



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco



División Académica de Ciencias Básicas

Tesis:

**Catalizadores bimetálicos de Ir-Au preparados por el
método de la recarga con cloruro de iridio**

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

Nayi Cristel Castillo Gallegos

Director de tesis:

Dr. José Gilberto Torres Torres

Cunduacán, Tabasco, 2018



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ciencias
Básicas



DIRECCIÓN

21 de mayo de 2018

Nayi Cristel Castillo Gallegos

Maestría en Ciencias
con orientación en Materiales
Presente

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"Catalizadores bimetálicos de Ir-Au preparados por el método de la recarga con cloruro de iridio"** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.



DIVISIÓN ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

C.c.p.- Archivo
Dr'GDP/Dr'JGPS/emt

Miembro CUMEX desde 2008
**Consortio de
Universidades
Mexicanas**
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

Nayi Cristel Castillo Gallegos
UJAT

DACB-

ii

CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Catalizadores bimetalicos de Ir-Au preparados por el método de la recarga con cloruro de iridio”**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en éste documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los veinticuatro días del mes de mayo de 2018.

AUTORIZO



Nayi Cristel Castillo Gallegos

142A16004

Dedicatorias

A Dios

Por ser mi guía en cada uno de mis pasos, por darme ese soplo de vida cada día y mantenerme hasta aquí, logrando culminar un sueño más con la paciencia que sin falla me brindo para poder llegar a concluir este proyecto. Gracias inmensas a mi fiel amigo Jesús, que en el silencio de la soledad es quien me reconforta cada momento de quebranto.

A mis padres

Quienes nuevamente confiaron en mí en que puedo lograr lo que me proponga, ellos quienes son mi inspiración de sacrificio y paciencia. Para ellos que me dieron palabras de aliento con todo el amor.

A mi familia

A ellos va dedicado también este trabajo porque cuando necesitaba un espacio de tranquilidad y ánimos estuvieron ahí demostrándome que se sienten orgullosos de mí.

A mis amigos

Arleen, Adib, Ferraez, Adrián, Zenaida y Juan Carlos, gracias infinitas porque sin el apoyo anímico y sus importantes aportaciones para esta tesis no hubiese sido posible este trabajo, por escucharme y compartir momentos muy gratos a lo largo del desarrollo de la maestría y de mi vida. Los quiero mucho, y siento feliz porque me han demostrado ser esos hermanos de corazón.

A mis ángeles

Para ellos también va dedicada, porque estarían tan felices como yo de este logro más. Sé que desde donde estén comparten cada uno de mis éxitos, y siempre están presentes en mis pensamientos y corazón.

Agradecimientos

Al **Dr. José Gilberto Torres Torres** infinitamente agradecida por permitirme ser parte de su equipo de trabajo, pieza fundamental en mi crecimiento tanto personal como laboral, ejemplo de perseverancia y disciplina. Por compartir su conocimiento y experiencias para el desarrollo de este trabajo.

A la **comisión revisora**

Dra. Hermicenda Pérez Vidal

Dra. Alejandra Espinosa de los Monteros Reyna

Dr. José Gilberto Torres Torres

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Dr. José Miguel Mora Fonz

Por tomarse un espacio y parte de su valioso tiempo en mejorar este trabajo de tesis, además de sus conocimientos, les agradezco con gusto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**) por otorgarme la beca de estudios de maestría para la realización de este proyecto. A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a la División Académica de Ciencias Básicas por permitirme realizar el Posgrado en Ciencias con Orientación en Materiales.

Resumen

Debido a que el enfoque de la catálisis heterogénea es mejorar la actividad de los procesos catalíticos, esto es, obtener más moléculas de composición específica por sitio activo y unidad de tiempo, se realizó este trabajo de tesis que estudia el efecto del método de preparación y el precursor usado, ocupando el método de la recarga y cloruro de Iridio, respectivamente. Por lo que, a lo largo de esta investigación los puntos medulares son la síntesis, caracterización y evaluación de dichos materiales en la Oxidación Catalítica por Vía Húmeda (OCVH), teniendo como molécula problema el Metil Ter-butil éter (MTBE). Diferentes características químicas superficiales se determinaron mediante técnicas de caracterización como: áreas BET, Uv-Vis, DRX, SEM, Pulsos de H_2 , TPD de H_2 , TEM.

Los catalizadores sintetizados son metales nobles soportados en Al_2O_3 y en $Al_2O_3 - CeO_2$, dichos soportes son preparados mediante el método sol-gel. Usando el método de impregnación se sintetizaron los catalizadores monometálicos de Ir con la sal precursora $IrCl_3$, posteriormente fue añadido el segundo metal Au a los catalizadores monometálicos de Ir, sintetizados por el método de la recarga, un requisito necesario para la adecuada síntesis por este método es contar con una diferencia de potenciales específico entre los metales seleccionados, es decir para Ir= 0.77eV & Au= 0.99 eV. Esta diferencia de potencial promueve una oxido-reducción en la superficie del monometálico, pues el Ir debe ser oxidado al agregarse la sal precursora de Au ($HAuCl_4$).

La evaluación de los materiales por medio de la OCVH del MTBE, a partir de 500 ppm como concentración inicial, mostraron los siguientes porcentajes de degradación: Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 con 73% e Ir-Au/ Al_2O_3 - CeO_2 con 75%, observando que la presencia de los metales (Ir y Au) y la presencia de CeO_2 aumenta el porcentaje de degradación. Además de correlacionar el tamaño promedio de partícula obtenido por TEM; Ir/ Al_2O_3 - CeO_2 cuenta con un tamaño

de 1.09 nm y el Ir-Au/Al₂O₃-CeO₂ de 2.19 nm, lo que permitió obtener mayor cantidad de sitios activos para la oxidación de la molécula orgánica.

Índice

Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos	v
Resumen.....	vi
Abreviaturas.....	xi
Lista de figuras.....	xii
Lista de tablas	xiv
Introducción.....	1
Hipótesis	3
Objetivos	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Capítulo 1.- Antecedentes	5
1.1. Catalizadores usados para oxidación de compuestos orgánicos.....	6
1.2. Oxidación catalítica en vía húmeda	8
1.3. Método de síntesis por recarga.....	8
1.4. Oro como catalizador	10
1.5. Iridio como catalizador	11
Capítulo 2.- Metodología experimental	13
2.1. Síntesis del soporte por método sol-gel Al_2O_3	15
2.2. Síntesis del soporte por método sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$	16
2.3. Síntesis de catalizadores monometálicos $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ por el método de impregnación	17

2.4. Síntesis de catalizadores monometálicos $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, y catalizadores bimetalicos $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ por el método de la recarga.....	18
2.5. Fisisorción de N_2 con el método BET.....	20
2.6. Espectrofotometría UV-Vis.....	20
2.7. Difracción de rayos X (DRX)	20
2.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	20
2.9. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y Pulsos de H_2).....	21
- Pulsos de H_2	21
- TPD- H_2	21
2.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	21
2.11. Reacción de oxidación catalítica en vía húmeda del MTBE.....	22
2.12. Análisis TOC	23

Capítulo 3.- Caracterización y evaluación de catalizadores

soportados en Al_2O_324

3.1. Fisisorción de N_2	26
3.2. Espectrofotometría UV-Vis.....	28
3.3. Difracción de rayos X (DRX)	29
3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	31
3.5. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y Pulsos de H_2).....	32
3.6. Evaluación catalítica en OCVH del MTBE	34

Capítulo 4.- Caracterización y evaluación de catalizadores

soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$36

4.1. Fisisorción de N_2	38
4.2. Espectrofotometría UV-Vis.....	40
4.3. Difracción de rayos X (DRX)	41
4.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	43
4.5. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y Pulsos de H_2).....	44
4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	45
4.7. Evaluación catalítica en OCVH del MTBE	49
Conclusiones.....	53
APÉNDICES	55
APÉNDICE 1.- Fundamentos de técnicas de caracterización.....	55
- Fisisorción de N_2 con el método BET	55
- Espectrofotometría UV-Vis	58
- Difracción de Rayos X (DRX)	58
- Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	60
- Quimisorción (TPD- H_2 y Pulsos de H_2).....	61
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	63
APÉNDICE 2. - Imágenes de SEM	65
Bibliografía	67

Abreviaturas

MTBE	Metil ter-butil éter
OCVH	Oxidación catalítica en vía húmeda del inglés Catalytic wet air oxidation.
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
TPD-H ₂	Desorción a temperatura programada de H ₂ , del inglés Temperature Programmed Desorption of H ₂ .
Au	Oro
Ir	Iridio
HNO ₃	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorhídrico
BET	Brunauer, Emmett y Teller
UV-Vis	Ultravioleta - visible
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
DRS	Esfera de reflectancia difusa
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
EDS	Espectroscopía dispersiva de energía
DF-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro
Al ₂ O ₃	Alúmina (trióxido de aluminio)
CeO ₂	Ceria (óxido de cerio)
HAu ₄ Cl	Ácido tetracloroaurico
COT	Carbono Orgánico Total
TCM	Tamaño de cristalito metálico

Lista de figuras

Figura 1.- Molécula del Metil tert-butil éter	2
Figura 2.- Preparación del soporte por sol-gel Al_2O_3	15
Figura 3.- Preparación del soporte por sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$	16
Figura 4.- Síntesis por impregnación de monometálicos.....	17
Figura 5.- Esquema del reactor para el método de la recarga.	18
Figura 6.- Síntesis de por el método de la recarga.....	19
Figura 7.- Reactor batch para la evaluación en CWAO.....	22
Figura 8.- Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	26
Figura 9.- Distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizado- res, a) con soporte alúmina, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	27
Figura 10.- Espectro de UV-Vis de los catalizadores plasmones de Au.....	28
Figura 11.- Difractogramas de rayos X Al_2O_3 , $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	29
Figura 12.- Imágenes de Microscopia electrónica de barrido (MEB) y EDS del catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	31
Figura 13.- Conversión del MTBE durante 60 min de los catalizadores Al_2O_3 , $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	35
Figura 14.- Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - CeO_2 , $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	38
Figura 15.- Distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizado- res, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	39
Figura 16.- Espectro de UV-Vis de los catalizadores plasmones de Au.....	40
Figura 17.- Difractogramas de rayos X de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	41
Figura 18.- Imágenes de Microscopia electrónica de barrido (MEB) y EDS del catalizador $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	43
Figura 19.- Tamaños de partícula e imágenes DF-TEM en los catalizado- res a) $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, b) $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y c) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	46
Figura 20.- Mapeo del catalizador $\text{Ir-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	47
Figura 21.- Diagramas de clúster de Ir y Au, con los diferentes métodos.	48

Figura 22.- a) Conversión del MTBE y b) Porcentaje de COT de MTBE a 60 min de reacción de los catalizadores Ir/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , Au/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ e Au-Ir/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	50
Figura 23.- Intermediarios de reacción de la OCVH del MTBE (1 hora de reacción) para los catalizadores a) Al ₂ O ₃ -CeO ₂ , b) Ir/Al ₂ O ₃ - CeO ₂ , c) Au/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ y d) Ir-Au/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	52
Figura 24.- Isotermas de adsorción utilizadas para la caracterización de materiales (Lowell, Thomas, & Thommes, 2004)	55
Figura 25.- Representación de los lazos de histéresis (Lowell, Thomas, & Thommes, 2004)	57
Figura 26.- Representación esquemática de la Ley de Bragg de difracción de rayos X por un cristal (Bermúdez Polonio, 1981)	59
Figura 27.- Mapeo del catalizador Ir/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	65
Figura 28.- Mapeo del catalizador Au-Ir/Al ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ -CeO ₂	66

Lista de tablas

Tabla 1.- Reactivos usados en la síntesis de los materiales.	14
Tabla 2.- Especificaciones de operación del cromatografo	22
Tabla 3.- Materiales sintetizados.....	25
Tabla 4.- Áreas superficiales específicas BET, diámetro de poro y volumen de poro.	26
Tabla 5.- Ángulos obtenidos en 2Θ correspondientes a Iridio (Ir), Oro (Au), Alúmina (Al_2O_3) y Ceria (CeO_2)	29
Tabla 6.- Tamaño promedio de partícula, porcentaje de dispersión metálica y cantidad de H_2 quimisorbida.	33
Tabla 7.- Porcentajes de conversión de MTBE, en la OCVH.	34
Tabla 8.- Materiales sintetizados.....	37
Tabla 9.- Áreas superficiales específicas BET, diámetro de poro y volumen de poro.	38
Tabla 10.- Ángulos de obtenidos en 2Θ correspondientes a Iridio (Ir), Oro (Au), Alúmina (Al_2O_3) y Ceria (CeO_2).....	41
Tabla 11.- Tamaño promedio de partícula, porcentaje de dispersión metálica y cantidad de H_2 quimisorbida.....	44
Tabla 12.- Porcentajes de conversión de MTBE, COT y selectividad de CO_2 en la OCVH de MTBE.....	49
Tabla 13.- Porcentaje de CO_2 e intermediarios (1 hora de reacción)	51

Introducción

Diferentes trabajos han mostrado el uso de catalizadores bimetalicos de metales nobles, donde es importante resaltar algunas bondades como mayor actividad, selectividad y estabilidad, además de buscar la orientación hacia productos deseados. Por mencionar un ejemplo Au-Pt, los sitios activos del Pt se modifican con la adición del segundo metal modificados (Zack, Nadim, Hoag, & Liu, 2001). La composición de catalizadores bimetalicos soportados depende principalmente del método de preparación. Siendo los más usados: impregnación, impregnación sucesiva, deposito precipitación, sol-gel, entre otros. Sin embargo, favorecer la interacción metálica han sido poco reproducible, es por ello que se han intensificado investigaciones aplicando métodos más finos en la preparación de catalizadores bimetalicos, donde se busca un mayor control de las interacciones metal-metal por reacciones de óxido-reducción producidas entre los metales considerados, este es el caso del método denominado recarga. Este método permite el deposito preferencial del segundo metal sobre sitios específicos del metal base (Espinosa G. , y otros, 2000).

Con este tipo de catalizadores bimetalicos se pretende favorecer la degradación de contaminantes orgánicos vía Oxidación Catalítica en Fase Líquida (OCFL). Esta técnica considerada como proceso avanzado de oxidación, consiste en una mineralización de la molécula en medio acuoso a altas temperaturas utilizando oxígeno puro o aire a alta presión (Janez Levec, 2007). Las presiones utilizadas oscilan entre 20 - 200 bares, y la temperatura entre 150 - 350°C, lo cual hace que este proceso sea factible a nivel industrial. Es necesaria la utilización de catalizadores con características específicas que permitan la reducción de las condiciones de oxidación y aumentar la selectividad hacia CO₂; permitiendo la reducción de la demanda de oxígeno químico (Janez Levec & Albin Pintar, 2007).

La búsqueda de nuevos materiales catalíticos, modificando sus propiedades para el tratamiento de aguas residuales ha adquirido gran interés en los últimos años. Por lo que en esta investigación se busca materiales catalíticos con alta actividad y selectividad, para remover compuestos orgánicos. Dentro de los diversos estudios reportados (Hun, Corsi, Monandi, & Siegel, 2011), entre los contaminantes que se encuentran en aguas residuales están los compuestos oxigenados que se producen en la industria petrolera como aditivo de gasolinas; para aumentar el poder antidetonante del motor de los automóviles.

Entre los aditivos más utilizados están los éteres oxigenados: etil ter-butil éter (ETBE), éter metil-teramilico (TAME), y alcoholes (por ejemplo etanol, alcohol ter-butílico o butanol, metanol) y metil ter- butil éter (MTBE) el cual se esquematiza en la Figura 1 (Zack, Nadim, Hoag, & Liu, 2001).

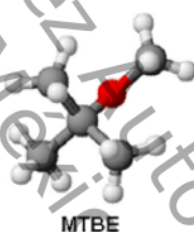


Figura 1.- Molécula del Metil tert-butil éter

La presencia de estos oxigenantes dio como consecuencia afectaciones en los mantos acuíferos por la presencia del MTBE, ya que es sumamente volátil y soluble en agua. Dentro de los estudios de esta investigación, se encuentra la reducción de este contaminante; debido ha que es considerado como un potencial cancerígeno (Mitani & Séller, 2001).

En esta investigación se sintetizaron catalizadores de Ir-Au soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ al 5%, mediante el método de la recarga, usando Cloruro de Iridio como sal inorgánica precursora del Ir, este método es prometedor para obtener mayor superficie metálica activa.

Hipótesis

El uso del método de síntesis de catalizadores bimetálicos por recarga beneficia el depósito del segundo metal Au, logrando de este modo una mayor actividad catalítica y mayor mineralización en el uso de la OCVH. Si este sistema se encuentra soportado en óxidos mixtos como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ que permite el almacenamiento de oxígeno en la superficie de este, se logrará una mayor remoción de MTBE.

Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición del óxido de cerio y oro en catalizadores de iridio soportados en Al_2O_3 en la oxidación catalítica vía húmeda del MTBE y correlacionar la actividad con las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Objetivos específicos

1. Sintetizar soportes Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 5% en peso de cerio por el método sol-gel.
2. Sintetizar catalizadores de Ir soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ por el método de impregnación.
3. Sintetizar catalizadores bimetalicos Ir/Au con relación molar 1/1 soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, por el método de recarga.
4. Caracterizar los catalizadores por difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopía de UV-Vis con DRS, Fisisorción de N_2 por el método BET, Quimisorción (TPD- H_2 , Pulsos de H_2), Microscopía electrónica de transmisión (TEM).
5. Evaluar catalíticamente en la reacción de OCVH del MTBE.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 1.- Antecedentes

1.1. Catalizadores usados para oxidación de compuestos orgánicos

En el comienzo de las investigaciones acerca de catálisis heterogénea se han sintetizado diferentes sistemas catalíticos bimetálicos (Ru/Ce, Mn/Ce, Co/Bi), utilizados para la oxidación de compuestos orgánicos disueltos en efluentes acuosos industriales (Immamura & Fukuda, 1988). Se han usado catalizadores trimetálicos a base de óxidos de hierro, cobre y manganeso, obtenidos mediante técnicas de coprecipitación y los cuales mostraron alta actividad en la oxidación de algunos ácidos carboxílicos tales como el oxálico y el succínico. Ito et al, probaron catalizadores de óxido de cobalto, y se mostraron activos para la oxidación en fase acuosa de compuestos orgánicos oxigenados y nitrogenados (Ito & Akita, 1989).

Pintar et al han demostrado que los catalizadores de paladio soportados sobre alúmina y catalizadores de óxido de cobre – zinc; no son activos para la degradación de ácido acético. Sin embargo, estos catalizadores mostraron actividad para la oxidación de ácido fórmico (Pintar & Levec, 1994). El óxido de cerio mejora la capacidad de oxidación de los catalizadores debido a la formación de un puente - $\text{Ce}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{M}^{n+}$ -, que lo hace más eficiente en el caso de la oxidación vía húmeda de algunos contaminantes orgánicos (Kondarides & Verykios, 1998).

Se han utilizado catalizadores de metales nobles (Pt o Ag) soportados sobre óxido de manganeso utilizando como promotor de oxígeno óxido de cerio, para la oxidación del fenol en un reactor batch. Las conversiones sobre fenol no lograron la completa mineralización del fenol debido al depósito de compuestos carbónicos sobre la superficie del catalizador (Hamoudi, Sayari, Belkacemi, Bonneviot, & Larachi, 2000).

Los esfuerzos realizados por la investigación de Santos et al, se centran en obtener un catalizador que sea activo en la oxidación de los compuestos orgánicos, pero sobre todo que sea estable en las condiciones de reacción (medio acuoso, pH ácido y temperatura elevada). Con base en los resultados, plantean el

mecanismo de desactivación del catalizador por lixiviación y la determinación de los cationes de cobre del catalizador solubilizados. Dichos materiales mostraron solo un 20% de conversión de la fase homogénea. Al sustituir el soporte por alúmina, se incrementó la conversión a un 40% (Santos, Yustos, Durban, & García, 2001).

Estudio con catalizadores de Ru soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ha demostrado su eficiencia en la OCFL del fenol y ácido glioxílico, trabajando a 100, 120 y 150°C y una presión de 2 bar de oxígeno (Torres, 2003). Mostrando que uno de los metales nobles más eficientes en la OCFL es el rutenio (Ru).

La investigación realizada por Cuauhtémoc et al, ha demostrado que los catalizadores de Rh y Rh-Sn soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ son catalizadores prometedores para la oxidación catalítica en fase líquida de MTBE (Cuauhtemoc, Del Angel, & Torres, 2006).

La remoción de compuestos oxigenantes que integra la gasolina como el etil-ter-butyl éter (ETBE), se ha llevado a cabo bajo la misma técnica OCFL. La degradación se llevó a cabo en un reactor batch, con una concentración de ETBE de 227 ppm. Se emplearon catalizadores de Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. La capacidad oxidativa del rodio aumento, esto se atribuyó a la interacción entre metal-soporte por la formación de $\text{Ce}^{+4}\text{-O}^{2-}\text{-M}^+$, este tipo de interacciones previnieron la formación de ácidos carboxílicos (Cuauhtémoc, Del Angel, Torres, & Bertin, 2008).

El MTBE se degradó en un reactor batch con un volumen de solución de 150 mL y una concentración de 235 ppm. Las condiciones de reacción fueron de 120°C y 10 bar. La velocidad de agitación fue de 1000 rpm. El catalizador empleado fue Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Se obtuvieron pequeñas partículas de rodio y encontraron que una proporción alta se traduce en una alta mineralización del compuesto (Cuauhtemoc, Del Angel, Torres, Angeles-Chavez, & Padilla, 2009).

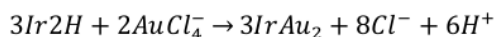
4 27 ppm de TAME se degradaron en un reactor batch con conversiones del 100% a 60 min, las condiciones de reacción fueron 120°C y 10 bar de presión. Se emplearon catalizadores de Rh-Sn/Al₂O₃-CeO₂, se observó que la presencia de cerio generó Rh con cargas parciales; el cual fue capaz de aceptar electrones provenientes del oxígeno originado de las interacciones C-O-C de la función éter (Cuauhtémoc, Del Angel, Torres, AngelesChavez, & Navarrete, 2011).

1.2. Oxidación catalítica en vía húmeda

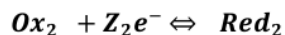
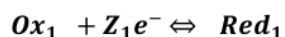
4 La incorporación de catalizadores en la técnica Oxidación catalítica en vía húmeda trajo consigo una reducción de energía y velocidades de oxidación mayores. Con esto se reducen las condiciones de operación y la demanda de oxígeno químico (Janez Levec & Albin Pintar, 2007). La degradación de ácido butírico y maleico se realizó en un reactor batch con una concentración de 800 ppm para el ácido maleico y 1000 ppm para el butírico. Las condiciones de operación fueron 30 °C y 1 atm con un tiempo de reacción de 180 min. El catalizador empleado fue platino, paladio y rutenio soportados en óxido de titanio. La conversión alcanzada fue de 11% para el ácido maleico y 7.9% para el butírico. La selectividad hacia fue 0-35% para el ácido butírico y 0.4-1.7% para el maleico (Dükkanci & Gündüz, 2009). Se han analizado diversas técnicas para la remoción de MTBE, la técnica que presenta menores desventajas es OCVH.

1.3. Método de síntesis por recarga

4 Existen muchos métodos para la síntesis de catalizadores bimetalicos para garantizar interacciones metal-metal la cual es muy difícil. En este trabajo se seleccionó el método conocido como la recarga. Este método consiste en buscar un catalizador base con características reductoras y a su vez que pueda quimisorber hidrógeno. Se desea la siguiente reacción, que es típica redox:



La reacción global se puede definir por potenciales de equilibrio de dos semi-reacciones:



Estos potenciales se pueden calcular de la Ley de Nernst:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

Dicho método se fundamenta en la reacción de óxido-reducción en la superficie de dos metales involucrados, controlando las interacciones metal-metal, al depositar preferencialmente el segundo metal (Au) sobre el catalizador monometálico. Es necesario que ocurra la reacción redox mediante una especie que ceda electrones (reductor) y otra especie acepte electrones (oxidante). El catalizador bimetalico obtenido deseado tendrá propiedades particulares. En la superficie del catalizador monometálico el hidrógeno es quimisorbido, el segundo metal es depositado en la superficie mediante una reacción redox entre el hidrógeno preadsorbido sobre el metal base. El catalizador monometálico se modifica por la reacción superficial entre el hidrógeno quimisorbido sobre el metal noble (H_{ads}) y el catión del segundo metal a depositar (generalmente en solución, es decir forma oxidada).

El potencial redox del metal del catalizador monometálico es idéntico al potencial de hidrógeno quimisorbido, mientras que el potencial del segundo debe ser mayor que el de hidrogeno (Lafaye, Micheaud-Especel, Montassier, & Marecot, 2002) (Espinosa G. , y otros, 2000). El potencial de Oro es 0.99 eV y el de Iridio es 0.77 eV para Ir^{3+} , teniendo así la diferencia de potenciales para que se dé el desplazamiento redox.

1.4. Oro como catalizador

Las nanopartículas (NPs) metálicas de Oro (Au) son de específico interés para el presente trabajo, desde el punto de vista óptico y electrónico. Estas ofrecen ventajas sobre otro tipo de sistemas nanoestructurados debido a que sus constantes ópticas (dieléctricas) se asemejan a aquellas de los metales másicos a pesar de encontrarse en escalas nanométricas.

Una de las características más interesantes de las NPs metálicas es a menudo la presencia de absorbancia en el espectro visible, debido a la resonancia plasmónica. Sin embargo, las bandas de resonancia de las NPs metálicas se pueden entender mediante la teoría clásica de electrones libres y por modelos electrostáticos. Adicionalmente, mientras la composición de una nanopartícula metálica se mantenga constante, la absorbancia máxima de su resonancia plasmónica puede desplazarse cientos de nanómetros en la parte visible del espectro electromagnético simplemente cambiando su forma, su incidencia respecto al campo incidente o la densidad de partículas en un material compuesto. Así, en contraste con los sistemas moleculares, las propiedades ópticas de las NPs metálicas en materiales compuestos, se puede alterar de manera significativa, sin un cambio importante en su composición química fundamental (Feldheim & Foss, 2002).

4

Tiempo atrás se creía que el oro no presentaba actividad catalítica, esto es cierto para partículas muy grandes, sin embargo, (Haruta et al, 2001) sintetizó nanopartículas de oro; mostrando que estas presentan actividad. Este metal se ha soportado en nanotubos de titanio y presenta muy buena actividad en la oxidación de CO (Méndez-Cruz, Ramírez-Solís, & Zanella, 2011). Cuando el oro se encuentra depositado en óxido de cerio, aportando mayor actividad catalítica, selectividad hacia CO₂ y mejor estabilidad (Ilieva, Pantaleo, Ivanov, Zanella, & Venezia, 2009).

4 Dos series de catalizadores de oro soportado en óxido de cerio (1 y 4 % en peso de Au) se prepararon por la deposición-precipitación con urea. Dependiendo de la carga de oro, el tratamiento térmico de los catalizadores (calcinación en aire vs reducción en hidrógeno) se tenía una gran influencia en el estado de oxidación de oro, y a su vez, sobre la actividad de los catalizadores en la Au/CeO₂ oxidación catalítica en fase líquida de ácido acético y succínico. Las condiciones de reacción eran 0.75 MPa, 190°C y una concentración inicial por carbono orgánico total de 2032 mg/L de ácido succínico y 480 mg/L de ácido acético, la cantidad de catalizador fue de 0.2-0.4 g. Cuanto mayor era la fracción de oro metálico mejor eran los rendimientos catalíticos (Dung Tran, Michèle Besson, Descorme, Fajewerg, & Louis, 2011).

La oxidación catalítica vía húmeda de ácido p-cumárico se realizó a 80°C y una presión de 2 MPa, usando CeO₂, Pt y Au soportado sobre catalizadores de CeO₂. Los catalizadores que contienen platino metálico son los más activos, sin embargo; los catalizadores CeO₂ y Au/CeO₂ producen una menor concentración de productos (Nedyalkova, Michèle Besson, & Descorme, 2010).

1.5. Iridio como catalizador

Dentro del acervo bibliográfico del iridio como catalizador, se ha reportado por Fiedorow et al., y Bournonville et al., quienes muestran una variedad de tratamientos térmicos que son empleados en la síntesis de este metal.

Cunha et al demostró que los catalizadores Ir/ γ -Al₂O₃ a concentraciones metálicas comprendidas entre 1 y 30% en peso, presentan valores bajos de la frecuencia catalítica (TOF), en la reacción de hidrogenación del benceno. Este efecto ocurre cuando el diámetro de las partículas metálicas es inferior a 1.6 nm. Tomando en cuenta el empleo de reducciones, antecedidas o no por calcinaciones, conducen a mismos valores de frecuencia catalítica para catalizadores monodispersos, se llega a concluir que el fenómeno para disminuir la actividad es producido por la interacción de iridio con el soporte.

11 | Catalizadores bimetalicos de Ir-Au preparados por el método de la recarga con cloruro de iridio

Por otra parte, los catalizadores de Iridio soportados sobre alúmina han sido estudiados tanto aisladamente (monometálico) como conjuntamente (bimetálico). Tal interés viene del uso industrial a gran escala de catalizadores Ir-Pt/ Al_2O_3 en la reforma catalítica de fracciones del petróleo para la producción de nafta de alto octanaje (U.S. Patente n° 3835034, 1974).

En la mayoría de los trabajos de investigación acerca de este metal y sistemas bimetálicos. El método de preparación más frecuente es el de coimpregnación (Sinfelt & Via, Structure of bimetallic clusters. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) studie of Pt-Ir clusters, 1982) (Xue, Huang, & Schwars, 1988) Con respecto al método de impregnaciones sucesivas, se destaca el trabajo realizado por Garten et al, quienes introdujeron primero el platino y posteriormente el iridio; estos depositados sobre la alúmina (Garten & Sinfelt, 1980).

Santacruz et al, revela que catalizadores de Ir fueron usados como catalizadores en reacciones de oxidación de alcoholes bencílicos y el hidrocarburo xanteno utilizando oxígeno como oxidante, a 100 °C y tolueno. Los ensayos catalíticos conllevaron la actividad de las nanopartículas mediante un moderado calentamiento (135 °C) durante 2 horas. Se obtuvieron altos porcentajes de rendimiento alrededor del 90% hacia la formación del aldehído (sustrato:alcohol) (Santacruz Gutierrez, 2013)

Capítulo 2.- **Metodología** **experimental**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Considerando que se utilizaron diferentes métodos para la síntesis y caracterización de los materiales (Ir, Au, Au-Ir soportados en Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ al 5%), en este trabajo, y con la finalidad de describir de mejor manera las etapas que constituyen el proceso de síntesis, en esta sección se describen por separado las metodologías correspondientes. Para los soportes se usaron como precursores: nitrato de cerio y tri sec-butoxido de aluminio, preparados por el método sol-gel. Para el catalizador monometálico se usó cloruro de iridio (IrCl_3), usando el método de impregnación. El catalizador bimetalico se sintetizó con ácido tetra cloro áurico (HAuCl_4), por el método de la recarga. Los reactivos y sales precursoras se mencionan en la Tabla 1.

Tabla 1.- Reactivos usados en la síntesis de los materiales.

Material	Formula	Proveedor	P.M. (g/mol)
Ter-butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Sigma Aldrich	74,12
Terbutoxido de aluminio	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$	Sigma Aldrich	246,32
Ácido tetracloroaurico	HAuCl_4	Sigma Aldrich	393,83
Cloruro de Iridio	IrCl_3	Sigma Aldrich	298,58
Nitrato de Cerio	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Sigma Aldrich	434,22

2.1. Síntesis del soporte por método sol-gel Al_2O_3

Se prepararon 20 gramos de este soporte, por el método sol-gel. Se utilizó como precursor tri sec-butoxido de aluminio. Con condiciones de pH neutro, usando ácido nítrico como catalizador de hidrólisis. Se añejó, se secó y después de obtener el sólido se calcinó a 400°C , se explica de manera esquemática en la Fig. 2.

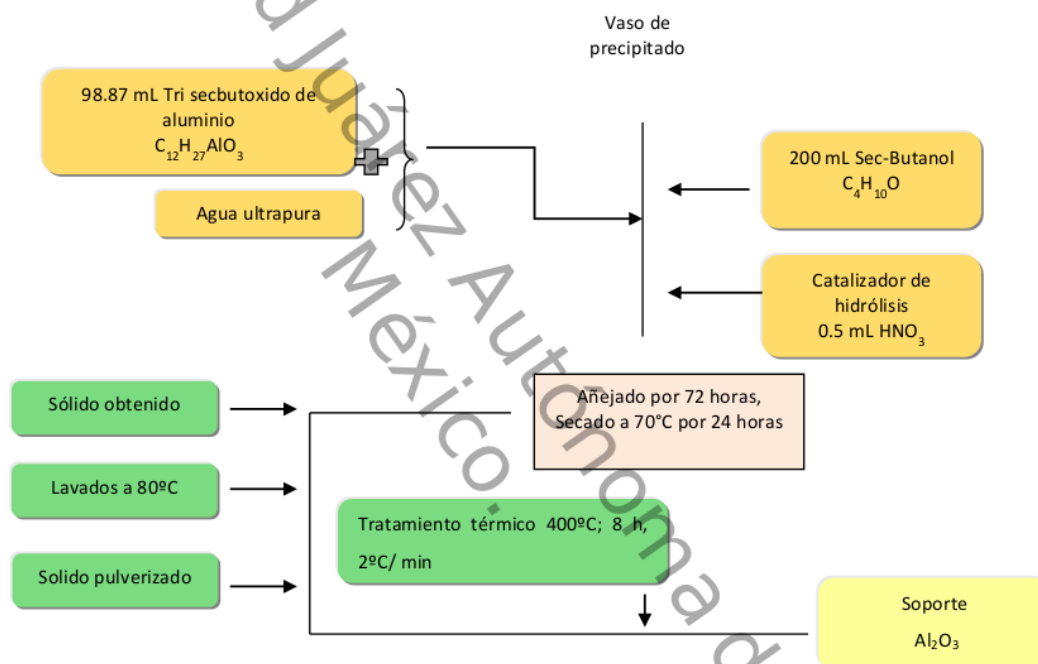


Figura 2.- Preparación del soporte por sol-gel Al_2O_3

2.2. Síntesis del soporte por método sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$

Se sintetizaron 20 gramos de $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, durante el proceso de sol-gel se agregó nitrato de cerio para obtener un óxido mixto, se introdujo gota a gota por goteo lento al tri sec-butoxido de aluminio que se encontraba en agitación. De igual forma usando ácido nítrico como catalizador de hidrólisis. Se añejó, se secó a 120°C , posteriormente calcinar el sólido a 400°C . En la Figura 3 se explica con mas detalles.

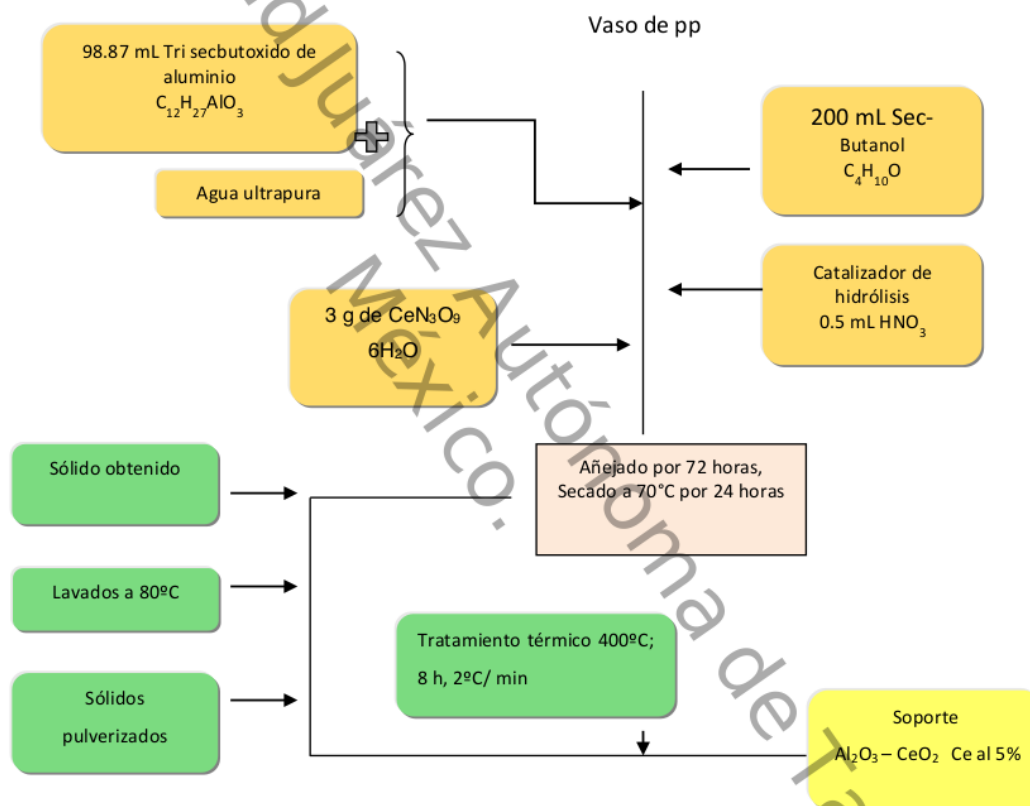


Figura 3.- Preparación del soporte por sol-gel $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$.

2.3. Síntesis de catalizadores monometálicos Ir/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ – CeO₂ por el método de impregnación

Se prepararon 10 gramos de cada catalizador monometálico Ir/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃-CeO₂ al 5%, usando el IrCl₃ para cada soporte, por el método de impregnación. Se disolvió la sal precursora, manteniéndose en agitación constante, posteriormente se extrajo el agua por medio de un rotavapor. Se secó a 120°C y finalmente se realizó un tratamiento térmico de oxidación y reducción. Más detalles de la síntesis en la Figura 4.

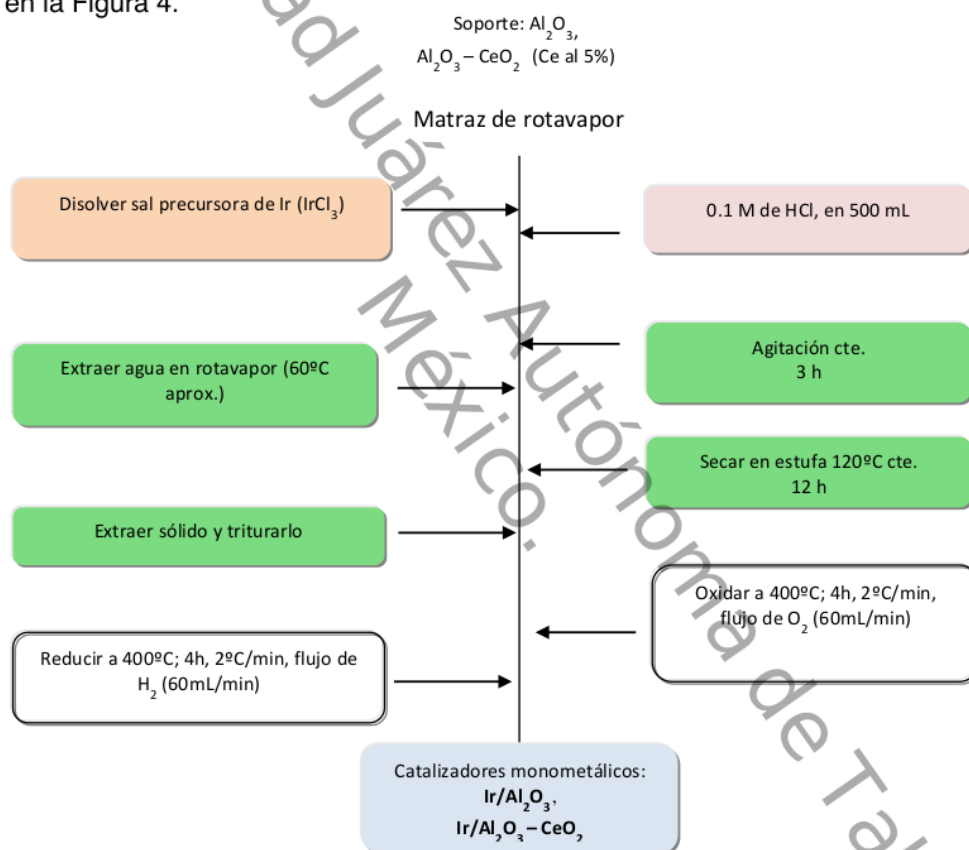


Figura 4.- Síntesis por impregnación de monometálicos.

2.4. Síntesis de catalizadores monometálicos $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$, y catalizadores bimetálicos $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ por el método de la recarga

Mediante el método de la recarga se sintetizaron los catalizadores bimetálicos de Ir-Au, además de los monometálicos de Au. Es importante resaltar el uso del reactor donde se llevó a cabo todo el procedimiento en la Fig. 5. Ya que es el adecuado para realizar de manera exitosa la síntesis.

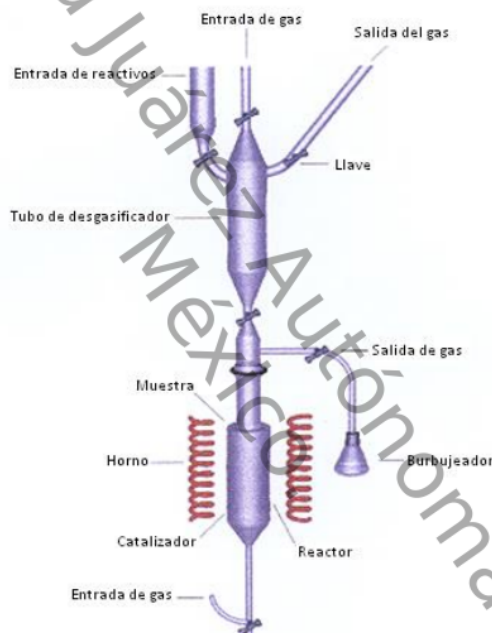


Figura 5.- Esquema del reactor para el método de la recarga.

Este equipo contiene dos secciones principales:

- Embudo de adición de reactivos (cuenta con un sistema de válvulas para seleccionar la entrada de nitrógeno o hidrógeno en diferentes partes del sistema).
- Tubo de desgasificación, tiene la función de desgasificar la sal precursora del segundo metal antes de ser añadido a reacción con el catalizador monometálico.

- Reactor, este debe contener el catalizador monometálico, el cual se reduce en esta sección a altas temperaturas con flujo de H_2 , antes de agregar el segundo metal. Posteriormente cuando es agregado el segundo metal, es aquí donde ocurre la reacción de adición del segundo metal.

Para cada catalizador se colocan los respectivos soportes y catalizadores monometálicos en el reactor donde se lleva a cabo la reacción. Se usó como sal precursora ácido tetra cloro-áurico ($HAuCl_4$). Al final del método se reduce el catalizador sin removerlo del reactor. Se describen los pasos en la Fig. 6.

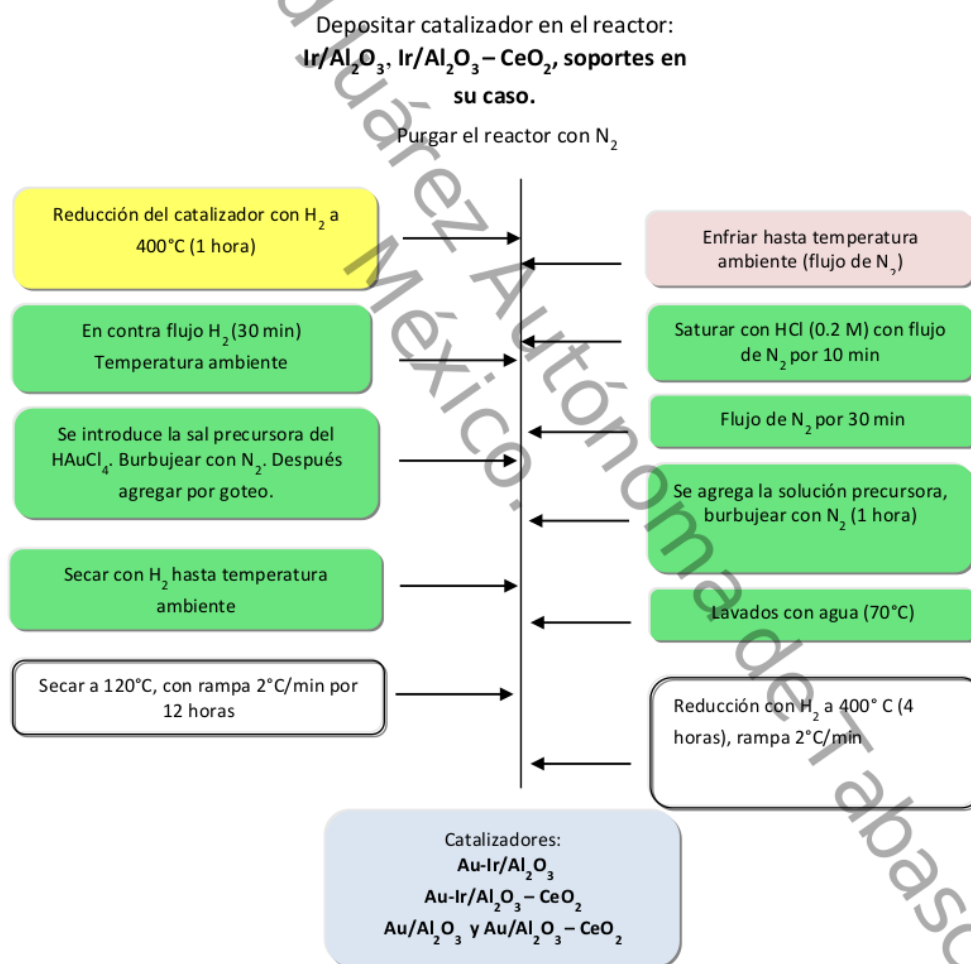


Figura 6.- Síntesis de por el método de la recarga.

2.5. Fisisorción de N₂ con el método BET

Los análisis se realizaron en el equipo de áreas superficiales y sistemas porosimétricos, Micromeritics Modelo TriStar II del laboratorio de fisicoquímica de Ciencias Básicas. Usando 0.2 g de cada muestra. Primero con un tratamiento de desgasificación a 300°C (con una rampa de 10°C x min, durante 2 horas) con flujo de N₂, y posteriormente el análisis de la muestra a enfriado criogénico con nitrógeno líquido (77K). Obteniendo los resultados mediante el método BET para el área superficial específica y BJH para el tamaño promedio de poros.

2.6. Espectrofotometría UV-Vis

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis marca Varian Modelo Cary 300, del laboratorio de fisicoquímica de Ciencias Básicas. Porta muestra de sólidos, usando la esfera de reflectancia difusa, haciendo un scan de 200 nm a 800 nm para obtener la absorbancia del plasmón de Au.

2.7. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción se obtuvieron en un difractómetro de Rayos X, marca BrukerAXS, modelo D8 advance usando como fuente de radiación Cu K α , a λ = 1.54059 Å; 40 kV y 30 mA. Condiciones 0.02° pasos por segundo, en 2 Θ = 20-70°. De la División Académica de Ciencias Básicas, para determinar la cristalinidad de los materiales. Fueron analizadas a temperatura ambiente, en forma de polvos.

2.8. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Este análisis se realizó en un equipo marca JEOL modelo JSM-6010LA, con detector de electrones secundarios y retrodispersados, de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura, las muestras se colocaron sobre cinta de carbón de doble cara, sobre un porta muestras de acero y se analizaron en el microscopio electrónico de barrido, con un voltaje de aceleración de 20kV, distancia de trabajo de 10 mm, spot size de 55, usando ambos detectores.

2.9. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H₂ (TPD-H₂) y Pulsos de H₂)

El análisis de pulsos de hidrogeno y TPD-H₂ se llevó a cabo en un equipo marca Bel Japan, modelo Bel Cat BET, empleando una celda tipo U de cuarzo como porta muestra, con un gas de reacción de H₂ y gas de arrastre He.

- Pulsos de H₂

Para este análisis el procedimiento se hizo con pretratamiento en Ar a temperatura ambiente y presión atmosférica. Presión y temperatura ambiente durante 60 min con flujo de H₂ para el análisis. Con un flujo de 50 cm³ por minuto.

- TPD-H₂

El análisis de quimisorción se llevó a cabo con el método siguiente: 40 min a 400°C con He, 30 min a 400°C con He, 30 min a 400°C con H₂, 60 min a 40°C con H₂, 60 min a 40°C con He. Con un flujo de 50 cm³ por minuto.

2.10. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La caracterización de TEM se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL, JEM-2200FS del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-Chihuahua), equipado con un corrector de aberración esférica en el condensador y que funciona con un voltaje de aceleración de 200 kV. La identificación y cuantificación de los elementos se llevó a cabo por Espectroscopia dispersiva de energía (EDS). El conjunto de apertura del condensador, ancho de la rendija y entrada se mantuvieron fijos durante todos los experimentos. La adquisición de todos los espectros durante la misma sesión de microscopía, alineando el haz de electrones cada vez que la muestra fue cambiada. Las muestras para su análisis se suspendieron en iso-propanol a temperatura ambiente y se dispersaron con agitación ultrasónica, una parte alícuota de la solución se depositó en la rejilla de 3 mm de cobre Lacey carbono.

2.11. Reacción de oxidación catalítica en vía húmeda del MTBE

La reacción de oxidación catalítica en vía húmeda del MTBE se realizó en un reactor tipo batch, marca Parr de acero inoxidable (Fig. 7).

Se usaron 250 mL de la solución de MTBE 500 ppm, 0.250 g de catalizador (1g/L). Las pruebas se realizaron a 100°C, se agita el medio, se suministra O₂ a una presión de 10 bar. La toma de muestras periódicas durante una hora con un tiempo de reacción total.

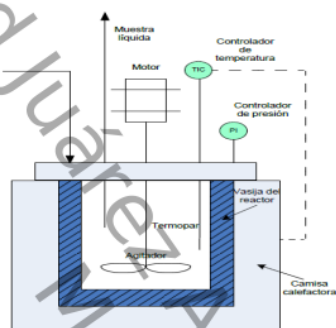


Figura 7.- Reactor batch para la evaluación en CWAO

Durante la reacción se muestreo en diferentes minutos (15, 30, 45 y 60 min), cada una de estas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER Clarus 580 (con detector FID) de la División Académica de Ciencias Básicas. Para cuantificar las concentraciones de MTBE con las áreas cromatográficas, tiempo de análisis por muestra 10 min. Como gas de arrastre Helio, Hidrógeno y Aire como gases para la flama. En la Tabla 2 encontramos más especificaciones.

Tabla 2.- Especificaciones de operación del cromatógrafo

Columna	CP8926 Varian	Fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano
Condiciones del método de análisis		
Inyector	250°C	
Detector	275°C	
Horno	50-80°C	rampa de 5°C x min
Inyección	1µL	

2.12. Análisis TOC

Se llevó a cabo en un Analizador de Carbono Orgánico Total marca Shimadzu, modelo TOC-LCSN. Tiene la capacidad de medir Carbon Total (CT), Carbon Inorgánico (CI), Carbono Orgánico Total (COT= CT-CI) y medición de Carbono Orgánico No Purgable (CONP). Cuenta con la función de dilución automática. Usa Aire y Oxígeno de ultra alta pureza de grado 5.0 y libre de hidrocarburos.

|

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

Capítulo 3.- **Caracterización y evaluación de catalizadores soportados en Al_2O_3**

En este capítulo se describen las particularidades de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , las técnicas utilizadas para la caracterización fisicoquímica de los materiales como: Fisisorción de N_2 , Espectroscopía UV-Vis (DRS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y determinación de la dispersión metálica por Pulsos de H_2 . Así como la evaluación por OCVH de MTBE de los catalizadores.

En la Tabla 3 se reportan los materiales sintetizados, su nomenclatura y el método de síntesis que se llevó a cabo.

Tabla 3.- Materiales sintetizados.

	Materiales	Método de síntesis
Soporte	Al_2O_3	Sol-gel
Monometálicos	$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Impregnación
	$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Recarga
Bimetálico	$\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Recarga

3.1. Fisisorción de N_2

Las isothermas obtenidas mediante Fisisorción de N_2 se muestran en la Figura 8.

Las áreas superficiales específicas obtenidas por adsorción de N_2 calculado mediante el método BET, así como distribución del diámetro y volumen del poro (usando el método BJH) se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4.- Áreas superficiales específicas BET, diámetro de poro y volumen de poro.

Soportes/ catalizadores	Áreas BET (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
Al_2O_3	363	104.7	1.2
$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	290	55.4	0.5
$\text{Au}-\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	281	53.9	0.5
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	326	47.4	0.5

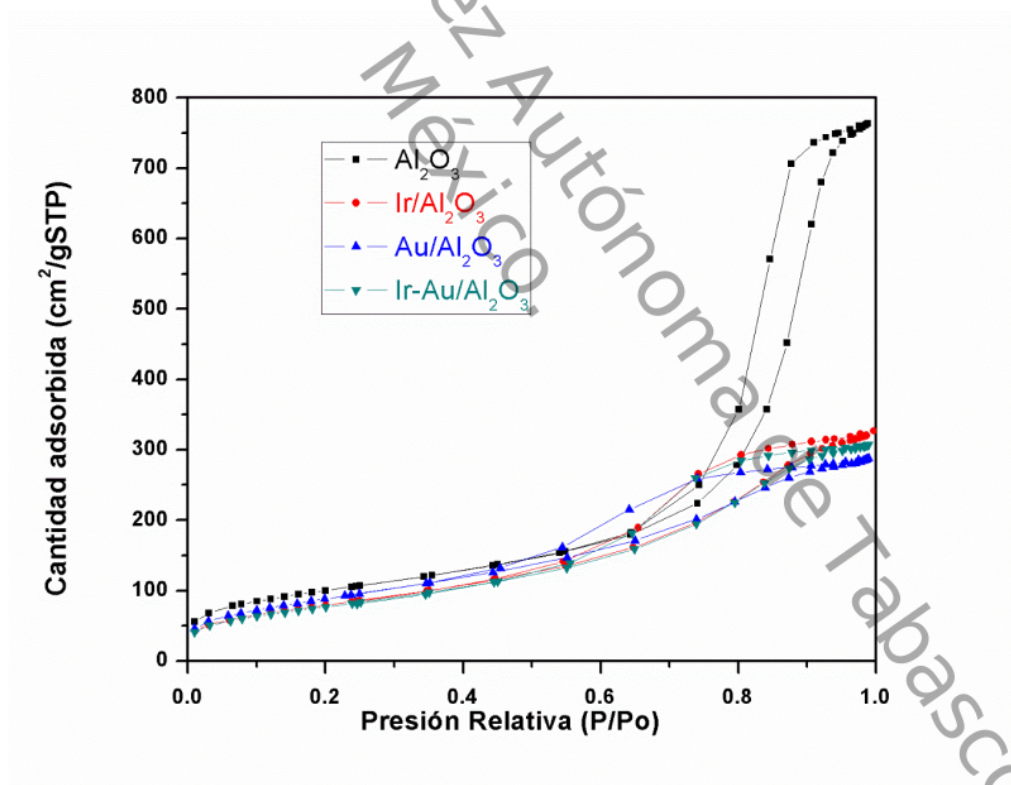


Figura 8.- Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}-\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Fig. 8 las isotermas son tipo IV características de materiales mesoporosos con poros de 2-50 nm, según la clasificación de la IUPAC. El lazo de histéresis H1 típico de poros tipo cilíndrico, sólidos cuyas partículas constituyentes son polidispersas y de gran tamaño (de Boer, 1958).

Después de agregar las fases activas a los soportes; por impregnación (Ir) y por recarga (Au), se observó una disminución del área superficial. Con base en la Figura 9 se observa que se redujo el diámetro de poro por la presencia de las partículas metálicas de Ir y Au en cada caso.

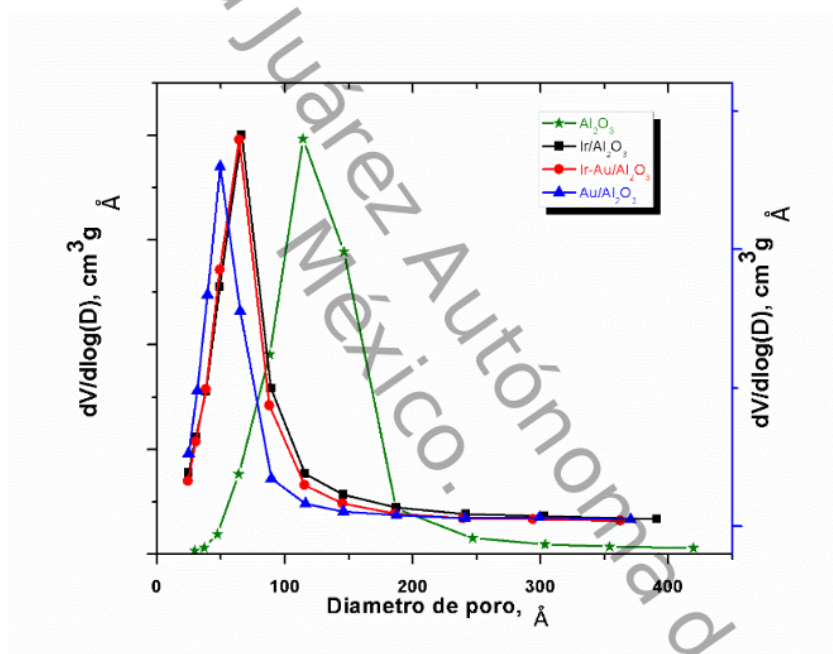


Figura 9.- Distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizadores, a) con soporte alúmina, Ir/ Al_2O_3 , Au/ Al_2O_3 , Au-Ir/ Al_2O_3

En la Fig. 9 se aprecia la presencia de poros unimodales para cada muestra, siendo nuevamente más grandes en tamaño los soportes, y más pequeño el catalizador monometálico Au/ Al_2O_3 .

3.2. Espectrofotometría UV-Vis

El uso de la espectrofotometría UV-Vis permitió observar las bandas del plasmón de Au. En la Figura 10 se observa el plasmón de Au de los materiales, se hizo un zoom de 400 nm a 560 nm para lograr distinguir la banda del plasmón de Au, que nos indica la presencia de nanopartículas.

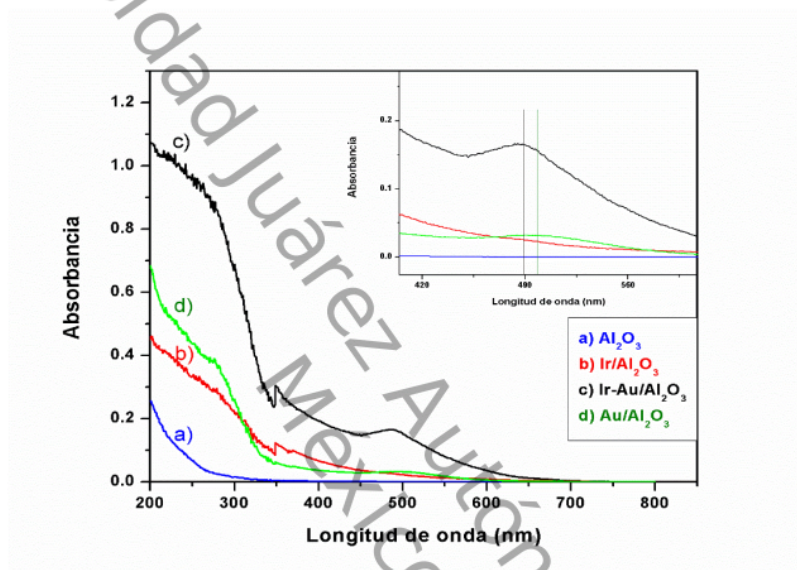


Figura 10.- Espectro de UV-Vis de los catalizadores plasmones de Au

Para el caso de $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en 486 nm, para $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en 500 nm. Corroboramos la oscilación colectiva de los electrones en la última capa que es lo que nos da el plasmón de Au, asegurando de esta manera nuestro método de síntesis fue exitoso, al sintetizar metales reducidos a tamaño nanométrico (Tejendra, Mayoorika, I.A., & Vipul, 2016).

3.3. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X utilizada para la identificación de las fases presentes de los materiales obtenidos luego de la síntesis y del tratamiento térmico.

En la Figura 11 se presentan los difractogramas obtenidos de los materiales sintetizados. Usando como referencia los patrones de difracción los PDF (Powder Diffraction File). En la Tabla 5 se especifican los grados resultantes del análisis de difracción para cada catalizador.

Tabla 5.- Ángulos obtenidos en 2θ correspondientes a Iridio (Ir), Oro (Au), Alúmina (Al_2O_3) y Ceria (CeO_2)

Elemento o Compuesto	2θ
$\text{Ir}^{(4)}$ (Cúbico)	40, 47 y 69°
$\text{Au}^{(5)}$ (Cúbico)	38, 44 y 64°
$(*) \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{(6)}$ (Rombo centrada)	37, 45 y 66°
$(+) \text{CeO}_2^{(7)}$ (Cúbico)	28, 33, 47 y 56°

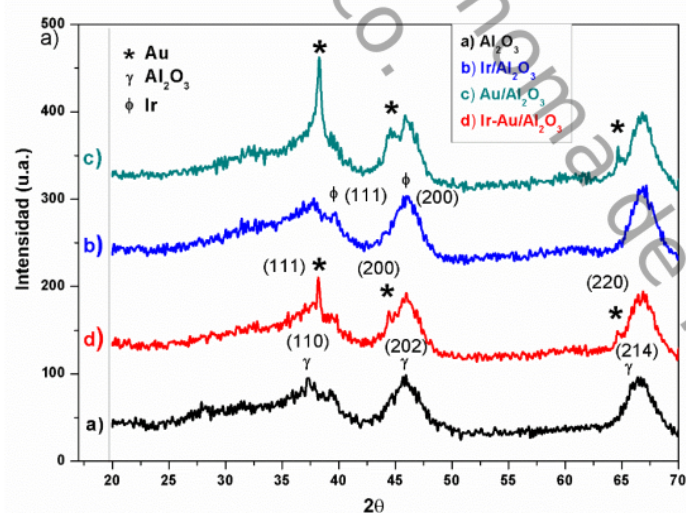


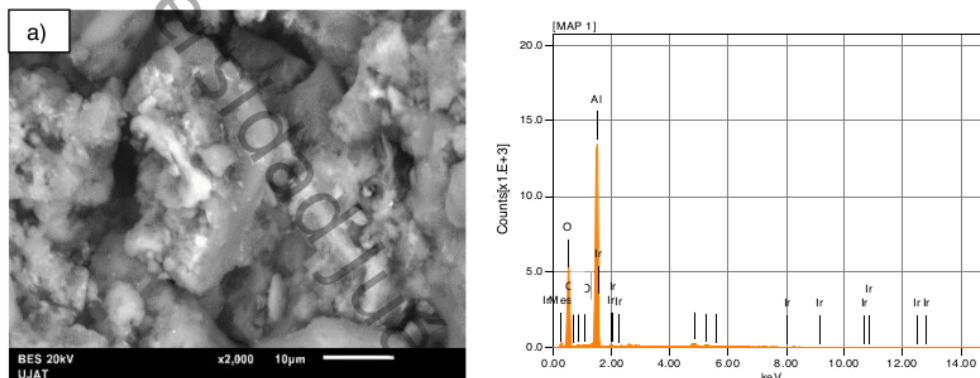
Figura 11.- Difractogramas de rayos X Al_2O_3 , $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 11 se aprecia la señal característica de la fase gamma-alúmina con una geometría rombo centrada en los ángulos correspondientes (PDF 88-0826), es de baja cristalinidad ya que las señales de difracción no son bien definidos. La señal del Ir es poco evidente en ambos soportes, porque está en muy pequeña concentración (1% en peso).

Los difractogramas de los catalizadores monometálicos que contienen Au, la señal representativa (PDF 04-0784) es de muy poca intensidad, asumiendo un ligero incremento en los bimetalicos por la contribución del Ir. Esta señal es débil debido a la baja concentración agregada del Au (1% en peso).

3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El uso de la Microscopía Electrónica de Barrido permitió detectar la morfología típica de estos materiales.



Elemento	ms%
O	44.28
Al	47.42
Ir*	1.95
Total	100.00

Figura 12.- Imágenes de Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS del catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 12 se observa el tamaño de partícula y los agregados que conforman a los catalizadores con estructuras no definidas. De acuerdo, a la micrografía $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, es amorfo producto del método de preparación sol-gel ocupado, provocado a la enérgica formación de la polimerización del xerogel, uno de los procesos que se llevan a cabo en dicho método de síntesis (Shaw, 1980). Simultáneamente se notan zonas brillantes que son evidencias de partículas metálicas. Además, se muestra el espectro de energías características de los elementos Ir, Au, Al, Ce, O. Lo que permitió corroborar el porcentaje de Ir y Au en propuestos en los objetivos del proyecto, que era de 1% para cada metal.

3.5. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y Pulsos de H_2)

Se realizó el análisis por quimisorción de hidrógeno a los materiales para determinar el contenido metálico superficial. La Tabla 6 contiene la información acerca del tamaño promedio de partícula y dispersión metálica en porcentaje, obtenida por Pulsos de H_2 , y la cantidad de H_2 quimisorbido en el análisis TPD- H_2 , para el cálculo de tamaño de cristalito y porcentaje de dispersión metálica, se usaron las siguientes fórmulas:

$$CTH = \left(\frac{\text{fracción en peso del metal}}{P.M._{me}} \right) * \beta$$

$$\%D = \left(\frac{P.M._{me} * CH}{\beta * \text{fracción en peso del metal}} \right)$$

$$TCM = \left(\frac{60000}{\rho * S_G * D} \right) = [\text{\AA}]$$

$$\%D = \left(\frac{CH * 100}{CTH} \right)$$

Donde:

CHT= consumo teórico de hidrógeno

P.M._{me}= peso molecular del metal

CH=Consumo de hidrógeno (obtenido del TPD)

β = (moles de gas absorbente/átomo metálico)

ρ = densidad del metal en g/cm³

S_G = superficie metálica en m²/g

D= dispersión metálica

Tabla 6.- Tamaño promedio de partícula, porcentaje de dispersión metálica y cantidad de H_2 quimisorbida.

Catalizador	Relación molar (Ir:Au)	Tamaño promedio de partícula (Pulsos de H_2)	Dispersión Metálica (Pulsos de H_2)	TCM (TPD- H_2)
Al_2O_3		--	--	
Ir/ Al_2O_3	1:0	20.7 nm	5.4%	19.7 nm
Ir-Au/ Al_2O_3	1:1	--	--	
Au/ Al_2O_3	0:1	--	--	

Para esta técnica es necesario saber la estequiometría del metal con H, es decir $H/Ir = 2$.

En la Tabla 6 se observa el tamaño promedio de partícula para Ir/ Al_2O_3 de 20.7 nm, posteriormente en el catalizador bimetalico no se pudo detectar resultados, lo que demuestra una cobertura del Ir por parte del Au, ya que el Au no presenta quimisorción de H_2 , asumiendo de esta manera una forma core-shell de este material (Astruc, 2008). Además, a través del TPD- H_2 se determinó el tamaño promedio para el Ir/ Al_2O_3 , lo que dio como resultado de 19.7nm, siendo un valor muy cercano al de pulsos de H_2 .

3.6. Evaluación catalítica en OCVH del MTBE

La evaluación catalítica se llevó a cabo con las siguientes condiciones: 100°C, 10 bar, 400 rpm y 500 ppm, durante 60 min en un reactor batch. Posteriormente, el las muestras seleccionadas de cada reacción realizada, se analizaron por cromatografía de gases.

Los datos de las áreas por cromatografía de gases fueron procesados para obtener los porcentajes de degradación del MTBE (Tabla 7).

De acuerdo con el monitoreo se hizo el cálculo de la conversión por cromatografía empleando la ecuación siguiente (X_{MTBE}).

$$X_{\text{MTBE}} = \frac{[\text{MTBE}]_i - [\text{MTBE}]_{60}}{[\text{MTBE}]_i}$$

Donde

$[\text{MTBE}]_i$ = concentración de contaminante por cromatografía al inicio.

$[\text{MTBE}]_{60}$ = concentración de contaminante por cromatografía después de 60 min de reacción.

Tabla 7.- Porcentajes de conversión de MTBE, en la OCVH.

Catalizador	Porcentaje de conversión
Al_2O_3	37%
$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	45%
$\text{Ir-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	42%
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	43%

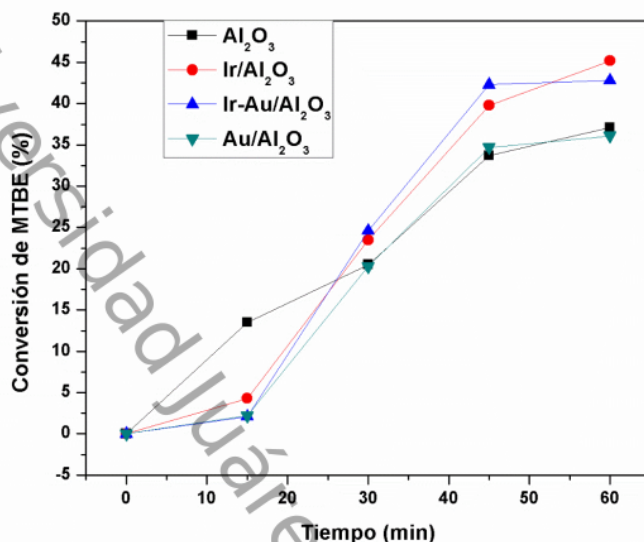


Figura 13.- Conversión del MTBE durante 60 min de los catalizadores Al_2O_3 , $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 13 podemos observar que los porcentajes de conversión no superan el 50%, sin embargo, los metales tienen contribución en la degradación de un 20% al ser mayores. La presencia de Au no favorece la actividad sino debilita los sitios activos del Ir, ya que observamos que el catalizador $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tiene mayor actividad catalítica. Otra afirmación es que la actividad se inhibe por residuos de iones de Cl^- .

|

Capítulo 4.-
Caracterización y
evaluación de
catalizadores
soportados en Al_2O_3 -
 CeO_2

En este apartado se hace referencia a las caracterizaciones realizadas a los catalizadores que se encuentran soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ al 5%. Caracterizados por las siguientes técnicas: Fisisorción de N_2 , Espectroscopía UV-Vis (DRS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2), determinación de la dispersión metálica por Pulsos de H_2 , Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Y Finalmente la evaluación catalítica por OCVH de MTBE, las muestras seleccionadas de estas reacciones fueron analizadas por Cromatografía de Gases y Carbono Orgánico Total (COT).

Con la finalidad de facilitar el manejo de información en la Tabla 8 se reporta la nomenclatura de los materiales sintetizados y el método usado para su síntesis, que contienen CeO_2 al 5% en peso.

Tabla 8.- Materiales sintetizados.

	Materiales	Método de síntesis
Soporte	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	Sol-gel
Monometálicos	$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	Impregnación
	$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	Recarga
Bimetálico	$\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	Recarga

4.1. Fisisorción de N_2

En la isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 14) muestra cambios en la textura con respecto al soporte y los que contienen los metales (Ir y Au). La histéresis H1 del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ se modificó a H2, para los catalizadores bimetálicos y monometálicos. Los valores de área superficial, diámetro de poro y volumen de poro de cada material, se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9.- Áreas superficiales específicas BET, diámetro de poro y volumen de poro.

Soportes/ catalizadores	Áreas BET (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm^3/g)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	306	89.7	1.4
$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	245	47.2	0.4
$\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	271	47.9	0.5
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	314	40.2	0.4

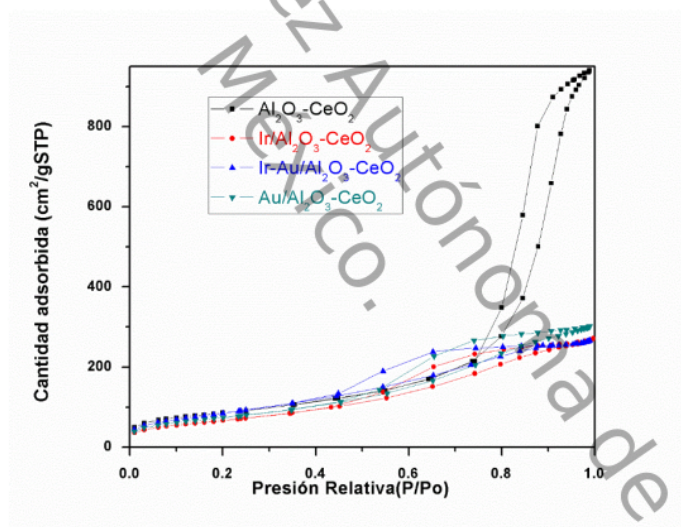


Figura 14.- Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Las isothermas mantuvieron su forma tipo IV características de materiales mesoporosos con respecto a los catalizadores soportados en Al_2O_3 . En la Figura 14 por su parte muestran lazo de histéresis H2 típico de poros tipo cuello de botella para los catalizadores con contenido metálico.

Los materiales con contenido metálico dopados con CeO_2 presentan un decremento en el área superficial específica en comparación con los catalizadores del capítulo anterior, este promotor disminuye la porosidad debido a segregados de este sobre la superficie de la alúmina bloqueando poros.

Al agregar el Ir por el método de impregnación el área disminuye; no obstante, los catalizadores que fueron sometidos al método de la recarga sufren una redispersión de sus componentes lo cual provoca un aumento en el área superficial. Para el catalizador $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ sintetizado por el método de la recarga el área es mayor que el mismo soporte, aportada por el método de la recarga y la presencia del CeO_2 .

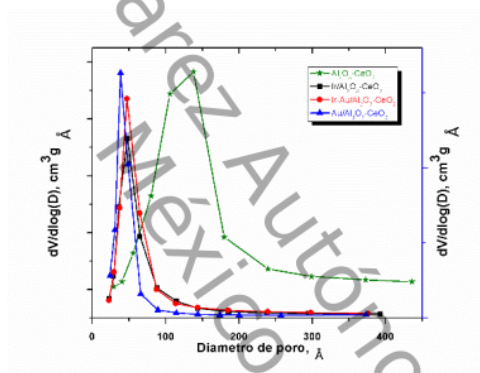


Figura 15.- Distribución del diámetro de poro de los soportes y catalizadores, $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

En la Figura 14 se observa que son poros unimodales, el diámetro promedio de poro de estos disminuye con respecto al soporte al añadir las partículas metálicas.

4.2. Espectrofotometría UV-Vis

Para determinar los plasmones de Au en los catalizadores se realizó el análisis UV-Vis, observando que tienen un comportamiento similar a los soportados en Al_2O_3 , disminuye la cantidad de absorbancia del plasmón por la presencia de CeO_2 y el tamaño de las partículas metálicas.

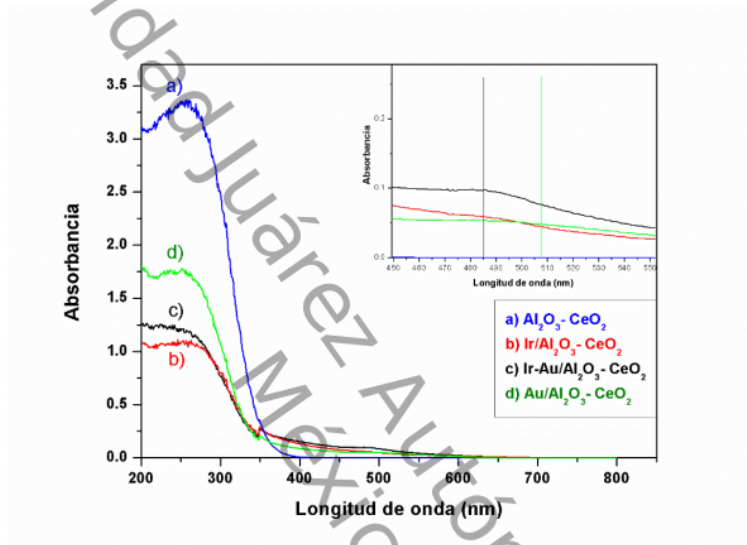


Figura 16.- Espectro de UV-Vis de los catalizadores plasmones de Au

En la Figura 16 la región del plasmón en 485 nm para el $\text{Au-Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y 508 nm para $\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Corroboramos su tamaño nanométrico (Tejendra, Mayoorika, I.A., & Vipul, 2016). La presencia de los plasmones de Au que son característicos en materiales nanoestructurados en una longitud de onda alrededor de los 500 nm. El plasmón es característico en nanopartículas, ya que de acuerdo con el tamaño será la coloración que muestre. La interacción de la luz con los electrones libres del metal, provocando oscilaciones resonantes (plasmones) de los mismos en un fenómeno conocido como “Resonancia del Plasmón de Superficie”

4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Se obtuvieron difractogramas de rayos x de los catalizadores sintetizados, la finalidad fue conocer la estructura cristalina que se alcanzó después del tratamiento térmico. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 17. En la Tabla 10 se puede observar los grados en 2θ donde tienen difracción los materiales sintetizados.

Tabla 10.- Ángulos de obtenidos en 2θ correspondientes a Iridio (Ir), Oro (Au), Alúmina (Al_2O_3) y Ceria (CeO_2)

Elemento o Compuesto	2θ
$\text{Ir}^{(4)}$ (Cúbico)	40, 47°
$\text{Au}^{(5)}$ (Cúbico)	38, 44 y 64°
(*) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{(6)}$ (Rombo centrada)	37, 45 y 66°
(+) $\text{CeO}_2^{(7)}$ (Cúbico)	28, 33, 47 y 56°

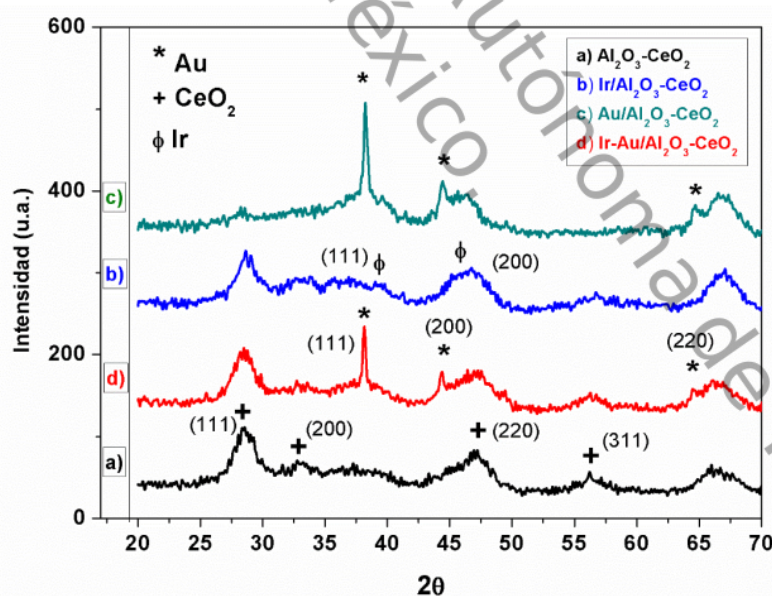


Figura 17.- Difractogramas de rayos X de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

En la Figura 16 se observa la difracción correspondiente a la fase cúbica de CeO_2 en los ángulos correspondientes (PDF 81-0792) superponiéndose a la difracción de la Al_2O_3 , indicativo de segregación de CeO_2 sobre la Al_2O_3 (Martínez Corbella, 2010).

Debido a su poco porcentaje agregado del Ir es menos probable observarlo, sin embargo, para el Au logra observarse de manera ligera cuando contribuye con la fase del Ir, ambos en fases cúbicas.

4.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Los resultados de esta técnica revelan la morfología típica de estos materiales, obsérvese la Figura 18.

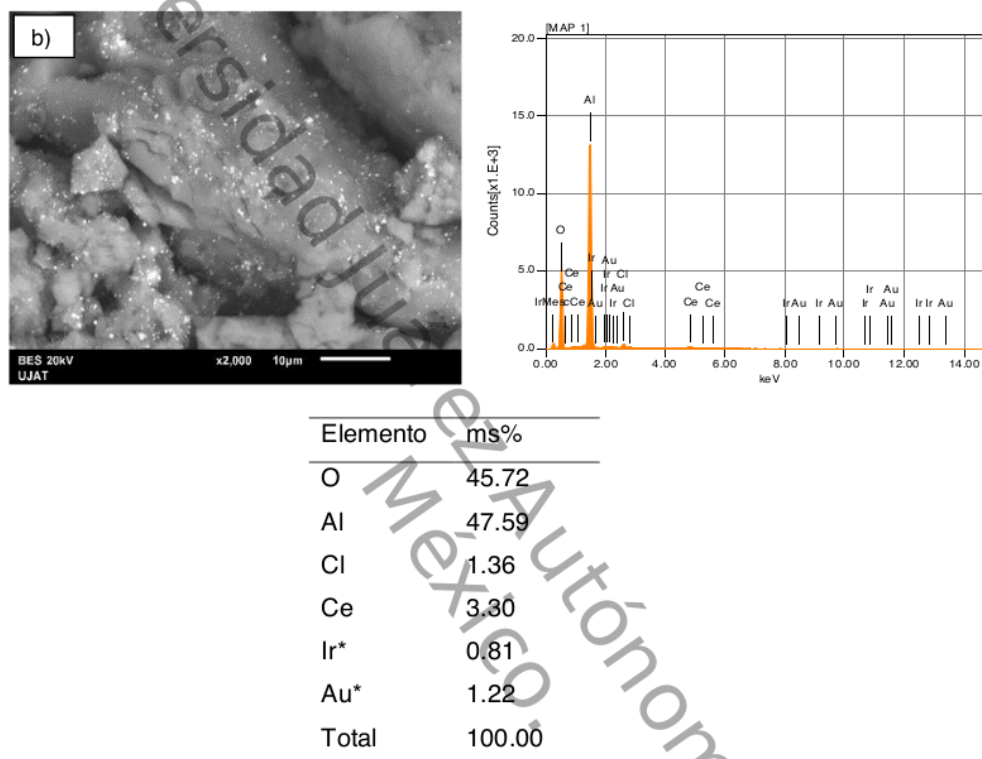


Figura 18.- Imágenes de Microscopía electrónica de barrido (MEB) y EDS del catalizador Au-Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

La Figura 18 demuestra una morfología que forman aglomerados influenciado directamente por el método sol-gel (Shaw, 1980). La presencia de zonas brillantes nos asegura la presencia de partículas metálicas, que son confirmadas con el espectro de energías características de los elementos Ir, Au, Al, Ce, O. Se detectaron Ir y Au en los porcentajes propuestos para cada metal. Además, que encontramos residuos de Cl^- en el catalizador bimetálico Au-Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ debido a la sal precursora del Au que es ácido tetracloroaurico (HAuCl_4).

4.5. Quimisorción (Desorción a temperatura programada de H_2 (TPD- H_2) y Pulsos de H_2)

Con esta técnica se analizaron las muestras mediante pulsos de H_2 donde se obtuvieron los tamaños promedios de partícula de los catalizadores: $\text{Au-Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de 5.1 nm & $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de 3.8 nm, que son afectados por la presencia de CeO_2 y por el método de la recarga, que favorece la formación de nanopartículas de menor tamaño, debido a que existen menos grupos $-\text{OH}$ en la superficie del soporte, y esto provoca menor atracción a las moléculas de Ir evitando la formación de clústers de mayor tamaño (Cervantes A. , y otros, 2013). En la Tabla 11 se reúnen los datos del análisis por Pulsos de H_2 y por TPD- H_2 , usando las formulas del capítulo anterior.

Tabla 11.- Tamaño promedio de partícula, porcentaje de dispersión metálica y cantidad de H_2 quimisorbida.

Catalizador	Relación molar (Ir: Au)	Tamaño promedio de partícula (Pulsos de H_2)	Dispersión Metálica (Pulsos de H_2)	TCM (TPD- H_2)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$		--	--	--
$\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	1:0	5.1 nm	21.64 %	8.3 nm
$\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	1:1	3.8 nm	29.73 %	4.1 nm
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	0:1	--	--	--

Dichos catalizadores cuentan con partículas de menor tamaño, y no presentan forma core-shell en su totalidad, ya que el CeO_2 estabilizó la carga en la superficie del soporte, para así enlazar pocos átomos de Ir y Au. (Del Angel, Torres, & Bertin, 2000). En la Tabla 11 se observa el tamaño promedio de partícula para $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ de 5.1 nm y 3.8 nm respectivamente. Además, a través del TPD- H_2 se determinó el tamaño promedio para los catalizadores mencionados anteriormente, lo que dio como resultado de 8.3 nm y 4.1 nm, siendo valores muy cercanos a los determinados por pulsos de H_2 .

4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se empleó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la distribución de tamaño de partículas de fase activa. Se obtuvieron imágenes de transmisión de campo oscuro (DF-TEM) y microanálisis elemental (EDS), para los catalizadores: $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y $\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Estos catalizadores presentan menores tamaños de partícula de acuerdo con la técnica de pulsos de H_2 y TPD- H_2 , además se hizo análisis a través de TEM con la finalidad de complementar el estudio de la estructura y morfología de dichos materiales.

Para estimar el tamaño promedio de partícula, las partículas fueron consideradas como esféricas y el diámetro volumen-área fue calculado con la siguiente expresión.

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Donde:

d = tamaño promedio de partícula

d_i = es el diámetro de la muestra directamente de la micrografía

n_i = es el número de partículas dentro del diámetro d_i

En las Imágenes de DF-TEM de los catalizadores se aprecian diferencias de tamaño de entre 1 y 50 nm, se hizo el cálculo con la ayuda del analizador de imágenes (CONTAGE particule). Se puede apreciar diferencia de tamaños de partícula teniendo un acercamiento de 10 nm (Fig. 18). Se observa una distribución de tamaños de partícula en el catalizador monometálico a) $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con un valor promedio de 1.1 nm y el bimetalico b) $\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 2.2 nm, para el caso del monometálico c) $\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 57.6 nm la distribución de tamaños de partícula es mayor. debido al método de síntesis y la sal precursora (Cai, y otros, 2012).

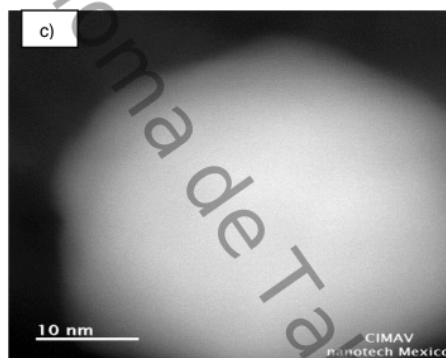
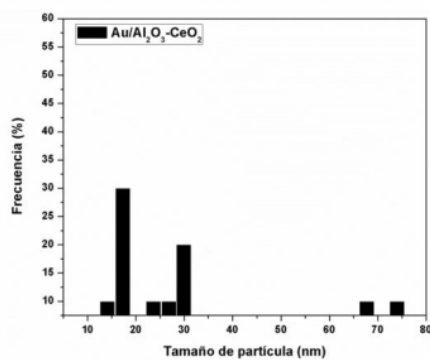
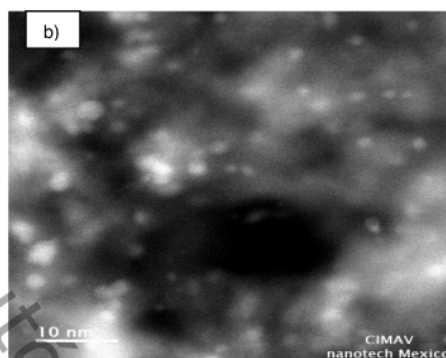
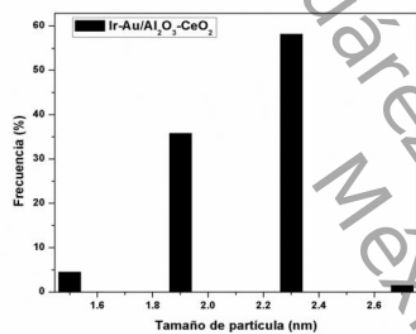
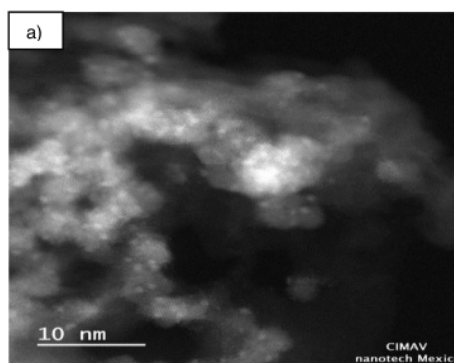
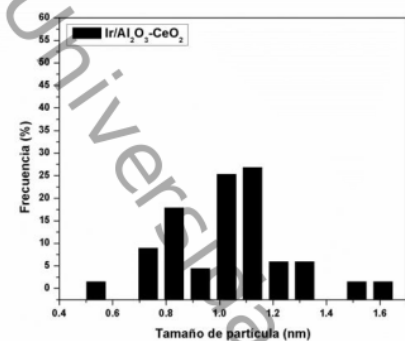


Figura 19.- Tamaños de partícula e imágenes DF-TEM en los catalizadores a) Ir/Al₂O₃-CeO₂, b) Au-Ir/Al₂O₃-CeO₂ y c) Au/Al₂O₃-CeO₂

En la figura 19 se observa presencia de partículas individuales de Ir y Au, a su vez la forma core-shell/Ir-Au se comprueba propuesta en el análisis TPD- H_2 , observada manera heterogénea (Wang, Hsu, & Wang, 2014). En la micrografía mostrada se observan tamaños de partículas de Au mayores a las de Ir.

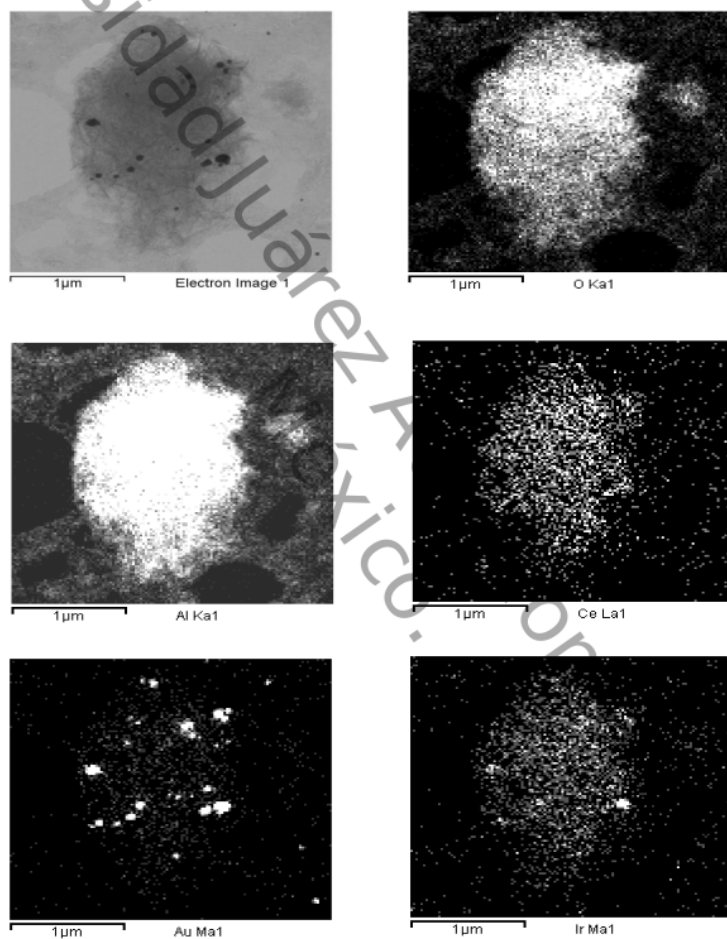


Figura 20.- Mapeo del catalizador Ir-Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

En la Figura 20 se muestra un diagrama con una breve representación de la forma core-shell de Nanopartículas bimetálicas, los círculos amarillos representan a las partículas de Au y las de color café a las de Ir. Con el método de la recarga disminuye el tamaño de partícula, y en el otro caso cuando el Au recubre al Ir (Astruc, 2008), que son confirmadas con la ayuda de la técnica Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la Figura 19.

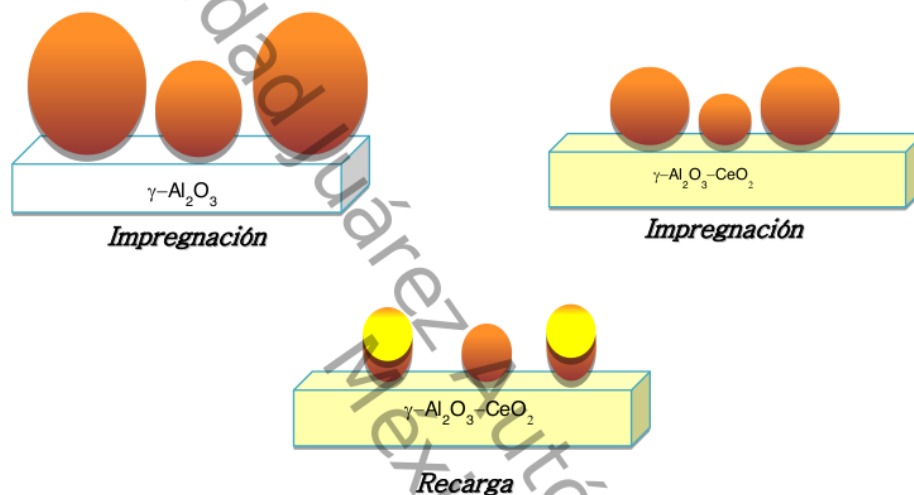


Figura 21.- Diagramas de clúster de Ir y Au, con los diferentes métodos.

4.7. Evaluación catalítica en OCVH del MTBE

Los datos de las áreas por cromatografía de gases fueron procesados para obtenerlos en porcentaje de degradación mostrados en la Tabla 12 de las reacciones del MTBE en la OCVH (formula usada en el capítulo 3). En la Figura 22 se revela el porcentaje de conversión durante los 60 min de reacción, y los valores de porcentaje de degradación del COT. La fórmula usada para el porcentaje de conversión de COT es la siguiente:

$$X_{Toc} = \frac{[MTBE]_i^{Toc} - [MTBE]_{60}^{Toc}}{[MTBE]_i^{Toc}}$$

Donde

$[MTBE]_i^{COT}$ = concentración de contaminante por COT al inicio.

$[MTBE]_{60}^{COT}$ = concentración de contaminante por COT después de 60 min de reacción.

Tabla 12.- Porcentajes de conversión de MTBE, COT y selectividad de CO_2 en la OCVH de MTBE.

Catalizador	Porcentaje de conversión	COT	SCO_2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	59%	32%	54.20%
$\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	73%	62%	84.90%
$\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	69%	49%	71.01%
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	51%	33%	64.70%

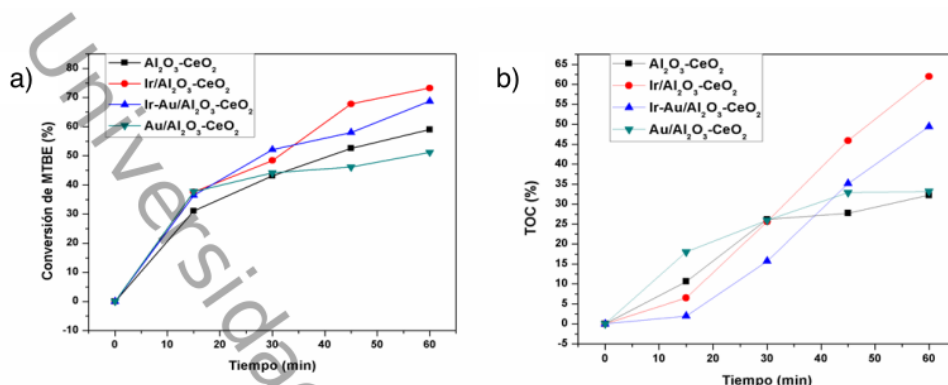


Figura 22.- a) Conversión del MTBE y b) Porcentaje de COT de MTBE a 60 min de reacción de los catalizadores $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ e $\text{Au-Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

El material que presenta mayor conversión de MTBE fue $\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ con 73%. El análisis de correlación entre actividad vs área superficial específica nos relevó que no tiene dependencia al área superficial específica BET, en vez de ello el tamaño de partícula y el contenido del promotor CeO_2 juegan un rol importante. La presencia de CeO_2 promueve la transferencia de oxígeno al sistema haciendo que se tenga mayor oxidación, como podemos observar los catalizadores soportados en Al_2O_3 convierten menos del 50% del MTBE (Sedjame, Fontaine, Lafaye, & Barbier Jr, 2014).

La incorporación del Au al catalizador de Ir disminuyó la actividad de degradación (73 a 51 %), ocasionado por la presencia de residuos de cloro provenientes de las sales precursoras de oro e iridio que envenenan a las reacciones de oxidación inhibiendo la actividad, lo cual se traduce en la disminución de la conversión del MTBE.

Los resultados de medición del Carbono Orgánico Total (COT) permiten dilucidar los residuos de carbono presentes en el agua por la presencia del MTBE no convertido y los intermediarios que se forman durante la reacción y que no son convertidos en CO_2 . Como se puede observar en la Tabla 12 para los materiales evaluados el soporte a pesar de mostrar una buena degradación de MTBE no tiene una significativa mineralización lo cual se traduce en la presencia de

intermediarios (Tabla 13) con una concentración de 150 ppm siendo el terbutanol el de mayor concentración (68 ppm), seguido por el metanol (58 ppm) y finalmente el etanol (24 ppm) , la presencia de nanopartículas de Ir aumenta la selectividad al 84.90 % y disminuye las concentraciones de metanol (38 ppm) y terbutanol (30 ppm) sin embargo aumenta la concentración del etanol (37 ppm) siguiendo ambos materiales (soporte e Ir/soportado) la misma vía de reacción. La presencia del Au-Ir en el soporte disminuye la selectividad hacia CO_2 (71.01 %) debido a que un número importante de nanopartículas de Ir están recubiertas de Au como se ha demostrado en la figura 21 presentando el fenómeno core-shell en las nanopartículas bimetalicas que forman intermediarios como el metanol (50 ppm), 2-propanol (38 ppm) y terbutanol, el catalizador de Au soportado aumenta en un 10 % la selectividad hacia CO_2 (64.71 %) con respecto al soporte (54.20 %) pero con intermediarios en mayor concentración (166 ppm) distribuidos en metanol (75 ppm), acetona (32 ppm) y terbutanol (59 ppm).

Tabla 13.- Porcentaje de CO_2 e intermediarios (1 hora de reacción)

Catalizador	S_{CO_2}	Concentración de intermediarios (ppm)					Total ppm	$S_{\text{intermediarios}} (\%)$
		Metanol	Etanol	Acetona	2-propanol	Terbutanol		
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	54.20%	58	24	0	0	68	150	45.80%
$\text{Ir/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	84.90%	38	37	0	0	30	105	15.10%
$\text{Ir-Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	71.01%	50	0	0	38	23	111	28.99%
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	64.70%	75	0	32	0	59	166	35.30%

Como se puede observar en las Figuras 23 (a-d) los intermediarios de reacción aparecen a lo largo del proceso de la oxidación por vía húmeda de los materiales evaluados, la diferencia en productos de reacción la presentan los catalizadores bimetalicos Au-Ir y Au, en la aleación bimetalica aparece el 2 propanol pero no así la acetona que aparece en el catalizador monometalico de Au. Para estudios posteriores se podrían probar catalizadores libres de cloruros para estudiar más a

detalle este fenómeno, sin embargo, en este estudio se puede concluir que el catalizador con precursor de cloro con la mayor actividad y selectividad hacia CO_2 y la menor formación de intermediarios fue el monometálico de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

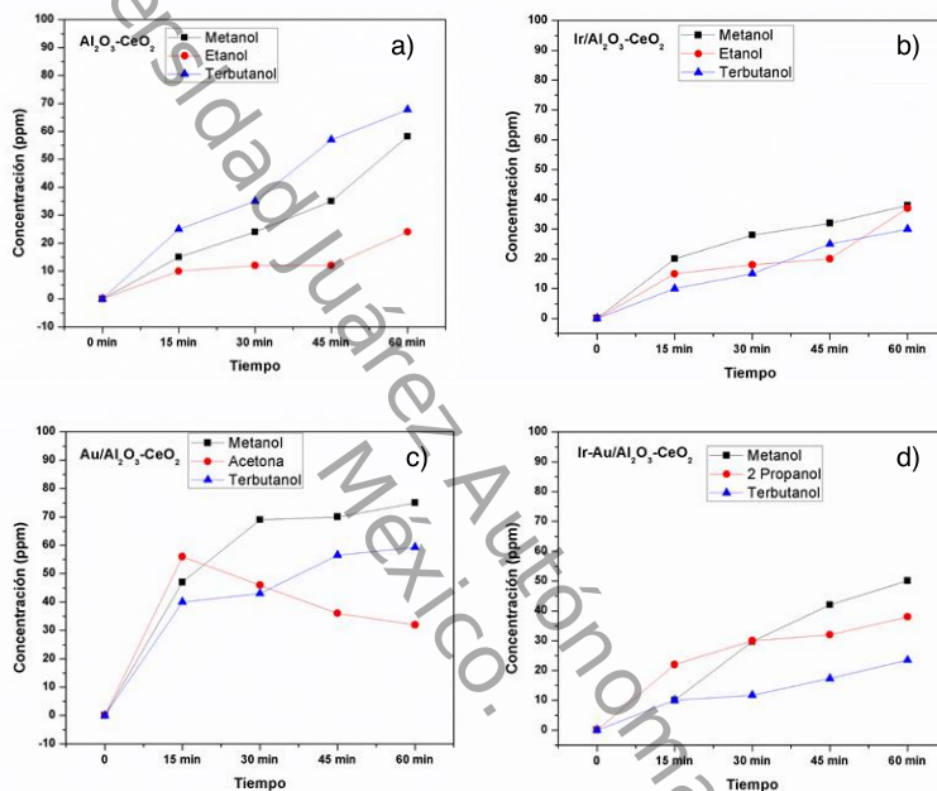


Figura 23.- Intermediarios de reacción de la OCVH del MTBE (1 hora de reacción) para los catalizadores a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, b) $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, c) $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ y d) $\text{Ir-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Conclusiones

Gracias a las técnicas y métodos utilizados para la síntesis y caracterización de dichos materiales se concluye lo siguiente:

- Las áreas superficiales específicas se ven favorecidas con el método de la recarga ya que aumentan después de que los catalizadores fueron sometidos a este método. La serie en la que contiene Ceria es menor a la de Alúmina por acumulaciones de Ceria en los poros. No se encuentra una correlación del área con la actividad.
- De acuerdo con el análisis DRX se confirmó la presencia de la fase γ -alúmina con una geometría rombo-centrada. En cuanto se tiene Ceria con una estructura cúbica; ésta se segrega sobre la Alúmina obstruyendo su difracción. Se identificó una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) para el Au con la contribución del iridio ya que en sus formas monometálicas no es posible identificarlos por su escaso porcentaje en peso (1% en peso).
- De los espectros de UV-vis, se observan las bandas características del plasmón de Au, lo que indica una correcta síntesis del material, con tamaños nanométricos pertenecientes a nanopartículas, observando el plasmón de Au en 500 nm.
- Para el caso de los pulsos de H_2 y TPD- H_2 se tiene un acercamiento a estructuras core-shell, ya que el Au no quimisorbe H_2 y bloquea partículas de iridio que se ven en los catalizadores monometálicos de Ir, esto observado en la diferencia notable de cantidad de mmol/gcat quimisorbidos. Con la presencia de Ceria y el método de la recarga, el material se redispersa y se alcanzan tamaños menores de partícula; Ir-Au/ Al_2O_3 -CeO₂= 3.80 nm, y 29.3 % de dispersión metálica.

- Las imágenes de MEB típicas de materiales amorfos y de tamaños distintos, en su mayoría formando cúmulos, debido al método de síntesis por sol-gel, características de la alúmina, ya que por tener alta área superficial es amorfa, no se identificaron diferencia de fases en el modo de electrones retrodispersados. Nula apreciación de partículas metálicas de Ir y Au por su tamaño nanométrico.
- Los resultados de TEM nos confirman una tendencia en los tamaños obtenidos con TPD-H₂, en este caso para Ir/Al₂O₃-CeO₂=1.09 nm, Ir-Au/Al₂O₃-CeO₂= 2.19 nm, Au/Al₂O₃-CeO₂= 57.64 nm. Existe una correlación entre el tamaño y la actividad, ya que el de menor tamaño de partícula es el más activo. La presencia de Cl en los catalizadores bimetálicos provocó que las cargas δ⁻ se neutralizaran con los átomos de Au e inhibieron la formación adecuada de las especies hidroxilos capaces de atacar a la molécula de MTBE.
- Con respecto a la evaluación catalítica el mayor porcentaje de conversión se obtuvo con el catalizador monometálico de Ir/Al₂O₃-CeO₂ (73%), relacionando primordialmente sus propiedades metálicas y morfológicas, recalcando la presencia de las propiedades oxido-reductoras del Ce⁺³/ Ce⁺⁴ ya que es el que promueve la reacción de OCVH. Este catalizador a su vez es también el que promueve la mayor cantidad de mineralización (selectividad hacia CO₂ de 84.90%) con la menos concentración de intermediarios (105 ppm) distribuidos en metanol (38 ppm), terbutanol (30 ppm) y etanol (37 ppm).

Como perspectivas a futuros investigaciones: se deben realizar más lavados en la síntesis por recarga ya que las sales precursoras de Ir y Au influyeron en las propiedades catalíticas de los catalizadores debido a la presencia de cloruros.

APÉNDICES

APÉNDICE 1.- Fundamentos de técnicas de caracterización

- Fisisorción de N₂ con el método BET

La adsorción de N₂ a 77 K representa la técnica más usada para determinar la superficie del área del catalizador, y para caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa.

De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos de isoterma como se muestra en la Figura 23:

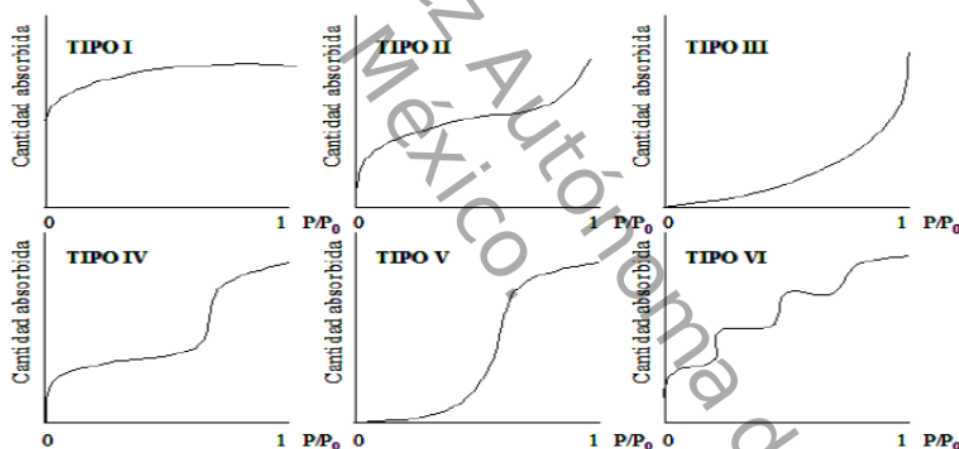


Figura 24.- Isotermas de adsorción utilizadas para la caracterización de materiales (Lowell, Thomas, & Thommes, 2004)

La isoterma del **tipo I** es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida “*n*” se aproxima a la máxima P/P_0 próximas a 1. Pero en algunos sistemas el valor de “*n*” aumenta mucho para $P/P_0 < 1$ y presenta un ciclo de histéresis.

Actualmente, se acepta el punto de vista de que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo

de isoterma I acostumbra a encontrarse en muchos tipos de carbonos porosos y de zeolitas.

La isoterma reversible del **tipo II**, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.

La isoterma **tipo III** es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isotermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.

La isoterma del **tipo IV**, se presenta en los sólidos mesoporosos. En este caso, el ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a $P/P_0 < 1$. Las isotermas de este tipo se presentan en la mayor parte de los catalizadores industriales.

La isoterma del **tipo V** no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, en la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

La isoterma del **tipo VI** se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas (Kim & Ihm, 2005).

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos Figura 24, estos son (Smith, 1989):

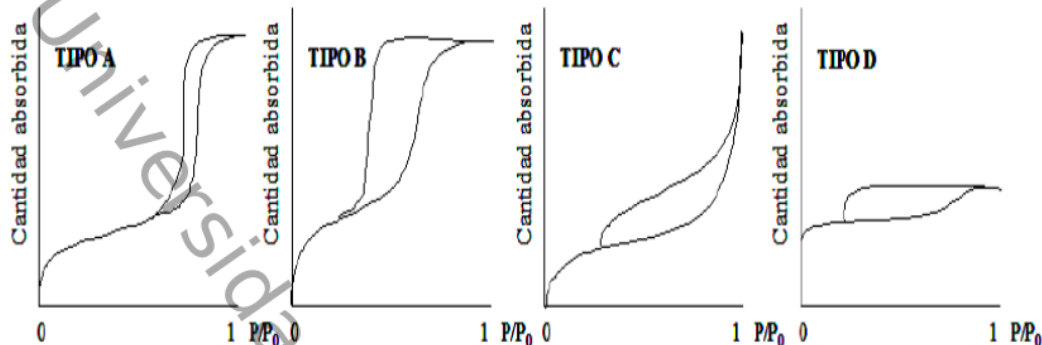


Figura 25.- Representación de los lazos de histéresis (Lowell, Thomas, & Thommes, 2004)

Histéresis tipo A y B: Características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo A y no uniformes en el tipo B. En el caso de los poros con forma de botella, la histéresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.

Histéresis tipo C y D: Son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo D y no uniformes en el tipo C. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histéresis.

- Espectrofotometría UV-Vis

La espectroscopía UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 kcal mol⁻¹), y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En algunos casos, los efectos y la detección pueden llegar al IR cercano (800-900 nm). En la espectroscopía UV-Vis, una especie química (en general una molécula, aunque puede tratarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo) absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE). La energía de la transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Planck (Association, 2002).

En general, los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del EF al EE. Los átomos dan líneas agudas, mientras que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz también se involucra energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el EE, tal como ocurre cuando se irradia al EF con la luz infrarroja. En este caso, se originan líneas de absorción de diferentes intensidades que no se resuelven, con la aparición de un continuo o banda. Para una sustancia determinada, la longitud de onda a la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se conoce como λ_{max} (Jentoft, 2004).

- Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa, da lugar a una dispersión. El físico inglés Bragg [Bragg, 1969] dio una explicación al fenómeno de la difracción de rayos X por un sólido cristalino que proporciona una visión muy simple e intuitiva. Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable con el espaciado interatómico en los cristales ($\sim 1\text{\AA}$), es por eso que se emplean rayos X,

neutrones y electrones. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, dado que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

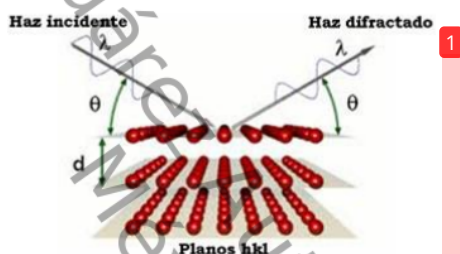


Figura 26.- Representación esquemática de la Ley de Bragg de difracción de rayos X por un cristal (Bermúdez Polonio, 1981)

El haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que los difractómetros trabajan por reflexión (Geometría de Bragg-Brentano).

Los requisitos para la difracción de rayos X (Ley de Bragg), son: (1) que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular. Para que los rayos interfieran constructivamente, la diferencia de camino debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda (λ). La diferencia de camino entre dos de esos rayos es $2d \sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia (Figura x), por analogía con la reflexión se dedujo que la interferencia constructiva se producirá cuando: $2d \sin\theta = n\lambda$

Esta ecuación conocida como ley de Bragg relaciona el espacio interplanar en un cristal " d " y la longitud de onda " λ " de los rayos X incidentes, " n " es el orden de la reflexión. La relación anterior indica que la medición de la intensidad del haz difractado en función del ángulo incidente conducirá a un patrón de difracción que es característico de la estructura cristalina de la muestra irradiada. En las muestras policristalinas (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por un polvo es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (h, k, l) estén en condiciones de difractar (Bermúdez Polonio, 1981).

- Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Análisis superficial de materiales, proporcionando información morfológica y topográfica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características con una alta magnificación. Con él se pueden observar los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen por lo que sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro.

Esta técnica tiene como principio los distintos tipos de interacciones que ocurren entre un haz de electrones y un material determinado. También se pueden producir emisión de rayos x, cuando se desprenden electrones de niveles internos de la muestra por interacción de electrones primarios que sirven para hacer un análisis químico de la composición elemental de la muestra mediante espectroscopía por energía dispersada y longitud de onda (EDS y WDS) (Victor Poblete, 2001). Los electrones son generados en un filamento que es calentado, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 5 a 50 kV. Los

electrones acelerados que salen del cañón son colimados en un haz mediante lentes electromagnéticas de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible y así tener una mejor resolución. Los detectores miden la cantidad de las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la muestra que son convertidas en señales electrónicas y amplificadas convencionalmente para dar información de la zona que se está observando y proporcionando más características de la zona. De los productos de la interacción del haz de electrones con el material se obtienen electrones secundarios y retrodispersados. Los secundarios vienen de las zonas superficiales, son de baja energía (<50kV), tienen una resolución de 100 Å y permiten obtener imágenes tridimensionales; SEI (Secondary Electron Imagen). En cambio los retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra, estos son más energéticos (del orden de los keV), provienen de zonas más profundas y permiten generar imágenes cuyo contraste depende del número atómico (Z), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie; BEI (backscattered Electron Imagen), tienen una resolución promedio de 1000 Å. El rango de aumentos de equipos convencionales puede llegar hasta 50000x y la resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. (Goldstein, y otros, 2003)

- Quimisorción (TPD-H₂ y Pulsos de H₂)

Calculo del tamaño de partícula metálica es necesario conocer el área metálica superficial. Además del cálculo de la dispersión.

- TPD-H₂

La desorción a temperatura programada (TPD) está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción del gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados.

Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la que se requiere para la formación de enlaces. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura. La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden caracterizar diferentes tipos de centros mediante la utilización de varias moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda H_2 o CO mientras que para determinar centros básicos se utiliza CO_2 y para determinar centros ácidos se utiliza NH_3 o piridina (Queralt, 2002).

- Pulsos de H_2

Como ya se ha mencionado en el apartado anterior, la quimisorción se diferencia de la fisisorción en la especificidad de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente (sólo se produce en unos centros determinados) y la formación de un enlace químico de elevada energía. Esta especificidad permite emplear la quimisorción en la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula, capaz de interaccionar exclusivamente con centros metálicos. La adsorción debe realizarse en condiciones de trabajo en las que predomine la quimisorción sobre cualquier otro proceso. Para poder utilizar este procedimiento en el cálculo de áreas metálicas es necesario conocer la estequiometría centro metálico-molécula sonda. Teniendo en cuenta estos puntos, los gases más utilizados para la determinación del área metálica mediante quimisorción son el H_2 y el CO (Queralt, 2002).

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión por sus características es una herramienta muy versátil para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopía de dispersión de energía de rayos-x (EDS). En la modalidad de STEM es posible hacer estudios de dispersión de partículas y mapeos químicos. Este opera con el mismo principio que un microscopio óptico, pero usa electrones en lugar de luz. 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. Esta constituido básicamente, por: cañón de electrones, lentes electromagnéticas, pantalla.

El cañón de electrones de un microscopio electrónico es el responsable de la generación del haz de electrones, para acelerar los electrones, es necesario aplicar una diferencia de potencial o voltaje, los voltajes más comúnmente usados se encuentran en el rango de 100 a 300 mil Volts (kV), que con los avances más recientes permiten tener resoluciones atómicas de por debajo de 1 Å. Debe reunir ciertos requerimientos, entre ellos que produzca un alto brillo y tenga alta sensibilidad. Las fuentes de electrones pueden ser termoiónicas o de emisión de campo. El tipo de generador electrónico más común es el de emisión termoiónica. Este está constituido por un filamento (F) (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt (G) que rodea el filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo (A) se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

Existen diferentes señales que se seleccionan por separado para generar distintos tipos de imágenes y obtener datos analíticos. En el TEM 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 partícula, su red cristalina, interfaces 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 (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado (Williams & Carter, 2009).

APÉNDICE 2. - Imágenes de SEM

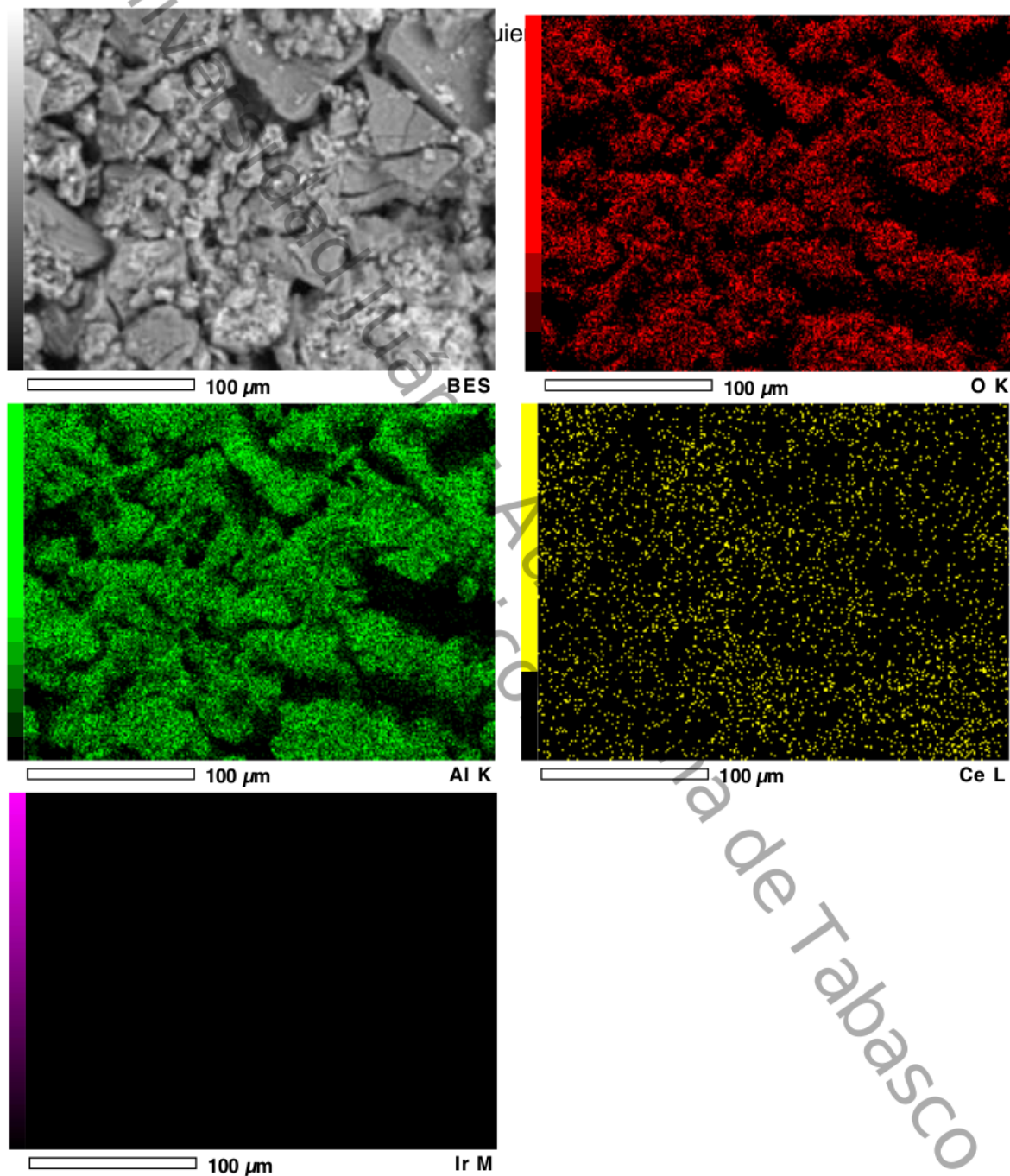


Figura 27.- Mapeo del catalizador Ir/Al₂O₃-CeO₂

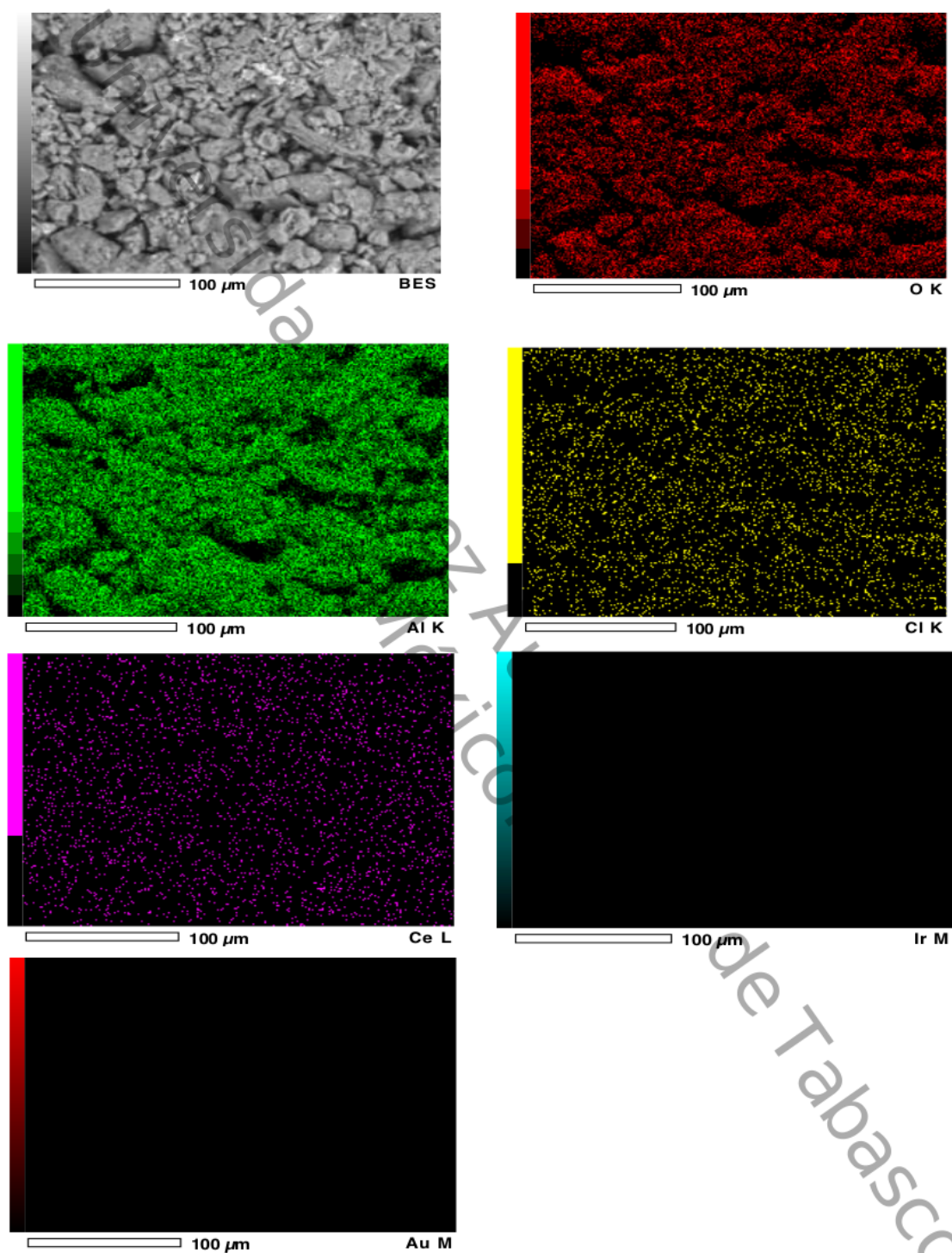


Figura 28.- Mapeo del catalizador Au-Ir/ Al_2O_3 - Al_2O_3 - CeO_2

Bibliografía

- Ancilloti, F., & Fattore, V. (1998). *Fuel Processing Technology*, 163.
- Associattion, A. P. (2002). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (20 Edition ed.).
- Astruc, D. (2008). *Nanoparticles and catalysis*. Wiley-VCH.
- Beltran, F., Rivas, F., Fernandez, L., Alvarez, P., & Espinoza de los Monteros, A. (2002). Kinects of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 6510-6517.
- Bermúdez Polonio, J. (1981). *Métodos de difracción de rayos X Principios y Aplicaciones*. Ed. Pirámide S.A.
- BOND, G. C. (1985). The origin of particle size efects in heterogeneous catalysis. *surface Science*, 966-981.
- Cai, W., Wang, F., Daniel, C., van Veen, A., Schuurman, Y., Descorme, C., . . . Mirodatos, C. (2012). Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: A structure sensitivy analysis. *Journal of Catalysis*, 137-152.
- Cervantes , A., Del Angel, G., Torres, G., Lafaye, G., Barbier Jr., J., Beltramini, J., . . . Espinosa de los Monteros, A. (2013). Degradation of methyl tert-butyl ether by catalytic wet air oxidation over Rh/TiO₂-CeO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 2-9.
- Cervantes, A., & Del Angel, G. (2014). *Síntesis y caracterización de catalizadores Rh y Rh-Au soportados en TiO₂-CeO₂ para la oxidación vía húmeda de contaminantes orgánicos*. México, DF.
- Chan, S., Fung, S., & Sinfelt, J. (1988). Laser Raman studies of the preparation of Pt and Ir catalyst systems. *J. Catal*, 113, 164-171.
- Che, M., & Bennet, C. (1989). The influence of particle size on the catalytic properties of suported metals. *Adv. Catal.*, 36, 55-172.

- Chen, I.-P., Lin, S.-S., Wang, C.-H., & Chang, S.-H. (2007). CWAO of phenol using CeO₂/g-Al₂O₃ with promoter- Effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration. *Chemosphere*, 66, 172-178.
- Collado Leyva, I. (2009). *Análisis PIONA de las gasolinas Magna Sin y Premium por Cromatografía de Gases. Tesis de Licenciatura*. UJAT.
- Cuauhtémoc, I., & del Angel, G. (2007). *Catalizadores de Rh-soportados y su aplicación en la oxidación catalítica en fase líquida de aditivos contaminantes presentes en la gasolina*. México. DF.
- Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., Angeles-Chavez, C., & Padilla, J. (2009). *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 10, no. 4, 512-520.
- Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., & Torres, G. (2006). Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Metil Ter-Butil Éter (MTBE) utilizando Catalizadores de Rh/y-Al₂O₃: Efecto de la adición de Sn y Ce. *Journal Catalysis*, 211-217.
- Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., & Bertin, V. (2008). *Catalysis Today*, vol. 133-135, no. 1-4, 588-593.
- Cuauhtémoc, I., Del Angel, G., Torres, G., Angeles-Chavez, C., & Navarrete, J. (2011). *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, 180-187.
- D.S., C. (1995). *Tesis de Doctorado. Catalisadores Ir/yAl₂O₃ - Interacao Metal-Suporte*. Lorena, Brasil: FAENQUIL.
- de Boer, J. (1958). *The structure and properties of porous materials*. Butterworth, London.
- Del Angel, G., Torres, G., & Bertin, V. (2000). *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2531-2536.
- Dükkanci, M., & Gündüz, G. (2009). *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 6, 913-919.
- Dung Tran, N., Michéle Besson, Descorme, C., Fajewerg, K., & Louis, C. (2011). *Catalysis Communications*, vol. 16, no. 1, 98-102.

- Espinosa, G., Del Angel, G., Barbier Jr., J., Bosch, P., Lara, V., & Acosta, D. (2000). Catalytic behavior and active bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions. *Journal of molecular Catalysis A; Chemical.*, 253-262.
- Espinosa, G., Del Angel, G., Barbier, J., Bosch, P., Lara, V., & Acosta, D. (2000). Catalytic behavior and active sites structure of PtAu/Al₂O₃ bimetallic catalysts prepared by surface redox reactions. *Journal of Molecular Catalysis*, 164, 253-262.
- Feldheim, D., & Foss, C. (2002). *Metal nanoparticles Synthesis, Characterization, and Applications*. Nueva York: Marcel Dekker: Inc.
- Garten, R., & Sinfelt, J. (1980). Structure of Pt-Ir catalysts: Mössbauer spectroscopy studies employing ⁵⁷Fe as probe. *J. Catal.*, 62, 127-139.
- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Lyman, C., Lifshin, E., . . . Michael, R. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (3r. ed. ed.). New York: Kluwer Academic.
- Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonneviot, L., & Larachi, F. (2000). Catalytic Wet Oxidation of Phenol Over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ Catalysts. *Catalysis Today*, 379-388.
- Haruta, M., & Daté, M. (2001). *Applied catalysis A: General*, vol. 222, no. 1-2, 427-437.
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). *Chem Lett*, 405.
- Huang, Y., Fung, S., Gates, W., & McVicker, G. (1989). The effect of Pt-Ir interaction on Ir agglomeration and catalytic performance. *J. Catal.*, 192-202.
- Ilieva, L., Pantaleo, G., Ivanov, I., Zanella, R., & Venezia, A. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, 6505-6515.

- Imamura, S., & Fukuda, A. (1988). Wet oxidation catalyzed by ruthenium supported on cerium (IV) oxides. *Industrial. Engineering Chemical. Research.*, 721.
- Ito, M. M., & Akita, K. (1989). Wet Oxidation of Oxygen-Containing and Nitrogen-Contain Organic Compounds Catalysed By Cobalt (III) Oxide. *Industrial. Engineering. Chemical. Research*, 894-899.
- Iturbe, R., Flores, C., Flores, R., & Torres, L. (2005). *Chemosphere*, Vol. 61, no. 11., 1618-1631.
- Iturbe, R., Flores, R., & Torres, L. (2003). *Water, air, and Soil Pollution*, Vol. 146, no. 1-4, 261-281.
- Janez Levec. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catalysis Today* 124, 172-184.
- Janez Levec, & Albin Pintar. (2007). *Catalysis Today*, 172-184.
- Jentoft, F. (2004). *Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy*. Berlin, Alemania: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.
- Kim, S., & Ihm, S. (2005). Nature of carbonaceous deposits on the alumina supported transition metal oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol. *Topics in Catalysis*, 171-179.
- Kondarides, D., & Verykios, X. (1998). *J. Catal.*, 52-64.
- Lafaye, G., Micheaud-Especel, C., Montassier, C., & Marecot, P. (2002). Characterization of bimetallic rhodium-germanium catalysts prepared by surface redox reaction. *Applied Catalysis A; General.*, 19-30.
- Lafaye, G., Micheud-Especel, C., Montassier, C., & Marecot, P. (2002). Characterization of bimetallic rhodium-germanium catalysts prepared by surface redox reaction. *Applied Catalysis A*, 19-30.

- Lowell, S., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore size and Density*. Florida: Kluwer Academic Publishers.
- Lucking, F., Koser, H., Jank, M., & Ritter, A. (1998). Iron Powder, Graphite and Activated Carbon As Catalysts For The Oxidation of 4-Chlorophenol With Hydrogen Peroxide In Aqueous Solution. *Water-Research*, 2607-2614.
- Martínez Corbella, B. (2010). *Estudio de interacciones superficiales de H₂, O₂ y CO con catalizadores de Au soportados, aplicado a la oxidación de CO(PROX)*. Madrid: Departamento de Física Química Aplicada.
- Méndez-Cruz, J., Ramírez-Solís, J., & Zanella, R. (2011). *Catalysis Today*, 172-179.
- Mitani, M., & Séller, A. (2001). *Appl. Catal. B. Environmental*, 87.
- Nedyalkova, R., Michéle Besson, & Descorme, C. (2010). *Studies in Surface and Catalysis*, vol. 175, 177-184.
- Oliviero, L., Barbier, J., Duprez, D., Guerrero, A., Bachiller, B., & Rodriguez, I. (2000). Catalytic Wet Air oxidation of Phenol and Acrylic Acid over Ru/C and Ru-CeO₂/C Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 267-275.
- Pintar, A., & Levec, J. (1994). Catalytic Liquid Phase Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. A Kinetic Investigation. *Industrial Engineering. Chemistry Research*, 3070-3077.
- Pliego Notario, O. (2009). *Efecto del precursor de Rutenio en la actividad catalítica de catalizadores Ru/Al₂O₃ y Ru/Ce-Al₂O₃ en la oxidación de oxigenados de gasolinas. Tesis de Licenciatura. . UJAT.*
- Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A., & Gulari, E. (2013). Effect of catalyst preparation on Au/Ce_{1-x}Zr_xO₂ and Au-Cu/Ce_{1-x}Zr_xO₂ for steam reforming of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*(38), 1348-1362.

- Qin, J., Zhang, Q., & Chuang, K. (2001). Catalytic Wet Oxidation of P-Chlorophenol over Supported Noble Metal Catalysts. *Applied Catalysis B Environmental*, 115-123.
- Queralt, M. S. (2002). *Estudio de sistemas níquel-magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos*. Tarragona Cataluña, España: Departament de Química Física i Inorgánica. Universitat Rovira i Virgili.
- Ramírez Vazquez, O. (2009). *Catalizadores de oro soportados para oxidar contaminantes orgánicos en fase líquida*. Tesis de Licenciatura.
- Rivas, F., Kolaczowski, S., Beltran, F., & Mclurgh, D. (1999). Hydrogen Peroxide Promoted Wet Air Oxidation of Phenol: Influence of Operating Conditions and Homogeneous Metal Catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 390-398.
- Santos, A., Yustos, P., Durban, B., & García, F. (2001). Catalytic Wet Oxidation of Phenol: Kinetics of Phenol Uptake. *Environmental Science and Technology*, 2828-2835.
- Sedjame, H.-J., Fontaine, C., Lafaye, G., & Barbier Jr, J. (2014). On the promoting effect of the addition of ceria to platinum based alumina catalysts for VOCs oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233-242.
- Shaw, D. (1980). *Introduction to colloid and surface chemistry*. Butterworth-Heinemann.
- Sinfelt, J., & Via, G. (1982). Structure of bimetallic clusters. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of Pt-Ir clusters. *J. Chem. Phys.*, 76(6), 2779-2785.
- Sinfelt, J., Heights, B., & Barnett, A. (1974). *U.S: Patente n° 3835034*.
- Smith, J. (1989). *Ingeniería de la cinética química*. Continental.

- Subramaniam, S., & Schwarz, J. (1991). Stoichiometric composition of platinum, iridium and platinum-iridium catalytic precursors. *Appl. Catal.*, 68, 131-147.
- Tejendra, D., Mayoorika, S., I.A., P., & Vipul, S. (2016). Insight of dipole surface plasmon mediated optoelectronic property tuning of ZnO thin films using Au. *Optical Materials*, 673-679.
- Torres, J. (2003). *L'oxydation par Vpie Humide (OVH) à l'oxygène moléculaire dans un réacteur tubulaire catalytique à lit fixe automatisé*. Paris: Université Pierre et Marie Curie Paris-VI.
- V.B., L. (1995). Disertación de Maestrado. Catalisadores Ir-Pt/ γ -Al₂O₃ preparados por impregnaciones sucesivas e coimpregnación.
- Victor Pobleto, P. (2001). *Ciencia de los Materiales "Microscopía Electrónica de Barrido"*. Pilleux C. Etal.
- Wang, C.-H., Hsu, H.-C., & Wang, K.-C. (2014). Iridium-decorated Palladium-Platinum core-shell catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 427, 91-97.
- White, R., Daughtrey, W., & Wells, M. (1995). *Toxicol Lett.*, 82-83.
- Williams, D., & Carter, C. (2009). *Transmission Electron Microscopy*. New York: Springer.
- Xue, J., Huang, Y., & Schwars, J. (1988). Interaction between iridium and platinum precursors in the preparation of iridium-platinum catalysts. *Appl. Catal.*, 42, 61-76.
- Zack, P., Nadim, F., Hoag, G. E., & Liu, S. (2001). United States experience with gasoline additives. *Energy Policy*, 1-5.

Catalizadores bimetálicos de Ir-Au preparados por el método de la recarga con cloruro de iridio

INFORME DE ORIGINALIDAD

15%

ÍNDICE DE SIMILITUD

FUENTES PRIMARIAS

1	web10.unl.edu.ar:8080 Internet	500 palabras — 4%
2	www.scribd.com Internet	342 palabras — 3%
3	docplayer.es Internet	325 palabras — 2%
4	doi.org Internet	320 palabras — 2%
5	archivos.ujat.mx Internet	113 palabras — 1%
6	www.tdx.cat Internet	94 palabras — 1%
7	hdl.handle.net Internet	87 palabras — 1%
8	cimav.repositorioinstitucional.mx Internet	86 palabras — 1%
9	ri.ujat.mx Internet	49 palabras — < 1%

10	vsip.info Internet	42 palabras — < 1 %
11	rinacional.tecnm.mx Internet	32 palabras — < 1 %
12	repositorio.uptc.edu.co Internet	27 palabras — < 1 %
13	www.uab.cat Internet	23 palabras — < 1 %

EXCLUIR CITAS

ACTIVADO

EXCLUIR FUENTES

DESACTIVADO

EXCLUIR BIBLIOGRAFÍA

ACTIVADO

EXCLUIR COINCIDENCIAS < 18 PALABRAS