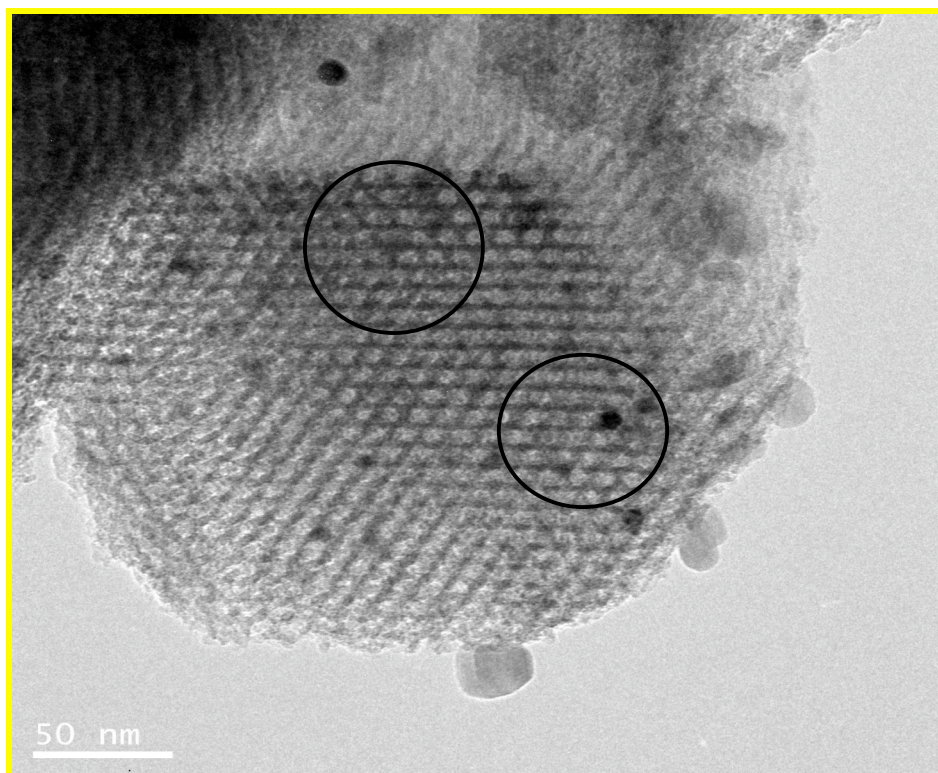


Figura 62. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-5Fe a 50 nm.

Se observa claramente la boca de los poros y el arreglo hexagonal de poros ya que la imagen de TEM de los catalizadores de Au/S15-5Fe y Au/S15-10Fe (Fig. 61, 62 y 63) muestran un arreglo hexagonal muy ordenado de mesoporos (característica de la S15), que puede ser visto cuando el haz de electrones es paralelo a los ejes principales de los poros cilíndricos.

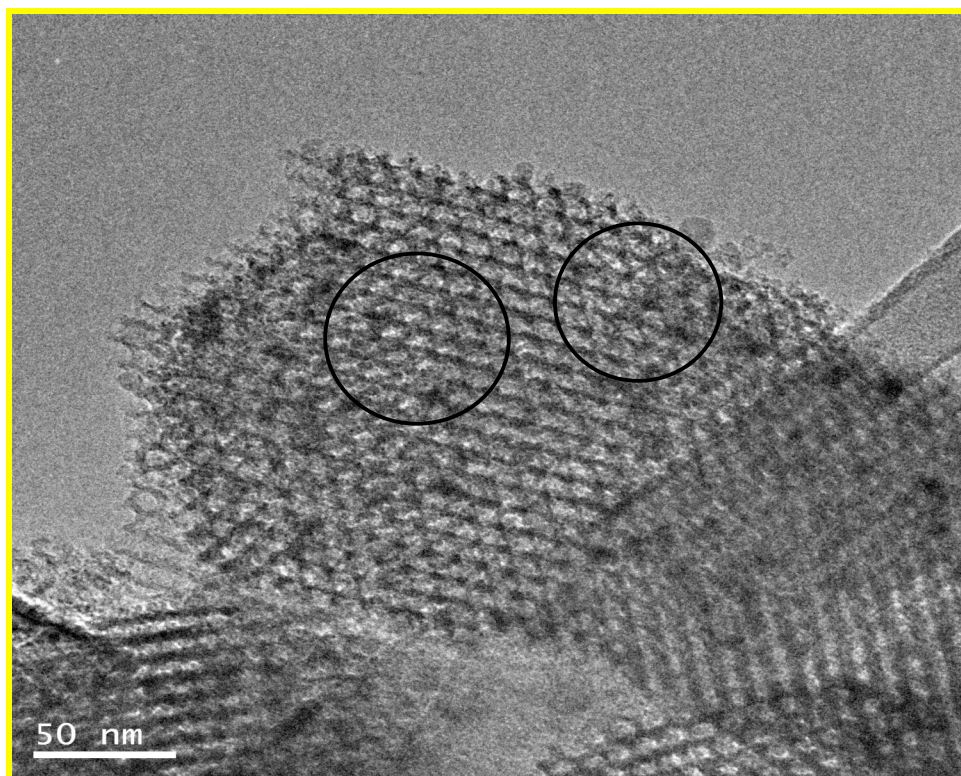


Figura 63. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15-10Fe a 50 nm.

Cuando el haz de electrones es perpendicular a los ejes principales, es notoria la presencia de poros paralelos nanotubulares o canales originados de la estructura de la matriz S15 como lo muestra la Fig.64.

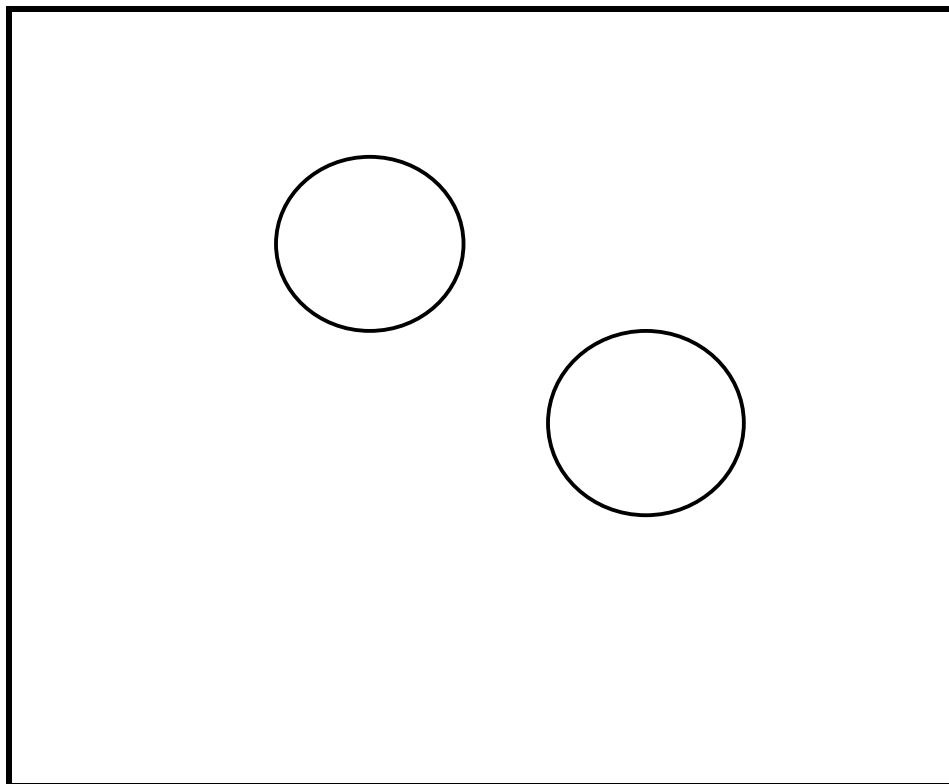


Figura 64. Imagen de HRTEM del catalizador Au/S15- 5Fe a 50nm.

Las nanopartículas de Fe_2O_3 no están distribuidas homogéneamente sin embargo se observan dentro de los poros o en las paredes de los poros de la S15 de las muestras de Au/S15-xCe como se puede observar en las Fig. 61 a la 64.

Finalmente se observa también de TEM en la Fig. 63 (Au/S15-10Fe) y en las Fig.61 Fig. 62 y Fig. 64 (Au/S15-5Fe), que la incorporación de pequeñas cantidades de Fe_2O_3 (5 y 10 % en peso) dentro del soporte de la S15 genera una mejor dispersión de las nanopartículas de Au.

5.2.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se utilizó para determinar el estado químico de los elementos presentes y sus relaciones atómicas superficiales en los catalizadores secos y frescos.

Los espectros experimentales y ajustados de los niveles internos de Fe 2p y Au 4f se muestran en las Figuras 65 y 66, respectivamente.

Todas las muestras fueron escaneadas en las regiones de energía de enlace Si 2p, Fe 2p, Au 4f, O 1s y Cl 2p. En los resultados encontrados no se detectó ninguna señal del Cl 2p, lo que indica que no existen residuos de cloro en todos los catalizadores.

Los valores de las energías de enlace del Au 4f_{7/2}, Fe 2P_{3/2} y los picos de Si 2p se enumeran en la Tabla 12. Además se muestran en la Fig. 65 y Fig. 66, respectivamente.

Los espectros obtenidos a través de esta técnica muestran la presencia de las especies de Fe, distribuido en la superficie de los catalizadores y en interacción con las nanopartículas de Au.

Los espectros de los niveles centrales o internos de Fe 2p de las muestras que contienen Fe (Fig. 65) muestran el desdoblamiento spin-órbita del estado fundamental del Fe 2P_{3/2}, a 711.1 eV y el estado de excitado del Fe 2p_{1/2}, en 724.6 eV. La posición del pico y la diferencia de energía entre Fe 2P_{3/2} y Fe 2p_{1/2} (13.5 eV) es típica del estado Fe³⁺ en el Fe₂O₃ (Herranz et al., 2006; Yang-Su et al., 2000; Wang et al., 2003 Fe; Moreau y Bond, 2006; Horváth et al., 2000 Fe).

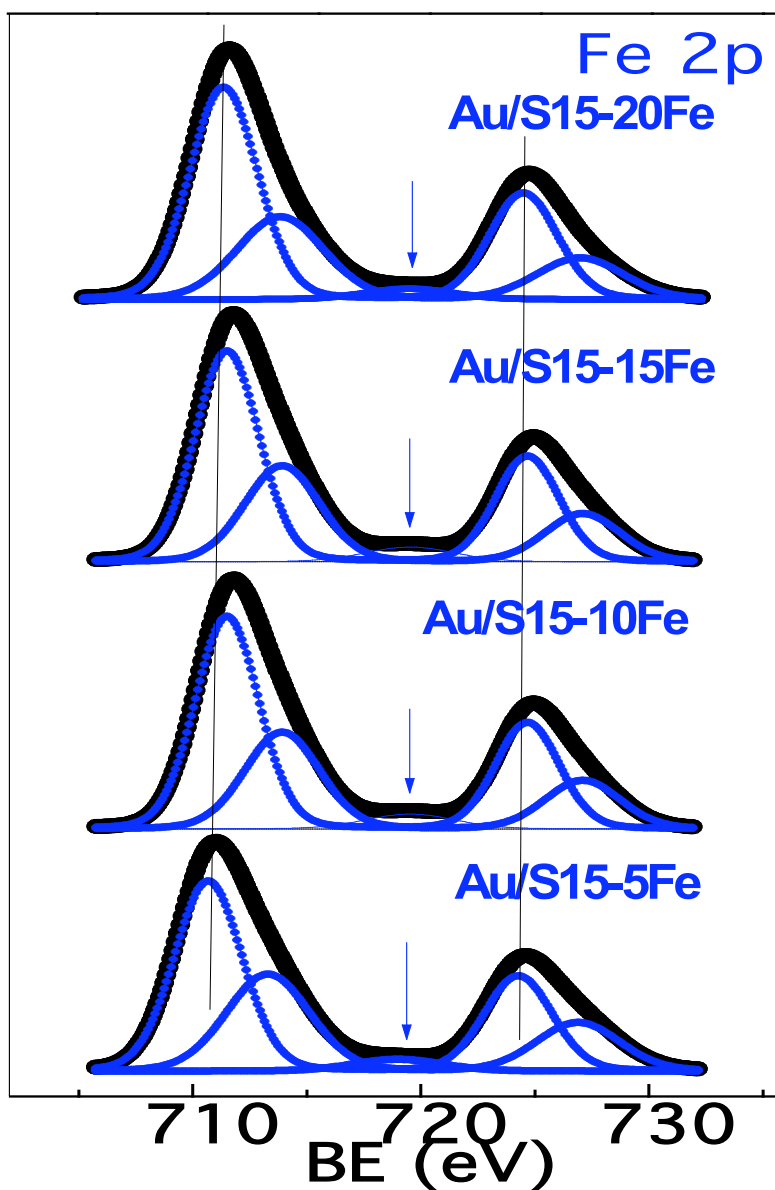


Figura 65. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Fe de los catalizadores secos (Au/S15-xFe).

Se ha reportado que la posición del pico de Fe $2P_{3/2}$ está entre 710.6 y 711.2 eV, el pico de Fe $2P_{3/2}$ es más estrecho y más fuerte que el pico de Fe $2p_{1/2}$, y el área del pico Fe $2p_{3/2}$ es mayor que la de Fe $2p_{1/2}$, porque $2p_{3/2}$ tiene una

degeneración de cuatro estados, mientras que $2p_{1/2}$ sólo tiene dos en el spin-órbita de acoplamiento (j-j) (Kuivila et al., 1988; Grosvenor et al., 2004; Yamashita et al., 2008). El pico Fe $2P_{3/2}$ también se ha asociado con un pico satélite situado aproximadamente en 8 eV más alta que el pico principal Fe $2P_{3/2}$ de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Muhler et al., 1992; Tahir et al., 2009). La energía de enlace del pico satélite se presenta a 718 eV, este se puede observar en la Fig. 65 ya que se presenta como un pico de baja intensidad y está señalado con flechas de color azul y no se superpone con el pico de Fe $2P_{3/2}$ a 711.1 eV y tampoco con el pico de Fe $2p_{1/2}$ obtenido a 724.6 eV. Se ha reportado anteriormente que el pico Fe $2P_{3/2}$ de Fe_3O_4 no tiene un pico satélite (Hawn y DeKoben, 1986). La presencia del pico satélite en este estudio (Fig. 65) confirma la presencia de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El proceso de ionización de Au 4f se caracteriza por el duplete de los dos componentes espín-órbita: Au $4f_{7/2}$ sobre los 83.8 eV y Au $4f_{5/2}$ a 87.0 eV, con una división o desintegración a 3.2 eV, lo cual se puede observar al realizar la deconvolución del pico de la región de energía de Au $4f_{7/2}$ ya que se pueden distinguir dos componentes características del Au a energías de enlace (BE) de 83.8 eV, típica del Au^0 y a BE de 85.0 ± 1 eV, generado por la oxidación superficial de las especies de Au en la región de energía Au $4f_{7/2}$ (Peza –Ledesma et al., 2010; Hernandez et al., 2009; Pawelec et al., 2005; Khoudiakov et al., 2005; Haruta et al., 1993; Wang et al., 2003; Horváth et al., 2000). La proporción de estos componentes se presenta entre paréntesis en la Tabla 12.

Al estudiar los resultados de las relaciones atómicas presentadas en la Tabla 12 se puede determinar que la exposición de las especies de Au presenta la siguiente tendencia: $\text{Au/S15} \gg \text{Au/S15-5Fe} > \text{Au/S15-10Fe} = \text{Au/S15-15Fe} > \text{Au/S15-20Fe}$. Considerando por separado las especies de Au como Au^0 y $\text{Au}^{\delta+}$ la tendencia es la siguiente: $\text{Au/S15} \gg \text{Au/S15-15Fe} > \text{Au/S15-10Fe} = \text{Au/S15-20Fe} > \text{Au/S15-5Fe}$ mientras que la exposición de las especies iónicas de oro presentan un comportamiento diferente: $\text{Au/S15} \gg \text{Au/S15-5Fe} > \text{Au/S15-10Fe} > \text{Au/S15-15Fe} > \text{Au/S15-20Fe}$.

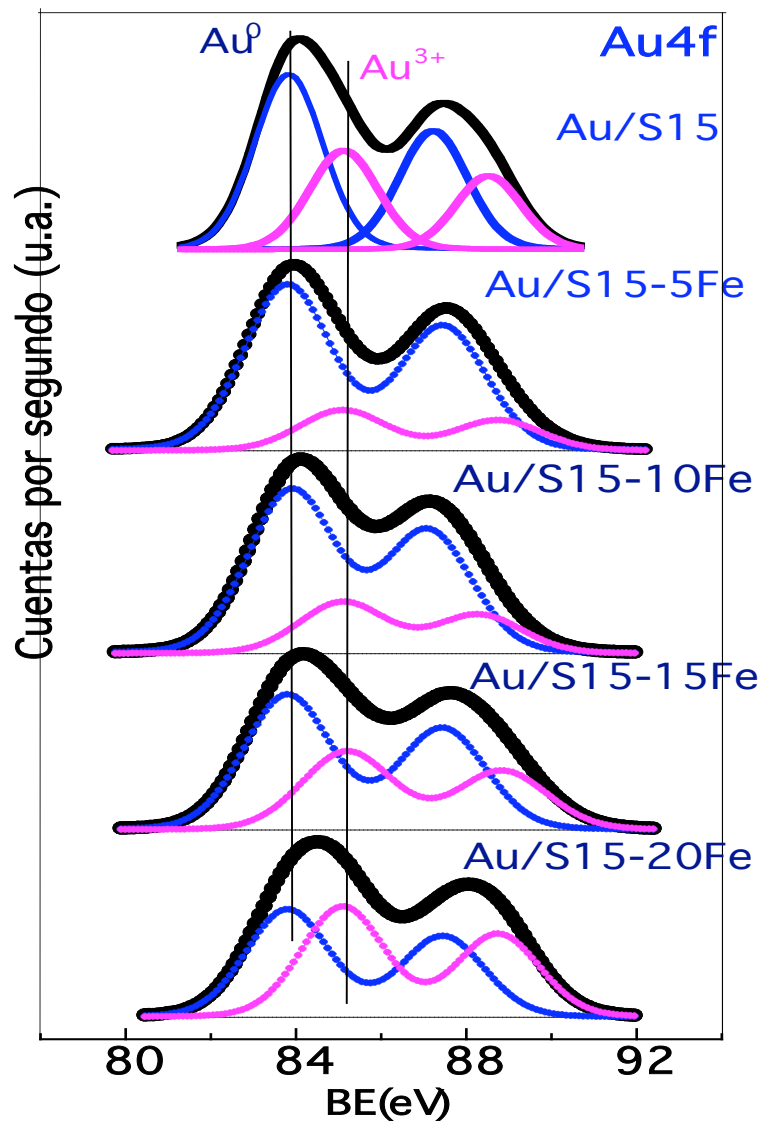


Figura 66. Imagen de los espectros ajustados de los orbitales internos (niveles centrales) de Au 4f de los catalizadores secos Au/S15; Au/S15-xFe.

Por otro lado la superficie total de exposición de las especies de Fe a partir de los datos presentados en la Tabla 12 arroja el comportamiento siguiente: Au/ S15-20Fe> Au/ S15-15Fe> Au/ S15-5Fe> Au/ S15-10Fe.

Los resultados obtenidos de los valores de las energías de enlace (BE) de los picos de oro Au 4f_{7/2} más intensos se presentan en la Tabla 12 y se muestran también los contenidos atómicos superficiales de las especies de Au⁰ y Au³⁺ que se obtuvieron a partir de las áreas de los picos de los espectros correspondientes (Fig. 66), las cuales se corrigieron utilizando el factor de sensibilidad reportado por Lee (1986).

Tabla 12. Energías de enlace (eV) de los electrones internos de Au 4f_{7/2} y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores (Au/S15-xFe), secos (de XPS).

Catalyst	Au4f _{7/2}	Fe2p _{3/2}	Si2p	Au/Si at	Au ⁰ /Si at	Au ³⁺ /Si at	Fe/Si at
Au/S15	83.8 (70) 85.0 (30)	-	-	0.010	0.003	0.007	-
Au/S15-5Fe	83.8 (49) 85.1 (51)	710.7	103.3	0.0014	0.0007	0.0007	0.025
Au/S15-10Fe	83.8 (63) 85.2 (37)	710.8	103.4	0.0012	0.0008	0.0004	0.024
Au/S15-15Fe	83.9 (76) 85.1 (24)	710.8	103.3	0.0012	0.0009	0.0003	0.036
Au/S15-20Fe	83.8 (76) 85.1 (24)	710.7	103.4	0.0010	0.0008	0.0002	0.039

Cabe resaltar que en los resultados mostrados en la Tabla 12 se observa como el contenido de Au en los catalizadores se ve afectado con el aumento de la carga de Fe₂O₃ (5, 10 15 y 20 %), disminuyendo casi un 30% el contenido de Au_{total} en los catalizadores cuando se incorpora un 20 % en peso de Fe₂O₃.

5.2.6. Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma inductivamente Acoplado: ICP-AES.

Al determinar la composición química a través de Espectrometría de Emisión Atómica- AES se observa que en los resultados del análisis de Cloro no se obtuvo respuesta positiva por lo que todos los catalizadores de Fe se encontraron libres de cloruros, que coincidió con los resultados de XPS anteriormente analizados.

También se encontró que independientemente del similar contenido de oro nominal (3% en peso Au) el análisis químico (ICP-AES) presenta una relación de las cargas de oro de 0.4 – 0.8 % en peso de Au. Como se observa en la Tabla 13.

Tabla 13. Composición química de los catalizadores Au/S15-xFe, determinada por ICP-AES.

Catalizador	% en peso Au	% en peso Fe
Au/S15	1.0	-
Au/ S15-5Fe	0.6	5.3
Au/ S15-10Fe	0.4	10.3
Au/ S15-15Fe	0.8	12.6
Au/ S15-20Fe	0.5	16.7

5.2.7 Actividad Catalítica

5.2.7.1 Correlación actividad-estructura del Catalizador

Se investigó la actividad catalítica de los catalizadores de Au en la reacción de oxidación de CO realizada a una temperatura de 20°C. La Figura 67(a) muestra el efecto de la carga de Fe y el comportamiento de los catalizadores Au / S15-xFe durante la reacción de oxidación de CO a 20° C. Los catalizadores Au/S15 y Au/ Fe₂O₃ se utilizaron como referencias. La muestra Au/S15 libre de Fe no presenta ninguna actividad, incluso a tiempos de hasta 2 horas confirmando los resultados reportados anteriormente (Escamilla-Perea et al., 2010; Peza-Ledesma et al., 2010; Qian et al., 2009; Beck et al., 2008). Por lo tanto, se podría concluir que sólo las muestras de SBA-15 decorada con óxido de hierro hacen activas las nanopartículas de oro soportadas evaluados en la reacción de oxidación de CO. Sin embargo, el efecto de la adición de hierro en la SBA-15 no es lineal con la carga de Fe₂O₃, siendo la muestra Au/S15-15Fe la más activa entre los catalizadores estudiados (Fig. 67 (b)). La estabilidad de los catalizadores Au/S15-15Fe y Au/ Fe₂O₃ en la reacción de oxidación de CO a 20°C se compara en la Fig. 67(b). El catalizador Au/S15-15Fe muestra claramente una estabilidad mayor que el Au/ Fe₂O₃ indicando que una alta estabilidad de la muestra Au/S15-15Fe podría contribuir a su mayor actividad.

Considerando los datos de difracción de rayos X, la muestra más activa Au/S15-15 posee dos tipos de cúmulos (clusters) de Fe₂O₃: uno de tamaño pequeño, que se localiza en el interior de la estructura porosa del material SBA-15, y otro que tiene un mayor tamaño (9,8 nm), que se encuentran soportados en la superficie. En comparación con la muestra Au/S15-15Fe, los catalizadores menos activos tienen conglomerados de Fe₂O₃ mucho más grandes, (tamaños en el rango de 28.4 a 42.7 nm).

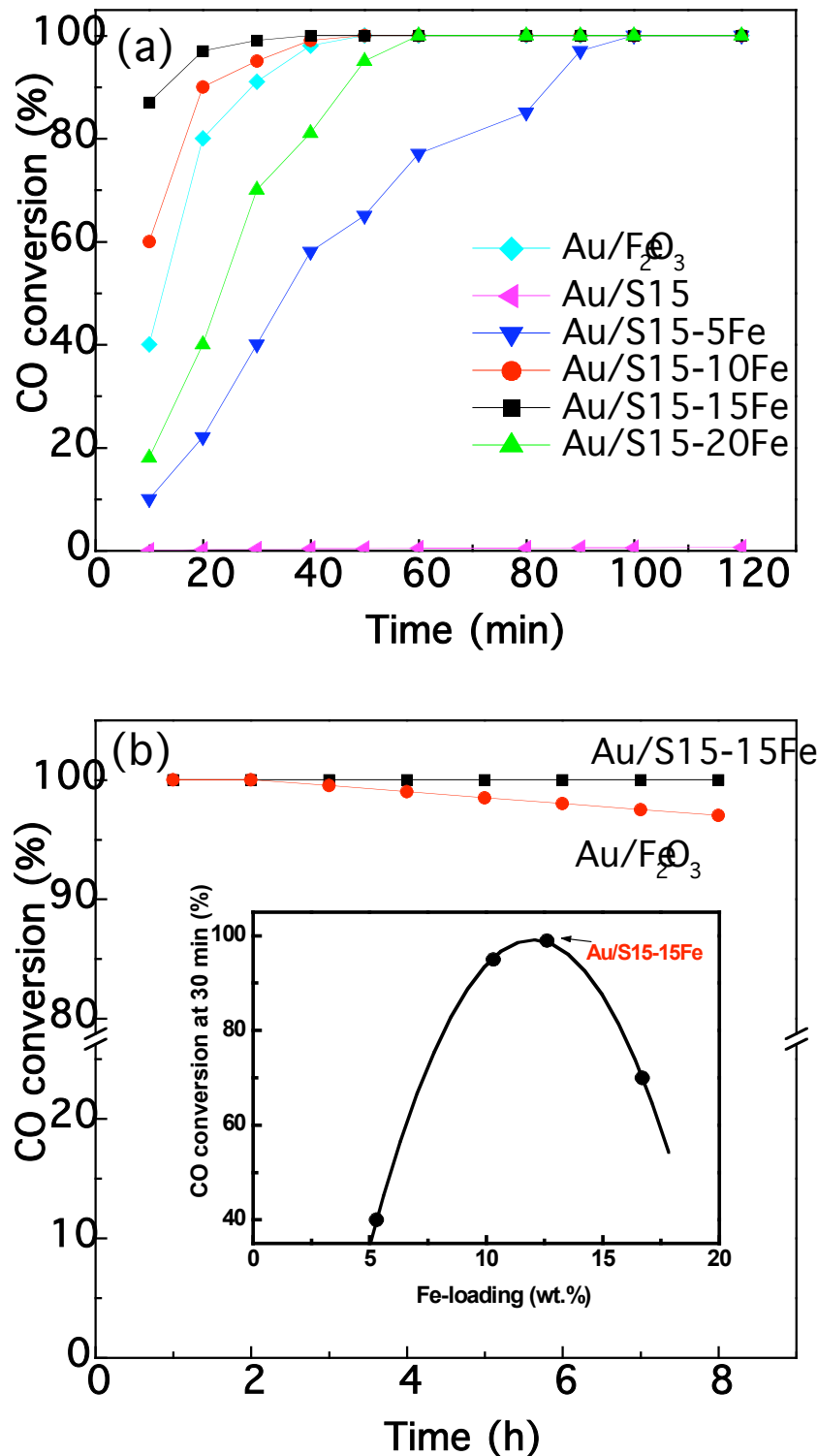


Figura 67. En la figura se presenta (a) la oxidación de CO a 20°C de los catalizadores de oro soportados en S15 (Au/S15; Au/S15-xFe), y la muestra de referencia (Au/Fe₂O₃). (b) la estabilidad de los catalizadores Au/S15-15Fe y Au/Fe₂O₃ durante TOS = 8 h (TOS: Oxidación Superficial Total). Se muestra también la conversión de CO a TOS de 30 minutos contra la carga de Fe (5, 10, 15, y 20% de Fe en peso) de los catalizadores de oro (Au/S15-xFe) en la gráfica insertada.

Por lo tanto, es claro que la alta dispersión de la fase de Fe_2O_3 influye en el comportamiento del catalizador. Además, la muestra Au/S15-15Fe muestra una más grande superficie de exposición de especies de Au^0 sugiriendo que las especies podrían ser activas para la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas. Por lo tanto, el mejor comportamiento catalítico de la muestra Au/S15-15Fe se podría explicar, afirmando que se debe a la formación de pequeños cúmulos (clusters) de Fe_2O_3 (de acuerdo con los resultados encontrados por difracción de rayos X) y a la alta superficie de exposición de las especies de Au (mostrado en los resultados de XPS). De hecho, se podría esperar que la formación de las vacancias de oxígeno pudiera efectuarse más fácilmente en la superficie de las partículas nanocristalinas de Fe_2O_3 altamente dispersas en el material S15. Considerando que las especies de oxígeno no son móviles en la sílice (Duprez, 1997), la reacción de oxidación de CO podría tener lugar en la interfase entre las especies catiónicas de Au y los sitios de Fe, como se propuso anteriormente por Ramírez-Garza (2011). Tomando en cuenta que el CO adsorbido en la interfase perimetral reacciona con el oxígeno de la superficie (Bocuzzi et al., 1995), el tamaño de la interfase entre las partículas de Au y el óxido activo es un factor importante que influye en la respuesta catalítica de catalizadores de oro soportados, medidos en la reacción de oxidación de CO (Hayashi et al., 1998).

5.3 Resumen de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores S15-xCe, S15-xFe, Au/S15-xCe y Au/S15-xFe

Tabla 14. Resumen de las propiedades texturales de soportes y catalizadores de 3% en peso de Au a un pH = 11 (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro).

Datos de las Isotermas de N ₂	Area Superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poro (cm ³ /g)	Diametro de poro promedio BJH (nm)
S15-5Ce	583.5441	0.693688	4.7319
S15-10Ce	574.5695	0.682836	4.5446
S15-15Ce	505.7069	0.581327	4.2809
S15-20Ce	438.4228	0.497761	4.3250
S15-5Fe	634.8473	0.740360	4.7118
S15-10Fe	593.1994	0.707364	4.7107
S15-15Fe	546.2364	0.674152	5.2445
S15-20Fe	521.3994	0.650706	5.2735
Au/S15-5Ce	461.7165	0.667876	5.2613
Au/S15-10Ce	369.9864	0.609303	5.2124
Au/S15-15Ce	329.8349	0.514678	4.7469
Au/S15-20Ce	365.3339	0.577274	4.7918
Au/S15-5Fe	467.7318	0.731783	5.8932
Au/S15-10Fe	542.1015	0.903314	5.3927
Au/S15-15Fe	448.7886	0.651415	5.2747
Au/S15-20Fe	342.8453	0.588123	5.9679

S15-xCe

BET Surface Area: 583.5441 m²/g

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 117.8716 nm

Diameter at P/Po 0.98344682: 0.693688 cm³/g

BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 4.7319 nm

S15-xFe

BET Surface Area: 369.9864 m²/g

Single Point Adsorption Total Pore Volume of pores less than 120.7774 nm

Diameter at P/Po 0.98385317: 0.609303 cm³/g

BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A): 5.2124 nm

CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizó el material mesoporoso SBA-15 en medio ácido utilizando un copolímero anfifílico de tres bloques (Pluronic 123, surfactante neutro), como agente precursor de la mesoestructura y ortosilicato de tetraetilo como fuente de sílice.
- ❖ Las isothermas de adsorción-desorción de Nitrógeno fueron de tipo IV y la curva de histéresis de estos materiales fue H1 de acuerdo con la IUPAC, que corresponde a los materiales clasificados como mesoporosos, con poros cilíndricos de forma y tamaños regulares.
- ❖ El análisis de las propiedades texturales de los materiales reveló que poseen una alta área superficial específica promedio de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro promedio de $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un diámetro promedio de 6 nm, como se esperaba para estos materiales. Los resultados de rayos X a bajos ángulos y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) mostraron que los materiales presentan un arreglo hexagonal de poros parecidos a un panal de abejas (honeycomb-like).
- ❖ Los materiales modificados con óxido de Cerio y óxido de Hierro muestran cambios en las propiedades texturales con respecto al material libre de Cerio y Hierro ya que las distribuciones del tamaño de poro de los materiales modificados fueron diferentes a las que se obtuvieron de la S15, indicando que la mesoestructura de los materiales modificados con Cerio y Hierro disminuye sus propiedades texturales, sin perder su arreglo estructural debido a la incorporación de los óxidos.

- ❖ Se observa una disminución en el área superficial y el volumen de poro conforme se incrementa el porcentaje de los óxidos de Ce y Fe incorporados a la mesoestructura de los materiales.
- ❖ También se observa una disminución en el área superficial y el volumen de poro por la incorporación de las nanopartículas Au en la mesoestructura de los materiales. Por lo que la incorporación de Au dentro de los soportes modifica moderadamente sus propiedades texturales, (diámetro de poro y área superficial).
- ❖ Los análisis de rayos X a bajos ángulos mostraron las reflexiones características de la estructura de poro hexagonal del material mesoporoso S-15, en los soportes de S15 modificado con Ce y Fe y en todos los catalizadores, indicando que se mantuvo la estructura de forma hexagonal después de la incorporación del óxido de Cerio, óxido de Hierro y Oro.
- ❖ La presencia de 5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO_2 y Fe_2O_3 en la superficie de los mesoporos promueven la generación de nanopartículas de Au muy pequeñas, altamente dispersas dentro de los soportes y térmicamente estables.
- ❖ Se observó una actividad superior cuando se depositó un 10 % en peso de CeO_2 sobre el material S15 en los catalizadores de Cerio (Au/S15-xCe).
- ❖ El catalizador más activo de los catalizadores de Fe (Au/S15-xFe) fue el Au/S-15-15Fe ya que exhibió una mayor actividad y estabilidad incluso que el catalizador de referencia Au/ Fe_2O_3 . Esta actividad y estabilidad están vinculadas con la alta superficie de exposición de las especies de Au^0 y la mejor dispersión de las nanopartículas de Fe_2O_3 .

- ❖ Los estudios catalíticos combinados con técnicas de caracterización demuestran el papel clave de la dispersión de los cúmulos (clusters) de Fe_2O_3 en el material SBA-15, sobre la reactividad de catalizadores de oro soportados.
- ❖ Este trabajo mostró que la introducción de CeO_2 y Fe_2O_3 en el sustrato S15 mejora la actividad catalítica de catalizadores de Au soportados en la reacción de oxidación de CO a baja temperatura.
- ❖ Se demuestra en los resultados que los sustratos S15/xCe y S15/xFe podrían ser usados como materiales de soporte para la elaboración de catalizadores de Au soportados con alta actividad y estabilidad para la oxidación de CO a bajas temperaturas.
- ❖ La alta actividad que presentan los catalizadores Au/S15-10Ce, Au/S15-15Fe podría estar relacionada con varios factores tales como: la alta dispersión de especies de Au sobre la superficie del soporte, la alta superficie de reacción de las especies de Au, una mejor dispersión de las nanopartículas de CeO_2 y Fe_2O_3 en el sustrato S15 y probablemente el efecto sinérgico entre las nanopartículas de Au y las nanopartículas de CeO_2 y Fe_2O_3 .

LITERATURA CITADA

- Abad, A.**, Concepción, P., Corma, A., Garcia, H. 2005. A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols. Communication. *Angew. Chem.* 44. Issue 26:4066-4069.
- Andersson, T.G.** 1982. The Initial Growth of Vapour Deposited Gold Films, *Gold Bulletin.* 15(1):7-18.
- Andreeva, D.**, Ivanova, I., Ilieva, L., Sobczak, J.W., Avdeev, G., Tabakova, T. 2007. Nanosized gold catalysts supported on ceria and ceria-alumina for WGS reaction: Influence of the preparation method. *Applied Catalysis A: General.* 2007. 333:153-160.
- Baatz, C.**, Prüße, U. 2007. Preparation of gold catalysts for glucose oxidation. *Catalysis Today.* 122(3-4):325-329.
- Baatz, C.**, Thielecke, N., Prüße, U. 2007. Influence of the preparation conditions on the properties of gold catalysts for the oxidation of glucose. *Applied Catalysis B: Environmental,* 2007. 70(1-4):653-660.
- Bagshaw, S.A.**, Prouzet, E., Pinnavaia, T.J. 1995. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science.* 269(5228):1242-1244.
- Barrett, E.P.**, Joyner, L.G., Halenda, P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society.* 73(1):373-380.
- Barrio, L.**, Liu, P., Rodriguez, J.A., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G. 2007. Effects of hydrogen on the reactivity of O₂ toward gold nanoparticles and surfaces. *Journal of Physical Chemistry C.* 111 (51):19001-19008.
- Barton, D.G.**, Podkolzin, S.G. 2005. Kinetic study of a direct water synthesis over silica-supported gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* 109 (6):2262-2274.
- Beck, A.**, Horváth, A., Stefler, Gy., Katona, R., Geszti, O., Tolnai, Gy., Liotta, L.F., Guzzi, L. 2008. Formation and structure of Au/TiO₂ and Au/CeO₂ nanostructures in mesoporous SBA-15. *Catalysis Today.* Vol.139, Issue 3:180-187.
- Beck, J.S.**, T.C.-W. Chu, Johnson I.D., Kresge C.T., Leonowicz, M.E., Roth W.J., Vartuli J.W. 1991. the ordered mesoporous silica. WO Patent 91/11390, 1991].
- Beck, J.S.**, Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.-W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society.* 114(27):10834-10843.
- Bêche, E.**, P. Charvin, D. Perarnau, S. Abanades, G. Flamant. 2008. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce xTiyOz). *Suf. Interface Anal.* 40 (3-4):264-267

- Bensalem A.**, Muller J. C. and Bozon-Verduraz F. 1992. Faraday communications. From bulk CeO₂ to supported cerium–oxygen clusters: a diffuse reflectance approach. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88: 153-165.
- Bensalem, A.**, F., Bozon-Verduraz, M., Delamar and G. Bugli. 1995. Preparation and Characterization of Highly Dispersed Silica-supported Ceria. *Appl. Catal. A*, 121: 81-93.
- Biella, S.**, Prati, L., Rossi, M. 2003. Gold catalyzed oxidation of aldehydes in liquid phase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197(1-2):207-212.
- Binet, C.**, M. Daturi, J.-C. Lavalley. 1999. IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states. *Catal. Today*. Vol. 50. Issue 2:207–225.
- Blatchford, C.G.**, J.R. Campbell, J.A. Creighton. 1982. Plasma resonance – Enhanced Raman scattering by adsorbates on gold colloids: The effects of aggregation. *Surf. Sci.* 120: 435-455.
- Boccuzzi, F.**, A. Chiorino, M. Manzoli. 2001. Au/TiO₂ Nanostructured Catalyst: Effect of Gold Particles Sizes on CO Oxidation at 90 K. *Mater. Sci. Eng. C* 15: 215-217.
- Boccuzzi, F.**, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta. 1994. The oxidation and scrambling of CO with oxygen at room temperature on Au/ZnO. *Catal. Lett.* Vol. 29. Issue 1-2:225–234.
- Boccuzzi, F.**, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta. 1995. An IR study of CO-sensing mechanism on Au/ZnO. *Sens. Actuators B: Chem.* Vol. 25. Issue 1-3:540–543.
- Boccuzzi, F.**, A. Chiorino. 2000. FTIR study of CO oxidation on Au/TiO₂ at 90 K and room temperature. An insight into the nature of the reaction centers. *J. Phys. Chem. B*. Vol. Issue 23:104 5414–5416.
- Bond, G. C.**, D. T. Thompson. 1999. Catalysis by gold. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41(3–4) p. 319–388.
- Bond, G.C.** 2002. Gold: A Relatively New Catalyst. *Catalysis Today* 72: 5-9.
- Bond, G.C.**, C. Louis, D.T. Thompson, 2006. *Catalysis by Gold*. Catalytic Science Series, Vol. 6. Imperial College Press, London, U.K.
- Bond, G.C.**, Thompson, D.T. 2000. Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. *Gold Bull.* 33 (2):41-50.
- Boss, C.E.** and Freeden, J. 1990. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The Perkin Elmer Corporation, Norwalk (CT).
- Bowker, M.**, Nuhu, A., Soares, J. 2007. High activity supported gold catalysts by incipient wetness impregnation. *Catalysis Today*. 122:245-247.
- Brunauer, S.**, Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society.* 60(2):309-319.
- Burda, C.**, Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M.A. 2005. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*. 105(4):1025-1102.
- Burke, L.D.**, Ahern, A.J., O'Mullane, A.P. 2002. High energy states of gold and their importance in electrocatalytic processes at surfaces and interfaces. *Gold Bull.* 35(1):3-10.

- Campos-Martin, J. M.**, Gema Blanco-Brieva, Jose L. G. Fierro Prof. Dr. 2006. Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 45, Issue 42, pag. 6962–6984.
- Casaletto, M.P.**, A. Longo, A.M. Venezia, A. Martorana, A. Prestianni. 2006. Metal-support and preparation influence on the structural and electronic properties of gold catalysts. *Appl. Catal. A:Gen.* Vol.302. Issue2:309–316.
- Castro, T.**, Reifengerger, R., Choi, E., Andres, R.P. 1990. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Phys. Rev. B* 42 (13):8548-8556.
- Centeno, M.A.**, C. Portales, I. Carrizosa, J.A. Odriozola. 2005. Gold Supported $\text{CeO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. *Catalysis Letters* 102: 289-297.
- Corma, A.** 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chemical Reviews*. 97(6):2373-2419.
- Costello C. K.**, M. C. Kung, H. S. Oh, Y. Wang and H. H. Kung. 2002. Nature of the active site for CO oxidation on highly active $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Appl. Catal., A* 232:159-168.
- Chang, C. K.**, Yeh, C. T. and Chen, Y. J. 1998. Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction. *Appl. Catal., A*, 174:13-23.
- Chen, C.-Y.**, Burkett, S.L., Li, H.-X., Davis, M.E. 1993. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. *Microporous Materials*. 2(1):27-34.
- Chen, M. S.**, D. W. Goodman. 2006. Structure-activity relationships in supported Au catalysts. *Catal. Today*. 111(1-2):22-33.
- Daniells, S.T.**, A. R. Overweg, M. Makkee, J. A. Moulijn. 2005. The Mechanism of Low-Temperature CO Oxidation with $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Catalysts: A Combined Mössbauer, FT-IR, and TAP Reactor Study. *J. Catal.* 230: 52-65.
- Debeila, M.A.**, N.J. Coville, M.S. Scurrel, G.R. Hearne. 2002. DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on Au-TiO_2 . *Catal. Today* Vol. 72. Issue 1-2:79–87.
- Dirac, P.A.M.** 1928. The Quantum Theory of the Electron. *Proc R. Soc. Lond. A* vol. 117:610-24.
- Duprez, D.** 1997. Study of surface mobility by isotopic exchange: Recent developments and perspectives. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Vol.112:13–28.
- Elminir, H.K.** 2005. Dependence Of urban air pollutants on meteorology. *Science of the total environment*. 350:225-237.
- EPA** (Environmental Protection Agency). 2000. Air quality criteria for carbon monoxide, EPA 600/p-99/001F. EEUU. 295p.
- Epling, W.S.**, G.B. Hoflund, J. F. Weaver, S. Tsubota, M. Haruta. 1996. Surface Characterization Study of $\text{Au} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Au} / \text{Co}_3\text{O}_4$ Low-Temperature CO Oxidation Catalysts. *J. Phys. Chem.* 100: 9929-9934.
- Escamilla-Perea, L.**, R. Nava, B. Pawelec, M.G. Rosmaninho, C.L. Peza-Ledesma, J.L.G. Fierro. 2010. SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO_2 : Structural characteristics and CO oxidation activity. *Applied Catalysis A: General* 381: 42–53.

- Eustis, S.**, El-Sayed, M.A. 2006. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Society Reviews*. 35(3):209-217.
- Faraldos, M.**, C. Goberna. 2002. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*. Vol. 3. CSIC. Madrid, España.
- Fernandez, A.**, Caballero, A., Gonzalez-Elipe, A. R., Herrmann, J.H., Villain F. 1995. In Situ EXAFS Study of the Photocatalytic Reduction and Deposition of Gold on Colloidal Titania. *Journal Physical Chemistry*. 99:3303.
- Fisher, J.M.** 2003. Fulminating Gold. *Gold Bulletin*. 36:155-162.
- Flodström, K., V.** Alfredsson. 2003. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. 59:167-176.
- George, P. P.**, Gedanken, A. Perkas, N., Zhong, Z. Y. 2008. Selective oxidation of CO in the presence of air over gold-based catalysts Au/TiO₂/C (sonochemistry) and Au/TiO₂/C (microwave). *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(4):539-547.
- Greenwood, N.N.**, A. Earnshaw, 1997. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Grisel, R.**, K.J. Weststrate, A. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys. 2002. Catalysis by Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin* 35: 39-45.
- Grosvenor, A.P.**, Kobe, B.A., Biesinger, M.C., McIntyre, N.S. 2004. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds *Surface and Interface Analysis* 36 (12):1564-1574.
- Grunwaldt, J.D.**, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker. 1999. Preparation of supported gold catalysts for low temperature CO oxidation via "size-controlled" gold colloids. *Journal of Catalysis*. 181:223-232.
- Guo, S.**, Wang, E. 2007. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*. 598:181-192.
- Guzmán, J. and A. Corma.** 2005. Nanocrystalline and Mesostructured Y₂O₃ as Supports for Gold Catalysts. *Chem. Commun.* Issue 6:743-745.
- Guzmán, J.**, B.C. Gates. 2004. Catalysis by Supported Gold: Correlation Between Catalytic for CO Oxidation and Oxidation States of Gold. *J. Am. Chem. Soc.* 126: 2672-2673.
- Guzmán, J.**, S. Carrettin, J.C. Fierro-González, Y. Hao, B.C. Gates and A. Corma. 2005. CO Oxidation Catalyzed by Supported Gold: Cooperation between Gold and Nanocrystalline Rare-Earth Supports Forms Reactive Surface Superoxide and Peroxide Species. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:4778.
- Häkkinen, H.**, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz Prof., U. Landman. 2003. Structural, Electronic, and Impurity-Doping Effects in Nanoscale Chemistry: Supported Gold Nanoclusters†. *Angewandte Chemie International Edition*. Volume 42, Issue 11, pages 1297-1300.
- Haruta, M.**, T. Kobayashi, S. Iijima and F. Delannay, 1988. Ultrafine gold particles immobilized with oxides of Fe, Co, or Ni for the catalytic oxidation of carbon monoxide at -70°C in M. J. Phillips and M. Teman (eds.), *Proc. 9th Int. Congr. Catalysis, Calgary, Canada*, pp. 1206-1213.

- Haruta, M.** 1997. Gold as a low-temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110:123.
- Haruta, M.** 1997. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today* 36:153-66.
- Haruta, M.** 2002. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH.* 6 (3):102-115.
- Haruta, M.** 2004. Gold as a novel catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and application. *Gold Bulletin.* 37:27-36.
- Haruta, M., Daté.** 2001. Advances in the catalysis of Au nanoparticles, *Appl. Catal. A: Gen.* 222 :427–437.
- Haruta, M., H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi and F. Delannay,** 1988. Fine structure of novel gold catalysts prepared by coprecipitation, in T. Inui (ed.), *Successful Design of Catalysts:* Elsevier, Amsterdam, pp. 33-42.
- Haruta, M., N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima.** 1989. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.* 115: 301–309.
- Haruta, M., S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, J. Genet, B. Delmon.** 1993. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α-Fe₂O₃, Co₃O₄. *J. Catal.* 144:175–192.
- Haruta, M., T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada.** 1987. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0°C, *Chem. Lett.* 2:405–408.
- Hashmi, A. S. K., G. J. Hutchings.** 2006. *Gold Catalysts.* *Angewandte Chemie International Edition.* Volume 45, Issue 47, pages 7896–7936.
- Hawn, D. D., DeKoven, B. M.** 1986. DECONVOLUTION AS A CORRECTION FOR PHOTOELECTRON INELASTIC ENERGY LOSSES IN THE CORE LEVEL XPS SPECTRA OF IRON OXIDES. *Surface and Interface Analysis* 10 (2-3): 63-74.
- Hayashi, T., K. Tanaka, and M. Haruta.** 1998. Selective vapor-phase epoxidation of propylene over Au/TiO₂ catalysts in the presence of oxygen and hydrogen. *J. Catal.* 178(2), 566–575.
- Hernandez, J.A., S. Gómez, B. Pawelec, T.A. Zepeda.** 2009. CO oxidation on Au nanoparticles supported on wormhole HMS material: Effect of support modification with CeO₂. *Appl. Catal. B: Environ.* Vol.89. Issue 1-2:128–136.
- Herranz, T., Rojas, S., Pérez-Alonso, F.J., Ojeda, M., Terreros, P., Fierro, J.L.G.** 2006. Carbon oxide hydrogenation over silica-supported iron-based catalysts. Influence of the preparation route. *Applied Catalysis A: General* 308:19-30.
- Hodge, N.A., C.J. Kiely, R. Whyman, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, Q.A. Pankhurst, F.E. Wagner, R.R. Rajaram, S.E. Golunski.** 2002. Microstructural comparison of calcined and uncalcined gold/iron-oxide catalysts for low-temperature CO oxidation. *Catalysis Today* 72:133–144.
- Hoflund, G.B., S.D. Gardner, D.R. Schryer, B.T. Upchurch, E.J. Kielin.** 1995. Au/MnOx catalytic performance characteristics for low temperature carbon monoxide oxidation. *Appl. Catal. B Environ* 6:117–26.

- Horváth, D.**, L. Toth and L. Gucci. 2000. Gold nanoparticles: effect of treatment on structure and catalytic activity of Au/Fe₂O₃ catalyst prepared by co-precipitation. *Catalysis Letters* 67:117–128.
- Hughes, M.D.**, Xu, Y.-J., Jenkins, P., McMorn, P., Landon, P., Enache, D.I., Carley, A.F., Kiely, C.J. 2005. Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. *Nature* 437 (7062):1132-1135.
- Huo, Q.**, D. I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, and G. D. Stucky. 1994a. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* 6(8):1176-1191.
- Huo, Q.**, Leon, R., Petroff, P.M., Stucky, G.D. 1995. Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. *Science*. 268(5215):1324-1327.
- Huo, Q.**, Margolese, D.I., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T.E., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P.M., Schüth, F., Stucky, G.D. 1994b. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 368(6469):317-321.
- Huo, Q.**, Margolese, D.I., Stucky, G.D. 1996. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chemistry of Materials*. 8(5):1147-1160.
- Hutchings, G. J.** 2005. Catalysis by gold, *Catal. Today*. 100, 55–61.
- Inagaki, S.**, Fukushima, Y., Kuroda, K. 1993. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. (8):680-682.
- Israelachvili, J.N.**, Mitchell, D.J., Ninham, B.W. 1977. Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles. *Biochimica et Biophysica Acta*. 4708(2):185-201.
- Israelachvili, J.N.**, Mitchell, D.J., Ninham, B.W. 1976. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. 72:1525-1568.
- Ivanova, S.**, C. Petit, V. Pitchon. 2004. A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support. *Applied Catalysis A: General*. 267:191-201.
- Jacobs, G.**, Ricote, S., Patterson, P.M. 2005. Low temperature water-gas shift: examining the efficiency of Au as a promoter for ceria-based catalysts prepared by CVD of a Au precursor. *Applied Catalysis A: General*. 292:229-243.
- JCPDS.** International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File. Swarthmore, PA. 1991.
- Jenkins, R.** and Snyder, R.L. 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley & Sons Inc. New York.
- Jia, J.F.**, K. Haraki, J.N. Kondo, K. Domen and K. Tamaru. 2000. Selective Hydrogenation of Acetylene over Au/Al₂O₃ Catalyst. *J. Phys. Chem. B* 104:11153.
- Jones, A.C.**, Hitchman, M. L. 2009. Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.

- Kahich, M.J.**, H. A. Gasteiger, R. J. Behm. 1997. Kinetics of selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃. *J. Catal.* 171:93–105.
- Kalvachev, Yu.**, T. Hayashi, S. Tsubota, and M. Haruta, 1999. Vapor-phase selective oxidation of aliphatic hydrocarbons over gold deposited on mesoporous titanium silicates in the CO-presence of oxygen and hydrogen. *J. Catal.*, 186, 228.
- Keatch, G.C.**, D. Dollimore. 1995. An introduction to Thermogravimetry. 2nd Ed.
- Khoudiakov, M.**, Mool C. Gupta, Sarojini Deevi. 2005. Au/Fe₂O₃ nanocatalysts for CO oxidation: A comparative study of deposition–precipitation and coprecipitation techniques. *Applied Catalysis A: General* 291:151–161.
- Knell, A.**, P. Barnickel, A. Baiker, A. Wokaun. 1992. CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: Activity, deactivation behavior, and reaction mechanism *J. Catal.* Vol.137. Issue 2:306–321.
- Kobayashi, T.**, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano and B. Delmon. 1990. Thin films of supported gold catalysts for CO detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1:222-225.
- Kozlov, A.I.**, Kozlova, A.P., Liu, H., Iwasawa, Y. 1999. A new approach to active supported Au catalysts. *Applied Catalysis A: General* 182:9–28.
- Kresge, C.T.**, Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C., Beck, J.S. 1992. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. 359(6397):710-712.
- Kubelka, P.** and Munk, F. 1931. Ein Beitrag sur Optik der farbanstriche: *Z. Tech. Phys.* 12, 593-601.
- Kudo, S.**, Taisuke Maki, Masahiro Yamada, Kazuhiro Mae. 2010. A new preparation method of Au/ferric oxide catalyst for low temperature CO oxidation. *Chemical Engineering Science* 65:214 – 219.
- Kuivila, C.S.**, Butt, J.B., Stair, P.C. 1988. Characterization of surface species on iron synthesis catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy *Applied Surface Science* Vol. 32, Issue 1-2:99-121.
- Kung, H. H.**, M. C. Kung, and C. K. Costello. 2003. Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation, *J. Catal.* 216(1–2), 425–432.
- Laha, S.C.**, P. Mukerjee, S.R. Sainkar, R. Kumar. 2002. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *J. Catal.* Vol. 207. Issue 2:213–223.
- Lee, B.**, H. Zhu, Z. Zhang, S.H. Overbury, S. Dai. 2004. Preparation of bicontinuous mesoporous silica and organosilica materials containing gold nanoparticles by co-synthesis method. *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol.70. Issue 1-3:71–80.
- Lee, J.**, J. Schwank. 1986. Infrared spectroscopic study of NO reduction by H₂ on supported gold catalysts. *J. Catal.* Vol.102. Issue 1:207–215.
- Liu, Z.M.**, M.A. Vannice. 1997. CO and O₂ Adsorption on Model Au-TiO₂ Systems *Catal. Lett.* 43: 51-54.
- Luan, Z.**, E.M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R.S. Czernuszewicz, and L. Kevan. 1999. Incorporation of Titanium into Mesoporous Silica Molecular Sieve SBA-15. *Chem. Mater.* 11:3680-3686.
- Luengnaruemitchai, A.**, Dao Thi Kim Thoa, Somchai Osuwan, Erdogan Gulari. 2005. A comparative study of Au/MnO_x and Au/FeO_x catalysts for the

- catalytic oxidation of CO in hydrogen rich stream. *International Journal of Hydrogen Energy* 30: 981 – 987.
- Margitfalvi, J.L.**, M. Hegedús, A. Szegedi, I. Sajó, 2004. Modification of Au/MgO Catalysts Used in Low Temperature CO Oxidation With Mn and Fe. *Applied Catalysis A: General* 272: 87-97.
- Margitfalvi, J.L.**, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lonyi, S. Gobolos, N. Bogdanchikova. 2002. Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation. *Catal. Today*, 72. Issue 1-2:157-169.
- Maskrot, H.**, Leconte, Y., Herlin-Boime, N., Reynaud, C. 2006. Synthesis of nanostructured catalysts by laser pyrolysis. *Catalysis Today*. 116:6-11.
- Mavrikakis, M.**, Stoltze, P., Nørskov, J.K. 2000. Making gold less noble. *Cat. Lett.* 64 (2-4):101-106.
- Miller, C.A.**, P. Neogi. 1985. *Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects*. Sufactant Science Series. Vol. 17, Marcel dekekr Inc. 143.
- Minicò, S.**, S. Scirè, C. Crisafulli, A.M. Visco, S. Galvagno. 1997. FT-IR study of Au/Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation at low temperatura. *Catal. Lett.* Vol.47. Issue 1-2:273–276.
- Montaser, A. and Golightly, D.W.** 1987. *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. VCH Publishers inc., New York.
- Moreau, F.**, G. C. Bond, A. O. Taylor. 2005. Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *J. Catal.* 231:105–114.
- Moreau, F.**, G.C. Bond and A.O. Taylor. 2004. The influence of metal loading and pH during preparation on the CO oxidation activity of Au/TiO₂ catalysts. *Chem. Commun.* 1642-1643.
- Moreau, F.**, Geoffrey C. Bond. 2006. CO oxidation activity of gold catalysts supported on various oxides and their improvement by inclusion of an iron component *Catalysis Today* 114:362–368.
- Mori, N.**, T. Nakamura, O. Sakai, Y. Iwamoto, T. Hatori. 2008. CO-free hydrogen production by membrane reactor equipped with CO methanator *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47:1421-1426.
- Muhler, M.**, Schlögl, R., Ertl, G. 1992. The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene 2. Surface chemistry of the active phase. *Journal of Catalysis* 138 (2): 413-444.
- Mulvaney, P.** 1996. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir*. 12(3):788-800.
- Nava R.** 2005 Informe 2005. Proyecto Universitario de Nanotecnología. Desarrollo de Catalizadores de Au Soportados en Sílices Mesoporosas Ordenadas del tipo SBA-15 Modificadas con Óxido de Titanio para la Conversión de Monóxido de Carbono. Marzo 2006. Responsable: Dr. Rufino Nava Mendoza.
- Nava R.** 2006 Informe 2006. Proyecto Universitario de Nanotecnología. Desarrollo de Catalizadores de Au Soportados en Sílices Mesoporosas Ordenadas del tipo SBA-15 Modificadas con Óxido de Titanio para la Conversión de Monóxido de Carbono. Marzo 2007. Responsable: Dr. Rufino Nava Mendoza.

- Nava, R.**, R.A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro. 2007. CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catalysis Today* 127:70–84.
- Nava, R.**, R.A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro. 2007. CoMo/Ti-SBA-15 catalysts for dibenzothiophene desulfurization. *Catal. Today*. Vol. 127, Issues 1-4: 70-84.
- Naydenov, A.**, Konova, P., Nikolov, P., Klingstedt, F., Kumar, N., Kovacheva, D., Stefanov, P., Stoyanova, R., Mehandjiev, D. 2008. Decomposition of ozone on Ag/SiO₂ catalyst for abatement of waste gases emissions. *Catalysis Today*. 137:471-474.
- Nechayev, Y.A.** and G.V. Zvonareva. 1983. Adsorption of gold (III) chloride complexes on hematite. *Geokhimiya*. 6:919.
- Okumura, M.**, Kitagawa, Y., Yamaguchi, K., Akita, T., Tsubota, S., Haruta, M. 2003. Direct Production of Hydrogen Peroxide from H₂ and O₂ over Highly Dispersed Au catalysts. *Chemistry Letters*. 32 (9):822-823.
- Okumura, M.**, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta. 1998. Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂. *Catal. Lett.* 51:53.
- Okumura, M.**, S. Tsubota, M. Haruta. 2003. Preparation of supported gold catalysts by gas-phase grafting of gold acetylacetonate for low-temperature oxidation of CO and of H₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 199:73.
- Pawelec, B.**, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro. 2005. AuPd alloy formation in Au-Pd/Al₂O₃ catalysts and its role on aromatics hydrogenation. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 242. Issue 3-4:380–391.
- Pepe, A.**, M. Aparicio, S. Ceré, and A. Durán. 2004. Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass and aluminum substrates. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol. 348:162–171.
- Peshchevskii, B.I.**, V.I. Belevantsev, N.V. Kurbatova. 1971. Hydrolysis of Chloro-complexes of Gold (III), *Russ. J. Inorg. Chem.* 16 (7):1007.
- Peza, L. C. L.** Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales (presentada el 13/06/08). Facultad de Química, U.A.Q. “Desarrollo de Catalizadores Ambientales de Au/(TiO₂)SBA-15 para la Oxidación de Monóxido de Carbono”. Asesor: Dr. Rufino Nava Mendoza.
- Peza, L. C.**, R. Nava, E. Rivera. 2007. X Congreso Mexicano de Catálisis. Desarrollo de Catalizadores de Au/(TiO₂)SBA-15 para la Oxidación de CO. IF-UNAM, México, D.F. del 25 al 28 de Noviembre de 2007. Memorias del X Congreso Mexicano de Catálisis, páginas SO-14.
- Peza, L. C.**, R. Nava, J. Arenas. 2008. IV Congreso Internacional de Ingeniería. Synthesis and structural characteristics of Au/(TiO₂)SBA-15 catalysts. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, del 21 al 15 de Abril de 2008. Memorias del IV Congreso Internacional de Ingeniería, páginas 1-7.
- Peza-Ledesma, C.L.**, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, J.L.G. Fierro. 2010. Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide *Applied Catalysis A: General* 375:37–48.

- Porter, M. R.** 1994. Handbook of Surfactants. Blackie Academic & Professional, UK.
- Prevel, B.,** Bardotti, L., Fanget, S., Hannour, A., Melinon, P., Perez, A., Gierak, J., Faini, G., Bourhis, E., and Maily, D. 2004. Gold nanoparticle arrays on graphite surfaces. *Applied Surface Science*. 226:173-177.
- Pushkarev, V.V.,** V.I. Kovalchuk, J.L. dltri. 2004. Probing Defects Sites on the CeO₂ Surface With Dioxigen. *Phys. Chem. B* 108: 5341-5348.
- Qian, K.,** Lv. Shanshan, X. Xiao, H. Sun, J. Lu, M. Luo, W. Huang. 2009. Influences of CeO₂ microstructures on the structure and activity of Au/CeO₂/SiO₂ catalysts in CO oxidation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 306. Issue 1-2:40–47.
- Ramírez-Garza, R.E.,** Pawelec, B., Zepeda, T.A., Martínez-Hernández, A. 2011 Total CO oxidation over Fe-containing Au/HMS catalysts: Effects of gold loading and catalyst pretreatment *Catalysis Today* . doi. 10.1016/j.catt.2011.02.067.
- Regalbuto, J.** 2007. Catalyst Preparation. Science and Engineering. New York: CRC Press.
- Reiss-Husson, F.,** Luzzati, V. 1964. The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. *Journal of Physical Chemistry*. 68(12):3504-3511.
- Rossignol, C.,** Arrii S., Morfin F., Piccolo L., Caps V., Rousset J.L. 2005. Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H₂. *Journal of Catalysis*. 230:476-483.
- Rouquerol, F.,** J. Rouquerol, K. Sing. 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London.
- Ruth, K. M.,** Hayes, R. Burch, S. Tsubota, and M. Haruta. 2000. Applied Catalysis B: Environmental. The Effects of SO₂ on the Oxidation of CO and Propane on Supported Pt and Au Catalysts. 24: L133-L138.
- Ryoo, R.,** Kim, J.M., Ko, C.H., Shin, C.H. 1996. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network. *Journal of Physical Chemistry*. 100(45):17718-17721.
- Sakamoto, Y.,** Kaneda, M., Terasaki, O., Zhao, D.Y., Kim, J.M., Stucky, G., Shin, H.J., Ryoo, R. 2000. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*. 408(6811):449-453.
- Sakurai, H.,** M. Haruta. 1996. Synergism in methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides. *Catal. Today*. Vol. 29. Issue 1-4:361–365.
- Sayari, A.,** Liu, P. 1997. Non-silica periodic mesostructured materials: Recent progress. *Microporous Materials*. 12(4-6):149-177.
- Scotto di Marco, G. ,** S. Kephelopoulos, J. Ruuskan and M. Jantunen. 2005. Personal carbon Monoxide exposure in Helsinki, finland. *Atmospheric Environment*. 39:2697-2707.
- Schmidbaur, H.,** S. Cronjeb, B. Djordjevic, O. Schuster. 2004. Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics. *Gold Bull*. 33:83.
- Schubert, M.M.,** S. Hackenberg, A.C. Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm, 2001. CO oxidation over supported gold catalysts -Inert and active support

- materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.* Vol.197.Issue 1: 113–122.
- Schüth, F.**, Wingen, A., Sauer, J. 2001. Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 44-45, June 2001, Pages 465-476.
- Senozan, N. M.**, J. A. DeVore and E. K. Lesniewski. 1998. Hemoglobin-oxygen carbon monoxide equilibria with the MWC model. *Biophysical Chemistry*.75:141-150.
- Sing, K.S.W.**, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscow, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska.1985. Reporting physisorption data for gas /solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem*. 57:603-619.
- Skoog, D.A.**, F.J. Holler, T.A. Nieman. 1998. Principles of instrumental analysis. 5^a ed. Harcourt Brace & Company, Philadelphia.
- Soares, J.M.C.**, Morrall, P., Crossley, A., Harris, P., Bowker, M. 2003. Catalytic and noncatalytic CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 2003. 219:17-24.
- Stokes, N.**, McDonagh, A., and Cortie, M. 2007. Preparation of Nanoscale Gold Structures by Nanolithography. *Gold Bulletin*. Vol. 40 (4):310-320.
- Stucky, G.D.**, Q. Huo, A. Firouzi, B.F. Chemelka, S. Schacht, I. G. Voig-Martin and F.Schuth. 1997. Directed Synthesis of organic/organic composite structures in progress in zeolite and microporous materials. *Stud. Surf. Sci. Catal* 105:3-28.
- Suryanarayana, C.** and Norton, M.G.1998. X-ray diffraction: a practical approach. Plenum Press New York.
- Tahir, A. A.**, K. G. Upul Wijayantha, Sina Saremi-Yarahmadi, Muhammad Mazhar, and Vickie McKee. 2009. Nanostructured α -Fe₂O₃ Thin Films for Photoelectrochemical Hydrogen. Generation. *Chem. Mater*. 21:3763–3772.
- Takatani, H.K.**, Nakanishi, H., Kobayashi, M., Hori, Y., Oshima, F. 2003. Characterization of noble metal alloy nanoparticles prepared by ultrasound irradiation. *Reviews on Advanced Materials Science*. 5(3):232-238.
- Tanev, P.T.**, Pinnavaia, T.J. 1995. A neutral templating route to Mesoporous molecular sieves. *Science*. 267(5199):865-867.
- Thielecke, N.**, Vorlop, K. 2007. Long-term stability of an Au/Al₂O₃ catalyst prepared by incipient wetness in continuous-flow glucose oxidation. *Catalysis Today*. 122:266-269.
- Thomas, J. M.**, P. L. Gai.2004. Electron microscopy and the materials chemistry of solid catalysts. , *Adv Catal*, , 48, 171-227.
- Thompson, D.T.** 1999. *Catalysis Part II*. *Gold Bull* 32: 12.
- Thompson, D.T.** 1998. *Catalysis Part I*. *Gold Bull* 31: 111-118.
- Tsubota, S.** , T. Nakamura, K. Tanaka, and M. Haruta. 1998. Effect of Calcination Temperature on the Catalytic Activity of Au Colloids Mechanically Mixed With TiO₂ Powder For CO oxidation. *Catalysis. Letters*. 56: 131-135.
- Tsubota, S.**, Cunningham, D. A. H., Bando, Y., Haruta, M. 1995. Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO. *Studies Surface Science Catalysis*. 91:227.

- Tuel, A.**, Hubert-Pfalzgraf, L.G. 2003. Nanometric monodispersed titanium oxide particles on mesoporous silica: Synthesis, characterization, and catalytic activity in oxidation reactions in the liquid phase. *Journal of Catalysis*. Volume 217, Issue 2, 25:343-353.
- Vartuli, J. C.**, C. T. Kresge, S M. E. Leonowicz, S A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, and E. W. Sheppardt. 1994. Synthesis of Mesoporous Materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates. *Chem. Mater.* 6:2070-2077.
- Voegtlin, A.C.**, Ruch, F., Guth, J.L., Patarin, J., Huve, L. 1997. F- mediated synthesis of mesoporous silica with ionic- and non-ionic surfactants. A new templating pathway. *Microporous Materials*. 9(1-2):95-105.
- Vradman, L.**, L. Titelman, M. Herskowitz. 2006. Size effect on SBA-15 microporosity. *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 93. Issue1-3:313–317.
- Wagner, C.D.**, Davis, L.E., Zy, M.V., Taylor, J.A., Raymond, R.H., Gale, L.H. 1981. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surface and Interface Analysis*. 3(5):211-225.
- Wang, D.**, Zhengping Ha, Daiyun Cheng, Xicheng Shi, Chun Hu. 2003. Influence of pretreatment conditions on low-temperature CO oxidation over Au/MOx/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200: 229–238.
- Wang, D.**, Zhengping Hao, Daiyun Cheng, Xicheng Shi, Chun Hu. 2003. Influence of pretreatment conditions on low-temperature CO oxidation over Au/MOx/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200:229–238.
- Wang, G.**, W. Li, K. Jia, B. Spliethoff, F. Schüth, A. Lu. 2009. Shape and size controlled α -Fe₂O₃ nanoparticles as supports for gold-catalysts: Synthesis and influence of support shape and size on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General* 364:42–47.
- Warren, B. E.** 1969. X-ray Diffraction. New York: Addison-Wesley. Reprinted by Dover Publications (1990).
- Wendlandt, W.** 1984, Thermal Analysis. Wiley, New York.
- Williams, D.B.**, C.B. Carter. 1996. Transmission electron microscopy. Vol 1: Basics. Plenum, Cop., New York and London.
- Wolf, A.**, F. Schüth. 2002. A Systematic Study of the Synthesis Conditions for the Preparation of Highly Active Gold Catalysts. *Applied Catalysis A: General*. A 226: 1-13.
- Wu, K.W.**, Y.-L. Tung, Y.-L. Chen, Y.-W. Chen, 2004. Catalytic Oxidation of carbon Monoxide over Gold /Iron hydroxide Catalyst at Ambient Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 53: 111-116.
- www.platinum.matthey.com, www.gold.org.
- Yamashita, T.**, Asaka, K., Nakahara, H., Uemura, S., Saito, Y. 2008. Field emission microscopy of methane molecules adsorbed on multiwalled carbon nanotube field emitters. IDW '08 - Proceedings of the 15th International Display Workshops 3: 2049-2052.
- Yan, W. F.**, Petkov, V., Mahurin, S. M., Overbury, S. H. & Dai, S. 2005. Powder XRD analysis and catalysis characterization of ultra-small gold

- nanoparticles deposited on titania-modified SBA-15. *Catal. Commun.* 6, 404-408.
- Yanagisawa, T.** 1990. The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* vol: 63 issue: 4 page: 988-992.
- Yang, C.M.**, M. Kalwei, F. Shüth. 2003. Gold Nanoparticles in SBA-15 Showing Catalytic Activity in CO Oxidation. *Applied Catalysis A.* 254: 289-296.
- Yang-Su Han**, Seon-Mi Yoon, and Dong-Kuk Kim. 2000. Synthesis of Monodispersed and Spherical SiO₂-coated Fe₂O₃ Nanoparticle. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 21(12): 1193-1198.
- Ying, J. Y.**, C. P. Mehnert and M. S. Wong. 1999. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem.* 111: 58-82.
- Yuan, Y. A.**, P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa. 1997. Supported Au Catalysts Prepared from Au Phosphine Complexes and As-Precipitated Metal Hydroxides: Characterization and Low-Temperature CO Oxidation. *J. Catal.* 170:191-199.
- Zanella, R.**, L. Delannoy, C. Louis. 2005. Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A: Gen.* 291(1-2):62-72.
- Zanella, R.**, C. Louis. 2005. Influence of the condition of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples. *Catalysis Today.* 107-108: 768-777.
- Zanella, R.**, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis. 2002. Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7634.
- Zhao, D.Y.**, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. 1998a. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 angstrom Pores. *Science* 279. Issue 5350:548-552.
- Zhao, D.Y.**, Huo Q.S., Feng J.L., Kim J.M., Han Y.J., Stucky G.D. 1999. Novel mesoporous silicates with two-dimensional mesostructure direction using rigid bolaform surfactants. *Chem. Mater.*, 11, 2668-2672.
- Zhao, D.Y.**, Q.S.Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. 1998b. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:6024-6036.
- Zhu, L.**, Letaief, S., Liu, Y., Gervais, F., Detellier, C. 2009. Clay mineral-supported gold nanoparticles. *Applied Clay Science.* 43(3-4):439-446.

APENDICE

Contaminante

Toda materia en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento natural, altere o modifique su composición y condición natural (LGEEyPA)

Contaminación

La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico. (Igeeypa)

Desequilibrio ecológico

La presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico. (Igeeypa)

Equilibrio ecológico

La relación de interdependencia entre los elementos que conforman el ambiente que hace posible la existencia, transformación y desarrollo del hombre y los demás seres vivos. (Igeeypa)

IUPAQ

International Union of Pure and Applied Chemistry

ANEXO

El material **SBA-15** se preparo con:

- 112 ml de H₂O desionizada
- 75 ml de Acido Clorhídrico (HCL) 4 M
- 4,8 g de Pluronic P123
- 11 mL de Tetraetilortosilicato TEOS
- Hidróxido de Sodio (NaOH)
- Agua desionizada (Agua)

La incorporación de Óxido de Cerio y Óxido de Hierro se realizo utilizando los precursores:

- Nitrato de Cerio (III) (Ce(NO₃)₃.6H₂O), Aldrich 99.99%, para CeO₂
- Cloruro de Hierro (III) (FeCl₃.6H₂O), Aldrich 98%, para Fe₂O₃

Cálculos

Para soportes con CeO_2

Ejemplo: g necesarios de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 2g de SBA-15 y 5% de CeO_2

$$2.0\text{g SBA-15} \left(\frac{5\%}{95\%} \right) = 0.105263\text{g de } \text{CeO}_2$$

$$0.105263\text{g de } \text{CeO}_2 \left[\frac{1 \text{ mol de } \text{CeO}_2}{172.115 \text{ g } \text{CeO}_2} \right] \left[\frac{1 \text{ mol de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } \text{CeO}_2} \right]$$

$$\left[\frac{434.23\text{g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{1}{0.9999} \right]$$

$$= 0.265595\text{g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{Imp SBA-15}} = \left(1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) 2\text{g} = 2 \text{ mL} \quad \Longrightarrow \quad \text{para } 10 \text{ mL}$$

$$0.265595\text{g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \left(\frac{10 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \right) = 1.327976\text{g de } \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se necesitan 1.327976g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 2g de SBA-15 y 5% de CeO_2 .

En la tabla siguiente se presentan los resultados para las concentraciones 5, 10, 15 y 20 % en peso de CeO₂:

Conc. % en peso de CeO₂	SBA-15 (g)	CeO₂ (g)	Ce(NO₃)₃ H₂O (g)	Aforo a 10 mL (g)
5% CeO ₂	2.0	0.105263	0.265595	1.327976
10% CeO ₂	2.0	0.222222	0.560701	2.803506
15% CeO ₂	2.0	0.352941	0.890526	4.452630
20% CeO ₂	2.0	0.500000	1.261579	6.3080

Para soportes con Fe₂O₃

Ejemplo: g de FeCl₃ 6H₂O para 2g de SBA-15 y 5% de Fe₂O₃

$$2.0\text{g SBA-15} \left(\frac{95\%}{5\%} \right) = 0.105263\text{g de Fe}_2\text{O}_3$$

$$0.105263\text{g de Fe}_2\text{O}_3 \left[\frac{1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3}{159.6914 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \right] \left[\frac{2 \text{ mol de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Fe}_2\text{O}_3} \right]$$

$$\left[\frac{270.3\text{g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right]$$

$$= 0.363617\text{g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se necesitan 0.363617g de FeCl₃ 6H₂O

$$V_{\text{Imp SBA-15}} = \left(1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) 2\text{g} = 2 \text{ mL} \implies \text{para } 10 \text{ mL}$$

$$0.363617\text{g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \left(\frac{10 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \right) = 1.818085\text{g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se necesitan 1.818085g de FeCl₃ 6H₂O para 2g de SBA-15 y 5% de Fe₂O₃.

En la tabla siguiente se presentan los resultados para las concentraciones 5, 10, 15 y 20 % en peso de Fe₂O₃:

Conc. % en peso de Fe₂O₃	SBA-15 (g)	CeO₂ (g)	FeCl₃ 6H₂O (g)	Aforo a 10 mL (g)
5% Fe ₂ O ₃	2.0	0.105263	0.363617	1.818085
10% Fe ₂ O ₃	2.0	0.222222	0.767629	3.838145
15% Fe ₂ O ₃	2.0	0.352941	1.219187	6.0959
20% Fe ₂ O ₃	2.0	0.500000	1.7227183	8.635916

Para la preparación de los catalizadores se utiliza el precursor:

- Ácido cloroáurico $(\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para la concentración requerida (3% en peso), a partir del precursor $(\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se necesitan:

$$3 \times 10^{-3} (\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \left[\frac{393.77 \text{ g } (\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de } (\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}} \right] \left[\frac{1}{0.98} \right]$$
$$= 1.20541837 \text{ g de } (\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

\Rightarrow **Se necesitan 1.20541837 g de $(\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para 1L**

Se necesitan 0.60280102 g de $(\text{HAuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para 0.5L

Cálculo de moles de CO en el sistema de reacción

Datos:

Flujo utilizado: 80 mL/min de Mezcla de gases, con el 1% en vol. de CO

Cálculo del Volumen de CO

$$80 \text{ mL/min} \left[\frac{1}{100} \right] = 0.8 \text{ mL / min}$$

$$0.8 \text{ mL / min} \left[\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right] = 0.0008 \text{ L / min}$$

V= 0.0008 L / min en la Mezcla de gases

Cálculo del número de moles considerando la ecuación de gases ideales:

Datos

$$P = 0.8 \text{ atm}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 0.082 \text{ Latm/molK}$$

$$V = 0.0008 \text{ L}$$

Ecuación: $PV = n R T$

Despejando: $n = PV / RT$

Sustituyendo:

$$n = [(0.8 \text{ atm}) (0.0008 \text{ L})] / [(0.082 \text{ Latm/molK}) (298 \text{ K})]$$

$$n = [0.00064] / [24.436] = 2.616195 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n = 2.616195 \times 10^{-5} \text{ mol CO / min}$$

$$n = 4.360326 \times 10^{-7} \text{ mol CO / s}$$

Por lo tanto el número de moles en el sistema de reacción es igual a:

$$\mathbf{2.616195 \times 10^{-5} \text{ mol CO / min}}$$