



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA



TEMA

“Oxidación de CO mediante catalizadores de Au soportados en TiO₂-SBA15 preparados por Ablación de Láser Pulsado y por Depósito-Precipitación con Urea”

PRESENTA:

I.Q. Víctor Ruíz Santoyo

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

Maestro en Ingeniería Química

ASESOR DE TESIS:

Dr. Álvaro Sampieri Croda

CO-ASESOR DE TESIS:

Dra. Norma Yadira Mendoza González

Puebla, Puebla, octubre 2016

*A mis padres Eva y José
Para mi querida abuelita Amada Z.*

Agradecimientos

Contenido

Planteamiento del Problema	1
Justificación	1
Objetivos	2
Objetivo General:	2
Objetivos Específicos:	2
Hipótesis.....	2
Introducción	3
CAPÍTULO I	4
ANTECEDENTES	4
Introducción	5
Materiales Mesoporosos.....	5
Material SBA-15	7
Materiales Mesoporosos Funcionalizados	8
Catalizadores de Au	8
Efecto del Soporte Catalítico.....	10
Catalizadores de Au/TiO ₂	10
Catalizadores de Au/TiO ₂ -SBA15	11
Técnicas de Introducción de Au	11
Depósito-Precipitación vía urea CH ₄ N ₂ O	12
Depósito-Precipitación vía NaOH	12
Depósito de Partículas mediante Ablación de Láser Pulsado	13
CAPÍTULO II	14
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	14
Introducción	15
Síntesis del Material SBA-15	15
Síntesis del Material TiO ₂ -SBA15	15
Síntesis del Material Au/TiO ₂ -SBA15 mediante Ablación de Láser Pulsado	16
Síntesis del Material Au/TiO ₂ -SBA15 vía Depósito-Precipitación con Urea.....	17
Caracterización de los Materiales	18
Difracción de Rayos X.....	18
SBA-15.....	18
TiO ₂ -SBA15	19
Au/TiO ₂ -SBA15	20
Fisorción de Nitrógeno	21

SBA-15 y TiO ₂ -SBA15.....	21
Au/TiO ₂ -SBA15 y Au/TiO ₂	24
Microscopía Electrónica de Barrido.....	27
SBA-15.....	27
TiO ₂ -SBA15.....	28
Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos X.....	29
SBA-15.....	29
TiO ₂ -SBA15.....	30
Microscopía Electrónica de Transmisión.....	32
SBA-15.....	32
Au/TiO ₂ -SBA15 sintetizado por ALP.....	33
Au/TiO ₂ -SBA15 sintetizado por DP-U.....	34
Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado.....	37
Au/TiO ₂ -SBA15.....	37
EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS POR DP-UREA y ALP.....	38
Activación de los Catalizadores.....	39
Metodología para la Evaluación de los Materiales en la Oxidación de CO.....	41
Conversión de CO de los catalizadores preparados mediante DP-U.....	42
Conversión de CO de los Catalizadores Preparados Mediante ALP.....	42
Conclusiones Generales.....	44
ANEXO I.....	45
CARACTERIZACIONES COMPLEMENTARIAS DE LOS MATERIALES.....	45
Espectroscopía Infrarroja.....	46
SBA-15.....	46
TiO ₂ -SBA15.....	46
Microscopía Electrónica de Transmisión.....	47
Au/TiO ₂ -SBA15 ALP.....	47
ANEXO 2.....	50
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS.....	50
Principios Fundamentales de las Técnicas de Caracterización.....	51
Fisisorción de Nitrógeno.....	51
Difracción de Rayos X (DRX).....	53
Espectroscopía Infrarroja (IR).....	55

Cromatografía de Gases (CG).....	56
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	57
Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	58
Energía Dispersa de Rayos X (EDX)	58
Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-EOS)	59
Estequiometría para la formación del soporte mixto TiO ₂ -SBA15 usando como fuente de Ti Isopropóxido de Titanio IV.....	60
Estequiometría para el depósito de partículas de Au en el soporte TiO ₂ -SBA15 por el método DP-Urea.....	61
Bibliografía	62

Índice de Tablas

Tabla 1.- Propiedades físico-químicas de sílice mesoporosa (SBA) preparada usando copolímeros de tres bloques ⁸	5
Tabla 2.- Diversos materiales sintetizados meso estructurados ⁹	6
Tabla 3.- Listado de materiales catalíticos preparados.....	17
Tabla 4.- Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores preparados mediante DP-U.....	26
Tabla 5.- Porcentaje peso y atómico de Si, O y Ti presentes en los soportes catalíticos.....	32
Tabla 6.- Cantidad de porcentaje en peso de Au presente en los materiales preparados por DP-U. ...	37

Índice de Figuras

Figura 1.- Mecanismo de formación en medio ácido para la síntesis de SBA-15 ¹⁵	7
Figura 2.- Celdas de las formas cristalinas del TiO ₂ , a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.	8
Figura 3.- Preparación de los materiales TiO ₂ -SBA15 en una cámara bajo atmosfera de N ₂	16
Figura 4.- Patrón de difracción del material SBA-15 en a) ángulo bajo y b) ángulo amplio.	18
Figura 5.- Difractogramas de rayos X de muestras de TiO ₂ -SBA15 con relaciones molares de Si/Ti = 20, 40, 80 y 20 M (mezcla mecánica) a ángulo pequeño (a) y ángulo amplio (b).....	19
Figura 6.- Patrón de difracción del Au/SBA-15, Au/TiO ₂ , y Au/TiO ₂ -SBA15 en las diferentes relaciones molares Si/Ti para ángulo amplio.	20
Figura 7.- Isotermas de adsorción-desorción de los materiales SBA-15, TiO ₂ -SBA15 (Si/Ti = 20,20 M, 40 y 80) y TiO ₂	22
Figura 8.- Distribución de tamaño de poro de los materiales SBA-15 y TiO ₂ -SBA15.	23

Figura 9.- Distribución de tamaño de poro del TiO ₂ anatasa comercial Sigma-Aldrich.	23
Figura 10.- Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores preparados por DP-U.	24
Figura 11.- Distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados mediante DP-U.	25
Figura 12.- Distribución de tamaño de poro del catalizador Au/TiO ₂	26
Figura 13.- MEB del SBA-15 a diferentes resoluciones, (a) 50 a μm , (b) 10 a μm , (c) 5 a μm y (d) a 1 μm	28
Figura 14.- MEB del material TiO ₂ -SBA15, (a) Si/Ti = 20 a 10 μm , (b) Si/Ti = 20 a 10 μm , (c) Si/Ti = 40 a 10 μm y (d) Si/Ti = 80 a 10 μm	29
Figura 15.- Espectro de energía dispersa de rayos X del material SBA-15.	30
Figura 16.- Espectro de energía dispersa del material TiO ₂ -SBA15, Si/Ti = (a) 20, (b) 40 y (c) 80.	31
Figura 17.- Micrografías de MET del material SBA-15 a diferentes aumentos.	32
Figura 18.- Micrografías de MET de Au/TiO ₂ -SBA15. (a) - (c) Si/Ti = 20 y (d) - (f) Si/Ti = 80 preparados por ALP.	33
Figura 19.- TEM de Au/TiO ₂ -SBA15. (a)-(b) Si/Ti = 20, (c)-(d) Si/Ti = 40 y (e)-(f) Si/Ti = 80 preparados por DP-U.	35
Figura 20.- Espectrograma de EDX del material Au/TiO ₂ -SBA15 Si/Ti = 20 (a), (b) 40 y (c) 80.	36
Figura 21.- Equipo de activación y evaluación de materiales (izq.), cromatógrafo de gases (der.).....	39
Figura 22.- Conversión de CO mostrado por el material de referencia Au/TiO ₂ -SBA15 (Si/Ti = 20) activado a diferentes temperaturas con H ₂ y aire.	40
Figura 23.- Gráfico de conversión de CO que presentaron los materiales preparados por DP-U.	42
Figura 24.- Gráfico de conversión de CO que presentaron los materiales preparados por ALP.	43
Figura 25.- Espectro de Infrarrojo del material SBA-15.	46
Figura 26.- Espectro de Infrarrojo del material TiO ₂ -SBA15.	47
Figura 27.- TEM de Au/TiO ₂ -SBA15, (a) Si/Ti = 20, (b) Si/Ti = 40 y (c) Si/Ti = 80 preparados por ALP. ..	48
Figura 28.- Difracción de rayos X por medio de un cristal.	54
Figura 29.- Tipos de vibraciones moleculares.	55
Figura 30.- Diagrama de bloques de un cromatógrafo típico.	57

Resumen

A finales de los 80's se reportó que nanopartículas Au⁰ con tamaño promedio de entre 3 y 5 nm soportadas y finamente dispersadas sobre la superficie de un óxido metálico, podrían ser utilizadas para varias reacciones catalíticas, en especial para la oxidación de CO¹. Este hecho generó un interés en la preparación y el uso de diferentes soportes, así como el desarrollo de nuevos métodos para el depósito de nanopartículas de Au⁰. En este trabajo, la preparación de catalizadores Au⁰ se llevó a cabo mediante dos métodos. Por un lado, se utilizó la ablación de láser pulsado (ALP) por primera vez, como un nuevo método para la preparación de nanopartículas Au⁰ soportadas sobre la superficie del SBA-15 (material mesoporoso) sin y funcionalizado con TiO₂. Este método es simple y seco, libre de solventes donde no se generan residuos. Por otra parte, el "método convencional" de depósito-precipitación con urea (DP-U) se utilizó para depositar especies de Au en los mismos soportes. Los materiales fueron caracterizados por fisorción de nitrógeno para determinar las propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores. La superficie específica de los catalizadores preparados por DP-U disminuyó con el depósito de nanopartículas de Au⁰, mientras que su diámetro de tamaño de poro aumentó en comparación con sus respectivos soportes. Los análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión fueron utilizados para determinar la presencia de fases cristalinas o amorfas en los materiales preparados, así como también para observar su nanoestructura y las nanopartículas Au⁰ soportadas. Los resultados mostraron que los materiales preparados conservan su estructura hexagonal mesoporosa ordenada y su naturaleza. Sin embargo, nanopartículas de oro con tamaño superior a 3 nm se observaron en los catalizadores preparados mediante ALP. Con el fin de determinar la actividad catalítica de los materiales preparados por ambos métodos, todos los catalizadores se evaluaron en un equipo de reacción de prueba donde la salida del reactor fue acoplada a un cromatógrafo de gases para conocer la conversión de CO a CO₂. La reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de -5 °C a 500 °C con un tratamiento térmico previo con H₂ a 500 °C para los catalizadores. Los efectos de las diferentes relaciones molares Si/Ti en el soporte, la carga de oro y el pre-tratamiento térmico bajo un flujo de H₂ se estudiaron en función de las características texturales de los soportes y de la actividad catalítica de los catalizadores. El catalizador de Au/TiO₂-SBA15 con la relación molar Si/Ti = 20 preparado mediante el método de DP-U mostró una conversión de CO de 70 % a 25 °C, esta conversión fue la mayor a esta temperatura en comparación con los demás catalizadores. El método de ALP mostró resultados prometedores para la deposición de nanopartículas de oro sobre materiales silíceos mesoporosos.

Abstract

In the late 80's it was reported that Au⁰ nanoparticles having average sizes between 3 and 5 nm supported and finely dispersed on an oxide metal surface could be used for catalytic several reactions, especially the CO oxidation¹. This fact generated an increasing interest for preparing and using different supports as well as accomplishing new ways for Au⁰ nanoparticles deposition. In this work, the preparation of Au⁰ catalysts was carried out by two methods. On the one hand, the pulsed laser ablation (PLA) was used for the first time, as a new method for preparing Au⁰ nanoparticles supported on the SBA-15 surface (mesoporous material) without and functionalized with TiO₂. This dry and simple method is solvent-free and no residues are generated. On the other hand, the "conventional method" of deposition-precipitation with urea (DP-U) is used to deposit Au species in the same support(s). The materials were then characterized by nitrogen adsorption-desorption physisorption to determine the textural properties of both, supports and catalysts. The specific surface area of catalysts prepared diminishes with the Au⁰ deposition by DP-U method while their pore size diameter increasing in comparison with their respective supports. The X ray diffraction and transmission electronic microscopy analysis were used to both determine the presence of crystalline or amorphous phases in such materials and observe their nanostructure and Au⁰ nanoparticles. The results have shown that prepared materials retain their ordered mesoporous hexagonal structure and nature. However, Au nanoparticles with sizes up to 3 nm were observed on supports prepared by PLA. In order to determinate the catalytic activity of prepared materials by both methods, all catalysts were analyzed on a test reaction equipment which outlet was coupled to a gasses chromatograph to meet the conversion of CO to CO₂. The reaction was carried out in a temperature range from -5 °C to 500 °C with a previous thermal treatment with H₂ at 500 °C for the prepared catalysts. The effects of different Si/Ti molar ratios in support, gold load and the thermal pre-treatment under H₂ flow were studied as a function of the textural characteristics of supports and catalytic activity of catalysts. The Au/TiO₂-SBA15 catalyst with molar ratio Si/Ti = 20 prepared by DP-U showed a CO conversion of 70 % at 25 °C, which was higher at this temperature level compared with the other catalysts. PLA method showed promising results for Au nanoparticles deposition on mesoporous siliceous materials.

Planteamiento del Problema

Las investigaciones hacia la formulación de catalizadores de Au en combinación con otros metales como Ag, Cu, Ni e Ir para su aplicación en la reducción de gases contaminantes ha llamado fuertemente la atención en las últimas dos décadas. De las recientes formulaciones de los nanocatalizadores a base de Au que se han desarrollado, la mejor formulación ha sido nanopartículas de Au-Ir soportadas en un óxido metálico², pero llevarla a un plano comercial resulta difícil ya que el Ir es un metal muy caro y escaso en la corteza terrestre. Debido a esto, surge la necesidad de diseñar catalizadores a partir de la combinación de otros elementos metálicos. Es sabido que las nanopartículas de Au depositadas en óxidos metálicos mixtos son atractivas para diversas reacciones, en especial para la oxidación de CO a bajas temperaturas ya que en conjunto con un promotor la actividad se ve bastante favorecida². El grupo de Zanella *et al.*² han desarrollado catalizadores como Au-Ag/TiO₂ y Au-Cu/TiO₂ muy activos con una eficiencia igual o superior a la que se puede encontrar en el mercado. Sin embargo, se encuentran algunas deficiencias tales como la formación de carbonatos en la superficie del catalizador que pueden bloquear los sitios activos y por ende generar su propia desactivación. Estos catalizadores han mostrado ser más eficientes que otros metales, pero debido a su método de preparación y al depósito de partículas presentan el problema de dispersión de la fase activa sobre el soporte influyendo directamente en su actividad catalítica. Lo anterior es un problema a abatir y diversos factores se involucran en ello como, por ejemplo, la síntesis y naturaleza química del soporte, y el método de depósito del componente activo (Au) y el promotor (ej. TiO₂), por lo tanto, es necesario superar los obstáculos antes mencionados para obtener catalizadores más activos y eficaces reduciendo el tiempo de síntesis.

Justificación

La posibilidad de modificar la superficie y controlar la composición química del material mesoporoso SBA-15 para aplicaciones catalíticas representa ventajas considerables en el diseño de nuevos materiales para una gran diversidad de aplicaciones. El método de preparación del material mesoporoso TiO₂-SBA15 resulta ser fácil y reproducible y se obtienen materiales nanoestructurados con geometrías hexagonales bien ordenadas. Estas características se traducen en grandes ventajas en la preparación de catalizadores más activos para su uso en aplicaciones específicas. Es por esto que surge la necesidad de diseñar catalizadores eficientes explorando nuevas rutas de síntesis como la tecnología de la ablación de láser pulsado para la síntesis de nanopartículas de Au soportadas en óxidos metálicos y estudiar los resultados en comparación con la ruta de síntesis convencional DP-U.

Objetivos

Objetivo General:

Preparar catalizadores de Au soportados en SBA-15 funcionalizado con TiO_2 mediante el método de ablación de láser pulsado y el método de depósito-precipitación con urea para evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO como reacción modelo.

Objetivos Específicos:

- I. Sintetizar el material TiO_2 -SBA15 con relaciones molares y nominales de Si/Ti = 0, 20, 40 y 80 con propiedades texturales mesoporosas y que permitan su empleo como soportes de catalizadores de Au.
- II. Preparar catalizadores de Au soportados en TiO_2 -SBA15 mediante el método de depósito-precipitación con urea (DP-U) y el método de ablación de láser pulsado (ALP).
- III. Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de rayos X, microscopías electrónicas de barrido y de transmisión, espectroscopía infrarroja, energía dispersa de rayos X, fisisorción de nitrógeno y cuantificación de elementos mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado.
- IV. Evaluar la actividad catalítica de los materiales preparados en la reacción modelo de oxidación de CO.

Hipótesis

Las técnicas de Ablación de Láser Pulsado (ALP) y de Depósito-Precipitación con Urea (DP-U) conducen a la obtención de nanopartículas de Au soportadas en TiO_2 -SBA15 catalíticamente activas en la reacción de oxidación de CO.

Introducción

Los materiales mesoporosos con una morfología y una porosidad bien definidas han recibido especial atención debido a su potencial aplicación en varios campos incluyendo biosensores, membranas de separación y catálisis³. Entre los diferentes materiales mesoporosos, el SBA-15, por su acrónimo Santa Bárbara Amorphus, es preferido como un soporte catalítico ideal porque exhibe importantes propiedades texturales tales como una alta área superficial específica, un tamaño uniforme de poro, una buena relación superficie-volumen y una excelente estabilidad térmica³. En efecto, esta sílice mesoporosa y nanoestructurada es un material adecuado para su uso catalítico como soporte de nanopartículas de Au debido a la regularidad de sus poros y a la posibilidad de funcionalizar su superficie⁴. Las nanopartículas de Au dispersas en soportes han sido reportadas como catalíticamente activas para diferentes reacciones, en particular la oxidación de CO a bajas temperaturas donde la actividad catalítica depende no solamente del tamaño de partícula, sino también de la naturaleza del soporte y del método de preparación del catalizador⁵. Diferentes métodos como el de depósito-precipitación, la deposición química de vapor y la pulverización catódica se pueden emplear para el depósito de partículas de Au activas⁶. En el presente proyecto, se preparan catalizadores de Au soportados en SBA-15 funcionalizado con TiO₂ bajo un nuevo método que emplea la tecnología de plasma o ablación de láser pulsado (ALP) y el método de depósito vía urea (DP-U) para su comparación y evaluación en la oxidación de CO que se emplea como reacción modelo. Antes de abordar la síntesis y caracterización de los materiales propuestos, se realiza una revisión bibliográfica en el Capítulo I donde se detalla la naturaleza e importancia del material SBA-15 y su aplicación como soporte catalítico; los diversos métodos de preparación de catalizadores de Au, así como la implementación de la tecnología de plasma en la síntesis de nanopartículas y, por último, se presentan los distintos soportes utilizados para los catalizadores de Au. En el Capítulo II se describe la síntesis del material SBA-15 y su funcionalización con TiO₂, así como el depósito de partículas de Au mediante los métodos de depósito-precipitación con urea y ablación de láser pulsado. En este mismo capítulo se describen y muestran los resultados de las técnicas de caracterización aplicadas a los materiales sintetizados para determinar características morfológicas y texturales. En el Capítulo III se detalla y evalúa el efecto del depósito de Au en la modificación de la estructura mesoporosa del TiO₂-SBA15 y se realiza la evaluación catalítica de los materiales obtenidos donde se detallan claramente los resultados de la actividad catalítica y, finalmente, se presentan las conclusiones del presente trabajo de tesis.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Introducción

Esta sección tiene por objetivo presentar una serie de conceptos y definiciones básicas relacionadas con el sólido mesoporoso SBA-15. En particular se abordará la naturaleza química de este material y los diferentes métodos de preparación de catalizadores de Au. Se expone la necesidad de funcionalizar la superficie del SBA-15 para hacerlo más reactivo a moléculas o especies para reacciones específicas. Así como también se describe la necesidad de diseñar nuevos catalizadores de Au más eficientes para la reacción de oxidación de CO.

Materiales Mesoporosos

De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales mesoporos son aquellos sólidos cuyos diámetros internos de poro se encuentran entre un tamaño de 2 a 50 nm. A partir de 1992 cuando los investigadores de la compañía Mobil Oil reportaron sus logros sobre la obtención de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados M41S, se estableció una nueva metodología que emplea el uso de tensoactivos para obtener “novedosas mesoestructuras”⁷. Estos materiales poseen características químicas y texturales que los hacen especiales ya que exhiben un tamaño y distribución de poro uniforme, así como una gran área superficial específica. Estas características les confieren a estos materiales una mejor difusión y adsorción de amplio número de moléculas. La síntesis de sólidos mesoporosos, como la familia de SBA, que presentan una mayor estabilidad térmica que los M41S, fue descrita por el Zhao *et al.*, en 1998⁸. En efecto, a partir de copolímeros comerciales como tensoactivos, se han sintetizado sílices ordenadas en muchas formas como fibras, láminas y membranas con un arreglo ordenado de mesoporos con tamaño de poro entre 3 -10 nm y paredes con espesores de 3-7 nm, Tabla 1.

Tabla 1.- Propiedades físico-químicas de sílice mesoporosa (SBA) preparada usando copolímeros de tres bloques⁸.

Copolímero	Fórmula	Arreglo	Área BET (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Grosor de pared (nm)
Pluronic L121	EO ₅ PO ₇ OEO ₅	Hexagonal	630	10.0	1.04	3.5
Pluronic F127	EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	Cúbica	740	5.4	0.45	-
Pluronic P123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Hexagonal	690	4.7	0.56	6.4
Pluronic P103	EO ₁₇ PO ₈₅ EO ₁₇	Hexagonal	770	4.6	0.7	4.7
Pluronic P65	EO ₂₀ PO ₃₀ EO ₂₀	Hexagonal	1000	5.1	1.26	3.9
Pluronic P85	EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆	Hexagonal	960	6.0	1.08	4.2
Pluronic 25R4	PO ₁₉ EO ₃₃ PO ₁₉	Hexagonal	1040	4.8	1.15	3.4

Estos materiales se denominan SBA's, acrónimo de Santa Bárbara Amorphus, ya que fue en la Universidad de California en Los Ángeles donde se desarrollaron por primera vez¹⁰⁻¹³. Las características de estos materiales mesoestructurados permiten solventar las limitaciones encontradas en otros tipos de materiales y de esta forma abrir nuevas oportunidades para su aplicación en diversos campos. Por ello, durante principios de la década de los 90's la familia de los sólidos porosos M41S ha sido parte de numerosos estudios, ganando un importante papel en el área de los materiales inorgánicos. Como resultado de estos estudios, el número de nuevas estructuras mesoporosas ha crecido de forma importante lo que ha generado el desarrollo de nuevas rutas y condiciones de síntesis para la preparación de diversos materiales mesoporosos, Tabla 2.

Tabla 2.- Diversos materiales sintetizados meso estructurados⁹.

Material	Estructura
MCM-41	Hexagonal Plana
MCM-48	Cúbica
SBA-1	Cúbica
SBA-2	Hexagonal Tridimensional
SBA-3	Hexagonal Plana
SBA-6	Hexagonal Tridimensional
SBA-8	Rómbica
SBA-11	Cúbica
SBA-12	Hexagonal Tridimensional

Es así como, se han sintetizado con éxito estructuras formadas por canales unidireccionales o por sistemas de cavidades interconectadas dando lugar a numerosos materiales mesoporosos con ordenamiento mesoscópico en mayor o menor grado. Los materiales mesoporosos preparados a partir de diferentes surfactantes y siguiendo diferentes mecanismos poseen estructuras con simetrías definidas que han sido descritas gracias a resultados obtenidos a partir de diversas técnicas de caracterización como microscopía electrónica de transmisión, análisis de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y difracción de rayos X^{8,9}.

Material SBA-15

La sílice nanoestructurada tipo SBA-15 representa una excelente opción como soporte de catalizadores debido a su elevada área superficial ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) y estabilidad térmica. También se caracteriza por el ordenamiento hexagonal de mesoporos cilíndricos y por presentar una ligera reactividad química en su superficie, que depende de la concentración y distribución de los grupos silanoles y siloxanos. El SBA-15 es un material mesoporoso formado por una estructura hexagonal construido de SiO_2 que principalmente presenta una distribución uniforme de poros entre 5 y 7 nm de diámetro y debido a sus propiedades térmicas y estructurales, puede ser usado como soporte catalítico para diversos tipos de reacciones. La metodología necesaria para la preparación de este material consta básicamente de tres etapas: i) hidrólisis-condensación de especies silicato alrededor de las micelas del copolímero Pluronic 123, ii) formación de la matriz sólida en condiciones hidrotérmicas y iii) la calcinación del material para su consolidación estructural y eliminación del tensoactivo⁴. La selección del copolímero surfactante, la fuente de silicio y las condiciones de reacción son muy importantes para lograr materiales mesoporosos con arreglos regulares de canales uniformes con tamaño 1.6 a 10 nm^{13,14}. Específicamente, la síntesis del material consta de las siguientes etapas:

- 1) Formación de un arreglo molecular de las micelas cilíndricas en la disolución ácida a partir del tensoactivo Pluronic 123 y ordenamiento hexagonal de la estructura micelar.
- 2) Hidrólisis-condensación de la fuente de silicio, el agente TEOS (Tetra-Etil-Orto-Silicato).
- 3) Interacción de las especies de silicio con el arreglo molecular.
- 4) Calcinación para su arreglo estructural y eliminación de tensoactivo.

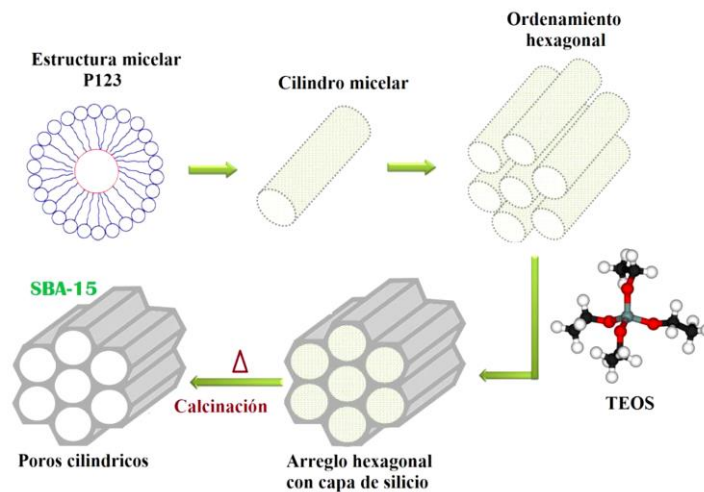


Figura 1.- Mecanismo de formación en medio ácido para la síntesis de SBA-15¹⁵.

Materiales Mesoporosos Funcionalizados

Los materiales mesoporosos sintetizados pueden ser funcionalizados o dopados con diversas especies metálicas para mejorar sus propiedades como estabilidad térmica, estabilidad química y para favorecer la actividad catalítica. El TiO_2 es uno de los materiales comúnmente usado como soporte para promover la actividad catalítica de varias reacciones no fotocatalíticas, como la oxidación de CO. El TiO_2 se encuentra en distintas fases cristalinas, brookita, anatasa y rutilo, siendo las fases anatasa de estructura octaédrica y rutilo de estructura tetragonal las más predominantes. En ambas estructuras, anatasa y rutilo, el bloque básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración de octaedro torcido, donde el número de bordes compartido de estos octaedros distingue las diferentes fases cristalinas. Estas fases dependen de la temperatura de calcinación del material de inicio, por ejemplo, la fase rutilo del TiO_2 se encuentra por arriba de una temperatura de calcinación de 800 °C mientras que la fase catalíticamente más activa es la anatasa que se obtiene al calcinar un precursor de TiO_2 a 420 °C.

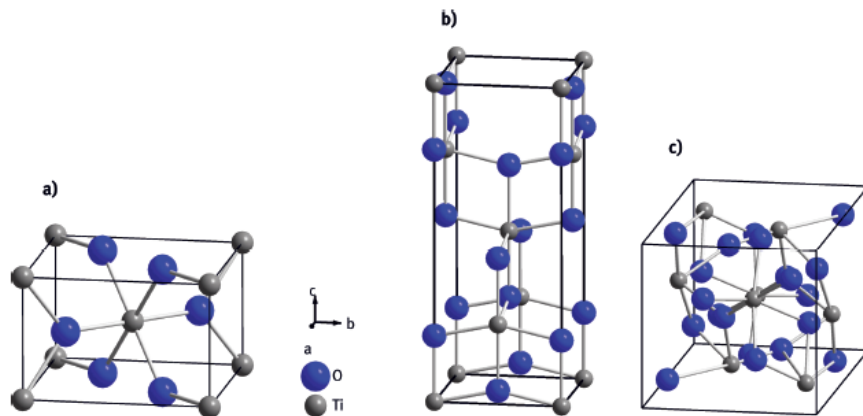


Figura 2.- Celdas de las formas cristalinas del TiO_2 , a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.

Catalizadores de Au

Hasta finales de la década de los 80's el Au había recibido poca atención para su uso como agente catalítico debido a su configuración electrónica de metal noble, la cual es usualmente acompañada de baja actividad química¹. Ahora sabemos que el Au es catalíticamente activo cuando se dispersa en forma de partículas nanométricas sobre un soporte como un óxido inorgánico, lo que ha generado que la preparación de catalizadores basados en Au sea ampliamente estudiada¹⁶. Los catalizadores de Au recientemente han atraído el interés debido a su potencial para muchas reacciones tanto de importancia industrial y ambiental, las propiedades catalíticas más notables de Au soportado se han

obtenido por primera vez para la reacción de oxidación de CO a temperatura ambiente. La actividad catalítica del oro depende fuertemente del tamaño de partícula y ésta decrece durante cierto periodo de tiempo debido a la sinterización de las partículas o a la formación de carbonatos en los sitios activos del catalizador¹⁶. El Au se puede emplear también en otras reacciones como, por ejemplo, la hidrogenación selectiva, la reducción de NO con hidrocarburos, la epoxidación de propileno, la hidrogenación de CO y CO₂, y en reacciones que impliquen halógenos^{16,17}. Desde el descubrimiento de la actividad catalítica del Au por M. Haruta¹⁸ en 1987, se ha establecido que la actividad de catalizadores de Au depende de varios factores^{18,19,20}:

- Tamaño de partícula de Au inferior a 5 nm.
- El método y condiciones de síntesis.
- La naturaleza de soporte catalítico.
- Las condiciones de almacenamiento de los catalizadores.

Comúnmente un catalizador está compuesto por una fase activa y un soporte, la fase activa está formada por uno o varios elementos químicos y es responsable de la actividad catalítica, mientras que el soporte es la matriz donde se dispersa (como nanopartículas) la fase activa. El soporte catalítico puede ser poroso y presentar una alta área superficial específica, además de poseer resistencia térmica y mecánica. La aglomeración y sinterización de las partículas activas son fenómenos que merman la actividad catalítica de un catalizador, estos fenómenos pueden ocurrir por la presencia de cloruros en el catalizador debido a los métodos de síntesis, la naturaleza física y química del soporte y los defectos superficiales del mismo. Debido a lo anterior, es conveniente propiciar estabilidad al catalizador mediante la modificación de alguno de sus componentes, ya sea agregando una segunda fase activa, soportar la fase activa en un óxido mixto o dopando el óxido con otro material con la finalidad de anclar las nanopartículas al soporte y así evitar su sinterización^{17,19}. Los catalizadores de oro son sensibles a condiciones ambientales, es decir, cuando se ha sintetizado un catalizador de Au éste debe almacenarse en un desecador en ausencia de luz, de humedad y al vacío con la finalidad de evitar que las partículas soportadas de Au³⁺ se reduzcan a Au⁰ y estas se aglomeren, inhibiendo así las actividades catalíticas reproducibles experimentalmente. El depósito de las partículas de oro sobre el soporte es una técnica que se realiza bajo la ausencia de luz ya que la especie precursora es fotosensible, la especie presente de oro es Au³⁺. Por tanto, al finalizar esta técnica se requiere de la activación del catalizador mediante un tratamiento térmico bajo un flujo de gas (como el H₂) para poder reducir el Au³⁺ a Au⁰ evitando su sinterización.

Efecto del Soporte Catalítico

Los óxidos metálicos son idealmente usados como soportes para catalizadores debido a su estabilidad térmica, bajo costo y resistencia mecánica. En muchos casos, el área específica superficial, la porosidad y la naturaleza del óxido soportado pueden afectar las reacciones para las que se usan estos catalizadores. Se ha reconocido que, en los catalizadores soportados por un óxido metálico, éste no es solamente un soporte inerte sobre el cual se dispersa la fase activa, sino que las propiedades intrínsecas de la superficie del soporte determinan las interacciones metal-soporte como el grado de dispersión de la fase activa, que influye sobre la actividad del catalizador. Muchas de las diferencias en catalizadores de oro soportados en diferentes óxidos, podrían derivar de la variación en las propiedades de los óxidos, por ejemplo, el papel de la reducibilidad del óxido que afectaría la transferencia de oxígeno entre el soporte y las nanopartículas de Au²¹. Dado que el oro no adsorbe bien al oxígeno, la elección del soporte es muy importante, de tal manera que pueda proveer oxígeno reactivo. La diferencia de la actividad catalítica entre los catalizadores de Au soportados en diferentes óxidos depende del mecanismo de adsorción del oxígeno. En el caso de soportes inertes o no reducibles, el tamaño de las partículas de oro debe ser estrictamente controlado en el intervalo de 2-3 nm, de manera que ambos reactivos, el oxígeno y el CO, puedan ser adsorbidos y activados en la superficie de Au. Recientemente se ha propuesto que la naturaleza del soporte además de afectar la actividad catalítica, puede afectar la nucleación, el crecimiento y la morfología de las nanopartículas de Au, ya que las interacciones partícula-soporte pueden verse considerablemente modificadas²⁰. También se ha demostrado que una fuerte interacción entre las partículas de oro y los defectos superficiales del soporte son críticos para obtener altas actividades catalíticas en la oxidación de CO²¹. Los defectos estructurales del soporte podrían funcionar como centros de anclaje de las partículas de oro, evitando su difusión que produciría partículas de Au más grandes, lo que afectaría la actividad catalítica.

Catalizadores de Au/TiO₂

El catalizador más estudiado para la oxidación de CO es el de Au/TiO₂ porque es uno de los catalizadores más activos para ésta reacción a bajas temperaturas, se encontró que el tamaño de partícula de oro óptima para estos catalizadores es de entre 2 y 3 nm. Este tamaño de partícula puede ser obtenido por un cuidadoso control de las condiciones del método de preparación. Hasta el momento el mejor método de preparación para estos catalizadores había sido el método de depósito-precipitación con NaOH porque permite ajustar el tamaño de partículas de Au controlando el pH en la preparación y

temperatura de calcinación^{17,18}. Un nuevo método de preparación de Au/TiO₂ fue desarrollado por Zanella *et al.*¹⁷ usando el método de depósito-precipitación con urea y arrojando el mismo tamaño de partícula de entre 2 y 3 nanómetros como el obtenido por Haruta utilizando NaOH^{16,18}. La principal ventaja del método que utiliza urea en lugar de NaOH es que todo el Au de la solución es depositado sobre el TiO₂ obteniendo una mayor carga de Au y a la vez un control de la misma. Zanella¹⁷ y Haruta¹⁸ sugieren que la actividad catalítica de las partículas de Au sobre TiO₂ depende fuertemente de su tamaño con un máximo de actividad usualmente observado para un tamaño de partícula alrededor de 3 nm. En efecto, la velocidad de la reacción de la oxidación de CO aumenta notablemente con una disminución en el diámetro de las partículas de Au^{17,19,20}.

Catalizadores de Au/TiO₂-SBA15

Los catalizadores de Au soportados en SBA-15 pueden ser previamente funcionalizados con metales de transición con la finalidad de aumentar la actividad catalítica y la dispersión de nanopartículas de Au²³. Algunos metales como la Ag y el Ti son comúnmente añadidos a los catalizadores de Au para elevar la actividad catalítica de éstos. La adición de TiO₂ a partir de una fuente de Ti, que comúnmente es un alcóxido, puede llevarse a cabo de dos maneras, una forma es la adición del alcóxido de titanio en la misma ruta de síntesis del soporte y la otra manera es una adición post-síntesis de soporte SBA-15²³. El Ti añadido en la ruta de síntesis del SBA-15 contribuye a la formación de TiO₂ en la superficie mesoporosa que coadyuva en la dispersión de Au a depositar en el soporte. Sin embargo, no se ha podido establecer una relación entre la influencia que tiene el método de preparación de los catalizadores de Au y el soporte funcionalizado en su ruta de síntesis con el Ti.

Técnicas de Introducción de Au

Los métodos de introducción de nanopartículas de Au sobre un soporte son muy diversos y cada catalizador puede ser producido por diferentes rutas y su preparación usualmente involucra diferentes pasos. El depósito de la fase activa en un catalizador consiste en poner en contacto un sólido, que es utilizado como soporte catalítico, generalmente un óxido metálico con una disolución de Au. Algunos precursores de nanopartículas de Au son sales en donde el Au comúnmente se encuentra con un estado de oxidación 3+. El ácido cloroáurico (HAuCl₄) es el precursor de Au³⁺ más utilizado²⁴, seguido del tricloruro de oro (AuCl₃). A continuación, se describen algunas las técnicas empleadas en la preparación de nanopartículas de Au soportadas en óxidos metálicos.

Depósito-Precipitación vía urea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

Hasta ahora, para la preparación de catalizadores de Au/TiO₂ el mejor método ha sido el de depósito-precipitación con una base de retardo. El grupo de Zanella *et al.*,²⁴ han desarrollado un método de depósito de partículas de Au utilizando urea como agente precipitante y ajustador de pH obteniendo como resultado el mismo tamaño de partícula, cuya principal ventaja es que la mayoría del oro contenido en la solución es depositado sobre el soporte catalítico. Este método de depósito-precipitación con urea (DP-U) consiste en colocar en suspensión el soporte catalítico en una solución de ácido cloroáurico (HAuCl₄) basificando la solución (\approx pH 7) por medio de la adición de una solución de urea (CH₄N₂O), como base de retardo que se descompone en medio ácido a temperatura superior a 60 °C. Esto genera iones hidroxilos (OH)⁻ en solución lo que permite la basificación gradual y homogénea de la solución. Por ejemplo, si la temperatura de trabajo es de 80 °C y el tiempo de contacto entre 1 g del soporte y la solución de HAuCl₄ es de 16 horas, se aseguraría un tamaño de partícula de Au de inferior a 3 nm. Mediante esta técnica de depósito de Au se obtienen tamaños de partícula menores a 3 nm, característica importante para realizar la reacción de oxidación de CO a CO₂.²⁴

Depósito-Precipitación vía NaOH

Haruta *et al.*²⁵ descubrieron que la reacción de oxidación de CO toma lugar a temperaturas bajas *ca.* -70 °C en presencia de catalizadores de Au soportados en óxidos de metales de transición tales como α -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO y TiO₂. El método de preparación mediante depósito-precipitación con NaOH desarrollado por el grupo de Haruta ofrece buenos resultados en términos de actividad catalítica, sin embargo, éste método también presenta desventajas como que la totalidad de Au presente en la solución no puede ser depositada sobre el soporte lo que resulta en una carga real muy por debajo de la carga nominal²⁶. Esta vía permite ajustar el tamaño de partículas de Au controlando el pH en la preparación y la temperatura de calcinación. Una solución acuosa de ácido cloroáurico tetra hidratado (HAuCl₄·4H₂O), es ajustada a pH 7 por la adición de una solución de NaOH y tratada térmicamente a 70 °C para posteriormente añadir el soporte catalítico a la solución agitando durante una hora. La solución que contenía Au en exceso de un 50 % resulta en una carga en peso sobre el soporte de 1 %. Después de decantar el líquido, el residuo se lava varias veces con agua destilada para eliminar los iones de Na⁺ y Cl⁻ para posteriormente secar y calcinar a 400 °C una hora²⁵.

Depósito de Partículas mediante Ablación de Láser Pulsado

Los procesos usados para la generación de partículas nanométricas juegan un importante papel en la pureza del producto, la distribución de tamaño de partículas y la morfología de las partículas. El proceso de alta frecuencia de plasma acoplado inductivamente es un método atractivo para la síntesis de dichas partículas²⁷. Una buena calidad de partículas seguida del tamaño, forma esférica y rápida producción son las principales características de los materiales producidos usando ésta tecnología. Además, bajo una atmósfera controlada la Ablación de Láser Pulsado (ALP) ofrece la ventaja de ser un método seco y simple, donde no hay necesidad de tratar con disolventes ni con grandes cantidades de residuos. La formación de partículas consiste en una fase inicial de crecimiento coalescente, donde la coagulación con pequeñas partículas causadas por su rápida formación y crecimiento en la superficie, hace que las partículas se conviertan en nanopartículas primarias casi esféricas²⁸. Una alta tasa de producción de nanopartículas depositadas mediante el proceso de ALP es considerada en el orden de gramos por hora²⁷. Mediante esa técnica se depositarán nanopartículas de Au en soportes de TiO₂-SBA-15 y de SBA-15.

CAPÍTULO II

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Introducción

En este capítulo se describe la metodología de preparación del material SBA-15 así como su funcionalización con TiO_2 a partir de isopropóxido de Titanio IV ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) (Sigma-Aldrich, 97 %). El soporte obtenido, TiO_2 -SBA15, se preparó con tres diferentes relaciones molares $\text{Si}/\text{Ti} = 20, 40$ y 80 . Una relación de $\text{Si}/\text{Ti} = 20$ molar se preparó por mezcla mecánica usando anatasa comercial (Sigma Aldrich, 99.8 %). Se describe también la metodología de preparación de nanopartículas de Au soportadas en el SBA-15 y en las muestras de TiO_2 -SBA15 por depósito-precipitación con urea (DP-U) y por la técnica de ablación de láser pulsado (ALP).

Síntesis del Material SBA-15

La síntesis del material SBA-15 se llevó de acuerdo con el protocolo propuesto por Zhao *et al.*,⁹⁻¹¹. Se mezclaron 24 g del agente estructurante Pluronic 123 $[(\text{EO})_{20}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{20}]$ (Sigma-Aldrich, 20:70:20 (EO:PO: EO)) con 711 mL de una solución de HCl 2M (J. T. Baker, 37 %) y 39 mL de agua desionizada en un frasco de polipropileno de 1 L. La mezcla se mantuvo en agitación durante 2 h a temperatura ambiente hasta observar que el Pluronic 123 se disolvió. Posteriormente se adicionaron 51.6 mL de TEOS (Tetra-Etil-Ortosilicato, Sigma-Aldrich, 98 %) a la solución contenida en el frasco y la suspensión obtenida se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de agitación, el recipiente se ingresó a una estufa a $95\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 horas. La muestra se lavó con agua destilada en un vaso de precipitado tres veces con intervalos de tiempo de lavado de 24 h. Al final el sólido se recuperó por decantación y se dejó secar en una estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Finalmente, la muestra se calcinó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla con flujo de aire durante 6 h para eliminar el Pluronic y liberar la porosidad. Se obtuvieron 14.5 g de SBA-15 calcinado.

Síntesis del Material TiO_2 -SBA15

La preparación del TiO_2 -SBA-15 se realizó mediante la técnica de impregnación en exceso a partir de una solución de isopropóxido de titanio IV (Sigma-Aldrich, 97 %) e isopropanol anhidro (Sigma-Aldrich, 99.5 %). Se sintetizaron tres diferentes relaciones molares de $\text{Si}/\text{Ti} = 20, 40$ y 80 . La disolución de aproximadamente 10 mL de isopropóxido de titanio con isopropanol se prepara dentro de una cámara de guantes en atmósfera de N_2 y se colocan 1 g de SBA-15 para su impregnación en exceso, Figura 3. La mezcla de SBA-15 y de la solución se mantiene en agitación constante durante 4 h a temperatura

ambiente y posteriormente se deja reposar la mezcla por 72 h dentro de la cámara. El excedente del solvente se remueve del material bajo el mismo flujo de N_2 , quedando únicamente el sólido seco en el recipiente. Enseguida se recupera el sólido y se calcina a $420\text{ }^\circ\text{C}$ con flujo de aire durante 4 h. Una relación molar de $Si/Ti = 20$ se sintetizó mediante una mezcla mecánica a partir de anatasa (TiO_2) comercial (Sigma Aldrich, 99.8 %). Para ello 0.066 g de anatasa se mezclaron con 1 g de SBA-15 en 25 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 horas en agua desionizada para un posterior secado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, sintetizándose así el soporte TiO_2 -SBA15 con la relación $Si/Ti = 20$ mezcla mecánica ($Si/Ti = 20\text{ M}$).



Figura 3.- Preparación de los materiales TiO_2 -SBA15 en una cámara bajo atmosfera de N_2 .

Síntesis del Material Au/TiO_2 -SBA15 mediante Ablación de Láser Pulsado

El depósito de nanopartículas de Au sobre el material TiO_2 -SBA15 se realizó mediante el método de ablación de láser pulsado (ALP), también conocido como método de depósito por plasma, y se llevó a cabo en el Department of Chemical Engineering de la McGill University en Montreal, Canadá. Para ello se preparó una suspensión de SBA-15 en etanol (80 mg en 10 mL) que se sometió a un baño ultrasónico durante 30 min. Se depositó 1 mL de la suspensión SBA-15-etanol sobre un soporte de papel metálico de acero inoxidable de 10 cm de diámetro y se dejó secar toda la noche. Esta muestra se introdujo a la cámara de ALP a una presión de vacío de $P = 3.06 \times 10^{-4}$ kPa. Para el depósito de las nanopartículas de Au, se empleó un electrodo de oro sólido (99.9 % pureza) sometido a una fluencia de laser de 4.8 J/cm^2 durante 10 min. Una vez completado el proceso de depósito de partículas se removieron los polvos resultantes de manera mecánica. La muestra resultante presentó un color rosa-violeta.

Síntesis del Material Au/TiO₂-SBA15 vía Depósito-Precipitación con Urea

La preparación de los materiales Au/TiO₂-SBA15 se realizó siguiendo la metodología propuesta por Zanella *et al.*,¹⁶. Primero, 1.2 g de TiO₂-SBA15 se secaron durante 24 h a 80 °C y se colocaron dentro de un reactor por lotes de vidrio de 0.5 L de capacidad con doble pared y se mantuvo al abrigo de la luz a 80 °C y en agitación constante durante 16 horas. Dentro del reactor se agregó una solución 4.2x10⁻³ M de HAuCl₄·3H₂O (≥99.9 % Sigma-Aldrich) y 1.13 g de urea, NH₂CONH₂ (Sigma-Aldrich 98 %) disuelta en 45 mL de agua desionizada. La mezcla se mantuvo en agitación durante 16 h a 80 °C. El sólido se recuperó por centrifugación, se agitó y se lavó con agua desionizada a 60 °C por 10 min dentro del mismo reactor. Este proceso se repitió 4 veces midiendo el pH del agua separada en cada centrifugación, que varió en pH de 8.84 a 8. El material se secó al vacío por 2.5 horas a 80 °C. Se pulverizó y almacenó en un desecador al vacío a temperatura ambiente y en ausencia de luz para evitar la reducción de las partículas de Au y su aglomeración. 3 % en peso de Au fue la cantidad nominal depositada sobre el SBA-15, la anatasa comercial y en cada uno de las muestras de TiO₂-SBA15 con las diferentes relaciones molares de Si/Ti de (Si/Ti = 20, 40 y 80). La Tabla 3 muestra la serie de catalizadores preparados mediante los métodos de DP-U y ALP.

Tabla 3.- Listado de materiales catalíticos preparados.

Catalizador	Relación Si/Ti	Carga de Au nominal (g/100 g)	Método de Preparación
Au/TiO ₂ -SBA15	20	3	DP-Urea
Au/TiO ₂ -SBA15 M	20	3	DP-Urea
Au/TiO ₂ -SBA15	40	3	DP-Urea
Au/TiO ₂ -SBA15	80	3	DP-Urea
Au/SBA-15	-	3	DP-Urea
Au/TiO ₂	-	3	DP-Urea
Au/SBA-15	-	-	DP-Urea
Au/TiO ₂ -SBA15	20	3	Ablación Láser
Au/TiO ₂ -SBA15	80	3	Ablación Láser

M: Indica que es mezcla mecánica de TiO₂-SBA-15

DP-U: Depósito-Precipitación con Urea

Caracterización de los Materiales

Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X para conocer la cristalinidad de la muestra y el tipo de estructura. Las isothermas de adsorción-desorción se obtuvieron por fisorción de N_2 , el área específica se calculó mediante la ecuación de BET (Brunauer-Emmett-Teller)³⁷ y la distribución de diámetro de poro se encontró por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda)³⁸ aplicado a la isoterma de desorción de N_2 . Se utilizó la espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS) para determinar la cantidad real de Au presente en los catalizadores preparador por DP-U. La microscopía electrónica de transmisión se empleó para observar la morfología nanométrica de los materiales y observar las partículas de Au soportadas.

Difracción de Rayos X

SBA-15

El análisis de DRX se realizó en un equipo Bruker D8 Discover para ángulo bajo de 0.5° a 5° en 2θ y ángulo amplio de 5° a 70° en 2θ . En el difractograma mostrado en la Figura 4a se aprecia una reflexión de alta intensidad en $0.95^\circ 2\theta$ y dos más de menor intensidad en 1.7° y 1.95° , estas reflexiones se asocian a las familias de los planos de refracción (100), (110) y (200), respectivamente. La presencia de estas reflexiones indica la regularidad del arreglo hexagonal de mesoporos cilíndricos³⁰. El patrón de DRX para ángulo amplio del SBA-15, Figura 4b, muestra una banda entre 15° y $35^\circ 2\theta$ característica de la sílice amorfa que conforma los muros del SBA-15²⁹. Con este resultado se comprueba la síntesis del SBA-15.

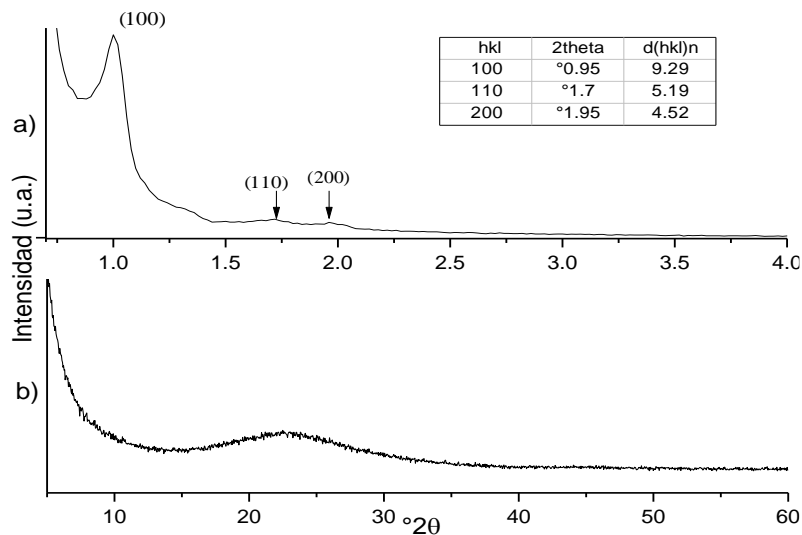


Figura 4.- Patrón de difracción del material SBA-15 en a) ángulo bajo y b) ángulo amplio.

TiO₂-SBA15

En los difractogramas mostrados en las Figura 5a se aprecia la reflexión de alta intensidad en aproximadamente 0.95° y dos más de menor intensidad en 1.7° y 1.95°, características del SBA-15 puro. Ello indica que la regularidad del arreglo hexagonal (2D) de mesoporos cilíndricos se conservó aún después de la funcionalización con isopropóxido de titanio IV. Los patrones de difracción de los materiales TiO₂-SBA-15 para las diferentes relaciones molares Si/Ti, Figura 5b, también muestran la banda ancha entre 15° y 35° 2θ característica de la sílice amorfa que conforma los muros del SBA-15. En estos difractogramas de ángulo amplio no es posible observar la fase anatasa del TiO₂ proveniente de la fuente del isopropóxido de titanio ya que es probable que se encuentre finamente dispersa en el SBA-15 y resulta ser indetectable por DRX. En cambio, para la muestra de TiO₂-SBA15, preparada mediante mezcla mecánica (Si/Ti = 20), sí se aprecian las reflexiones a 25°, 37°, 48° y 54° en 2θ asociadas a los planos de la anatasa (No. 21-1272 JCPDS) (101), (004), (200) y (105), respectivamente²⁹

30

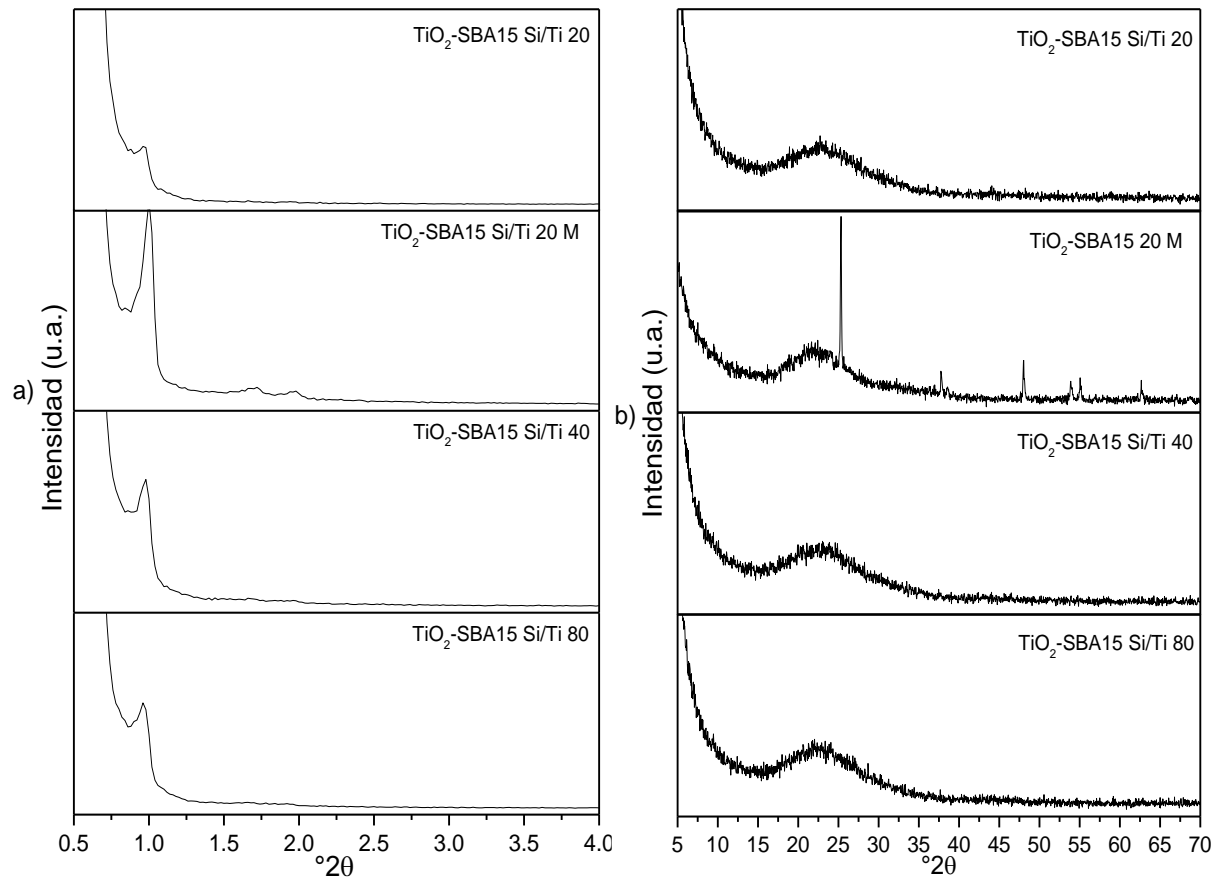


Figura 5.- Difractogramas de rayos X de muestras de TiO₂-SBA15 con relaciones molares de Si/Ti = 20, 40, 80 y 20 M (mezcla mecánica) a ángulo pequeño (a) y ángulo amplio (b).

Au/TiO₂-SBA15

Los difractogramas mostrados en la Figura 6 se obtuvieron para los catalizadores preparados por DP-U. En ellos no es posible apreciar las reflexiones características del Au⁰ que generalmente se reportan en $2\theta = 38.1^\circ$, 44.2° , 64.6° y 77.5° ³⁰. Estos resultados indican que las nanopartículas de Au⁰ se encuentran finamente dispersas con un tamaño de partícula inferior a los 4 nm³⁰. Se observan las reflexiones características de los soportes sin la presencia de Au⁰. En la Figura 6, también se presenta el difractograma de una muestra de Au/TiO₂ (TiO₂ anatasa Sigma Aldrich, 99.8 %) como material de referencia.

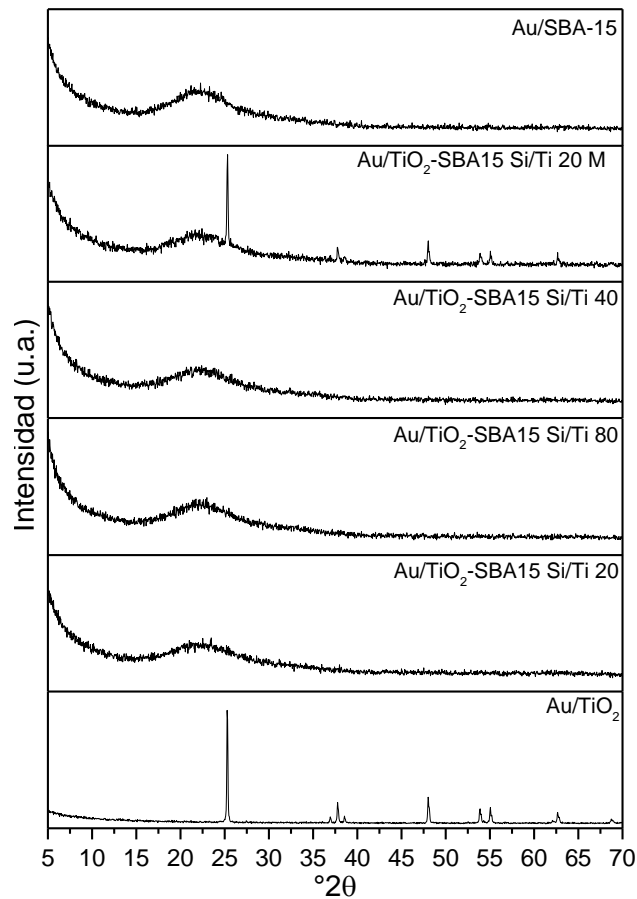


Figura 6.- Patrón de difracción del Au/SBA-15, Au/TiO₂, y Au/TiO₂-SBA15 en las diferentes relaciones molares Si/Ti para ángulo amplio.

Fisisorción de Nitrógeno

SBA-15 y TiO₂-SBA15

La determinación del área superficial específica y distribución de tamaño de poro se realizó por análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ que se obtuvieron con ayuda de un equipo Micromeritics ASAP 2020. Para ello, se pesaron aproximadamente 50 mg de material y se desgasificaron, primero a 80 °C durante 2 h y después a 200 °C durante 6 h. El área específica superficial se calculó mediante el método BET³⁷ y la distribución del diámetro de poro se estimó con ayuda del método de BJH³¹ aplicada a la isoterma de desorción. La Figura 7 muestra la isoterma de adsorción-desorción del material SBA-15, así como las isothermas de TiO₂-SBA15 con sus respectivas relaciones molares de Si/Ti. Los gráficos obtenidos muestran la curva típica de isothermas de adsorción-desorción de tipo IV de acuerdo a la clasificación establecida por la IUPAC. Este tipo de isothermas es característico de los materiales sólidos mesoporosos con poros uniformes. Asimismo, se presenta un ciclo de histéresis en una presión relativa (P/P_0) entre 0.5 y 0.8 e indica el carácter mesoporoso con distribución estrecha en el tamaño de poro, en un rango superior a los 3 nm. El ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular y regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin³⁸. Este ciclo de histéresis corresponde al tipo H1, característico de las isothermas de desorción de N₂ de materiales que presentan poros ordenados en forma de rendija estrecha³⁰. Las regularidades de las isothermas indican que se mantuvo la naturaleza mesoporosa del material SBA-15 aún después de su dopaje con TiO₂, para las muestras preparadas por impregnación con isopropóxido de titanio IV y aquella preparada por mezcla mecánica de anatasa. En el caso de la anatasa comercial, presenta una curva de adsorción-desorción que pertenece al TiO₂ comercial, este tipo de isoterma pertenece a un tipo I y ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.

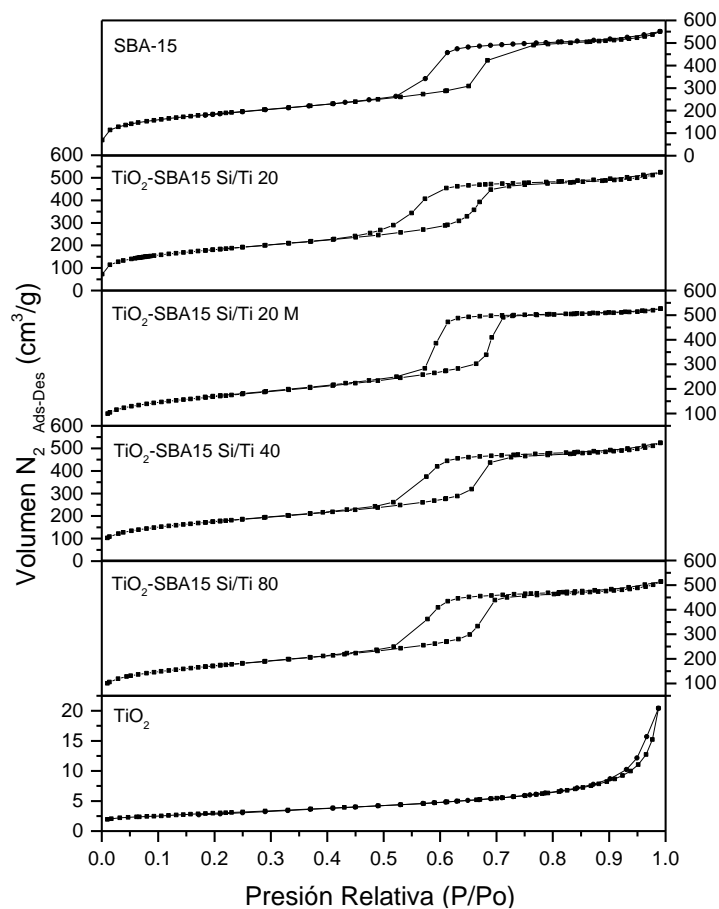


Figura 7.- Isothermas de adsorción-desorción de los materiales SBA-15, TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20,20 M, 40 y 80) y TiO₂

Con la distribución de tamaño de poro de los materiales SBA-15 y TiO₂-SBA15, Figura 8, se observa que predomina un tamaño de poro cercano a 5.0 nm aproximadamente. El valor máximo del tamaño de poro determinado por el método BJH, aplicado a la banda de desorción del material SBA-15 es de 4.9 nm y se mantiene en valores cercanos a éste para los demás materiales en las diversas relaciones molares de Si/Ti. El diámetro de poro no se ve influenciado de manera importante por la diferente carga de Ti sobre cada relación molar establecida. Respecto al tamaño de poro de TiO₂ comercial, Figura 9, se aprecia que el tamaño de poro predominante es de 9.4 nm, sin embargo, la cantidad de N₂ adsorbida es muy pequeña por lo que este material puede considerarse como no poroso o muy poco poroso en comparación con los materiales anteriores.

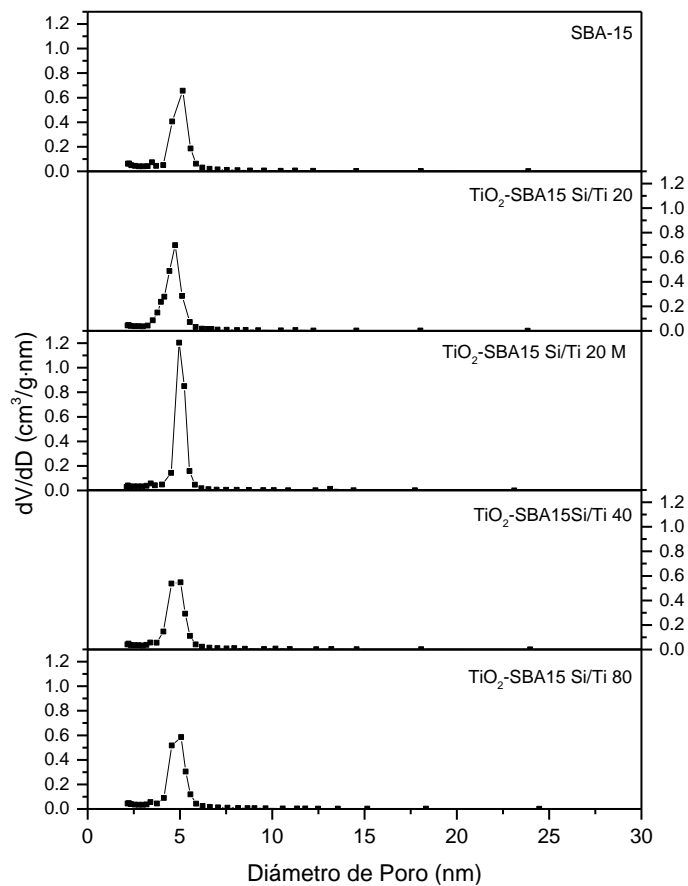


Figura 8.- Distribución de tamaño de poro de los materiales SBA-15 y TiO₂-SBA15.

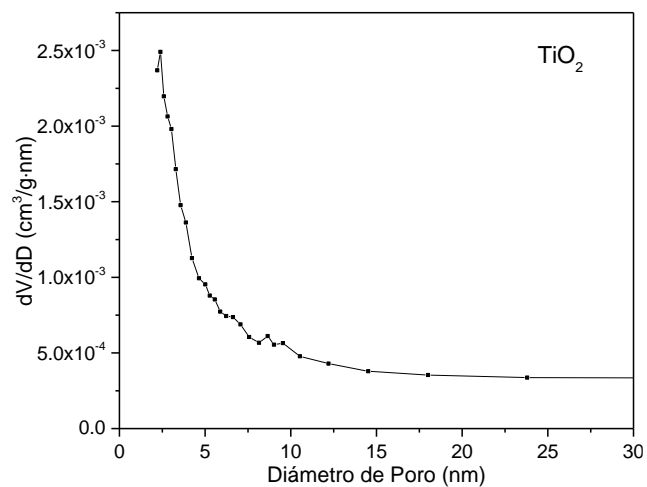


Figura 9.- Distribución de tamaño de poro del TiO₂ anatasa comercial Sigma-Aldrich.

Au/TiO₂-SBA15 y Au/TiO₂

La Figura 10 muestra las isothermas de los materiales Au/TiO₂-SBA15 preparados mediante DP-U. Los gráficos obtenidos muestran una curva perteneciente a una isoterma de tipo IV. También se observa el ciclo de histéresis a una presión relativa P/P₀ entre 0.5 y 1.0. Sin embargo, las isothermas aquí presentadas sufren variaciones en su comportamiento comparadas con las observadas por los materiales precursores, Figura 7. Estas diferencias se deben a qué durante la introducción de las partículas de Au se emplea la urea como base de retardo y el SBA-15 al ser un material ácido se propicia la disolución de los muros de SiO₂. Esto genera defectos en la estructura del SBA-15 que se traduce en disminución del área BET, Tabla 4. A pesar de ello, se mantiene la naturaleza mesoporosa del material TiO₂-SBA15 aún después del depósito de nanopartículas de Au mediante el método DP-U. La curva de adsorción-desorción del Au/TiO₂ es de tipo III y muestra un ciclo de histéresis tipo H3 característico de los sólidos poco porosos cuyas partículas se encuentran apiladas.

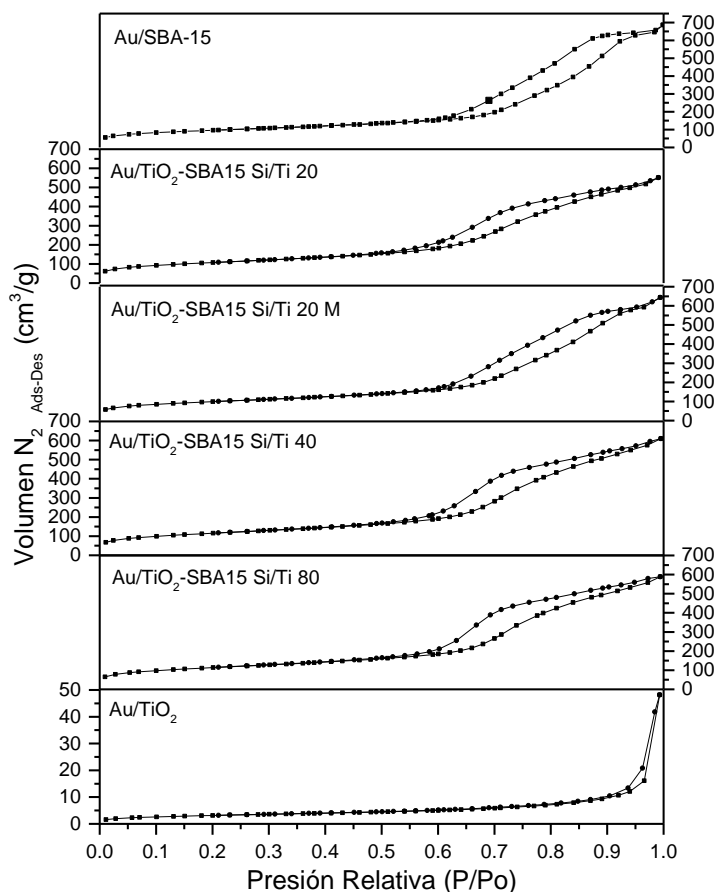


Figura 10.- Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores preparados por DP-U.

En la distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados mediante DP-U, Figura 11, predomina un tamaño de poro cercano a 6 nm para todas las muestras, excepto para Au/SBA-15 que presenta un tamaño de 8 nm. El valor máximo del tamaño de poro determinado por el método BJH, aplicado a la banda de desorción del material Au/SBA-15 fue de 8.8 nm. El diámetro de poro se ve influenciado de manera importante por el método de depósito de las partículas de Au, ya que este valor se incrementó respecto a cada soporte. En efecto, la destrucción de la estructura mesoporosa conlleva una distribución de tamaños de poro más amplia que la observada en los materiales precursores, Figura 8. El material Au/TiO₂, Figura 12, presenta baja porosidad por lo que se podría decir que esta propiedad es insignificante en comparación con los materiales preparados a partir del SBA-15. Se puede concluir que la funcionalización del SBA-15 con Ti, propicia una distribución del tamaño de poro más estrecha cuando se introducen las nanopartículas de Au por DP-U, Figura 11.

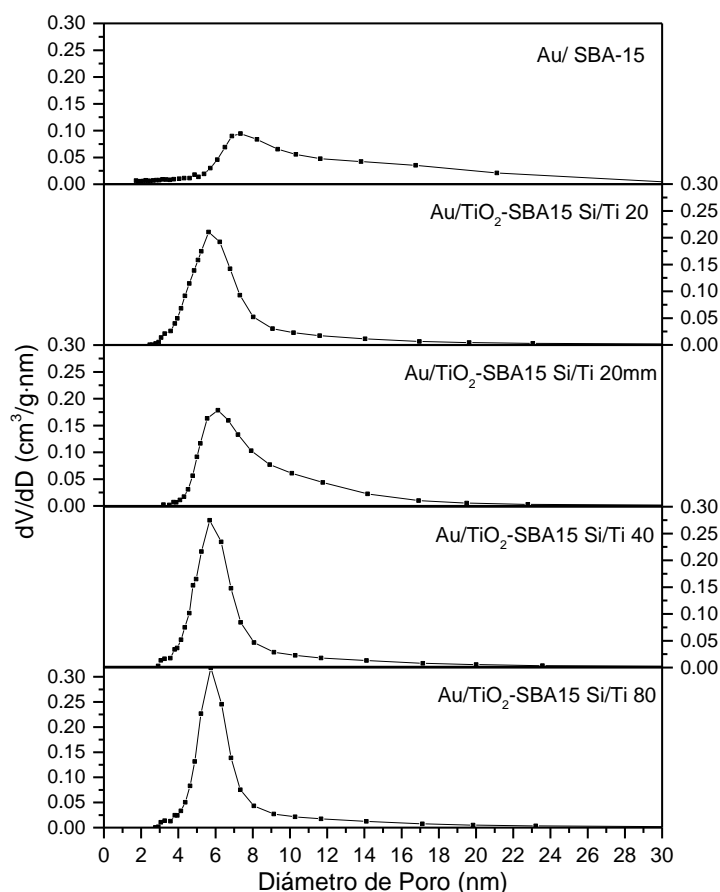


Figura 11.- Distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados mediante DP-U.

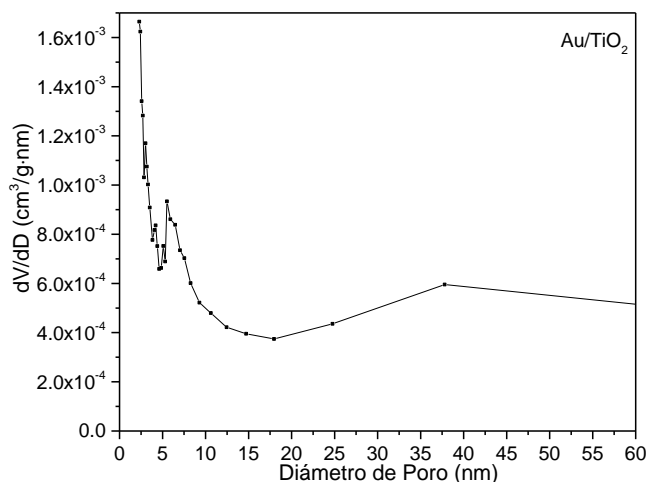


Figura 12.- Distribución de tamaño de poro del catalizador Au/TiO₂.

En la tabla 4 se muestran todos los resultados de las características texturales de los diferentes materiales empleados en este estudio.

Tabla 4.- Propiedades texturales de los soportes y los catalizadores preparados mediante DP-U.

Material	Relación	Área _{BET} (m ² /g)	^a Vol. Poro (cm ³ /g)	D. Poro (nm)
	Si/Ti			
SBA-15	-	657	0.85	4.9
TiO₂-SBA15	20	629	0.81	4.6
TiO₂-SBA15 M	20	588	0.81	4.8
TiO₂-SBA15	40	603	0.81	4.8
TiO₂-SBA15	80	593	0.79	4.8
^b TiO ₂	-	10	0.03	-
Au/SBA15	-	326	1.06	8.8
Au/TiO₂-SBA15	20	367	0.85	7.0
Au/TiO₂-SBA15M	20	101	0.99	8.5
Au/TiO₂-SBA15	40	393	0.94	7.1
Au/TiO₂-SBA15	80	386	0.91	7.0
Au/TiO₂	-	11	0.07	-

^a Volumen de poro obtenido para P/Po = 0.99

^b Anatasa comercial Sigma Aldrich

M: indica que es mezcla mecánica de TiO₂ - SBA-15 con relación Si/Ti = 20

Las áreas específicas superficiales, BET, de los materiales precursores decrecen conforme disminuye la cantidad de Ti comparadas con el área inicial del SBA-15. Asimismo, el área BET de los materiales funcionalizados con Au disminuye su valor entre un 35 y 40 % con respecto al área mostrada por sus respectivos precursores, a excepción del material preparado por mezcla mecánica Au/TiO₂-SBA15 M (Si/Ti = 20) cuyo valor de área BET disminuyó aproximadamente un 80 % respecto al valor inicial de su precursor. Esto sugiere que el método de DP-U propicia una menor destrucción de la superficie mesoporosa. Al existir una baja porosidad, el catalizador Au/TiO₂ no muestra un cambio significativo en el área específica del TiO₂ sin funcionalizar. Además, el diámetro de poro se duplica cuando se funcionalizan los materiales mesoporosos con Au lo que conlleva también a un incremento en el volumen total de poro. Las muestras preparadas por ALP no se analizaron por fisisorción de N₂ debido a que se contaba una cantidad muy pequeña de muestra.

Microscopía Electrónica de Barrido

SBA-15

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó al material SBA-15 así como al material TiO₂-SBA15 sintetizado en sus diferentes relaciones molares empleando un equipo JEOL JSM-6610LV con un detector de dispersión de energía, empleando aumentos de 500x, 2000x, 5000x y 10000x. La Figura 13 muestra cuatro diferentes micrografías obtenidas por un microscopio electrónico de barrido para el material SBA-15 a diferentes resoluciones, la imagen 13d es la imagen con mayor resolución y muestra pequeños aglomerados homogéneos en tamaño y forma.

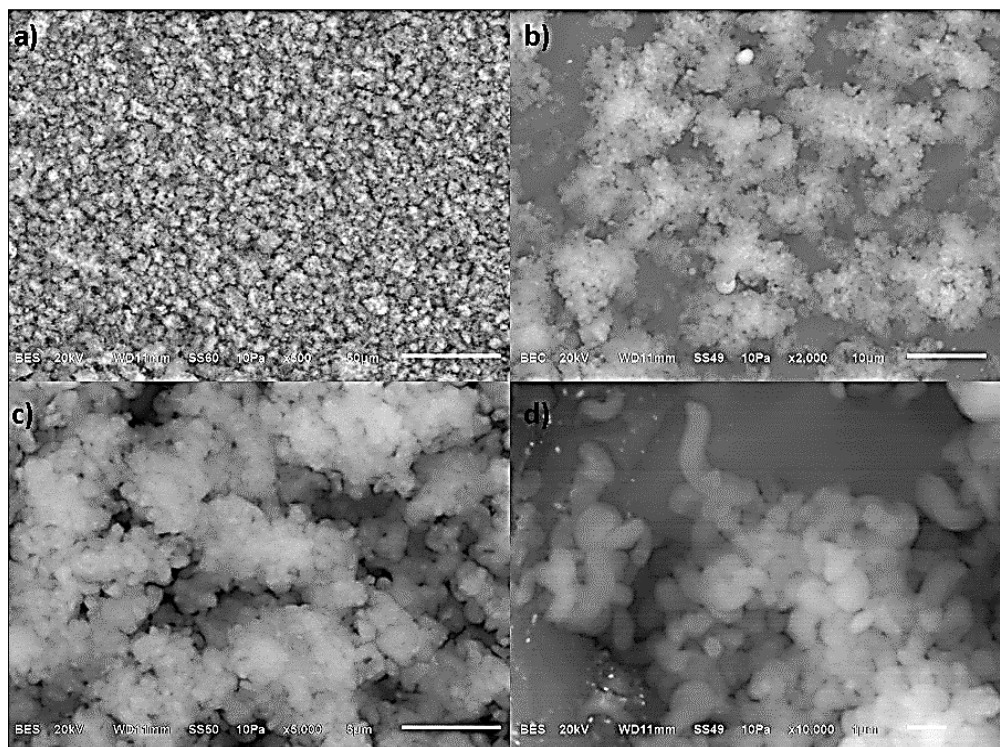


Figura 13.- MEB del SBA-15 a diferentes resoluciones, (a) 50 a μm , (b) 10 a μm , (c) 5 a μm y (d) a 1 μm .

TiO₂-SBA15

La Figura 14 muestra cuatro diferentes micrografías de barrido a diferentes resoluciones. Las imágenes 14a y 14b pertenecen a la muestra con relación molar Si/Ti = 20 donde se observa que se mantuvo la misma morfología que el SBA-15 aún después de la inserción del TiO₂, las micrografías de las relaciones Si/Ti = 40 y Si/Ti = 80 contienen una menor proporción de moles de Ti por cada mol de Si, prácticamente todas las muestras conservan la morfología después del método de inserción de partículas de TiO₂ fase anatasa.

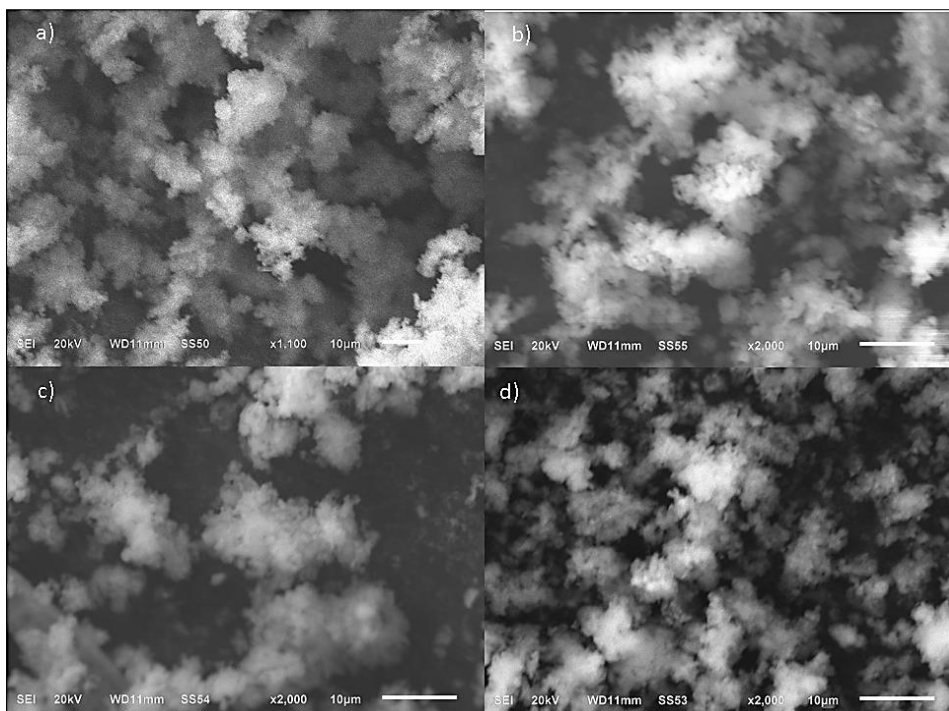


Figura 14.- MEB del material $\text{TiO}_2\text{-SBA15}$, (a) $\text{Si/Ti} = 20$ a $10\mu\text{m}$, (b) $\text{Si/Ti} = 20$ a $10\mu\text{m}$, (c) $\text{Si/Ti} = 40$ a $10\mu\text{m}$ y (d) $\text{Si/Ti} = 80$ a $10\mu\text{m}$.

Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos X

SBA-15

Los análisis de espectroscopía de energía dispersa, Figura 15, se obtuvieron empleando un equipo JEOL JSM 6610LV. Mediante esta técnica se indican los elementos presentes en los materiales sintetizados, así como el porcentaje del elemento presente justo en la zona del material donde se realiza el análisis. Se observa de acuerdo a los resultados cualitativos que los elementos silicio y oxígeno se encuentran en mayor proporción, siendo el porcentaje de Carbono (C) correspondiente al porta muestra del equipo. Se realizaron 3 diferentes análisis en distintas zonas de cada material sometido al análisis y se promediaron los porcentajes de las 3 diferentes zonas.

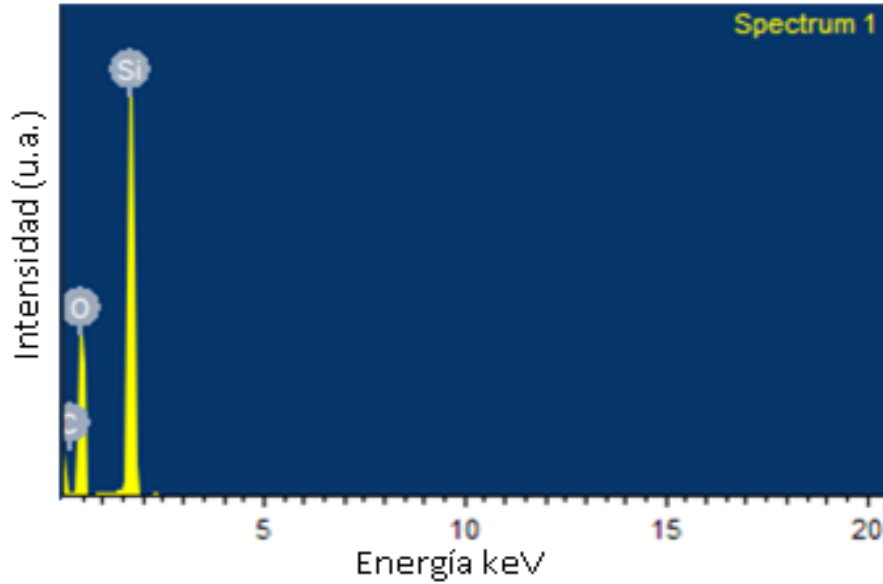
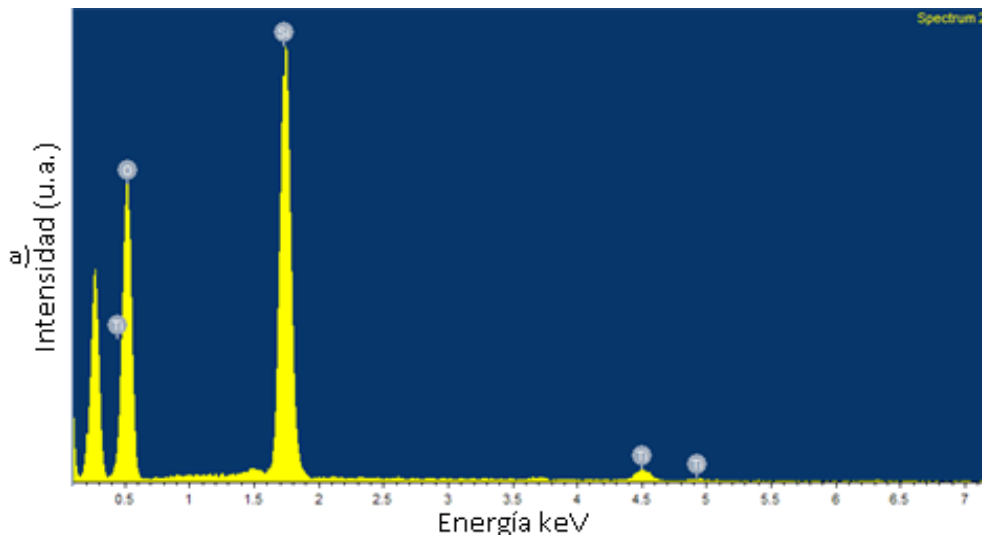


Figura 15.- Espectro de energía dispersa de rayos X del material SBA-15.

TiO₂-SBA15

En las siguientes imágenes, Figura 16, se observa de acuerdo a los resultados cualitativos que los elementos silicio y oxígeno se encuentran en mayor proporción para cada uno de los análisis de EDX obtenidos para las relaciones molares Si/Ti 20, 40 y 80 (Figuras 16a, b y c), se observa también la presencia del titanio comprobando así que la ruta de síntesis empleada asegura la formación del soporte TiO₂-SBA15. Se observa que para cada una de las relaciones molares Si/Ti 20, 40 y 80, la intensidad disminuye de acuerdo a los establecido en cada relación, Tabla 5. Gracias a esta técnica de caracterización se determinó la presencia de Ti a pesar de que por DRX no se logró obtener señales correspondientes al patrón de difracción de TiO₂.



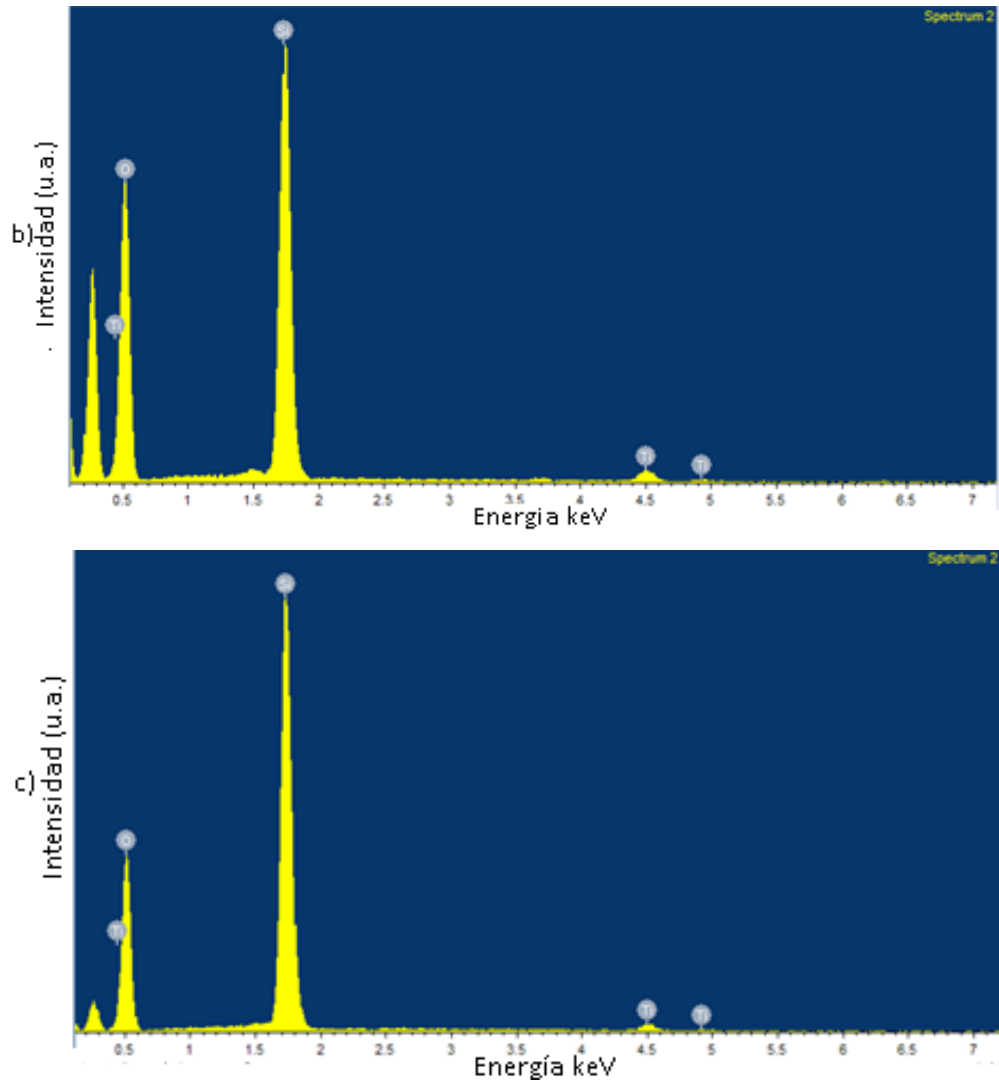


Figura 16.- Espectro de energía dispersa del material TiO₂-SBA15, Si/Ti = (a) 20, (b) 40 y (c) 80.

En la tabla siguiente, Tabla 5, se presentan los porcentajes atómicos y en peso de los elementos de Si, O y Ti. Como era de esperarse, la cantidad de Ti en cada relación nominal Si/Ti se ve disminuida, es decir, la relación Si/Ti = 20 es la relación que mayor cantidad de Ti contiene, seguida de esta la relación Si/Ti = 40, siendo la relación Si/Ti = 80 la relación con menor cantidad de Ti. Cabe mencionar que esta técnica de caracterización es puntual y superficial, por lo que los porcentajes mostrados no son necesariamente homogéneos para cada zona de análisis.

Tabla 5.- Porcentaje peso y atómico de Si, O y Ti presentes en los soportes catalíticos.

Elemento	TiO ₂ -SBA15 Si/Ti = 20		TiO ₂ -SBA15 Si/Ti = 40		TiO ₂ -SBA15 Si/Ti = 80	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Oxígeno	62.8	75.41	61.5	74.16	57.9	70.9
Silicio	33.77	23.22	36.05	24.8	40.72	28.5
Titanio	3.37	1.37	1.52	0.61	1.4	0.57

Microscopía Electrónica de Transmisión

SBA-15

Las micrografías obtenidas por MET, Figura 17, se obtuvieron empleando un equipo FEI Tecnai G2 F20 200 kV Cryo-STEM (Department of Chemical Engineering, McGill University, Canadá). En la micrografía de la Figura 17a se presenta una visión general de la muestra SBA-15. En la Figura 17b se observa el ordenamiento hexagonal que presenta el material SBA-15, mientras que en las Figuras 17c y 17d son observables los canales ordenados que forman estos hexágonos. Con estos resultados se corrobora la síntesis del SBA-15.

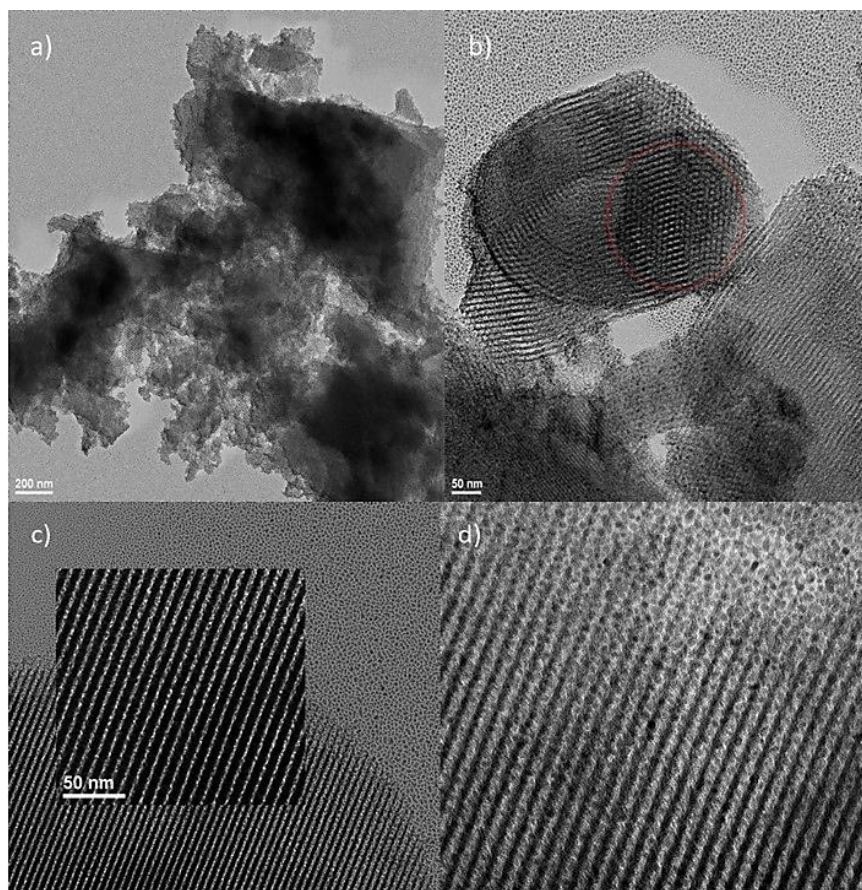


Figura 17.- Micrografías de MET del material SBA-15 a diferentes aumentos.

Au/TiO₂-SBA15 sintetizado por ALP

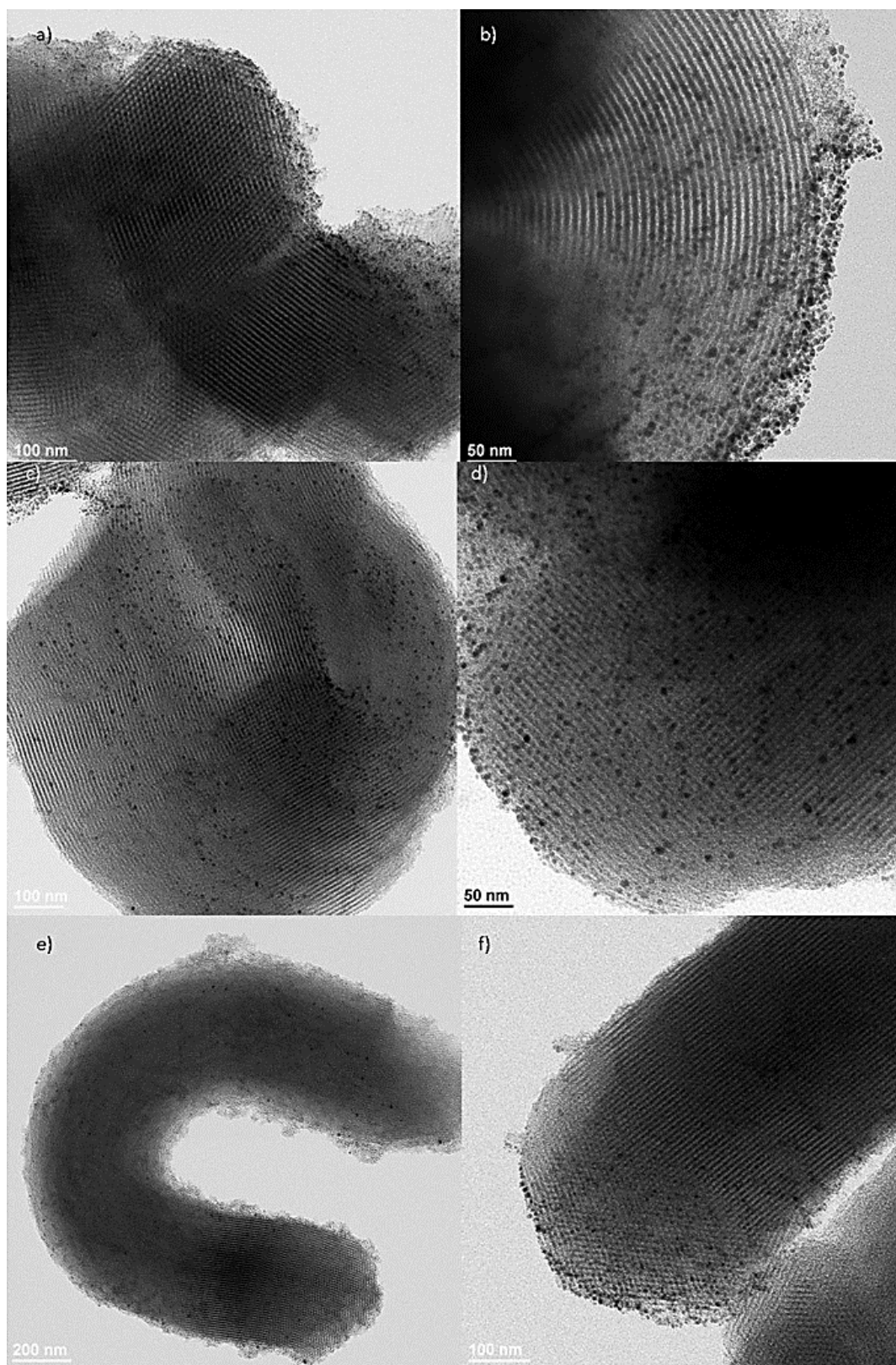


Figura 18.- Micrografías de MET de Au/TiO₂-SBA15. (a) - (c) Si/Ti = 20 y (d) - (f) Si/Ti = 80 preparados por ALP.

Las micrografías electrónicas de transmisión se realizaron a los catalizadores Au/TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20 y 80) sintetizados mediante ALP, Figura 18, en ellas se observa el arreglo característico hexagonal que presenta el SBA-15. Es posible observar también partículas de Au que figuran en un tamaño no homogéneo entre 15 y 30 nm. Con ello se puede verificar que la introducción de partículas de Au en la superficie mesoporosa puede llevarse a cabo mediante el método de ALP. Sin embargo, el tamaño de las partículas observables resulta todavía poco idóneo para asegurar una actividad catalítica efectiva en la oxidación de CO. Algo interesante de remarcar, es que las nanopartículas se encuentran en las superficies mesoporosa, alrededor de las partículas del material, pero también dentro de los canales del SBA-15, Figura 18b. Esto significaría que las nanopartículas de Au pueden “penetrar” varias decenas de nanómetros.

Au/TiO₂-SBA15 sintetizado por DP-U

Las micrografías electrónicas de transmisión mostradas en la Figura 19, corresponden a Au/TiO₂-SBA15 con relaciones molares de Si/Ti = 20, 40 y 80 sintetizados mediante DP-U. A diferencia de las micrografías presentadas para los materiales preparados por ALP es posible observar algunas partículas de Au⁰ entre 2 y 3 nm que se encuentran en los poros del soporte TiO₂-SBA15 con una relación molar Si/Ti = 40, Figura 19d. Sin embargo, de acuerdo con el análisis por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX), Figura 20, se logra detectar la presencia de Au en la superficie mesoporosa de todos los materiales. Es muy probable que las partículas presenten tamaños inferiores a los 3 nm siendo este un tamaño que favorece una mayor eficiencia catalítica en la oxidación de CO³²⁻³⁴.

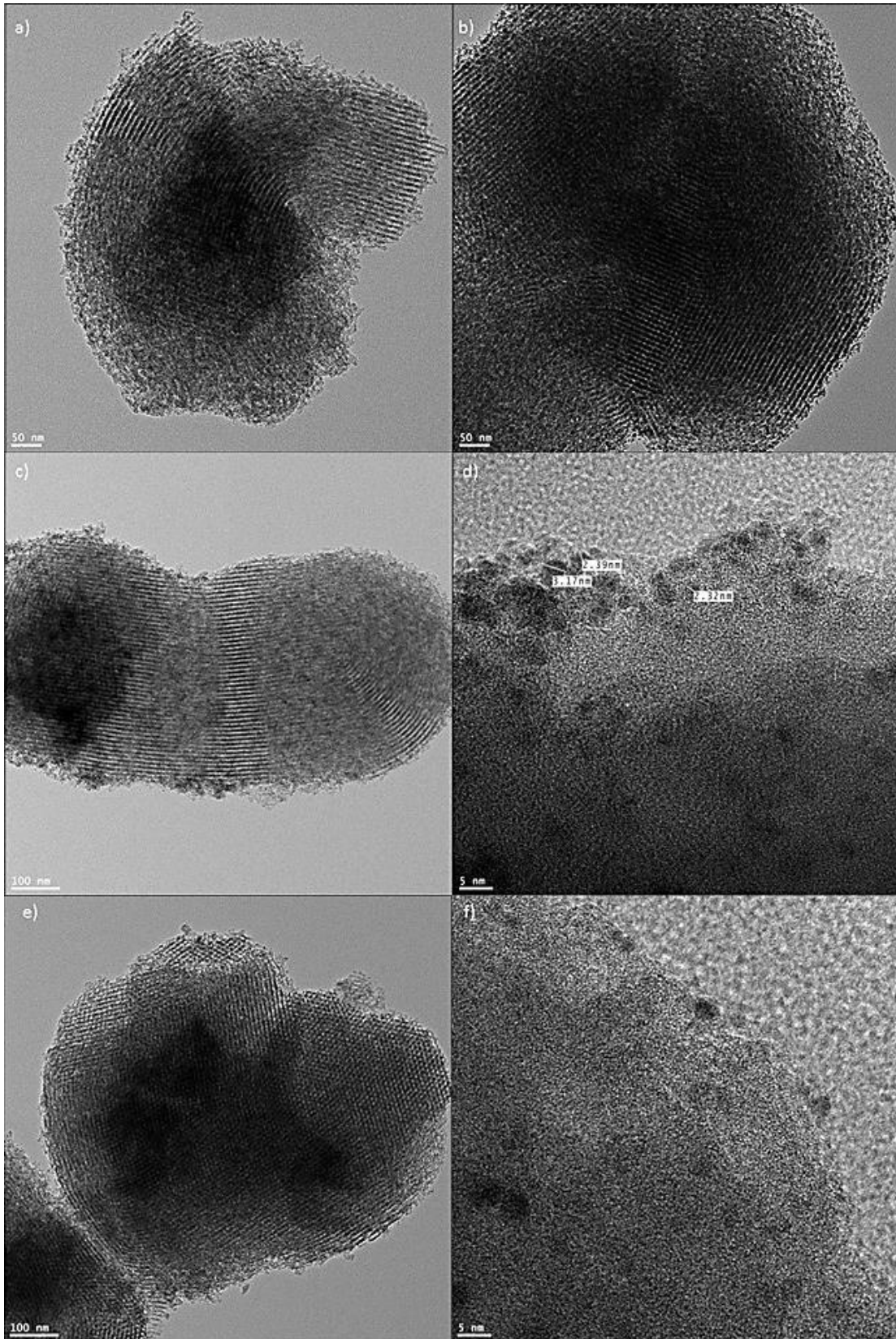


Figura 19.- TEM de Au/TiO₂-SBA15. (a)-(b) Si/Ti = 20, (c)-(d) Si/Ti = 40 y (e)-(f) Si/Ti = 80 preparados por DP-U.

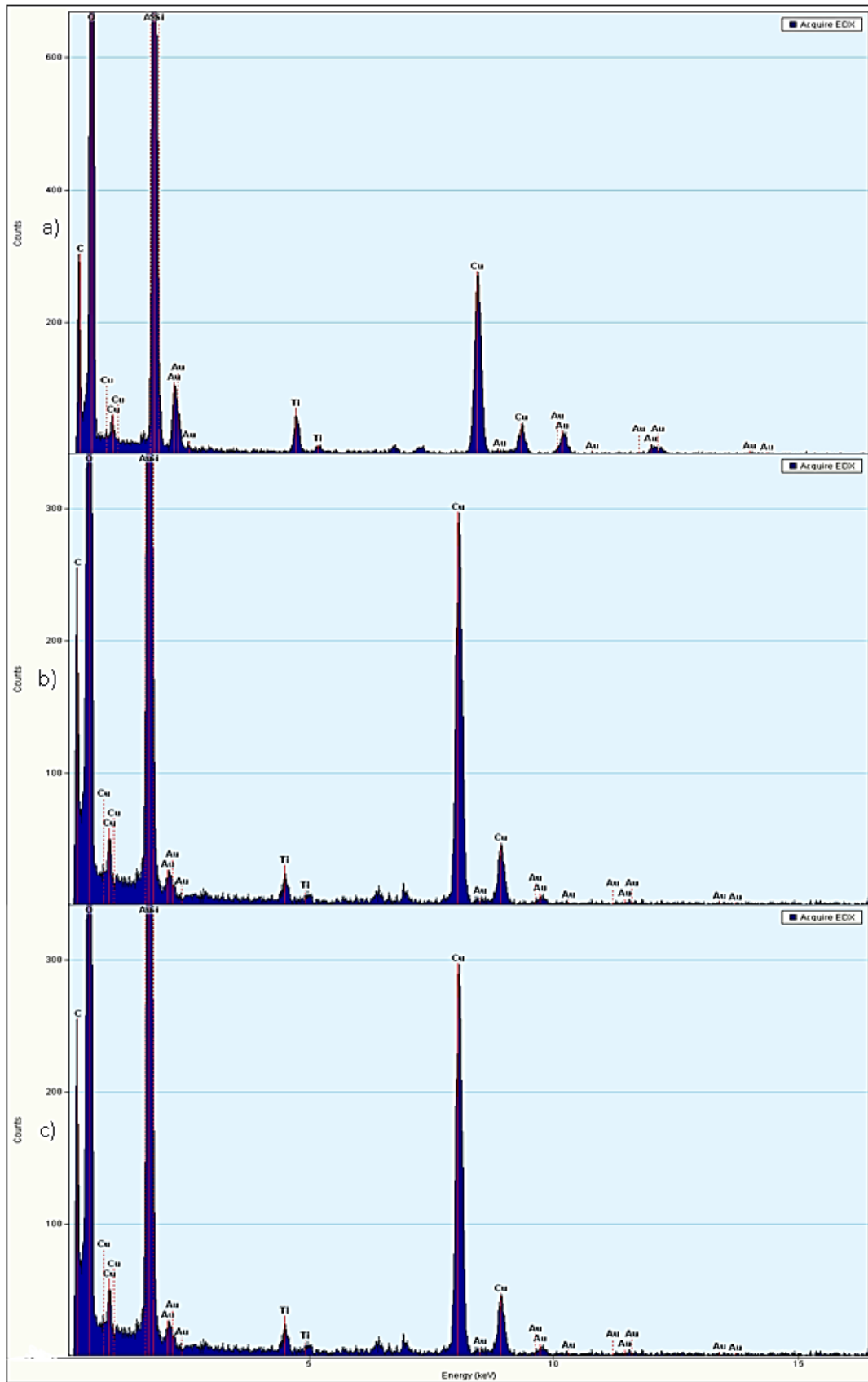


Figura 20.- Espectrograma de EDX del material Au/TiO₂-SBA15 Si/Ti = 20 (a), (b) 40 y (c) 80.

Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado

Au/TiO₂-SBA15

Mediante la técnica de ICP-EOS, se cuantificó el porcentaje de Au en peso de los catalizadores preparados mediante el método DP-U. Debido a la pequeña cantidad de muestra de los materiales preparados por ALP no fue posible analizar el contenido de Au por esta técnica. Las muestras se analizaron a una longitud de onda 267.595 nm en un equipo Perkin Elmer serie 8300. Para ello, 25 mg de muestras se digestaron (en un reactor de microondas) con 10 mL de HCl (37 %). Los resultados mostrados en la Tabla 5, indican que la carga real en peso de Au va de 2.5 % y 2.9 %, muy cercana a la cantidad nominal de 3 % en peso. Con este resultado se comprueba que el Au está presente en los materiales preparados por DP-U en una cantidad muy cercana a la nominal, con muy poca pérdida de Au.

Tabla 6.- Cantidad de porcentaje en peso de Au presente en los materiales preparados por DP-U.

Muestra	Relación Molar	LOD	RSD	Concentración	Concentración
	Si/Ti	(mg/kg)	(g/100 g)	(mg/kg)	(g/100 g)
Au/SBA15	-	2.158	2.5	24856.7	2.5
Au/TiO ₂	-	2.158	0.9	27663.3	2.7
Au/TiO ₂ -SBA15	20	2.158	1.3	28030.3	2.8
Au/TiO ₂ -SBA15M	20	2.158	1.0	25523.5	2.5
Au/TiO ₂ -SBA15	40	2.158	1.3	24865.3	2.5
Au/TiO ₂ -SBA15	80	2.158	1.2	29166.7	2.9

LDD: Límite de detección

DRS: Desviación relativa standard

M: Mezcla mecánica

CAPÍTULO III

EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS POR DP-UREA y ALP

Activación de los Catalizadores

La activación de un catalizador consiste en un tratamiento térmico en presencia de una corriente de gas cuyo objetivo es reducir al estado metálico la fase activa presente en el catalizador. En este caso la especie presente en el catalizador sin activar es Au^{3+} , al dar el tratamiento térmico al catalizador se obtiene el óxido Au_2O_3 y al continuar incrementando la temperatura este óxido se descompone reduciendo la especie Au^{3+} a Au^0 . Primeramente, se seleccionó como material de referencia al catalizador $\text{Au}/\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ con una relación molar de $\text{Si}/\text{Ti} = 20$. Éste se activó bajo un flujo constante de H_2 o aire a una misma temperatura con la finalidad de evaluarlo posteriormente en la oxidación de CO y determinar con que gas de activación (H_2 o Aire) se obtiene una mayor conversión de CO. Para ello, se colocaron 40 mg del material catalítico a evaluar sobre una cama de cuarzo dentro de un reactor de vidrio cubierto por una chaqueta térmica como se muestra en la Figura 21, enseguida se realizó una limpieza del material a activar durante 10 minutos con un flujo de N_2 de 10 mL/min. Para conocer las condiciones óptimas de activación del material, se realizaron distintos tratamientos térmicos de activación cambiando el gas de flujo y la temperatura.



Figura 21.- Equipo de activación y evaluación de materiales (izq.), cromatógrafo de gases (der.).

En el gráfico de la Figura 22 se muestran las conversiones de CO del material de referencia (Au/TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20)) activado a 300 °C con flujo de H₂ (40 mL/min) y con flujo de aire (40 mL/min) a 300 °C. Una mayor conversión de CO se observó para el material que se trató con H₂ a 300 °C que la conversión obtenida por el catalizador tratado térmicamente 300 °C con flujo de aire. Además, para determinar la temperatura idónea de activación, se analizaron otras dos temperaturas, 400 °C y 500 °C y como gas de activación el H₂. La mejor conversión de CO se obtuvo con el material tratado térmicamente a 500 °C, Figura 22, porque se observa mayor conversión de CO a menor temperatura que los catalizadores tratados térmicamente a 300 y 400 °C bajo flujo de H₂. Por lo tanto, para todas las muestras, se empleó H₂ y una temperatura de 500 °C por 2 h para su activación. Para activar los materiales, a partir de la temperatura ambiente se programó una rampa de temperatura en el equipo de tal manera que aumentara 2 °C/min hasta llegar a 500 °C y se mantuvo por 2 horas. Posteriormente, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El flujo de H₂ fue constante y de 40 mL/min durante todo el proceso de activación. En la ecuación no. 1 se representa la reacción química de oxidación de CO.

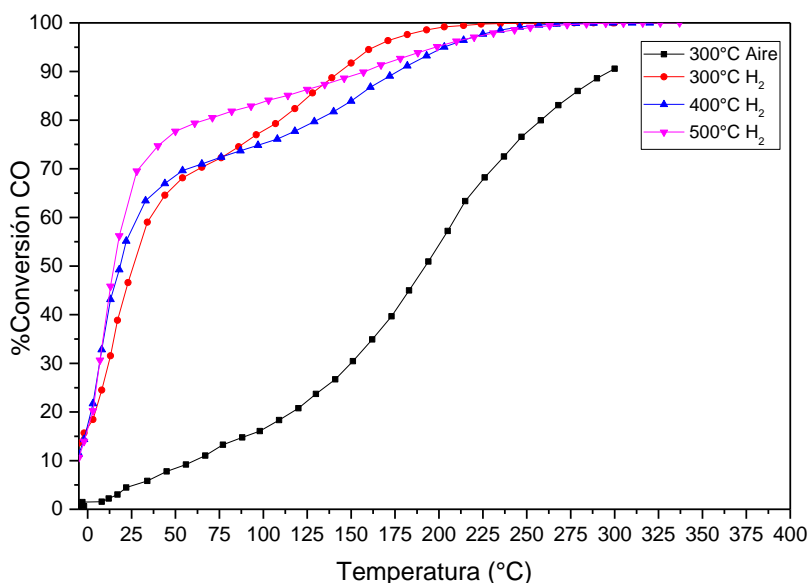
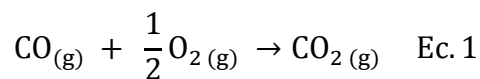


Figura 22.- Conversión de CO mostrado por el material de referencia Au/TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20) activado a diferentes temperaturas con H₂ y aire.



Metodología para la Evaluación de los Materiales en la Oxidación de CO

Los materiales preparados por DP-U y por Ablación de Láser Pulsado, ALP, se evaluaron en la reacción de oxidación de CO. Se emplearon 40 mg de material y se siguió la metodología de activación más óptima descrita en el apartado anterior. Terminada la activación del material se procedió a su evaluación catalítica en el mismo equipo de activación. Antes de iniciar la reacción y terminado el proceso de activación con H₂ y a 500 °C, se purgó el reactor y la muestra con un flujo de N₂ de 10 mL/min durante 10 min. Para llevar a cabo la reacción, se hizo pasar un flujo de reacción de 100 mL/min de una mezcla compuesta de 1 % en volumen de CO, 1 % en volumen de O₂ y el resto de N₂. El flujo molar de CO en la mezcla de gases es de 4.36 x10⁻⁷ mol/s. El sistema de reacción a la salida está acoplado a una unidad de caracterización de cromatografía de gases marca Agilent Technologies 7820A GC System que cuenta con una columna HP Plot Q y un detector de ionización de flama que permite identificar los compuestos a la salida del reactor. La reacción de oxidación de CO se llevó a diferentes temperaturas, con un intervalo comprendido entre -5 °C a 500 °C. Para alcanzar los -5 °C, el reactor se cubrió con una chaqueta metálica conectada a un rotámetro previamente programado por el cual se hizo circular etilenglicol. Cuando el reactor alcanzó la temperatura de 20 °C, se cambió manualmente la chaqueta metálica de enfriamiento por una chaqueta de calentamiento previamente programada y conectada al equipo de reacción hasta alcanzar 500 °C. La mezcla de reacción se introdujo al reactor con un flujo total de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta llegar a 500 °C utilizando como mecanismo de calentamiento un termopar interno del reactor y la chaqueta de calentamiento. Cada 5 min de la reacción se tomaron los conteos de los cronogramas de CO registrando simultáneamente la temperatura. La siguiente ecuación se utilizó para determinar el porcentaje de conversión de CO:

$$\% \text{Conversión de CO} = \frac{\text{Conv. inicial} - \text{Conv. final}}{\text{Conv. inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Para obtener el valor de conversión inicial, los gases de entrada al reactor se hacen pasar por un “by pass” para omitir que el flujo de reacción pase a través del reactor y vaya directamente al cromatógrafo de gases, con los primeros 5 valores iniciales del flujo de gas que pasó por el “by pass” se determinó la conversión inicial media.

Conversión de CO de los catalizadores preparados mediante DP-U

En la Figura 23 se grafican las conversiones de CO de los catalizadores preparados bajo el método de DP-U. El catalizador Au/TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20) presenta una conversión de CO del 70 % a 25 °C siendo ésta la mayor conversión obtenida a temperatura ambiente comparado con los demás materiales preparados por el mismo método. Las conversiones más pobres de CO son registradas por los catalizadores Au/TiO₂-SBA15 (Si/Ti = 20 M) con 0 % de conversión y la conversión del catalizador Au/SBA-15 con 0% de conversión a 25 °C. El 100 % de conversión de CO a CO₂ se alcanza a una temperatura aproximada de 250 °C para el catalizador con la relación Si/Ti = 20, mientras que para los catalizadores con relaciones molares de Si/Ti = 40 y 80, se logra el 100 % de conversión de CO a CO₂ a una temperatura de 280 °C y 325 °C, respectivamente.

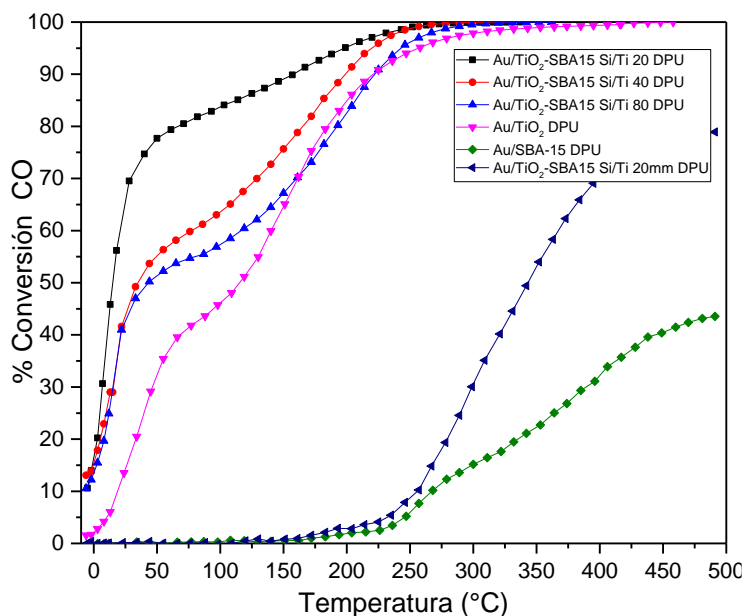


Figura 23.- Gráfico de conversión de CO que presentaron los materiales preparados por DP-U.

Conversión de CO de los Catalizadores Preparados Mediante ALP

Estos materiales mostraron una menor conversión de CO comparado con los materiales preparados mediante depósito-precipitación con urea, Figura 24. Esto se atribuye a que la cantidad de Au presente no es del 3 % en peso establecida desde un inicio y además de que las nanopartículas presentaron sinterización y tamaños mayores a 3 nm.

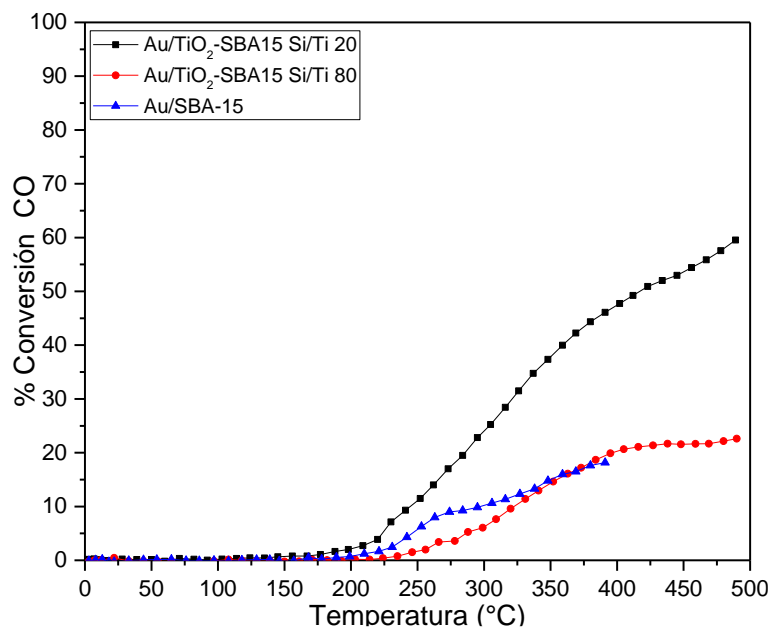


Figura 24.- Gráfico de conversión de CO que presentaron los materiales preparados por ALP.

En ambos métodos, la influencia en la modificación de la superficie de cada soporte utilizado en cada catalizador con diferente relación molar Si/Ti fue importante. El que cada catalizador mostrará conversiones diferentes en la línea de incremento de temperatura es debido a que, según estudios, es un efecto positivo de la buena dispersión de TiO₂ sobre SBA-15 y una buena estabilización de las partículas de Au soportadas³⁰. Un mejor rendimiento de conversión se observó en el catalizador con la cantidad de Ti más elevada, Si/Ti = 20, esto está relacionado a diferentes factores, tales como una mayor dispersión de especies de Au en la superficie del soporte, una exposición de la superficie más alta de especies Au y a un efecto sinérgico entre las nanopartículas de oro y las nanopartículas de TiO₂³⁰.

Conclusiones Generales

1. El material SBA-15 preparado ofrece las propiedades texturales adecuadas para ser utilizado como soporte de nanopartículas de Au y la modificación de su superficie con TiO₂ favorece una mejor conversión de CO que sin funcionalizar.
2. Posterior al proceso de depósito de nanopartículas de Au sobre el soporte TiO₂-SBA15 por el método de DP-U y ALP, éste mantuvo su naturaleza mesoporosa y estructura hexagonal ordenada, aunque hubo una disminución en el área superficial BET y un incremento en el diámetro de poro.
3. La cantidad de Au⁰ depositada en los materiales preparados por DP-U es muy cercana al 3 % en peso de Au⁰ nominal.
4. La síntesis de nanopartículas de Au mediante el método convencional de DP-U ofrece un tamaño de partícula inferior a los 3 nm, este tamaño es el tamaño ideal establecido por la bibliografía para favorecer la conversión de CO a CO₂.
5. Los porcentajes de conversión de CO que mostraron estos materiales comenzaron a bajas temperaturas, pues en el catalizador con relación Si/Ti = 20 a 25 °C se obtuvo una conversión de CO del 70 % y a 300 °C una conversión de CO a CO₂ del 100 %.
6. Los materiales preparados mediante ALP, a diferencia de los preparados por el método convencional presentaron conversiones de CO menores, esto se atribuye a que el depósito de nanopartículas de Au se realizó formando una capa de nanopartículas sobre la superficie del TiO₂-SBA15 con una dispersión no homogénea y tamaños superiores a los 3 nm, además de que la cantidad de Au debe ser inferior al 3 % en peso. Todo ello propició una disminución del área de contacto entre el gas y las partículas de Au.
7. A pesar de los resultados en las conversiones de CO a CO₂, la ablación de láser pulsado es una manera alternativa para soportar nanopartículas de Au sobre matrices porosas, que ofrece ventajas contra el método convencional como la reducción del tiempo de síntesis, además de que es un método simple y seco que no genera residuos. Sin embargo, la cantidad de Au, la distribución homogénea de partículas y el tamaño de partícula deben de mejorar, modificando las condiciones de síntesis durante la formación del plasma con la finalidad de incrementar la dispersión de las nanopartículas de Au⁰.
8. Este primer trabajo, establece las bases para la preparación de nanopartículas de Au en matrices mesoporosas silíceas funcionalizadas con titanio.

ANEXO I

**CARACTERIZACIONES COMPLEMENTARIAS DE
LOS MATERIALES**

Espectroscopía Infrarroja

SBA-15

El análisis por espectroscopía infrarroja se realizó en un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrometer en un rango de longitud de onda que comprende de los 4000 a los 700 cm^{-1} . El espectro de IR del SBA-15 muestra bandas definidas en 1066, 960 y 805 cm^{-1} , Figura 25, las cuales son típicas bandas de absorción para la vibración del enlace Si-OH, una frecuencia de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si y la flexión del enlace Si-O-Si, respetivamente. La banda presente en 3700 cm^{-1} representa el grupo terminal silanol Si-OH del material calcinado⁴.

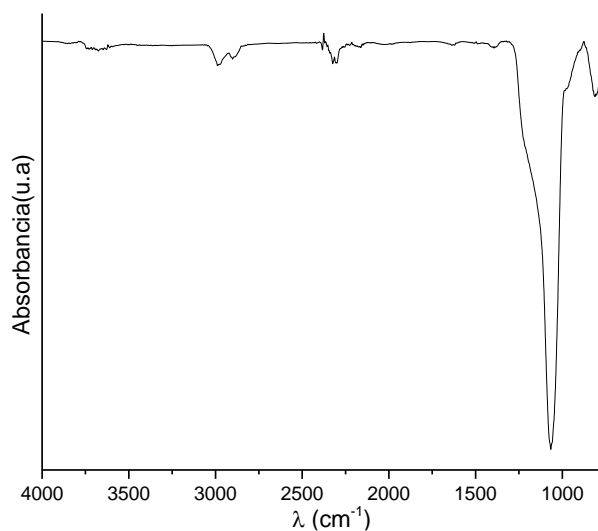


Figura 25.- Espectro de Infrarrojo del material SBA-15.

TiO₂-SBA15

El espectro IR de los materiales TiO₂-SBA15 muestra bandas definidas en 1066, 960 y 805 cm^{-1} , Figura 26, las cuales son bandas características de absorción para la vibración del enlace Si-OH, una frecuencia de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si y la flexión del enlace Si-O-Si, respetivamente. La banda presente en 3700 cm^{-1} representa el grupo terminal silanol Si-OH del material calcinado⁴. No se encuentran bandas asociadas a la presencia del enlace Ti-O, esto debido a que el TiO₂ se encuentra finamente disperso y en cantidad no detectable mediante esta técnica de caracterización.

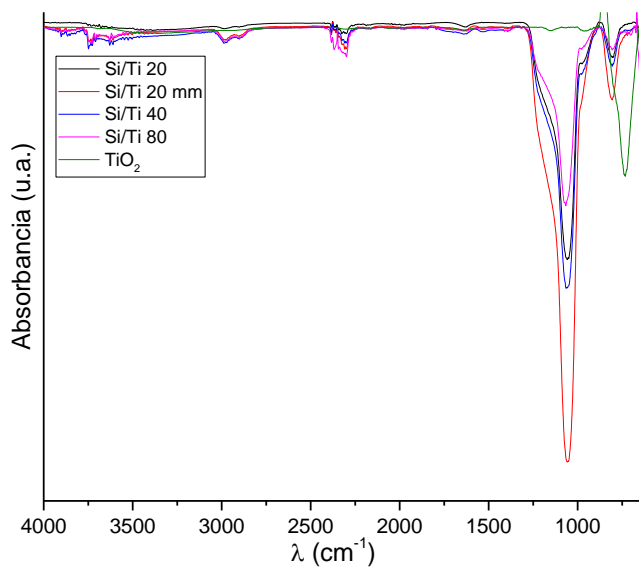


Figura 26.- Espectro de Infrarrojo del material $\text{TiO}_2\text{-SBA15}$.

Microscopía Electrónica de Transmisión

Au/ $\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ ALP

A continuación, se presentan una serie de micrografías electrónicas de transmisión de los catalizadores Au/ $\text{TiO}_2\text{-SBA15}$ (Si/Ti = 20, 40 y 80) preparados mediante el método de ALP, Figura 27. Estas micrografías con un complemento de las presentadas anteriormente de estos mismos catalizadores. En ellas se observa que el tamaño de partículas de Au soportadas en la matriz es superior al tamaño establecido por la literatura para llevar a cabo una conversión favorable de CO. El tamaño de partícula de Au presente en estas micrografías es superior a 5 nm.

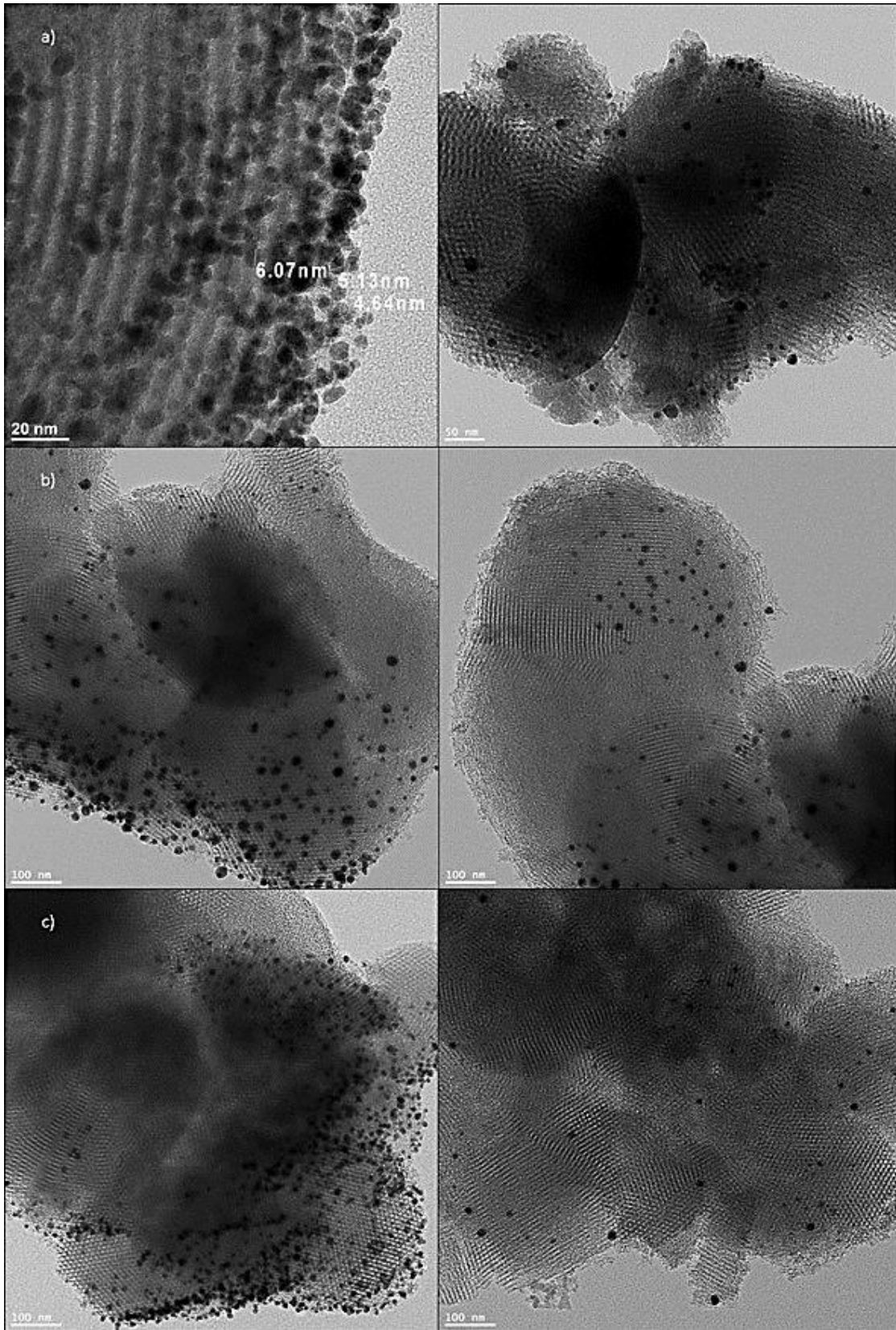


Figura 27.- TEM de Au/TiO₂-SBA15, (a) Si/Ti = 20, (b) Si/Ti = 40 y (c) Si/Ti = 80 preparados por ALP.

Existe una relación intrínseca entre la estabilidad del catalizador y el tamaño de partícula de oro soportada. La aglomeración y la sinterización son factores que merman la actividad catalítica de un catalizador. Estos fenómenos son originados por la presencia de cloruros debido a los métodos de síntesis, naturaleza química del soporte y la interacción de las partículas con este mismo para su anclaje en la superficie^{35,36}.

ANEXO 2

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Principios Fundamentales de las Técnicas de Caracterización

Fisisorción de Nitrógeno

La fisisorción de nitrógeno es la forma más universalmente conocida, validada y aceptada para la determinación de la superficie específica de las partículas que conforman un material. Además, en función de la naturaleza físico-química del material y del rango de tamaño de la porosidad presente, esta técnica permite detectar los poros, evaluar su morfología, conectividad y distribución de tamaños dentro del rango de validez del método. El método BET ideado por Brunauer, Emmett y Teller³⁷ permite la determinación del área superficial y consiste en determinar la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monacapa adsorbida físicamente en la superficie del sólido. Recordemos que la adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido. Es importante destacar que la adsorción, un fenómeno de superficie, es un concepto totalmente diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

Este método se basa en la propiedad que presentan las moléculas de un gas para ser atraídas por la superficie de cualquier sólido, por lo que la concentración de un gas en la cercanía de un sólido es mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido, este fenómeno se conoce como adsorción. La energía de los enlaces entre adsorbente y adsorbato permite clasificar a este fenómeno en adsorción física y adsorción química. La adsorción física o fisisorción es debida a enlaces de tipo Van der Waals, fácilmente eliminables por una simple evacuación del gas. En cambio, en la adsorción química los enlaces son más fuertes debido a la covalencia de las moléculas que intervienen, siendo imposible eliminar las moléculas adsorbidas por simple evacuación. Para favorecer el proceso de desorción es necesario que el sólido sea sometido a un aumento de temperatura. Un análisis de fisisorción consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas (N_2) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión, a medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa mono molecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas

que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro.

En la isoterma de adsorción de un gas en equilibrio termodinámico existe un cierto número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido, este número de moléculas puede convertirse a un volumen adsorbido (V_a) a condiciones normales de presión y temperatura, empleando para ello la ecuación de los gases ideales. Si se fija la temperatura es posible variar la presión de equilibrio (P) teniéndose un valor de (V_a) para cada presión. Graficando $(P/V_a)(1 - P/P_0)$ en función de (P/P_0) se obtiene la isoterma de adsorción de BET³⁷ donde P_0 es la presión de saturación. Una interpretación cualitativa de las isotermas se puede lograr aplicando los principios físicos y los modelos del proceso adsorptivo. Brunauer, Emmett y Teller³⁸ supusieron que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores y que la adsorción física es en varias capas (multicapas), es decir, que el calor de evaporación de las moléculas de una capa es igual a la energía de condensación del adsorbato sobre la capa precedente y que el calor de adsorción de todas las capas restantes es igual al calor de licuefacción del adsorbato. Considerándose estas condiciones se obtiene la ecuación para la isoterma de BET:

$$\frac{1}{\left[V_a \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)\right]} = \left(\frac{C - 1}{V_m C}\right) \left(\frac{P}{P_0}\right) + \left(\frac{1}{V_m C}\right) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde V_a es el volumen adsorbido a la presión P en condiciones normales de presión y temperatura, V_m es el volumen del gas adsorbido en condiciones normales de temperatura y presión que se necesita del gas para cubrir la superficie adsorbente con una mona capa completa, C es una constante que depende de la temperatura y P_0 es la presión de saturación del adsorbato. Para calcular el área superficial a partir de la ecuación anterior es necesario tener una curva de calibración con datos experimentales. Para valores de presión relativa de 0.05 a 0.35 se obtiene una recta, la pendiente de esta recta y la ordenada al origen permiten calcular la superficie específica del sólido en m^2/g según la fórmula:

$$S = V_m * \frac{N}{V} \quad \text{Ec. 4}$$

Dónde N es el número de Avogadro igual a $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, V es el volumen de una mol al estado vapor igual a $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$. La mayoría de las determinaciones de BET son realizadas a 77 K ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$) en presencia de nitrógeno líquido. Como la adsorción es efectuada a una temperatura constante, es decir, a la temperatura de licuefacción del adsorbato, las curvas obtenidas experimentalmente son

llamadas isotermas de adsorción, obteniendo el volumen V de las curvas y aplicando la ecuación siguiente a condiciones estándar:

$$V = V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ec. 5}$$

Donde P es la presión absoluta del nitrógeno que para este caso es la presión atmosférica por el porcentaje de nitrógeno en la mezcla correspondiéndole el valor de 23.3 kPa y P_0 es la presión de saturación que equivale a la presión atmosférica más 2 kPa para el nitrógeno obteniéndose un valor de 80 kPa. Finalmente, el área específica se obtiene dividiendo el área superficial entre el peso de la muestra utilizada. Los valores graficados para cada isoterma de adsorción se obtienen de los diversos experimentos y en el caso específico de emplear los equipos diseñados para este fin, se obtienen las curvas de calibración las cuales nos proporciona la relación de la variable medida en función del volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbida.

La determinación de la porosidad de muestras sólidas puede ser convenientemente caracterizada por adsorción de gases. Las dos técnicas comunes para determinar la porosidad son la determinación del volumen total y la determinación de la distribución de poros. Para la evaluación de la porosidad de la mayor parte de los materiales sólidos se emplea nitrógeno líquido a 77 K y el método BJH³⁸ (Barred-Joyner-Hallender) para el cálculo de la distribución de poro. El método BJH asume que la geometría de los poros es cilíndrica y que el área de cada poro es constante. Poros que exceden los 500 Å de diámetro son llamados macroporos. El término de microporos describe poros con diámetros que no exceden los 20 Å. Poros con diámetros intermedios a estos valores se llaman mesoporos. Por medio de ésta técnica de caracterización se determinaron las siguientes propiedades texturales: el área superficial, distribución de tamaño de diámetro de poro, volumen total de poro y la forma geométrica del poro presentes en los materiales sólidos.

Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación de rayos X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difracción. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, la difracción es el resultado.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa, Figura 28, y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son, a saber, 1) que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

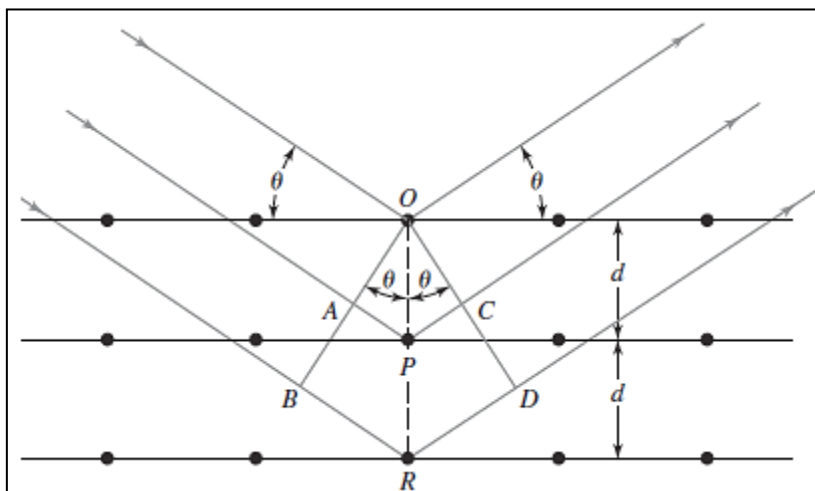


Figura 28.- Difracción de rayos X por medio de un cristal.

En 1912, W. L. Bragg estudio la difracción de rayos X por medio de cristales, como muestra la figura anterior. En este caso, un haz angosto de radiación choca contra la superficie del cristal a un ángulo θ ; la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{Ec. 6}$$

Donde n es un número entero, la radiación difundida está en fase en O, C y D y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero:

$$AP = PC = d\sin\theta \quad \text{Ec. 7}$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$\lambda n = 2d \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 8}$$

La ecuación anterior es conocida como Ecuación de Bragg. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal solo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda n}{2d} \quad \text{Ec. 9}$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas³⁹.

Espectroscopía Infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se genere una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura 29 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

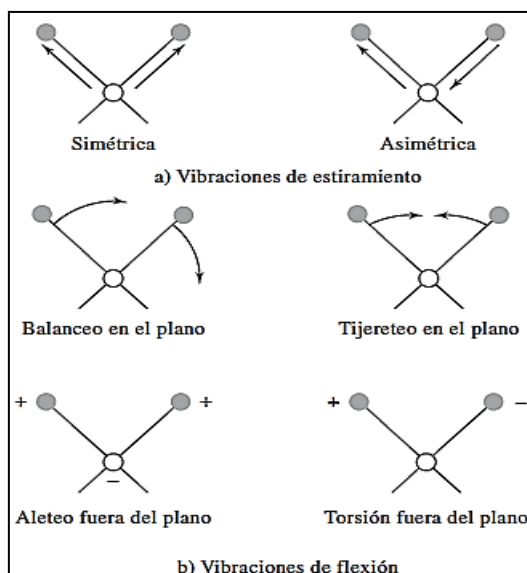


Figura 29.- Tipos de vibraciones moleculares.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia. La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados³⁹.

Cromatografía de Gases (CG)

La cromatografía es un potente método de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. La técnica fue inventada y denominada así por el botánico ruso Mikhail Tswett a principios del siglo XX. Las aplicaciones de la cromatografía han aumentado en forma explosiva en los últimos cincuenta años debido no solo al perfeccionamiento de nuevos y diversos tipos de técnicas cromatográficas, sino también a las necesidades crecientes de los científicos de mejores métodos para la caracterización de mezclas complejas. Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía gas-líquido (CGL) y la cromatografía gas-sólido (CGS). La primera tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia; su denominación se suele abreviar como cromatografía de gases (CG). La segunda se basa en una fase estacionaria sólida en la que la retención de los analitos ocurre porque hay adsorción. Su aplicación es limitada debido a la retención semipermanente de las moléculas activas o polares y a la obtención de picos de elución con colas muy notables.

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. El concepto de cromatografía gas-líquido fue enunciado por primera vez en 1941 por Martin y Synge, quienes también perfeccionaron la cromatografía de distribución líquido-líquido. Sin embargo, tuvo que pasar más de

una década antes de que la importancia de la cromatografía gas líquido se demostrara en forma experimental y la técnica se empezara a utilizar en forma rutinaria como herramienta de laboratorio³⁹.

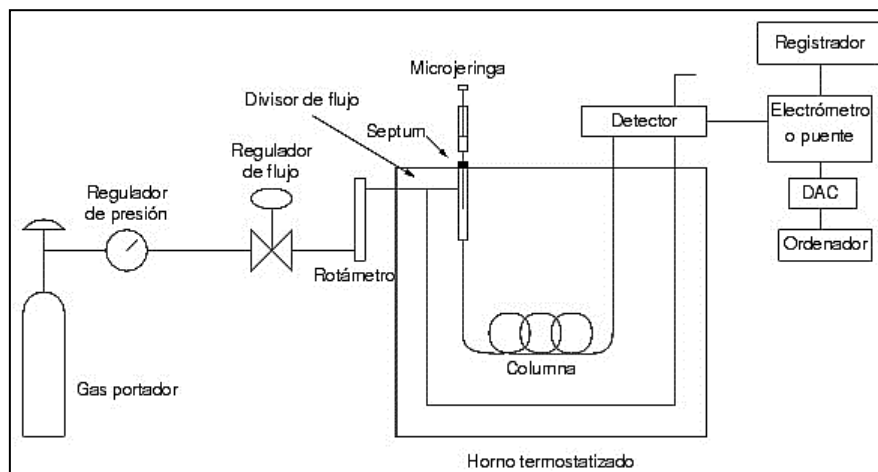


Figura 30.- Diagrama de bloques de un cromatógrafo típico.

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico utiliza un fino haz de electrones acelerados que, al impactar con la muestra, genera una serie de señales directamente relacionadas con la estructura atómica del objeto investigado. Estas señales se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En el microscopio electrónico de transmisión los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado. Los microscopios de transmisión tienen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nm entre puntos y 0.14 nm entre líneas, lo que permite aplicarlo en múltiples campos de investigación: biología vegetal, nuevos materiales, medicina, farmacología, arqueología, control de calidad, investigación forense, catálisis, combustibles fósiles, energía solar, biodegradación de materiales, etc. En el terreno médico y biológico se estudian y analizan tejidos animales y vegetales de todo tipo⁴⁰.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El método clásico para obtener información minuciosa acerca de la naturaleza física de las superficies era el microscopio óptico, que todavía es un recurso importante. Sin embargo, la resolución de la microscopía óptica está limitada por los efectos de difracción respecto a la longitud de onda de la luz. La mayor parte de la información de resolución superior se obtiene al utilizar uno de los métodos de microscopía electrónica. Los dos más importantes son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión. Los llamados métodos de microscopía de sonda de barrido, que ofrecen microscopía de efecto túnel y microscopía de fuerzas atómicas, se han vuelto métodos importantes para la caracterización de superficies. Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano. Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos de un televisor en el cual el haz de electrones 1) barre la superficie en línea recta en la dirección x, 2) vuelve a la posición inicial y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida³⁹.

Energía Dispersa de Rayos X (EDX)

El detector de rayos X es el que recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones irradiados en la microscopía electrónica de barrido. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, es posible obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que se desee de la superficie. Por ello se conoce esta técnica como energía dispersa de rayos X.

Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-EOS)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. En esta técnica la muestra a analizar requiere una digestión ácida previa al análisis, la introducción continua de la muestra líquida y un sistema de nebulización forma un aerosol que es transportado por el argón a la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radio frecuencia. En el plasma, debido las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. La información es procesada por el sistema informático. Los análisis que se ofrecen incluyen prácticamente todos los elementos de la tabla periódica en una amplia variedad de muestras líquidas y sólidas.

Estequiometría para la formación del soporte mixto TiO₂-SBA15 usando como fuente de Ti Isopropóxido de Titanio IV

$$\text{PM SiO}_2 = 60 \text{ g SiO}_2/\text{mol}$$

$$\text{PM ISPTIV} = 284.22 \text{ g ISPTIV}/\text{mol}$$

$$\text{PM Ti} = 47.8 \text{ g Ti}/\text{mol}$$

$$\text{PM Si} = 28 \text{ g Si}/\text{mol}$$

Primero se determina el número de moles de Si y Ti presentes en los respectivos compuestos:

$$\left(\frac{28 \text{ g Si/mol}}{60 \text{ g SiO}_2/\text{mol}} \right) = 0.4667 \frac{\text{g Si}}{\text{g SiO}_2} * \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28 \text{ g Si}} \right) = 0.01667 \frac{\text{mol Si}}{\text{g SiO}_2}$$

$$\left(\frac{47.8 \text{ g Ti/mol}}{284.22 \text{ g ISPTIV/mol}} \right) = 0.16818 \frac{\text{g Ti}}{\text{g ISPTIV}} * \left(\frac{1 \text{ mol Ti}}{47.8 \text{ g Ti}} \right) = 0.003518 \frac{\text{mol Ti}}{\text{g ISPTIV}}$$

Para el soporte catalítico TiO₂-SBA15 con relación molar Si/Ti=20, el cálculo para sintetizar la relación Si/Ti = 20 es el siguiente:

$$\frac{\frac{20 \text{ mol Si}}{0.016667 \frac{\text{mol Si}}{\text{g SiO}_2}}}{\frac{1 \text{ mol Ti}}{0.003518 \frac{\text{mol Ti}}{\text{g ISPTIV}}}} = \frac{1200 \text{ g SiO}_2}{284.22 \text{ g ISPTIV}} \div \frac{284.22}{284.22} = 4.22 \frac{\text{g SiO}_2}{\text{g ISPTIV}}$$

La relación Si/Ti = 20 se cumple cuando 4.22 g de SiO₂ están presentes por cada 1 g de ISPTIV, pero es necesario involucrar la densidad del isopropóxido de Titanio IV:

$$\rho_{\text{ISPTIV}} = 0.96 \frac{\text{g}}{\text{mL}} ; \text{ pureza}_{\text{ISPTIV}} = 97\%$$

Por lo tanto

$$V = \frac{m}{\rho} ; V = \frac{1 \text{ g ISPTIV}}{0.96 \frac{\text{g ISPTIV}}{\text{mL reactivo}}} = 1.04166 \text{ mL reactivo} * 0.97 \frac{\text{mL ISPTIV}}{\text{mL reactivo}} = 1.01041 \text{ mL ISPTIV}$$

Entonces:

$$\frac{4.222 \text{ g SiO}_2}{1.01041 \text{ mL ISPTIV}} = \frac{4.178 \text{ g SiO}_2}{1 \text{ mL ISPTIV}}$$

La relación molar Si/Ti = 20 se cumple cuando 4.178 g de SBA-15 entran en contacto con 1 ml de isopropóxido de titanio IV. La relación Si/Ti = 40 se cumplirá cuando 4.178 g de SBA-15 entran en contacto con 0.5 ml de isopropóxido de Titanio IV. Un procedimiento similar se sigue para sintetizar las demás relaciones molares de Si/Ti.

Estequiometría para el depósito de partículas de Au en el soporte TiO₂-SBA15 por el método DP-Urea

Cantidad de soporte TiO₂-SBA15 a utilizar = 1.3 g

Porcentaje en peso de Au a depositar = 3 %

PM H₂AuCl₄ = 393.83 g H₂AuCl₄/mol

PM Au = 196.96 g Au/mol

$$0.03 = \frac{\text{g Au}}{\text{g Au} + 1.3 \text{ g}}$$
$$0.03 \text{ g Au} + 0.039 \text{ g} = \text{g Au}$$
$$0.039 = 0.97 \text{ g Au}$$

$$\text{g Au} = \frac{0.039}{0.97} = 0.04020 \text{ g}$$

$$0.0402 \text{ g Au} \left(\frac{393.83 \text{ g H}_2\text{AuCl}_4/\text{mol}}{196.96 \text{ g Au/mol}} \right) = 0.8039 \text{ g H}_2\text{AuCl}_4$$

$$0.8039 \text{ g H}_2\text{AuCl}_4 \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{AuCl}_4}{393.83 \text{ g H}_2\text{AuCl}_4} \right) = 2.041 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{AuCl}_4$$

Experimentalmente se encontró en estudios anteriores que se necesita una solución con una concentración igual a 0.042 M, entonces de:

$$M = \frac{n_{\text{moles}}}{L}$$

$$0.042 = \frac{2.041 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{AuCl}_4}{L}$$

$$L = \frac{2.041 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{AuCl}_4}{0.042 \text{ M}} = 0.00486 = 48.6 \text{ mL}$$

Se debe tener en cuenta la siguiente relación Au: urea = 1: 100, por lo tanto:

$$2.041 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2\text{AuCl}_4 * (100) * \left(\frac{60.06 \text{ g urea}}{1 \text{ mol urea}} \right) = 1.2252 \text{ g urea}$$

Para el depósito de partículas de Au sobre el soporte catalítico es necesario poner en el reactor en agitación constante y en ausencia de luz 48.6 mL de agua destilada, 0.804 g de H₂AuCl₄, 1.225 g de urea y 1.3 g de soporte TiO₂-SBA-15.

Bibliografía

- 1) Z. Ma S. Dai. *Nano Res.* 4 (2011) 3
- 2) A. Cortés, G. Díaz, R. Zanella, H. Ramírez, P. Santiago, J. Saniger, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 9710.
- 3) S. Sareen, V. Mutreja, B. Pal, S. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 219.
- 4) R. Ojeda, J. Pérez-Hermosillo, J. Esparza-Schulz, A. Domínguez, *Av. Quím.* 9 (2014) 21.
- 5) M. Ruszel, B. Grzybowska, M. Laniecki, M. Wójtowski, *Catal. Comm.* 8 (2007) 1284.
- 6) L. Zhou, J. Hu, S. Xie, H. Lui, *Chinese J. Chem. Eng.* 15 (2007) 507.
- 7) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834
- 8) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- 9) A. Sayari, M. Jaroniec, *Nanoporous Materials IV* (2005). Amsterdam, Elsevier.
- 10) D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1380.
- 11) D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 11 (1999) 1174.
- 12) R. Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, *J. Am. Chem. Soc.* 19 (2003) 3966.
- 13) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Sci.* 279 (1998) 548.
- 14) N. Rahmat, A. Abdullah A. Mohamed, *Am. J. Appl. Sci.* 7 (2010) 1579.
- 15) R. Ojeda, Especiación de grupos silanoles en la superficie de materiales SBA-15. (2014) UAM.
- 16) A. Sandoval, A. Aguilar, C. Louis, A. Traverse, R. Zanella, *J. Catal.* 281 (2011) 40.
- 17) R. Zanella, S. Giorgio, C. Shin, C. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- 18) S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995) 227.
- 19) X. Lai, T.P. St. Clair, M. Valden, D.W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.* 59 (1998) 25.
- 20) T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surf. Interface Anal.* 31 (2001) 73.
- 21) B.K. Min, W.T. Wallace, D.W. Goodman, *Surf. Sci.* 600 (2006) L7.
- 22) T.V. Choudhary, D.W. Goodman, *Appl. Catal. A* 291 (2005) 32.

- 23) E. Velasco, TESIS, BUAP, FIQ, (2010) 25.
- 24) R. Zanella, S. Giorgio, C. Shin, C. Henry, C. Louis, *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- 25) K. Ruth, M. Hayes, R. Burch, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal. B.* 24 (2000) 133.
- 26) R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *Appl. Catal. A.* 291 (2005) 62.
- 27) N. Y. Mendoza Gonzalez, M. E. Morsli, P. Proulx, *J. Thermal Spray Technol.*, 17 (2008) 533.
- 28) M. Lennox, S. Coulombe, *J. Nanoparticle Res.*, 14 (2012) 1245.
- 29) J. Zhang, L. Huang, P. Liu, X. Wang, Z. Lu, G. Xu, E. Zhang, H. Wang, Z. Kong, J. Xi, Z. Ji, *J. Alloys Compd.*, 661 (2016) 441.
- 30) C. L. Peza, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A.* 375 (2010) 37.
- 31) X. J. Liu, Y. F. Shi, M. A. Kalbassi, R. Underwood, Y. S. Liu, *Sep. Purification Tech.* 116 (2013) 95.
- 32) A. Sandoval, L. Delannoy, C. Methivier, C. Louis, R. Zanella, *Appl. Catal. A.* 504 (2015) 287.
- 33) G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- 34) X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, *J. Phys Chem. C* 111 (2007) 15210.
- 35) Haruta, M. *CATTECH* 6 (2002) 102.
- 36) H.H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello, *J. Catal.* 216 (2003) 425.
- 37) M. Naderi. Chapter Fourteen – Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET), *Prog. Filtr. Sep.*, (2015) 585.
- 38) Peter I. Ravikovitch, Alexander V. Neimark, *Colloids Surf., A* 187 (2001) 11.
- 39) D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch. (2008), *Principios de Análisis Instrumental*. México, D.F. CENGAGE Learning.
- 40) Scai.uma.es. (2016). Unidad de Microscopía Electrónica de Transmisión.
http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/tem/tem.html