UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA, ACCIÓN EN LA FE"

División Académica de Ciencias Básicas

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS CoWAu/AlZrCe

Tesis para Obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

L. Q. Christian Uzcanga Domínguez

Director de Tesis:

Dr. Ignacio Cuauhtémoc López

Codirector de Tesis:

Dr. José Gilberto Torres Torres

Cunduacán, Tabasco, a 5 de Marzo del 2017

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

DIRECCIÓN

2 de febrero de 2017

Lic. Christian Uzcanga Domínguez
Pasante de la Maestría en Ciencias
con orientación en Materiales
P r e s e n t e.

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 **"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS CoWAu/AlZrCe",** en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL POR TESIS DE MAESTRÍA para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón
Director

DIVISION ACADEMICA DE CIENCIAS BASICAS
DIRECCIÓN.

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

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CARTA DE 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: ***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS CoWAu/AlZrCe***, 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 mas 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 este documento.

Se firma la presente autorización en el municipio de Cunduacán, Tabasco a los tres días del mes de febrero del año dos mil diecisiete.

Autorizo

Lic. en Química Christian Uzcanga Domínguez
Matrícula 132A16007

AGRADECIMIENTOS

A todas esas personas que por su amor y compromiso con la ciencia y con la investigación, me han brindado su apoyo constante y desinteresado, facilitando materiales e instalaciones para el desarrollo experimental de este trabajo. Dr. José Gilberto Torres Torres, Dr. Ignacio Cuauhtémoc López, Dr. José Lumbreras Pacheco, M. C. Jorge Santiago Ferráez Hernández, M. C. Adib Abiu Silahua Pavón, M. C. Juan Carlos Arévalo Pérez, Ing. Anabel Gonzáles Díaz y el Dr. Richart Falconi Calderón.

Agradezco el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar la Maestría en Ciencias con Orientación en Materiales dentro del programa de maestrías de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, incluido en el Programa de Becas de Posgrado de Calidad (PNPC).

A la universidad Juárez Autónoma de Tabasco y la División Académica de Ciencias Básicas.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

RESUMEN

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales como sistemas catalíticos en áreas científico-tecnológicas ha tomado mayor importancia ya que proponen el mejoramiento y el uso de sistemas nanoestructurados (nanopartículas metálicas) como catalizadores, debido a la escala tan minúscula (rango de los nm), donde podemos encontrar fenómenos totalmente nuevos cuyas propiedades físicas y químicas cambian y hacen que el comportamiento sea de manera diferente a los elementos de mayor escala. El principal objetivo de este trabajo, es investigar la influencia del Au sobre las propiedades superficiales y catalíticas del catalizador bimetálico soportado en óxidos mixtos, preparando dos soportes con porcentajes totalmente diferentes uno del otro, para que de esta forma se pudiera observar los valores obtenidos por las distintas caracterizaciones. Para lo cual se llevó a cabo la síntesis de los soportes: S1: $Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y S2: $Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, sintetizados por el método sol-gel a 550 °C, ya que este método aporta propiedades físicas muy interesantes, permitiendo controlar la porosidad de un material; obtener solidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial. De lo cual se puede resaltar que el zirconio y el cerio confieren propiedades catalíticas a la alúmina combinando altas áreas de superficie específica, una estructura porosa que permite buena difusión, alta estabilidad térmica lo que permite que se lleve a cabo la transferencia de masa que lo hacen un soporte aplicable en distintos tipos de reacciones. Lo cual nos da un impacto positivo para poder dispersar las fases activas y promotores metálicos en la superficie del soporte; dichos soportes se modifican con metales que favorezcan el almacenaje de iones oxígeno y así la estructura cristalina sea más estable y las fases cristalinas se retengan por más tiempo promoviendo una sinergia entre los metales que se van a impregnar.

Se obtuvieron catalizadores monometálicos: A1:$Co_{5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$, A2:$Co_{5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ y bimetálicos: B1:$Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y B2:$Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, sintetizados por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda a 400 °C. La impregnación de la disolución que contiene el soluto (metal a impregnar), se transfiere hasta el interior de los poros por medio de una correcta difusión, conservando lo más estable posible sus propiedades iniciales. También se obtuvieron catalizadores monometálicos: C1:$Co_{5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$, C2:$Co_{5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ y bimetálicos: D1:$Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y D2:$Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, sintetizados por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico a 400 °C. Este método consiste en una adsorción en disolución de nuestro metal a

impregnar, que tiene lugar por interacción de los iones en los centros activos del soporte, tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas pero conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte y estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores. Sintetizándose también catalizadores trimetálicos: E1:$Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y E2:$Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda y recarga a 400 °C. Y otro par de catalizadores trimetálicos F1:$Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y F2:$Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico y recarga a 400 °C. Las impregnaciones realizadas en los catalizadores bimetálicos de CoW fueron sintetizadas por dos métodos, para identificar el anclaje de los metales al soporte, para después realizar la última impregnación por el método de recarga de Au, que consiste en que el precursor de metal activo se somete a un cambio en la valencia durante el proceso de deposición, siendo una técnica muy recurrente porque causa buena re-dispersión, reestructuración de CoW/AlZrCe y anclaje del metal noble en este caso el Au en los catalizadores bimetálicos, confiriéndoles una buena área superficial y una mayor interacción entre los metales en la superficie, aumentando los sitios activos. Los soportes y catalizadores se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), esta técnica nos permitirá determinar la cristalinidad del sólido o las posibles fases cristalinas que lo componen. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa de Sólidos (UV-Vis/DRS), permite comparar la radiación absorbida e identificar los plasmones de oro y relacionarlos con el tamaño de partícula metálica. Áreas BET (Fisisorción de N_2), para conocer el área específica del soporte así como el tamaño y volumen de poros. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR), ya que ofrece información directa de la naturaleza química de la superficie y de las especies adsorbidas, así como de la estructura y grupos funcionales. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM); Microanálisis de la Composición Química Elemental (EDS); Electrones Secundarios (SE); Electrones Retrodispersados (BSE) para extraer información química y morfológica acerca de la muestra.

El presente trabajo de investigación se estructura de la siguiente manera:

Se comienza presentando una breve introducción del problema al que se enfrentan los objetivos de este proyecto de investigación.

En el Capítulo1 se resume la investigación de una revisión bibliográfica exhaustiva para poder explicar la interacción entre el: cobalto, tungsteno y oro [$Co - W - Au$] con el soporte de alúmina,

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

zirconio, cerio $[Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2]$. Además se explica las razones de porque estos soportes proporcionan una mayor actividad a los catalizadores y la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas. Y una amplia gama de reacciones en las que son utilizados estos nanomateriales y sus diversas aplicaciones a nivel científico e industrial.

En el Capítulo 2 se explican los métodos de síntesis involucrados en cada una de las etapas del proceso, se hace la descripción del método experimental desarrollado para la síntesis de soportes y catalizadores. Se describen las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas para los soportes y catalizadores sintetizados en este proyecto.

En el Capítulo 3 se presentan las interpretaciones y discusiones de los resultados físicos y químicos de los soportes y catalizadores obtenidos de la parte experimental.

En la etapa final se concluyen los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, de los resultados obtenidos de la parte experimental descrita en el capítulo 3 relacionado con la caracterización de los catalizadores soportados.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
%	Porcentaje
°C	Grados centígrados
g	Gramos
h	Hora
K	Adimensional
L	Litros
m	Masa
min	Minuto
mL	Mililitros
nm	Nanómetros
T	Temperatura
t	Tiempo
V	Volumen
ρ	Densidad
p. m	Peso molecular

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
α	Alfa (Alpha)
β	Beta (beta)
δ	Delta (delta)
η	Eta, (eta)
γ	Gamma (gamma)
χ	Ji (chi)
κ	Kappa
λ	Lambda (lambda)
μ	Mi (mu)
θ	Zeta (theta)
Cosθ	Ángulo de Bragg
π	Pi (pi)
Φ	Fi (phi)
α	Alfa (Alpha)

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Abreviaturas

Abreviatura	Término
Al_2O_3	Óxido de aluminio
$C_{12}H_{27}AlO_3$	Trisecbutóxido de aluminio
$C_4H_{10}O$	1-butanol
Co_3O_4	Oxido de cobalto
Fe_2O_3	Óxido de hierro
H_2	Dihidrógeno (deuterio)
$H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$	Metatungstato de amonio hidratado
$HAuCl_4 * 3H_2O$	Ácido tetracloroáurico trihidratado
N_2	Nitrógeno molecular
O_2	Oxígeno diatómico (oxígeno molecular)
NH_4OH	Hidróxido de amonio
Al	Aluminio
Au	Oro
BCC	Cúbica Centrada en el Cuerpo
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BSE	Electrones retrodispersados
$Ce\ (NO_3)_3.6H_2O$	Nitrato de cerio hexahidratado
Ce	Cerio
CeO_2	Óxido de cerio
CO	Monóxido de carbono
$CoN_2O_6 * 6H_2O$	Nitrato de cobalto hexahidratado
Co	Cobalto
DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Microanálisis de la composición química elemental

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ÍNDICE

GENERALIDADES	17
Introducción	18
OBJETIVOS	20
Objetivo general	20
Objetivos particulares	20
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	22
1. 1. Soportes para catalizadores	22
1. 1. 1. El óxido de aluminio	22
1. 1. 2. El óxido de zirconio	25
1. 1. 4. El óxido de cerio	27
1. 2. Catalizadores	29
1. 2. 1. Cobalto	30
1. 2. 2. Tusgteno	31
1. 2. 3. Oro	31
1. 2. 3. 1. Tamaño y forma de las partículas de Au	32
1. 2. 3. 2. Interacción Au-soporte	32
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2. 1. Métodos de síntesis	35
2. 1. 1. Sol-gel	35
2. 1. 2. Impregnación por vía húmeda	36
2. 1. 3. Impregnación por baño ultrasónico	37
2. 1. 4. Método de recarga	38
2. 2. Descripción del método experimental para soportes y catalizadores	40

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 2. 1. Síntesis de los soportes de óxidos mixtos por el método sol-gel 41

2. 2. 2. Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación por vía húmeda 44

2. 2. 2. 1. Catalizadores monometálicos sintetizados por vía húmeda 44

2. 2. 2. 2. Catalizadores bimetálicos sintetizados por vía húmeda 45

2. 2. 3. Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación por baño ultrasónico 47

2. 2. 3. 1. Catalizadores monometálicos sintetizados por baño ultrasónico 47

2. 2. 3. 2. Catalizadores bimetálicos sintetizados por baño ultrasónico 49

2. 2. 4. Síntesis de los catalizadores por el método de recarga 51

2. 2. 4. 1. Catalizadores trimetálicos impregnados por recarga 51

2. 3. Descripción de las técnicas de caracterización de soportes y catalizadores 52

2. 3. 1. Difracción de Rayos X (DRX) 53

2. 3. 1. 1. Procedimiento experimental 54

2. 3. 2. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible (UV-Vis/DRS) 54

2. 3. 2. 1. Procedimiento experimental 55

2. 3. 3. Áreas BET (Fisisorción de N_2) 56

2. 3. 3. 1. Procedimiento experimental 56

2. 3. 4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR) 57

2. 3. 4. 1. Procedimiento experimental 58

2. 3. 5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 58

2. 3. 5. 1. Procedimiento experimental 59

CAPÍTULO 3. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS 61

3. 1. Difracción de Rayos X (DRX) 61

3. 2. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible (UV-Vis/DRS) 68

3. 3. Áreas BET (Fisisorción de N_2) 74

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3. 4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR) 83

3. 5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) 89

3. 5. 1. Microanálisis de la composición química elemental (EDS) 93

3. 5. 2. Electrones secundarios (SE) 97

3. 5. 3. Electrones retrodispersados (BSE) 99

CONCLUSIÓN 102

Recomendaciones 103

ANEXOS 126

ANEXO 1 126

ANEXO 2 134

ANEXO 3 139

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 22

Tabla 1.Parámetros de red de las fases cristalinas de la zirconia 27

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 35

Tabla 1. Estequiometría propuesta para la síntesis de S1 y S2 42

Tabla 2. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores A1 y A2 44

Tabla 3. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores B1 y B2 46

Tabla 4. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores C1 y C2 48

Tabla 5. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores D1 y D2 49

Tabla 6. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 52

CAPÍTULO 3. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS 61

Tabla 1. Ángulos de difracción y planos cristalinos de los elementos 61

Tabla 2. Tamaño promedio del cristal, calculado con la ecuación de sherrer 62

Tabla 3. Área específica, diámetro y volumen promedio de poro, obtenidos por BET 74

Tabla 4. EDS del catalizador trimetálico E1 94

Tabla 5. EDS del catalizador trimetálico E2 95

Tabla 6. EDS del catalizador trimetálico F1 95

Tabla 7. EDS del catalizador trimetálico F2 96

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS 22

Figura 1. Proyección tridimensional de la estructura de $\gamma - Al_2O_3$ 24

Figura 2. Estructura de $\gamma - Al_2O_3$ 24

Figura 3. Modelo estructural de $\gamma - Al_2O_3$ 25

Figura 4. Estructuras cristalinas de la zirconia 26

Figura 5. Estructura cristalina del CeO_2 28

Figura 6. Estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio 28

Figura 7. Componentes de un catalizador 29

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 35

Figura 1. Etapas del proceso sol-gel 36

Figura 2. Pasos en la impregnación del componente activo 37

Figura 3. Baño ultrasónico 38

Figura 4. Esquema de trabajo experimental 40

Figura 5. Sistema de síntesis de Al-Zr-Ce 41

Figura 6. Rampa de calentamiento para la calcinación de los soportes. 43

Figura 7. Diagrama de la preparación de los soportes de S1 y S2 43

Figura 8. Calcinación/reducción de los catalizadores monometálicos 45

Figura 9. Diagrama de la preparación de los catalizadores A1 y A2 45

Figura 10. Calcinación/reducción de los catalizadores bimetálicos 46

Figura 11. Diagrama de la preparación de los catalizadores B1 y B2 47

Figura 12. Calcinación/reducción de los catalizadores monometálicos 48

Figura 13. Diagrama de la preparación de los catalizadores C1 y C2 49

Figura 14. Calcinación/reducción de los catalizadores bimetálicos 50

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 15. Diagrama de la preparación de los catalizadores D1 y D2 50

Figura 16. Sistema de síntesis de catalizadores trimetálicos, por el método de recarga 51

Figura 17. Difracción (esquemática) y espectrómetro de DRX utilizado 53

Figura 18. Espectrofotometría (esquemática) y espectrofotómetro UV-Vis/DRS utilizado 54

Figura 19. Analizador de áreas BET (esquemática) y equipo de fisisorción de N_2 utilizado 56

Figura 20. Espectrofotómetro (esquemática) y equipo de FTIR utilizado 57

Figura 21. Microscopio (esquemática) y equipo de SEM utilizado 58

CAPÍTULO 3. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS 61

Figura 1. DRX de los soportes S1 y S2 63

Figura 2. DRX de los catalizadores A1, A2, B1 y B2 64

Figura 3. DRX de los catalizadores C1, C2, D1 y D2 65

Figura 4. DRX de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 66

Figura 5. UV-Vis/DRS de los soportes S1 y S2 68

Figura 6. UV-Vis/DRS de los catalizadores A1, A2, B1 y B2 70

Figura 7. UV-Vis/DRS de los catalizadores C1, C2, D1 y D2 71

Figura 8. UV-Vis/DRS de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 72

Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes S1 y S2 75

Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores A1, A2, B1 y B2 76

Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores C1, C2, D1 y D2 78

Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 80

Figura 13. Distribución de poro de los soportes y catalizadores 81

Figura 14. FTIR de los soportes S1 y S2 83

Figura 15. FTIR de los catalizadores A1, A2, B1 y B2 85

Figura 16. FTIR de los catalizadores C1, C2, D1 y D2 86

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 17. FTIR de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 87

Figura 18. SEM del catalizador bimetálico B1 90

Figura 19. SEM del catalizador bimetálico D1 91

Figura 20. Espectro EDS del catalizador bimetálico B2 93

Figura 21. Espectro EDS del catalizador bimetálico D2 94

Figura 22. SE de los soportes S1 y S2 98

Figura 23. BSE de los catalizadores trimetálicos E1 y E2, obtenida a x3000 aumentos 99

Figura 24. BSE de los catalizadores trimetálicos F1 y F2, obtenida a x3000 aumentos 100

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

GENERALIDADES

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

GENERALIDADES

Introducción

Los materiales nanoestructurados son sólidos que tienen alta densidad de defectos (bordes de grano, defectos puntuales, etc.), de modo que la distancia entre defectos vecinos es cercana a las distancias interatómicas. Debido a este alto grado de desorden, estos materiales pueden presentar nuevas propiedades (ópticas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc.). También se ha encontrado la retención de fases que no son termodinámicamente estables, que en muchos casos tienen mejores propiedades que las estables [79]. El campo de la catálisis proporciona la oportunidad de desarrollar nuevos procesos catalíticos [109]. El diseño y caracterización es de gran interés, ya que del 80-90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química actual, involucran la utilización de catalizadores [149], sin embargo de la amplia gama de catalizadores, los de mayor impacto económico son los catalizadores heterogéneos. En adsorción y catálisis se utilizan óxidos con propiedades que favorecen de manera sinérgica diversos procesos de reacción. El desempeño de los catalizadores y el soporte tienen una función importante, puesto que de sus propiedades depende la dispersión del metal activo, estas propiedades son resultado del método de preparación y precursores utilizados [78]. La presente tesis se enfoca en la síntesis de óxidos mixtos de diferente composición, con miras a su aplicación como soporte de catalizadores trimetálicos. Ya que los óxidos tienen importantes aplicaciones industriales, debido a las propiedades superficiales y estructurales que presentan, tales como: altas áreas superficiales, alta porosidad, entre otras [98,245]. Se sabe que el óxido de aluminio ofrece alta superficie interna que permite controlar la distribución de tamaño de poro y permaneciendo estable a ciertas temperaturas [226], es un material resistente a la corrosión, capaz de remover aniones y cationes, en estado natural se encuentra en el corindón y en la bauxita [27]. El óxido de zirconio permite que el cerio se introduzca dentro de su estructura para mejorar su capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC-Oxigen Storage Capacity, por sus siglas en inglés), al mismo tiempo incrementa la estabilidad térmica [194,97]. El óxido de cerio ha sido reconocido como un aditivo importante para el almacenamiento de oxígeno. Sin embargo, ha presentado algunas desventajas, como la pérdida o disminución de su área superficial, estrechamente relacionada con capacidad de almacenamiento de oxígeno [338,246]. La combinación de estos óxidos permite obtener un sólido con importantes propiedades para diferentes

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

aplicaciones, entre ellas como soporte de catalizador [99]. Así que nos enfocaremos al estudio de algunas propiedades fisicoquímicas de fundamental importancia, por sus destacadas características como él; área específica, volumen y diámetro de poro [178], ya que se ha demostrado que el tamaño de poro resulta decisivo en la obtención de catalizadores más eficientes [261, 87] . Por otro lado, la acidez característica de los óxidos mixtos, promueve la obtención de catalizadores altamente activos ya que se considera, que existe relación directa entre la acidez Lewis en la parte superficial de los soportes binarios y el mejoramiento de la dispersión de la fase activa [325, 212, 191]. Mientras que la síntesis de nanopartículas de metales nobles ha cobrado gran importancia hoy en día debido a sus múltiples aplicaciones [227, 248], ya que promete beneficios de cualquier índole, desde planos médicos, tecnológicos o beneficios al medio ambiente [224]. Es importante diseñar y controlar las características de las nanopartículas (NP), ya que de ellas dependen las novedosas propiedades catalíticas de las estructuras con dimensiones nanométricas que dependen fuertemente del tamaño y forma, así como de la naturaleza del material [6, 260]. En la actualidad han surgido diversos métodos para la síntesis de estos materiales a escala nanométrica con un control sobre la forma y tamaño de las (NP), suficientemente bueno para ser empleadas en diversas aplicaciones [101, 301]. Se realizó la síntesis de catalizadores mono-bi y trimetálicos $Co - W - Au/Al - Zr - Ce$, preparados por el método sol-gel, impregnación sucesiva por vía húmeda, impregnación sucesiva por baño ultrasónico y el método de recarga. Ya que en la actualidad el desarrollo de catalizadores ha evolucionado a través del tiempo [314]. El cobalto elemento del grupo VIII-A es conocido como promotor ya que se agrega al soporte para mejorar su actividad catalítica [204], tiene la capacidad de catalizar reacciones de oxidación [145, 220]. Ha sido empleado en diversas reacciones, sobresaliendo en la oxidación de alcanos y alquenos ligeros [249, 319, 220]. La investigación ha evolucionado empleando nuevos precursores [85, 328], hoy se sabe que la adición de tungsteno a catalizadores monometálicos de cobalto, le confiere una alta actividad y selectividad catalítica [102, 287], obteniéndose mayores dispersiones en el catalizador monometálico [233], ya que su función catalizadora le permiten ser usado, como catalizadores ácidos en las reacciones de oxidación, tanto en solución como en estado sólido [203]. El oro comparado con los metales del grupo VIII, fue considerado un catalizador fuertemente inerte en catálisis, debido a que no posee orbítales d libres (Au: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$), responsables de la actuación de los metales en la mayoría de las reacciones catalíticas [36, 126, 267]. Así que depositar Au sobre los catalizadores bimetálicos [36, 72], muestra

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

buenas dispersiones del metal sobre el soporte [289], poseen una elevada superficie específica, la cual es ligeramente superior a la de los catalizadores impregnados con Au, bajo otros métodos de síntesis [36]. Por esta razón, se ha puesto principal interés en los óxidos mixtos ($Al-Zr-Ce$), presentándose resultados referentes al efecto de los soportes de óxidos mixtos, sobre las propiedades superficiales de los precursores de (Co-W-Au), en función de la composición del soporte y del método de preparación.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar materiales catalíticos nanoestructurados trimetálicos $CoWAu/AlZrCe$.

Objetivos particulares

- Sintetizar soportes de $Al-Zr-Ce$ variando el porcentaje de óxidos mixtos, por el método sol-gel empleando precursores orgánicos.
- Impregnar fases activas de Co y W variando el porcentaje de metales, sobre los soportes de $Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda.
- Impregnar fases activas de Co y W variando el porcentaje de metales, sobre los soportes de $Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico.
- Depositar Au variando el porcentaje de metal, por el método de recarga, en catalizadores bimetálicos $Co-W/Al-Zr-Ce$ y determinar la formación de nanoestructuras de Au en el catalizador trimetálico.
- Determinar el efecto de la adición de los metales $Co-W-Au$ en la estructura de los catalizadores $Al-Zr-Ce$.
- Caracterizar los catalizadores de $Co-W-Au/Al-Zr-Ce$ por medio de técnicas espectroscópicas: Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible con Reflectancia Difusa de Sólidos (UV-Vis/DRS), Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR), Áreas BET (Fisisorción de N_2) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1. 1. Soportes para catalizadores

La mayoría de los catalizadores heterogéneos está compuesto de un soporte y una fase activa [265, 114]. Muchas aplicaciones industriales requieren soportes o catalizadores que combinan altas áreas de superficie específica y una estructura porosa que permite una buena difusión del reactante a lo largo de las partículas internas del catalizador, así como una alta estabilidad termal [222]. Los soportes son la base estructural de los catalizadores [284]. Entre las características más importantes para un soporte, se encuentran la porosidad y la permeabilidad ya que de estos depende que se lleve a cabo la transferencia de masa que facilitará las reacciones. En la mayoría de los procesos de refinación las condiciones de temperatura y presión son severas sobre todo en la secciones de regeneración, por lo tanto se debe utilizar un catalizador que soporte dicha atmosfera, conservando lo más estable posible sus propiedades iniciales. Sin embargo, un soporte por sí solo puede no contener la resistencia adecuada a las condiciones de un reactor y con el transcurso del tiempo la estructura porosa del soporte se va deteriorando y la efectividad de sus funciones minimizando. Es por tal motivo que dichos soportes se modifican con metales que favorezcan el almacenamiento de iones oxígeno y así la estructura cristalina sea más estable y las fases cristalinas se retengan por más tiempo [90, 198]. Algunos óxidos mixtos exhiben fuerte acidez superficial (Brönsted o Lewis) debido al exceso de generación de cargas positivas y negativas en la estructura del óxido binario [316,218]. Es sabido que estos óxidos pueden favorecer la interacción metal-soporte lo cual mejora el desempeño catalítico debido a la capacidad almacenadora de oxígeno, cierta capacidad redox o a la generación de centros activos en la interfase entre el metal y el soporte [217].

1. 1. 1. El óxido de aluminio

El aluminio (Al), al contacto con el aire se cubre rápidamente con una capa dura y transparente de óxido de aluminio $[Al_2O_3]$ que resiste la posterior acción corrosiva. Las aleaciones de Al se extienden desde tubos de pasta dentífrica hasta alas de aviones [21]. El término alúmina se utiliza para designar cualquier material aluminoso, englobando también los hidróxidos de aluminio, en la nomenclatura estándar universal generalmente se reserva este término sólo para los polimorfos del Al_2O_3, dependiendo del material de partida (grado de cristalinidad, impurezas y alcalinidad) y del

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ciclo térmico que se utilice, pueden aparecer una serie de alúminas de transición (también denominadas metaestables), que se designan mediante letras griegas ($\gamma, \kappa, \chi, \theta, \eta$ y δ) [33]. La alúmina, está formada por cristales de Al_2O_3 de forma hexagonal y de tamaño pequeño. Las partículas más grandes se forman de numerosos cristales. La estructura forma un octaedro, en el cual seis grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno, forman un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de Al en el centro. El arreglo molecular en forma de octaedro se encuentra unido entre sí en una hoja llamada: alúmina u octaédrica [307]. El soporte de alúmina es utilizado en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento por sus propiedades superficiales (área superficial, porosidad, volumen de poro), acidez (Brönsted y Lewis), el grado de acidez (sitios ácidos fuertes, intermedios y débiles). Para el Al_2O_3 se tienen áreas superficiales entre $200 - 400\ m^2/g$ que se obtienen a partir de la descomposición térmica de hidróxidos, los cationes Al^{3+} se localizan en dos tipos de huecos: octaédricos y tetraédricos, los cuales están entre aniones de oxígeno. Además la relación: metal/oxígeno, ha permitido obtener la posible vacante para incorporar a otros metales que pueden provenir de fases activas depositadas, está relación es de $2/3$ para la $\gamma - Al_2O_3$ [32]. Que es la fase más relevante para nuestro estudio, es un material mesoporoso, con relativa alta área específica, que presenta sitios ácidos de Brönsted y Lewis y un diámetro de poro grande por lo que es ampliamente usada como soporte de metales, permitiendo una alta dispersión del metal. Estas características sumadas a su bajo costo, hace que sea uno de los soportes más utilizados en la elaboración de catalizadores [94]. Los sitios desocupados por un catión de Al^{3+} pueden ser ocupados por otros cationes como las fases activas de Co y W. Se ha encontrado que interaccionan fuertemente con la superficie del Al_2O_3 formando compuestos estables e inertes denominados aluminatos, por el contrario, si se evita la formación de estos aluminatos, incrementado actividad catalítica [86]. La fase cristalina más frecuente es el polimorfo $\gamma - Al_2O_3$, que se obtiene, generalmente, por deshidratación térmica de bohemita [33, 183]. Es la fase de transición con mayor número de aplicaciones industriales. Entre otras se destaca su uso como soporte de fases activas en petroquímica y otras industrias [152, 279, 183], es topotáctica, es decir, la morfología y el tamaño de partículas se conservan durante y después de la transformación. Durante la deshidroxilización se produce una pérdida de masa lo que conlleva un aumento de la superficie específica por tratarse de una reacción topotáctica, se describe la estructura cristalina de la $\gamma - Al_2O_3$ como una espinela AB_2O_4 con defectos en la que los átomos de oxígeno se encuentran formando un empaquetado cúbico, con empaquetamiento FCC compacto bien ordenado. Con

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México.

grupo espacial Fd3m, parámetro de red $a = 7.9$ Å y $Z = 8$ Å [181, 320, 183], la red espacial de los átomos de Al se encuentra desordenada lo que le confiere una mayor concentración de posiciones ácidas en su superficie [152, 279, 211, 183]. Ocupando las posiciones de Wyckoff 32e, y los 21 cationes de Al en los intersticios (para alcanzar la estequiometría Al_2O_3), ocupando las posiciones octaédricas 16d y las tetraédricas 8a [14, 183].

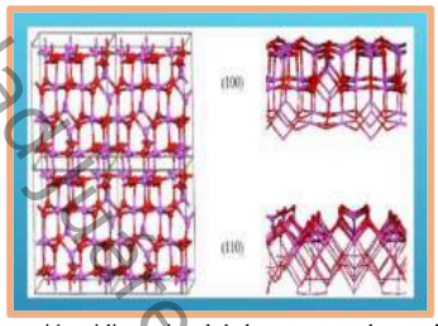


Figura 1. Proyección tridimensional de la estructura de $\gamma - Al_2O_3$ [183, 331].

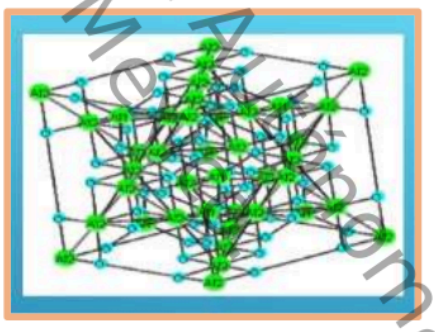


Figura 2. Estructura de $\gamma - Al_2O_3$ [183, 14].

No existe un consenso definitivo sobre las vacancias en la red, otros cationes pueden ocupar posiciones de Wyckoff desocupadas en la estructura normal de la espinela como las 16d, 16c, 8a, 8b, y 48f [187, 259, 256].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

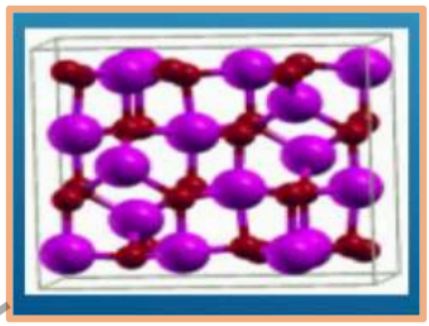


Figura 3. Modelo estructural de $\gamma - Al_2O_3$ [183, 15].

La estructura cristalina de $\gamma - Al_2O_3$ viene determinada por la velocidad de deshidratación, ya que un calentamiento rápido conlleva a la formación de la estructura cúbica tipo espinela. Por otro lado se ha comprobado que un prolongado tratamiento térmico o un aumento de la temperatura de síntesis dan lugar a una pérdida de la distorsión tetragonal en la red [281, 119, 183].

1. 1. 2. El óxido de zirconio

El zirconio (Zr), es utilizado para fabricar piezas de instalaciones en la industria química. Se utiliza en aleaciones, las cuales son empleadas para aplicaciones nucleares, ya que no absorben neutrones de manera inmediata [67]. El óxido de zirconio [ZrO_2], es un material que tiene diversas aplicaciones en la catálisis. Otras aplicaciones de interés se encuentran en el campo de la ingeniería y de las cerámicas refractarias [25, 18], es uno de los catalizadores heterogéneos más importantes [268, 169]. La gran diversidad de aplicaciones para el ZrO_2 son debido a sus propiedades ácido-base y de óxido-reducción [63], qué le permite comportarse como un catalizador en reacciones de alquilación, isomerización, esterificación, deshidratación del alcohol, la combustión, reacciones de hidrogenación, entre otros [299, 341]. Una desventaja del ZrO_2 es la disminución súbita de área específica durante la calcinación debido a un proceso de sinterización que ocurre al aumentar la temperatura del tratamiento térmico y da como resultados la disminución en el volumen del poro y aumento de promedio del diámetro [132]. Las propiedades mecánicas del ZrO_2 varían enormemente según la fase cristalina que esté presente [329, 262]. En catálisis se puede correlacionar la actividad catalítica con la fase cristalina en la que se encuentra el sistema, siendo la fase tetragonal del ZrO_2 la que presenta mayor actividad catalítica [329, 18, 231, 71, 340]. Por otra parte, las aplicaciones del ZrO_2 en catálisis, parece estar relacionada con su carácter bifuncional ácido – base

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[179, 69]. La zirconia presenta tres formas polimórficas: monoclínica (*m*), cúbica (*c*) y tetragonal (*t*) [35]. La zirconia pura es monoclínica a temperatura ambiente, esta fase es estable hasta 1150 °C; a temperaturas superiores a 1150 °C se transforma en la fase tetragonal y luego cúbica a 2370 °C. [134, 124, 115]. Estos polimorfos se representan en la Figura 4.

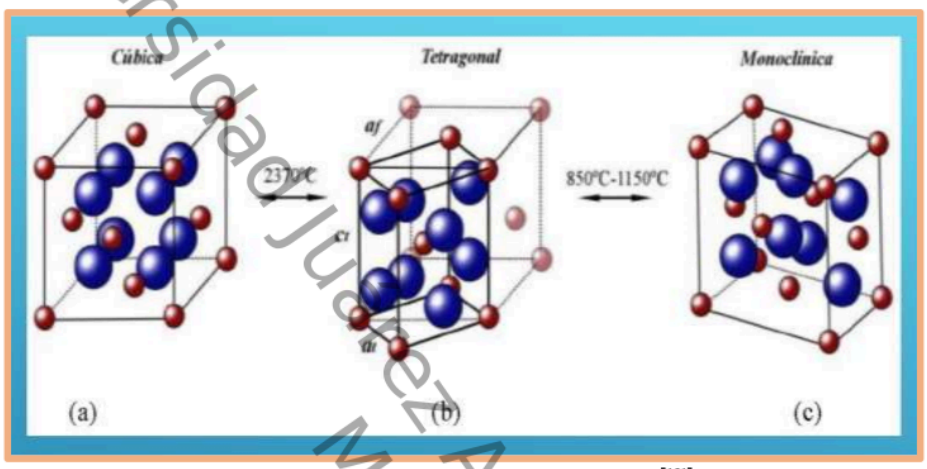


Figura 4. Estructuras cristalinas de la zirconia [131].

- ZrO_2 cúbica: es una fase estable a temperaturas comprendidas entre 2370 °C y su punto de fusión que es cercano a 2680 °C. Exhibe una estructura tipo fluorita donde cada ion de Zr^{+4} está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez cada ión de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de Zr^{+4}. Los iones de Zr^{+4} y de oxígeno forman una red FCC y CS, respectivamente [131].
- ZrO_2 tetragonal: es una fase estable a temperaturas comprendidas entre 1150 °C y 2370 °C. Posee una estructura donde cada ion Zr^{+4} está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 0.2455 nm y los otros cuatro a una distancia de 0.2065 nm. Esta estructura se puede describir como una distorsión de la estructura de la fluorita (CaF_2) [131].
- ZrO_2 monoclínica: es una fase estable a temperaturas inferiores a 1150 °C. Posee también una estructura de tipo fluorita distorsionada donde cada ion Zr^{+4} se encuentra rodeado por 7 iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano [131].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

11

Tabla 1. Parámetros de red de las fases cristalinas de la zirconia [131].

Estructura Cristalina	Parámetros de Red	Densidad
Cúbica	a = 5.124 Å	6.09 g/cm^3
Tetragonal	a = 5.904 Å	6.10 g/cm^3
	b = 5.177 Å	
Monoclínica	a = 5.156 Å	5.83 g/cm^3
	b = 5.191 Å	
	c = 5.304 Å	
	β = 98.9	

La transformación del Zr puro en diferentes fases cristalinas sin retener una sola estructura, se evita al dopar al Zr con determinados óxidos a modo de retener la estructura tetragonal "ideal para soportes", ya que los óxidos presentan la particularidad de formar una solución sólida con el Zr, dada su alta solubilidad en dicha fase, estas aleaciones basadas en Zr, se forman por la sustitución en la red de los iones Zr^{+4} por los iones de similar radio iónico [339].

1. 1. 4. El óxido de cerio

El Cerio (Ce), es uno de los lantánidos más abundantes. Es componente de la mezcla empleada en la preparación de piedras de mecheros, se emplea en medicina, así como en artillería para los proyectiles trazadores [60]. El óxido de cerio [CeO_2] [172] es ampliamente investigado como promotor estructural y electrónico para mejorar la actividad catalítica del soporte o de la fase activa, para dar selectividad y estabilidad térmica a los catalizadores [228, 276, 5]. La configuración electrónica del ($Ce: [Xe]4f^2 5d^0 6s^2$), puede exhibir los estados de oxidación Ce^{3+} y Ce^{4+} y estados intermedios, el impacto que tiene el Ce en la actividad catalítica está relacionado estrechamente con su alta capacidad que tiene para cambiar de estado de oxidación, esto es de Ce^{4+} a Ce^{3+}, o a especies no estequiométricas de Ce y viceversa [8, 10], propiedad relacionada con la capacidad de proveer átomos de oxígeno reactivo, incrementando la actividad catalítica en reacciones de tipo redox, como la combustión catalítica. La reacción del Ce se puede expresar

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

como: $2Ce^{+4}{}_2{}^{o} \leftrightarrow Ce^{3+}{}_2{}^{o}{}_3 + 0.5{}^{o}{}_2$. Una consecuencia de la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} es el cambio en el radio iónico mayor Ce^{3+} por uno menor Ce^{4+} respectivamente $(1.140\ Å$ y $0.97\ Å)$. El Ce incrementa la fuerza mecánica de la alúmina y estabiliza la pérdida de área superficial de ésta, favoreciendo la formación de $\gamma -$ alúmina. La baja cantidad de Ce hace más efectiva la promoción de la estabilidad térmica de la alúmina. De los óxidos de tierras raras, el más significativo es el CeO_2 [9,7]. El Ce es la única especie tetrapositiva estable como para existir en solución acuosa y también en compuestos sólidos [4]. Uno de los compuestos binarios del Ce (IV) es el O_2 y tiene la capacidad de absorber luz ultravioleta [312, 120], almacenar O en atmósferas oxidantes y liberarlo en atmósferas reductoras, esta propiedad lo posiciona como un componente importante de los catalizadores de oxidación y los de tres vías [62] además de la alta capacidad de oxidación [120, 188]. Tales propiedades lo han hecho un material muy importante en la fabricación de convertidores catalíticos para automóviles ya que puede reducir los óxidos de nitrógeno y oxidar el monóxido de carbono al mismo tiempo [188, 77, 170]. Estas propiedades se atribuyen a dos razones: 1) el bajo potencial redox entre Ce^{3+} y Ce^{4+} [151] y su estructura [202, 81].

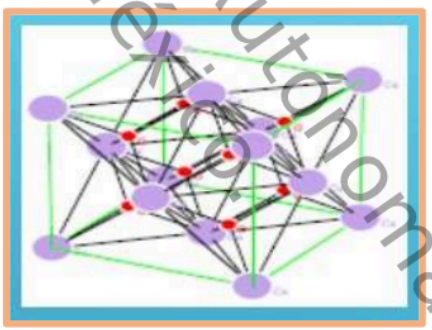


Figura 5. Estructura cristalina del CeO_2 [217].

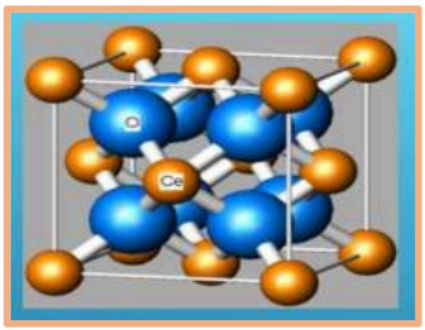


Figura 6. Estructura cristalina tipo fluorita del óxido de cerio [156].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México

El Ce es un sólido de color amarillo debido a la transferencia de carga de la especie Ce^{4+} a O^{-2} y es sabido que cristaliza bajo la estructura de la fluorita (CaF_2). La celda unidad de este óxido es un sistema cúbico centrado en las caras (FCC), en donde los iones Ce^{4+} forman un empaquetamiento cúbico cerrado y todos los sitios tetraédricos son ocupados por O^{-2} mientras que los sitios octaédricos permanecen vacantes. La celda unidad de este óxido puede ser considerada como un simple cubo en los cuales las posiciones en el centro de las caras y en las esquinas están ocupadas por iones Ce^{4+} [217]. Considerándose como típicos conductores iónicos, presentan una alta estabilidad en función de su empaquetamiento atómico y la probabilidad hacia la incorporación de dopantes que mejoran sus características catalíticas y de conducción [322, 302, 156].

1. 2. Catalizadores

En los últimos años el estudio sobre catalizadores se ha enfocado en la catálisis heterogénea. La razón de esto se debe a que los catalizadores en sistemas homogéneos son difíciles de manejar, son corrosivos, algunos son tóxicos, el separarlos de la corriente de los productos implica un elevado costo y normalmente se requiere de una etapa de proceso adicional [169]. Un catalizador es un material que funciona como promotor de reacciones, debido a que hace un mecanismo de reacción alterno, cada paso del cual tiene menor energía de activación en un proceso no catalizado, facilitando así la formación de compuestos e incrementando los beneficios dentro de un proceso. La actividad de los catalizadores depende de la extensión de su área superficial, los catalizadores sólidos casi siempre son porosos [308, 177]. Se encuentra constituidos por una fase activa, que determina la reacción química [75] un soporte que es un sólido estable de alta área superficial sobre el cual se deposita la fase activa y un promotor que incorpora la fase activa al soporte [277].

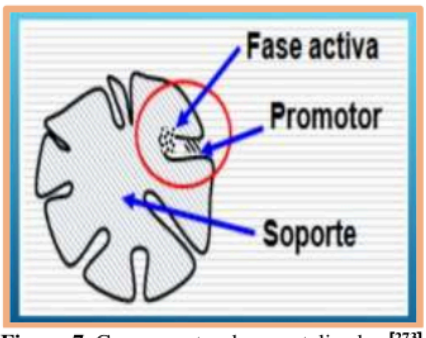


Figura 7. Componentes de un catalizador [273].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

1. 2. 1. Cobalto

El cobalto (Co), se utiliza para la obtención de aceros especiales, para colorear el vidrio y el esmalte de color azul, y como catalizador para obtener carburantes de la hulla [70]. Los óxidos tipo espinela presentan una estructura cristalográfica de la forma AB_2O_4, donde A representa a los átomos que ocupan sitios tetraédricos y B a los átomos que ocupan sitios octaédricos. Para el caso particular de la espinela de cobalto, A y B son reemplazados por iones de cobalto (II) y (III), respectivamente, de tal manera que la estructura cristalina presenta dos estados de oxidación, generando un efecto sinérgico con un incremento en el comportamiento catalítico [17]. Las espinelas de cobalto cobraron especial importancia para la electroquímica, debido a la posibilidad de ser utilizadas como electrocatalizadores, especialmente para reacciones de oxidación y reducción de oxígeno, producción de cloro, y oxidación de compuestos orgánicos en soluciones alcalinas [282]. La fase espinela desarrolla coloraciones azul intenso en esmaltes cerámicos siendo utilizables como pigmentos cerámicos en la industria de pavimento y revestimiento cerámico. El cobalto se ha integrado en la red de espinela en forma de disolución sólida indicado por el aumento del volumen [31]. El desarrollo de catalizadores ha evolucionado a través del tiempo hasta llegar a la actualidad. Los catalizadores comercialmente más reconocidos, son los fabricados por la compañía y Corporation basados en NiMo y CoMo [314, 49]. El estudio de compuestos de Co, Ni y Cu ha aumentado considerablemente a partir del descubrimiento de Brookhart y colaboradores, en relación a nuevos catalizadores para la polimerización de etileno. Dichos catalizadores, conocidos como no-metalocénicos, catalizan un homo o copolimerización de etileno con olefinas funcionalizadas [165]. Se ha realizado la síntesis, caracterización y actividad de nitruros de Co soportados en alúmina, utilizando la reacción de descomposición del monóxido de nitrógeno (NO) con el fin de estudiar las propiedades catalíticas de cada sólido [337, 55]. Se ha publicado sobre la actividad de los nitruros binarios y terciarios de Ni, Co y Mo en hidrodesulfuración (HDS) y hidrodesnitrogenación (HDN). Los nitruros bimetálicos proporcionan una alta actividad en el proceso de HDN, además en la ausencia de azufre, se encontró sinergia entre el Ni, Co y Mo. La suave con tiofeno proporcionó una alta actividad en el proceso de HDS y alta superficie específica [66]. También se ha realizado la síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de Co y V, el primero proporciona mayor actividad, mientras que el segundo proporciona una mayor estabilidad catalítica [271].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

1. 2. 2. Tungsteno

El tungsteno (W), tiene una gran resistencia eléctrica. Los principales usos son los filamentos de las lámparas incandescentes, los alambres en hornos eléctricos y la producción de aleaciones de acero que son duras y resistentes [327]. Hace algunos años se sintetizaron catalizadores trimetálicos de Ni-Mo-W (NEBULA), el cual puede ser tres veces más activo que los convencionalmente usados en la industria [309]. A raíz de esto, diversos grupos de investigación han venido desarrollando nuevos materiales catalíticos empleando diferentes precursores o haciendo modificaciones en los soportes [85]. Los catalizadores de Ni, Co y W y Ni-W, Co-W soportados son activos en HDS de tiofeno y tienen una gran selectividad a la formación de los isómeros cis-trans buteno. El más activo es el catalizador bimetálico Ni-W y CoW preparado por impregnaciones sucesivas, presenta una mayor actividad catalítica [102]. En estudios realizados sobre alúmina, se ha encontrado que el W impregnado forma una monocapa de especies heterogéneas que varían su acidez y que al incrementar el contenido de W, la especie predominante es WO_3 [162]. Se ha publicado que las especies de W con la solución de metatungstato de amonio hidratado depositado en alúmina se dispersan en una relación atómica igual [233]. En la preparación del óxido, el primer paso sería la reacción entre las especies de W-O-H y Al-OH para formar simultáneamente las especies de W=O y Al-O-W. El segundo paso sería la reorganización del oxotungstato en el soporte para formar la especie de W-O-W [56].

1. 2. 3. Oro

El oro (Au), es más maleable y dúctil que otros metales. Se utiliza en monedas y joyas en aleación con otros metales para darle la dureza necesaria. Tiene otros usos como colorante rojo para el vidrio, elaboración de piezas dentales y en la industria electrónica [232]. La forma más estable de Au es en estado metálico [44, 36]. Sin embargo, se sabe ahora bien que Au es aproximadamente 1000 veces más activo que Pt en la oxidación electroquímica y catalizadora de monóxido de carbono [118, 128, 336]. El Au también promueve muchas otras reacciones cuando se estabiliza en forma de nanopartículas atada al óxido de otro metal activo o un soporte mixto [43, 180]. La actividad del Au en la catálisis ha estado creciendo rápidamente en el mundo [129]. De forma general, en la preparación de los catalizadores de Au, se ha empleado dos tipos de soportes, activos e inertes. En

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

el primer caso se trata de óxidos metálicos reducibles Fe_2O_3, CeO_2, TiO_2, [173, 297, 298, 59, 274, 298], en el segundo, óxidos inertes, del tipo $\gamma - Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2$ [74, 275, 176, 113, 288].

1. 2. 3. 1. Tamaño y forma de las partículas de Au

Cálculos teóricos y estudios dentro del campo de las superficies [123, 292, 323] demuestran que superficies lisas de Au no disocian H_2 y O_2 a temperaturas por debajo de 100 °C, con lo que se concluye que el Au es inactivo en reacciones de oxidación e hidrogenación. Sin embargo, hay evidencias experimentales que demuestran que el Au como nanopartículas (d<5 nm) es capaz de intervenir en reacciones de oxidación [239, 54, 73], incluso a muy bajas temperaturas. Eso implica que el Au en forma de pequeñas partículas presenta propiedades muy diferentes a las que tiene en su estado másico. Una posible explicación se deduce a partir de cálculos de energías de adsorción, donde se determina que los calores de adsorción dependen del número de coordinación de los átomos de Au. Cuando disminuye el tamaño hay un mayor número de átomos de Au insaturados, que actúan de centros capaces de disociar al O_2 [184, 158]. Esto, junto a la mejora de la actividad catalítica observada en catalizadores pretratados en oxígeno, sugiere la existencia de especies $Au^{\delta+}$, que algunos autores han considerado fundamental para se generen diversas reacciones [117, 238, 130]. De forma general, cuando se disminuye el tamaño de la partícula, se producen varios fenómenos:

a) Aumenta el número de átomos superficiales, lo que disminuye su punto de fusión, aumentando su movilidad.

b) Los átomos superficiales se comportan como "entes individuales" debido a que hay menos enlaces entre los átomos.

c) El Au se encuentra soportado sobre un óxido metálico, hay mayor número de átomos en contacto íntimo con el soporte, lo que aumenta la cantidad de metal que existe en la periferia. Además del pequeño tamaño hay que considerar la forma de las partículas. Ésta va a depender del tipo de soporte [36, 72].

1. 2. 3. 2. Interacción Au-soporte

Se establece bien que el comportamiento de los catalizadores de Au soportados depende fuertemente del método de preparación, las nanopartículas de Au clasifican según el tamaño e interacción de metal-soporte [318]. Obtener nanopartículas de Au, es uno de los requisitos que

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México.

determina la actividad catalítica, pero no es el único. La interacción Au-soporte ha sido señalada como un aspecto importante, debido a que en la interfase Au-soporte, el Au sufre perturbaciones electrónicas en los átomos situados en bordes y esquinas que le hacen ser más activo (transferencia de carga (metal↔ soporte)). Además, el soporte puede aportar sitios de adsorción para los reactantes que pueden emigrar al Au. Por ello, el tipo de soporte empleado va a influir en la actividad de los catalizadores de Au. Muchos estudios apuntan que la presencia de defectos en los soportes (por ejemplo, vacantes de oxígeno) da lugar a partículas de Au cargadas negativamente que aumentan la actividad [65, 64, 267]. Se produce una retrodonación de carga desde las partículas de Au hasta el orbital antienlazante $2\pi^*$ de la partícula de Au, lo que promueve la activación de moléculas reactante adsorbidas. Otros estudios sostienen que la actividad se encuentra limitada en la interfase Au-soporte [296, 297, 127, 295, 36].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO 2
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental se divide en tres secciones: 1) métodos de síntesis 2) descripción del método experimental para soportes y catalizadores 3) descripción de las técnicas de caracterización de soportes y catalizadores.

2. 1. Métodos de síntesis

2. 1. 1. Sol-gel

La técnica sol-gel es un procedimiento a bajas temperaturas que permite controlar la porosidad de un material; obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial [106]. La síntesis de sol-gel consiste de varias etapas como son la hidrólisis, la formación del sol, de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies reactivas; la condensación de estas especies forma el gel al que se le sigue una etapa de añejamiento y secado a temperatura ambiente, para concluir con un tratamiento térmico. En esta síntesis, las condiciones de preparación son importantes para determinar características texturales del material [270]. Posee un alto potencial en síntesis inorgánica y es de gran utilidad en aquellos campos en los que es necesario una gran homogeneidad, pureza o la posibilidad de pérdida de algún componente volátil por la necesidad de acceder a altas temperaturas para alcanzar un grado de conversión adecuado [235, 57]. El proceso sol-gel parte de la obtención de un "sol" o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm., en un líquido que está en esta condición debido al movimiento Browniano. Habitualmente el "sol" es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metal-orgánicos. Posteriormente, se produce una transición a una fase sólida denominada "gel". El "gel" es un sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida [333, 50, 57]. Logra disminuir las distancias medias de difusión iónica, por lo que permite alcanzar más fácilmente estados de equilibrio y materiales difícilmente accesibles por otras vías. Para la preparación de los soportes de óxidos mixtos se empleó la vía sol-gel según la metodología de Regalbuto [266].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

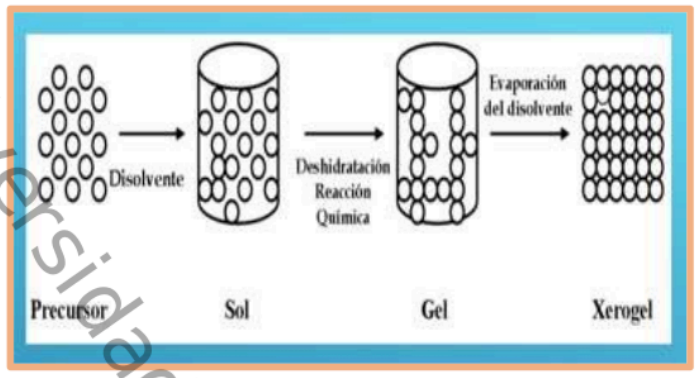


Figura 1. Etapas del proceso sol-gel [45, 218].

2. 1. 2. Impregnación por vía húmeda

Los métodos de impregnación por vía húmeda consisten en obtener soluciones estequiométricas de los cationes y tratarlas térmicamente para obtener el óxido mixto con el metal impregnado. La ventaja de este método es que una solución es homogénea en composición por su propia naturaleza; por lo tanto, si no se segregan productos intermedios, es posible obtener los catalizadores soportados en óxidos mixtos a temperaturas menores que las necesarias por la vía de reacción en estado sólido. Las soluciones se obtienen por disolución de sales solubles de los cationes requeridos o por disolución en medio ácido fuerte de los óxidos correspondientes. Se usa generalmente disolución en agua o ácido nítrico ya que por descomposición térmica no deja residuos sólidos [24]. La preparación de precursores catalíticos se efectuó por el método de impregnación por vía húmeda en equilibrio (wet impregnation), según la metodología de Huang y Schwarz [291]. En el método de impregnación por vía húmeda, el volumen del poro se satura con solvente, usualmente agua, antes de la impregnación y el soluto se transfiere hacia el interior de los poros solamente por medio de difusión [193]. Cuando se utiliza este tipo de interacción precursor-soporte, el tamaño y distribución de los pequeños cristales del metal tienen una fuerte dependencia de las propiedades físicas del soporte y de los tratamientos térmicos de acondicionamiento (calcinación y reducción) [343].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

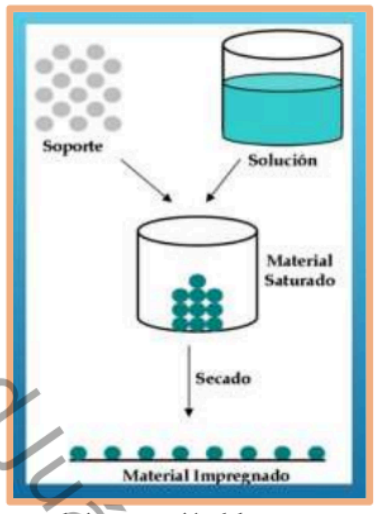


Figura 2. Pasos en la impregnación del componente activo [243, 218].

2. 1. 3. Impregnación por baño ultrasónico

La aplicación de baños ultrasónicos en las reacciones químicas y procesos. Es un método por adsorción en disolución en medio generalmente acuoso, que tiene lugar por interacción de los iones del compuesto metálico en disolución con los centros activos del soporte en suspensión. El exceso de disolvente se elimina mediante filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede consistir en una reacción de intercambio iónico entre el soporte y las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la disolución, o en una atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de distinta carga. Es un mecanismo que causa efectos de aceleración en los líquidos, aumento de velocidad de reacción, aumento en salida de reacción, uso más eficiente de la energía, activación de metales y sólidos, aumento de la reactividad de los catalizadores, mejora de la síntesis de partículas [310]. El método de impregnación por baño ultrasónico, es ampliamente utilizado en preparación de metales activados por la reducción del metal, generación de metales activados por sonicación, modificación de superficie morfología y tamaño de partícula por colisiones de partículas de alta velocidad, formación de materiales nanoestructurados amorfos, incluyendo alta superficie en metales de transición, aleaciones, carburos, óxidos y coloides, preparación de los coloides [311]. La preparación de catalizadores por este método tiene el inconveniente de que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, aunque conduce a dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México.

del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción, estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores [283].

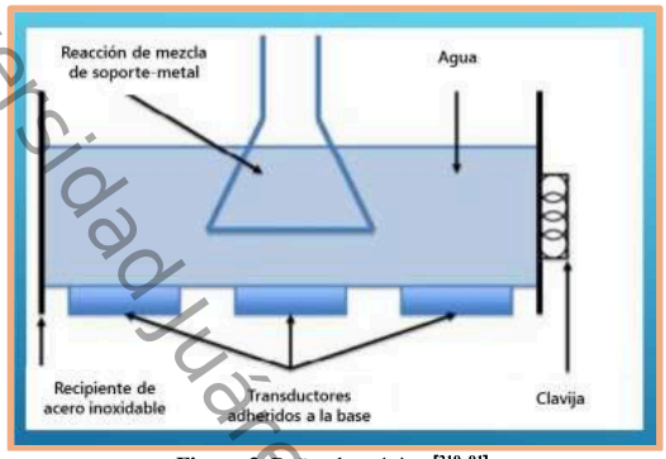


Figura 3. Baño ultrasónico [219, 91].

2.1.4. Método de recarga

La reacción redox (método de "recarga") es una variante de depósito-precipitación (DP) homogénea en el que el precursor de metal activo se somete a un cambio en la valencia durante el proceso de deposición [148]. Generalmente, la forma oxidada o reducida de ion metálico soluble es insoluble, y la forma insoluble sobre el soporte después del cambio de valencia, se produce de forma homogénea en solución. Esta técnica se ha utilizado para preparar una buena dispersión de catalizadores de metales nobles [144]. Los catalizadores de este tipo se preparan normalmente por técnicas de impregnación, aunque los catalizadores resultantes tienen alto grado de contacto entre los componentes metálicos deseados. Así, las nuevas composiciones de catalizadores trimetálicos a menudo requieren enfoques sintéticos únicos. Este método usa el concepto de que un metal reducible se depositará sobre otro metal siempre que el primero tenga un potencial electroquímico más pequeño que el segundo. La reducción selectiva del metal se produce en la superficie del metal soportado. Los métodos que utilizan el concepto redox-superficie incluyen la técnica directa redox [51] el "método de recarga [143], utilizando el proceso de reducción catalítica [142] y bajo potencial de deposición (UPD) [88]. Estas técnicas tienen claras ventajas sobre los métodos de impregnación para la preparación de catalizadores trimetálicos. Por ejemplo, mediante el ajuste de los parámetros de síntesis, es posible depositar un metal noble, mientras que simultáneamente se tiene un control

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

de la tasa de cobertura del metal depositado. Además, los catalizadores trimetálicos podrían ser diseñados con el tercer metal a depositar, sólo en ciertas caras o sitios del primer metal. Sin lugar a dudas, estas técnicas redox de superficie será útil en la síntesis de catalizadores de procesamiento de petróleo y en el desarrollo de electrodos en la tecnología de combustible. Se espera que futuras investigaciones revelen nuevos materiales catalíticos [157]. Ya que una reacción redox entre hidrógeno adsorbido sobre la superficie del catalizador y el metal que se desea depositar, se realiza siguiendo dos técnicas: en el primer caso, la deposición se realiza bajo atmósfera de nitrógeno (irreversiblemente adsorbiendo sólo hidrógeno: método de "recarga"), mientras que en el segundo caso es depositado en una atmósfera de hidrógeno ("reducción catalítica"). Los catalizadores se prepararon en un reactor de vidrio de lecho fijo que permite que las muestras de la solución puedan seguir la deposición en función del tiempo de reacción [52].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 2. Descripción del método experimental para soportes y catalizadores

Para realizar la parte experimental de esta investigación se utilizó la infraestructura disponible en los laboratorios de: Catálisis, Fisicoquímica y Difracción de Rayos X, de la División Académica de Ciencias Básicas (DACB-UJAT) y en los laboratorios de: Instrumentación y Control y el de Análisis y Caracterización, de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura (DAIA-UJAT). Siendo el sistema de catalizadores [CoWAu/AlZrCe], propuesto como tema de estudio.

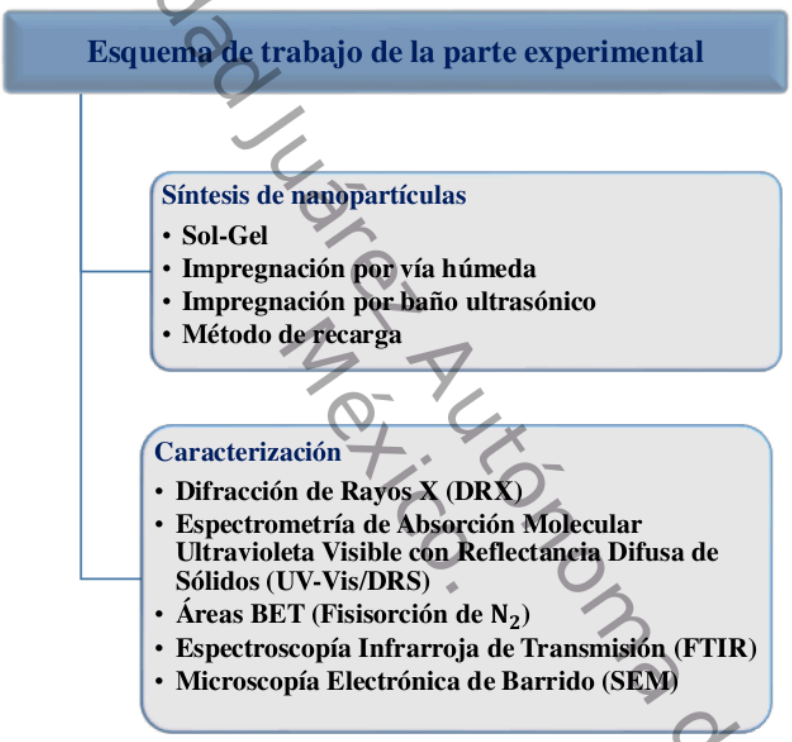


Figura 4. Esquema de trabajo experimental.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 2. 1. Síntesis de los soportes de óxidos mixtos por el método sol-gel

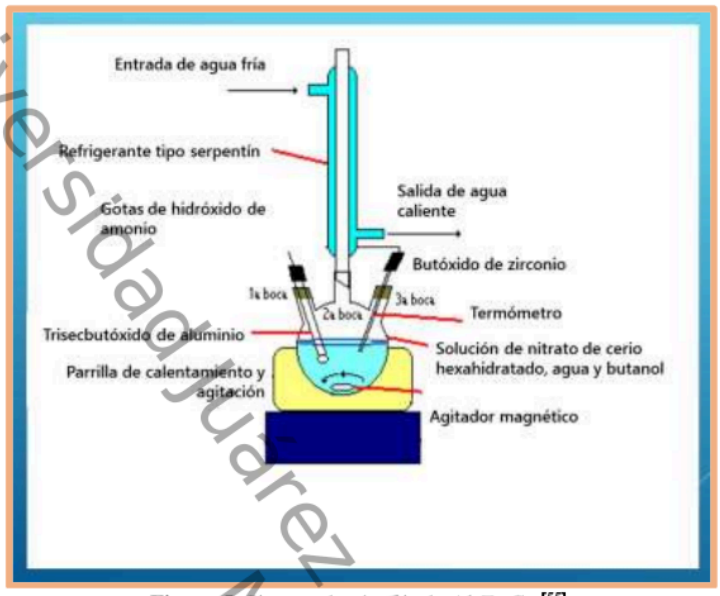


Figura 5. Sistema de síntesis de Al-Zr-Ce [55].

1. Se sintetizaron óxidos mixtos de Al-Zr-Ce, como soportes mediante el método sol-gel a 550 °C, con un porcentaje de: $Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y $Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$ en peso, usando una disolución de los alcóxidos precursores.
2. Se midió (140.14 mL y 146.36 mL) de trisecbutóxido de aluminio y (142.52 mL y 154.72 mL) de agua bidestilada y (361.37 mL y 392.30 mL) de 1-butanol y (13.53 mL y 7.51 mL) de butóxido de zirconio.
3. Se pesó 0.9296 g de nitrato de cerio hexahidratado.
4. En un proceso de goteo lento dentro de un matraz, se adicionaron: trisecbutóxido de aluminio y butóxido de zirconio. El matraz balón contenía una solución de: agua bidestilada, nitrato de cerio hexahidratado y 1-butanol, en un sistema de agitación, calentamiento y reflujo como el que se muestra en la (Figura 5).
5. Al terminar el goteo, se realizó una adición a la mezcla de hidrólisis de 0.5 mL, de hidróxido de amonio, en la etapa de la maduración del gel.
6. En la boca del matraz se colocó un refrigerante para asegurar la condensación del líquido que se vaporizó durante el calentamiento.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

7. Se calentó el líquido con una rapidez de 5 °C/min hasta alcanzar los 70 °C, manteniendo una agitación suficientemente fuerte para evitar que los sólidos estén depositados en el fondo del matraz.
8. Se dejó el sistema con agitación por 24 h a una temperatura de 70 °C.
9. Transcurridas las 24 h se apagó el sistema de calentamiento y se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura ambiente.
10. Para secar el gel se realizó la eliminación del exceso de disolvente algo muy necesario para la completa formación del gel, para los precursores de los óxidos mixtos. El efecto de la técnica de secado sobre las propiedades de los xerogeles finales, por lo que dentro de nuestra investigación para la parte experimental, se optó por la eliminación del disolvente orgánico y el exceso de agua en un evaporador rotatorio a temperaturas menores a 90 °C. La evaporación lenta de los solventes disminuye la presión (presión capilar asociada con la interface liquido-vapor) sobre los poros evitando el colapso de la estructura.
11. Posteriormente al secado, se dejó el material en una estufa a 120 °C por 12 h. Al término de las 12 h, todo el material contenido en el matraz se retiró, se tamizo y fue pesado.
12. El soporte obtenido se calcino a 550 °C en un horno de calentamiento con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 12 h. Al término de la síntesis sol-gel, se obtuvieron 2 soportes (S1 y S2) con una masa de 30 g cada uno.

Tabla 1. Estequiometría propuesta para la síntesis de S1 y S2.

Soporte	**%Al_2O_3**	**%CeO_2**	**%ZrO_2**
S1	90	1	9
S2	94	1	5

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

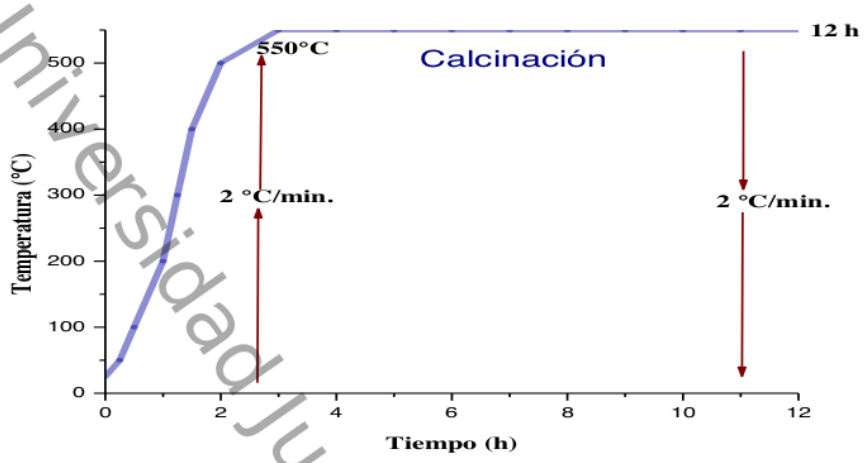


Figura 6. Rampa de calentamiento para la calcinación de los soportes.

Figura 7. Diagrama de la preparación de los soportes de S1 y S2.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 2. 2. Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación por vía húmeda

2. 2. 2. 1. Catalizadores monometálicos sintetizados por vía húmeda

1. Se sintetizaron catalizadores monometálicos $Co/Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación por vía húmeda a 400 °C, con un porcentaje de: $Co_{5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y $Co_{5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, en peso.
2. Se midió 100 mL de agua bidestilada. Se pesó 10 g del soporte S1 y S2, cada uno por separado. Se pesó 2.47 g de nitrato de cobalto hexahidratado.
3. Los catalizadores monometálicos se prepararon poniendo en contacto 10 g de soporte con una solución de 2.46 g de nitrato de cobalto hexahidratado en los 100 mL de agua bidestilada.
4. Se dejó el sistema con agitación constante por 4 h en un rotavapor.
5. Al término de las 4 h, la solución se evaporó a 70 °C, hasta sequedad en el evaporador rotatorio.
6. Se dejó el material en una estufa a 120 °C por 12 h, para terminar de eliminar el exceso de humedad.
7. Al término de las 12 h, todo el material contenido en el matraz se retiró, se tamizo y fue pesado.
8. El soporte obtenido, fue puesto en un reactor de flujo continuo para ser calcinado a 500 °C en flujo de O_2 con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 h y reducidos en flujo de H_2 con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 h, en esta etapa tenemos la obtención de forma oxidadas del metal impregnado y la eliminación de remanentes indeseables.
9. Al término de la síntesis de impregnación por vía húmeda se obtuvieron 2 catalizadores (A1 y A2) con una masa de <12g cada uno.

Tabla 2. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores A1 y A2.

Catalizador monometálico	$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	% Co
A1	90	1	9	5
A2	94	1	5	5

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

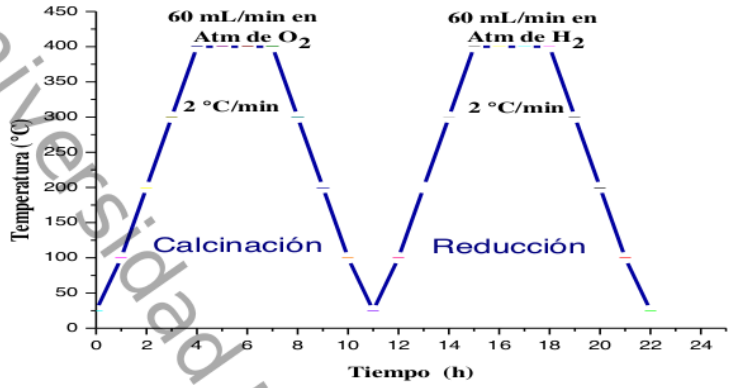


Figura 8. Calcinación/reducción de los catalizadores monometálicos.

Figura 9. Diagrama de la preparación de los catalizadores A1 y A2.

2. 2. 2. 2. Catalizadores bimetálicos sintetizados por vía húmeda

1. Se sintetizaron catalizadores bimetálicos $CoW/Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda a 400 °C, con un porcentaje de: $Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y $Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, en peso.
2. Se midió 50 mL de agua bidestilada. Se pesó 5 g del catalizador monometálico A1 y A2, cada uno por separado. Se pesó 0.1685 g de metatungstato de amonio hidratado.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

3. Los catalizadores monometálicos se prepararon poniendo en contacto 5 g de soporte con una solución de 0.1685 g de metatungstato de amonio hidratado en los 50 mL de agua bidestilada.
4. Como es una impregnación sucesiva se repiten los pasos del (4 - 8) de la impregnación monometálica anterior.
5. Al término de la síntesis de impregnación sucesiva por vía húmeda se obtuvieron 2 catalizadores bimetálicos (B1 y B2) con una masa de <6 g cada uno.

Tabla 3. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores B1 y B2.

Catalizador monometálico	$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	% Co	% W
B1	90	1	9	5	2.5
B2	94	1	5	5	2.5

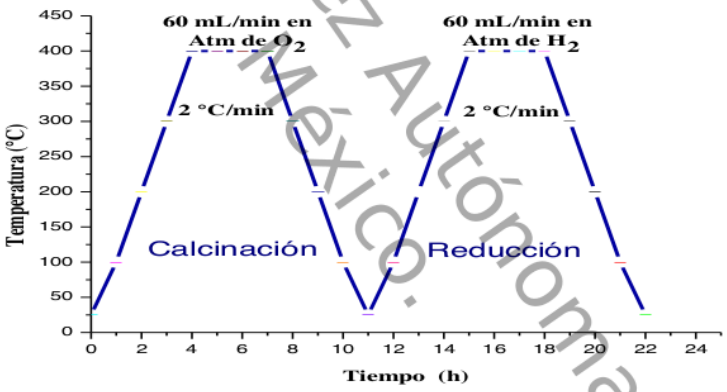


Figura 10. Calcinación/reducción de los catalizadores bimetálicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 11. Diagrama de la preparación de los catalizadores B1 y B2.

El pretratamiento que se les dio a los materiales sintetizados monometálicos y bimetálicos es un paso muy importante en la síntesis de las nanopartículas metálicas, el cuidado en la rampa de calentamiento, así como la atmosfera adecuada permiten la reducción al estado de oxidación cero de los metales.

2. 2. 3. Síntesis de los catalizadores por el método de impregnación por baño ultrasónico

2. 2. 3. 1. Catalizadores monometálicos sintetizados por baño ultrasónico

1. Se sintetizaron catalizadores monometálicos $Co/Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación por baño ultrasónico a $400\,°C$, con un porcentaje de: $Co_{5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y $Co_{5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, en peso.
2. Se midió 50 mL de agua bidestilada. Se pesó 5 g del soporte S1 y S2, cada uno por separado. Se pesó 1.235 g de nitrato de cobalto hexahidratado.
3. Los catalizadores monometálicos se prepararon poniendo en contacto 5 g de soporte con una solución de 1.235 g de nitrato de cobalto hexahidratado en los 50 mL de agua bidestilada, en un sistema de baño ultrasónico para la agitación de las síntesis de nanopartículas.
4. Se dejó el sistema con una vibración constante por 2 h en un baño ultrasónico.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

5. Al término de las 2 h, se eliminó el exceso de agua en la solución, por filtrado a alto vacío.
6. Se dejó el material en una estufa a 120 °C por 12 h, para terminar de eliminar el exceso de humedad.
7. Al término de las 12 h, todo el material contenido en el matraz se retiró, se tamizo y fue pesado.
8. El soporte obtenido, fue puesto en un reactor de flujo continuo para ser calcinado a 500 °C en flujo de O_2 con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 h y reducidos en flujo de H_2 con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min durante 4 h, en esta etapa tenemos la obtención de forma oxidadas del metal impregnado y la eliminación de remanentes indeseables.
9. Al término de la síntesis de impregnación por baño ultrasónico se obtuvieron 2 catalizadores monometálicos (C1 y C2) una masa de <6 g cada uno.

Tabla 4. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores C1 y C2.

Catalizador monometálico	$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	% Co
C1	90	1	9	5
C2	94	1	5	5

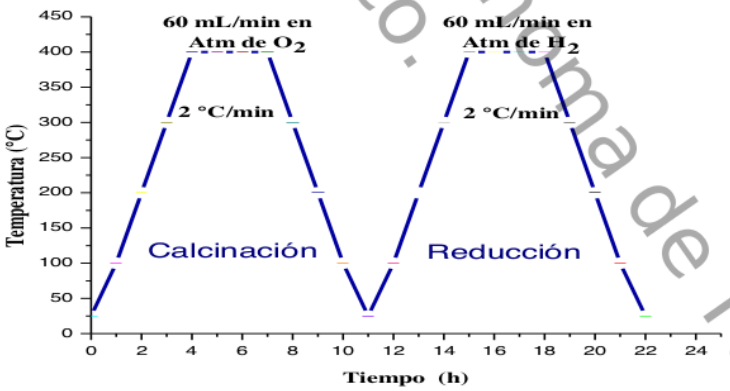


Figura 12. Calcinación/reducción de los catalizadores monometálicos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Figura 13. Diagrama de la preparación de los catalizadores C1 y C2.

2. 2. 3. 2. Catalizadores bimetálicos sintetizados por baño ultrasónico

1. Se sintetizaron catalizadores bimetálicos $CoW/Al-Zr-Ce$, por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico a 400 °C, con un porcentaje de: $Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$ y $Co_{5\%}W_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, en peso.
2. Se midió 35 mL de agua bidestilada. Se pesó 3 g del catalizador monometálico C1 y C2, cada uno por separado. Se pesó 0.1011 g de metatungstato de amonio hidratado.
3. Como es una impregnación sucesiva se repiten los pasos del (4 - 8) de la impregnación monometálica anterior.
4. Al término de la síntesis de impregnación sucesiva por baño ultrasónico se obtuvieron 2 catalizadores bimetálicos (D1 y D2) con una masa de <3 g cada uno.

Tabla 5. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores D1 y D2.

Catalizador monometálico	$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	$\%Co$	$\%W$
D1	90	1	9	5	2.5
D2	94	1	5	5	2.5

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

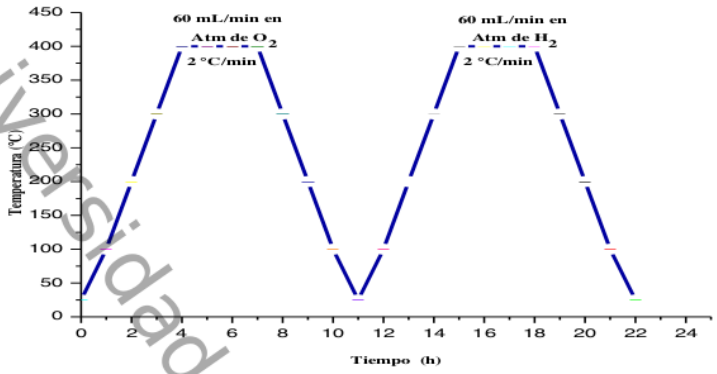


Figura 14. Calcinación/reducción de los catalizadores bimetálicos.

Figura 15. Diagrama de la preparación de los catalizadores D1 y D2.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

2. 2. 4. Síntesis de los catalizadores por el método de recarga

2. 2. 4. 1. Catalizadores trimetálicos impregnados por recarga

Figura 16. Sistema de síntesis de catalizadores trimetálicos, por el método de recarga [241].

1. Se pesó 0.10253 g de ácido tetracloroáurico trihidratado y 2 g del catalizador bimetálico B1, B2, D1 y D2, cada uno por separado. Se midió 5 mL a 0.2 M de ácido clorhídrico. Se midió 5 mL de agua bidestilada previamente calentada a 70 °C.
2. Se introduce el contenido del catalizador bimetálico en un reactor que se coloca en un horno de calentamiento.
3. Se purgó el reactor con nitrógeno N_2 durante 10 min a temperatura ambiente.
4. El catalizador se redujo, haciéndole pasar un flujo de H_2 en una rampa de 2 °C/min hasta llegar a 400 °C. Se mantiene la temperatura de 400 °C por 1h y se reduce con H_2 con la finalidad de eliminar oxígeno y humedad.
5. Pasada la reducción se dejó enfriar la muestra con flujo de H_2 hasta llegar a 0 °C. Se quita el flujo de H_2 y se coloca el flujo de N_2, para purgar el sistema durante 30 min.
6. Se adiciono 5 mL de ácido clorhídrico en la zona de desgasificación y se hizo burbujear por 10 min.
7. Se vertió la solución de ácido clorhídrico al catalizador, dejándose burbujear con flujo de H_2 por 30 min, posteriormente se purgo con N_2 por 10 min.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México

8. Se adiciono la solución de 5 mL de ácido tetracloroáurico trihidratado en la zona de desgasificación y se hizo burbujear por 10 min, con flujo de N_2.
9. Se vertió la solución de ácido tetracloroaurico trihidratado al catalizador, dejándose burbujear con flujo de N_2 por 1 h para que la reacción se llevara a cabo y eliminar las trazas de oxígeno.
10. Después de la reacción el catalizador trimetálico preparado se secó a temperatura ambiente, se abrieron el paso de las llaves para eliminar el exceso de líquido y se vuelven a cerrar.
11. Para terminar de eliminar impurezas se adicionan 5 mL de agua caliente al catalizador bimetálico, después de que la reacción terminó y se abren todos los conductos para secar.
12. Posteriormente se deja a una temperatura de 120 °C/12 h, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min.
13. Al término de las 12 h, el catalizador se activó por reducción de H_2 en una rampa de 2 °C/min hasta llegar a 400 °C durante 4 h, luego se hace descender nuevamente la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente y retirar el catalizador.
14. Al término de la síntesis del método de recarga se obtuvieron 4 catalizadores trimetálicos (E1, E2, F1 y F2) con un masa de <2g cada uno.

Tabla 6. Estequiometría propuesta para la síntesis de los catalizadores E1, E2, F1 y F2.

Catalizador trimetálico	$\%Al_2O_3$	$\%CeO_2$	$\%ZrO_2$	% Co	% W	% Au
E1	90	1	9	5	2.5	2.5
E2	94	1	5	5	2.5	2.5
F1	90	1	9	5	2.5	2.5
F2	94	1	5	5	2.5	2.5

2. 3. Descripción de las técnicas de caracterización de soportes y catalizadores

El conocimiento de la composición química de un soporte o catalizador, no suele ser suficiente para entender su actividad catalítica. Es necesario un conocimiento profundo de sus propiedades físicas y químicas, las cuales muchas veces son determinadas en gran medida por el método que se ha seguido para su preparación. La caracterización de los materiales catalíticos es por lo tanto necesaria para correlacionar su comportamiento catalítico con la estructura del sólido. En la actualidad se tiene disponibilidad de una gran variedad de técnicas que se pueden emplear en la caracterización de catalizadores, mismas que proporcionan información diferente y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

complementaria. En este trabajo se emplearon las siguientes técnicas para la caracterización física y química de los materiales y fueron elegidas de tal manera que se puedan comprender las propiedades estructurales y superficiales de los soportes y catalizadores.

2. 3. 1. Difracción de Rayos X (DRX)

Figura 17. Difracción (esquemática) y espectrómetro de DRX utilizado [96].

Se analizaron las muestras obtenidas en el Laboratorio de Difracción de Rayos X (DACB -UJAT). Esta técnica nos permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas, características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador. Por otra parte, también puede dar información indirecta sobre el grado de interacción existente entre diferentes fases. Como ya se mencionó con esta técnica se pretende entonces determinar la morfología de los cristales y su tamaño [161] es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de las propiedades estructurales de un sólido, las cuales se dividen en dos tipos de difractómetros los cuales son de cristal simple que son usados para determinar formas moleculares nuevas, y los de polvo que se utilizan para la identificación de fases [160]. Mediante DRX se analizaron muestras representativas de polvos preparados en la presente investigación, para lo cual se utilizó un sistema de difracción de polvo básico, que consiste en una fuente de rayos X, dos goniómetros circulares, una plataforma para la muestra, un detector y una

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

computadora para el control de instrumentos y el análisis de datos. En este trabajo se usó un difractómetro de rayos X marca Bruker Axs modelo D8 Advance.

2. 3. 1. 1. Procedimiento experimental

1. La muestra fue tamizada hasta tener un polvo muy fino.
2. La muestra se colocó en el porta muestras de vidrio y se colocó en una celda, donde se le realizo un barrido, empleándose un ánodo de Cu, siendo la radiación correspondiente a la transición CuKα con una longitud de onda de 1.5418 Å de 20º a 80º en la escala 2θ, en un paso de 0.02° y con un tiempo de paso de 1 segundo.
3. El espectrómetro se encuentra acoplado a una computadora, de donde se pudieron obtener los difragtogramas correspondientes de cada muestra.

2. 3. 2. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible (UV-Vis/DRS)

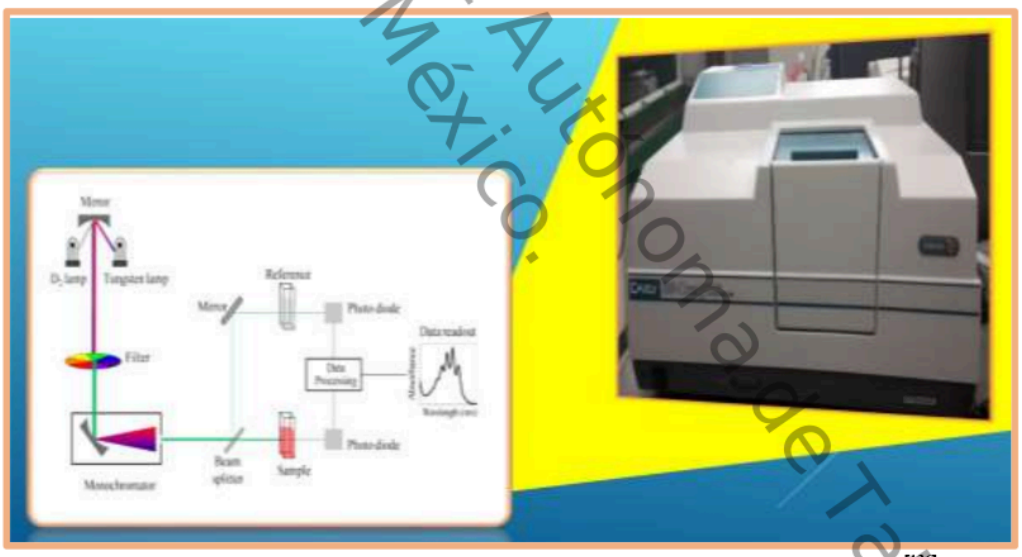


Figura 18. Espectrofotometría (esquemática) y espectrofotómetro UV-Vis/DRS utilizado [136].

Se analizaron las muestras obtenidas en el Laboratorio de Fisicoquímica (DACB-UJAT). El instrumento usado en la espectrofotometría ultravioleta-visible se denomina espectrofotómetro UV-Vis y permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto con una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Se mide la transmitancia de la muestra que se expresa habitualmente como porcentaje (%T), o bien la absorbancia (A), que proporcionará información sobre los posibles complejos que pudieran formarse [324]. La espectroscopia UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm (energía comprendida entre las 286 y 36 kcal mol^{-1} 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) [23]. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis/DRS, Varían Cary 300, provisto con una esfera de integración, útil en el análisis de polvos.

2. 3. 2. 1. Procedimiento experimental

1. La muestra fue tamizada hasta tener un tamaño de grano fino de tal manera que se apelmace con facilidad ya que esto facilita la adición en el porta muestras.
2. Se analizó la región de 190-800 nm utilizando $BaSO_4$ como estándar blanco de reflectancia para la obtención de la línea base.
3. La muestra se colocó en el equipo para ser analizada y el espectro de UV-Vis/DRS fue registrado por una computadora.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 3. 3. Áreas BET (Fisisorción de N_2)

Figura 19. Analizador de áreas BET (esquemática) y equipo de fisisorción de N_2 utilizado [76].

Se analizaron las muestras obtenidas en el Laboratorio de Fisicoquímica (DACB-UJAT), para determinar el área específica y porosidad, por medio de adsorción de gas nitrógeno [303]. En esta técnica de fisisorción de nitrógeno, se mide bajo condiciones isotérmicas (~ 77 K) la cantidad de nitrógeno retenido por un sólido a medida que se varia la presión. Una relación entre la cantidad de gas adsorbido en función de la presión, se le conoce como isoterma de fisisorción y el análisis de tales isotermas constituye un método convencional para el estudio de la porosidad de materiales porosos [294]. Los valores arrojados por los análisis texturales serán las curvas de adsorción y desorción de nitrógeno además de una distribución estadística de los poros. Esto nos da la idea del tamaño del poro contenido en la superficie del material, además del área superficial BET en un punto arbitrario en el rango de 0.03 a 0.05 de presión relativa, que es este intervalo donde se forma la monocapa [47]. Para la determinación de las texturas de los soportes, se utilizó un analizador de área superficial y porosimetría con un equipo de la marca Micromeritics modelo TriStar II.

2. 3. 3. 1. Procedimiento experimental

1. La muestra fue tamizada hasta tener un tamaño de grano muy fino.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. Antes de la adsorción de N_2, la muestra fue pesada y desgasificada a 300 ºC (temperatura a la cual se considera que todas las partículas adsorbidas físicamente son retiradas) en vacío por 12 h.
3. Posteriormente la muestra fue puesta en el puerto de medición del analizador de área superficial con una adsorción física de N_2 (Praxair 5.0 U.A.P.) a -198 ºC.
4. El equipo analizo cada muestra y registro los resultados en una computadora.

2. 3. 4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR)

Figura 20. Espectrofotómetro (esquemática) y equipo de FTIR utilizado [215].

Se analizaron las muestras obtenidas en el Laboratorio de Instrumentación y Control (DAIA-UJAT). La espectroscopia IR ha sido muy empleada en el estudio de superficies, ya que ofrece información directa de la naturaleza química de la superficie y de las especies adsorbidas, así como de la estructura y fortaleza de los enlaces, acidez, basicidad, etc., [122, 278]. En el caso del trabajo desarrollado en esta tesis, se ha empleado esta técnica para complementar el estudio de las interacciones establecidas entre las moléculas. Los espectros FTIR fueron realizados en un espectrómetro modelo IRAffinity-1 (Fourier Transform Infrared Spectrophotoner), serial No. A21375003111CZ, 120 V~ 50/60 Hz 150 VA.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2. 3. 4. 1. Procedimiento experimental

1. La muestra fue tamizada hasta tener un tamaño de grano fino.
2. Se le adiciono un poco de KBr y fue enpastillada.
3. La pastilla formada, se colocó en un porta muestras dentro de la celda.
4. La celda se colocó en un espectrofotómetro acoplado a una computadora, donde se registraron los espectrogramas.

2. 3. 5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Figura 21. Microscopio (esquemática) y equipo de SEM utilizado [135].

Se analizaron las muestras obtenidas en el Laboratorio de Análisis y Caracterización, (DAIA–UJAT). Los electrones son uno de los tipos de radiación ionizante que en términos generales es capaz de interactuar con un material, generando un amplio rango de señales provenientes del espécimen, estas señales son utilizadas en las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), para extraer información química y morfológica acerca de la muestra. En el caso de SEM, los electrones secundarios suelen provenir de la superficie de la muestra, de modo que estos electrones son utilizados para extraer información morfológica mientras que los electrones retroproyectados al provenir normalmente del interior de la muestra, son utilizados principalmente para extraer información química y dependiendo de la muestra, para extraer información

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México.

morfológica [335]. Los análisis de morfología de partículas correspondientes a los soportes sintetizados se efectuaron a través de microscopía electrónica de barrido con capacidad de análisis elemental (EDS, BSE y SE) para la caracterización de los materiales (Scanning Electron Microscope, SEM) marca JEOL, modelo JSM-6010LA.

2. 3. 5. 1. Procedimiento experimental

1. La muestra fue tamizada hasta tener un polvo muy fino.
2. En pequeños frascos de vidrio se pesaron 0.2 g de cada catalizador, se etiquetaron y taparon, colocándose en un desecador por 12 h.
3. Se recortaron 4 pedazos de cinta de carbón y se colocaron sobre la placa de acero, marcándose el tipo de muestra.
4. Se colocó cada una de los catalizadores encima de la cinta y se pulió el exceso.
5. La placa se colocó dentro del equipo, el cual fue manipulado por el técnico encargado y registró los resultados en una computadora.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

CAPÍTULO 3

INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO 3. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

3. 1. Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las muestras sintetizadas se analizó por DRX, es una de las técnicas más usadas en la determinación de las propiedades de los materiales ya que es posible la identificación de las fases cristalinas.

Tabla 1. Ángulos de difracción y planos cristalinos de los elementos [2, 3, 138, 147, 205, 26, 167, 317, 313, 326, 200].

Elemento	Ángulo de difracción (2θ)	Plano cristalino
Alúmina (Al)	37.93°	222
	46.19°	400
	67.31°	440
Zirconio (Zr)	30.27°	101
	35.18°	110
	50.57°	112
	60.08°	211
	74.40°	202
Cerio (Ce)	28.57°	111
	44.2°	111
Cobalto (Co)	46.82°	101
	51.5°	200
	75.5°	220
Tungsteno (W)	23°	111
	40.2°	100
	42.85°	200
	62.4°	220
	74.8°	311
Oro (Au)	38.1°	111
	44.2°	200
	64.6°	220
	77.5°	311

El espectro de DRX además de proporcionarnos las fases cristalinas de los materiales nanoestructurados, también nos permite calcular el tamaño promedio del cristal usando la ecuación de Sherrer (Ver Anexo 2). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

Tabla 2. Tamaño promedio del cristal, calculado con la ecuación de Sherrer, (Ver anexo 2).

Soporte o Catalizador	Ángulo de difracción (2θ)	Tamaño promedio del cristal (nm)
S1	30°	3.48
S2	30°	5.51
A1	30°	8.91
A2	30°	7.54
B1	30°	7.6
B2	30°	4.84
C1	30°	7.15
C2	30°	7.47
D1	30°	8.05
D2	30°	6.92
E1	30°	7.68
E2	30°	7.9
F1	30°	6.07
F2	30°	6. 02

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

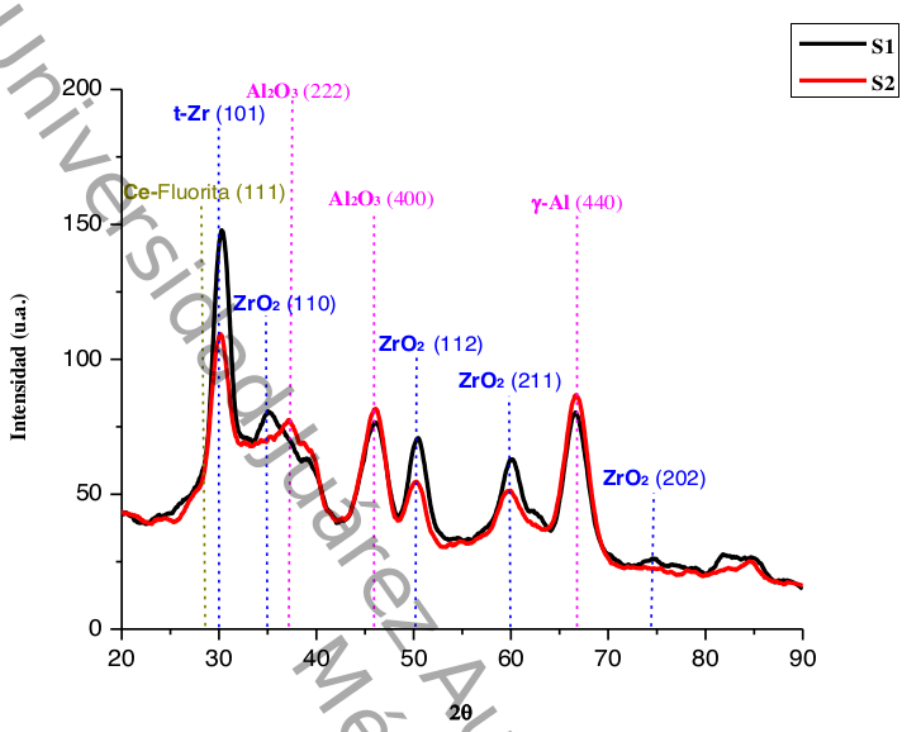


Figura 1. DRX de los soportes S1 y S2**.**

La Figura 1. Muestra el difractograma de DRX de los soportes S1 y S2. En el se observan picos que se asocian al óxido de aluminio, con una estructura cúbica llamada gamma alúmina perteneciente al grupo espacial [R3-C], mineral conocido por el nombre de corindón [112]. Podemos observar las señales más intensas en (2θ = 37.93°, 46.19° y 67.31°) correspondientes a los planos cristalográficos (222, 400 y 440) de la γ-Al_2O_3 de acuerdo a la referencia [2, 3]. Son picos intensos que indican una baja cristalinidad [1]. Los espectros muestran los picos característicos pertenecientes a la alúmina, presentan los picos pertenecientes a estructuras cúbicas y hexagonales, típicos de γ-Al_2O_3, con la estructura tipo espinela [289], solo se observan líneas de difracción características de un óxido de zirconio con estructura tetragonal (t-Zr) [169]. La zirconia pura presenta a presión atmosférica tres fases: monoclínica (grupo espacial P21/c), tetragonal (grupo espacial P42/nmc) y cúbica (grupo espacial Fm3m). La fase tetragonal puede pensarse como una deformación de la cúbica. Estas fases de alta temperatura presentan excelentes propiedades catalíticas y eléctricas [251]. Mediante el agregado de óxidos como el CeO_2 a la fase tetragonal en forma meta estable [230], recibiendo el nombre de forma t' [16]. Los picos de difracción que se

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

observan son característicos de la fase tetragonal del óxido de zirconio, esta fase cristalina se identificó por sus líneas de difracción localizadas en (2θ = 30.27°, 35.18°, 50.57°, 60.08° y 74.40°) correspondientes a los planos cristalográficos (101, 110, 112, 211 y 202) teniendo como pico principal el plano (101) localizado en (30.11°) en escala de 2θ; estos planos son característicos de la fase $t - ZrO_2$ [138, 147, 205, 26]. Además, se sabe que el óxido de zirconio sintetizado por el método sol-gel cristaliza mayoritariamente hacia el sistema tetragonal [140, 26]. Los ángulos de difracción reportados para el CeO_2, pueden asignarse satisfactoriamente a una fase tipo dióxido de cerio con estructura tipo fluorita, para la que el pico de difracción más intenso (2θ=28.64º) se debe al plano (111) [167], pero es posible que el tamaño de los cristales de Ce sea tan pequeños que no son detectados por esta técnica [334, 300].

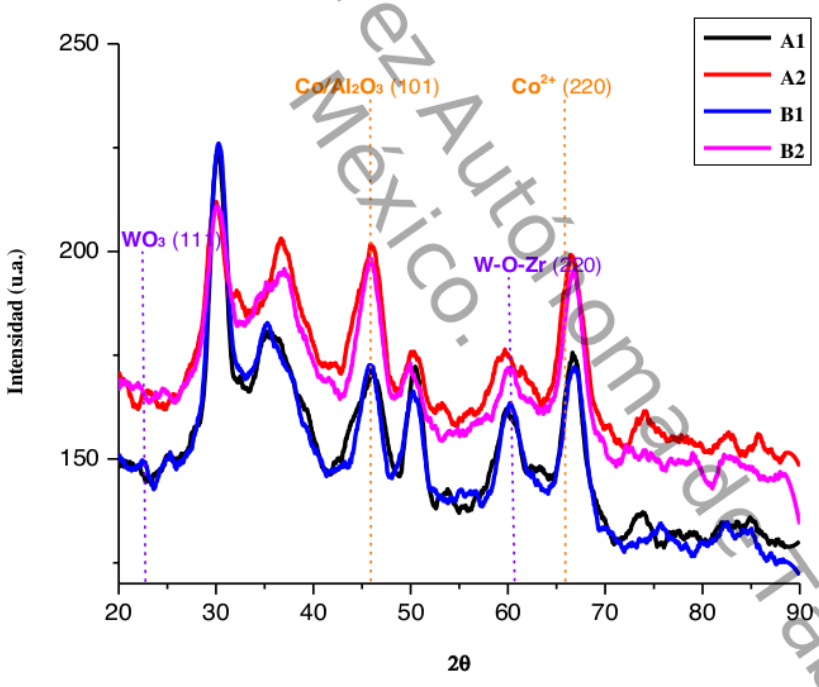


Figura 2. DRX de los catalizadores A1, A2, B1 y B2.

La Figura 2. Muestra el difractograma de DRX de los catalizadores monometálicos A1 y A2 y los bimetálicos B1 y B2. Los catalizadores muestran una ligera reducción del área específica después de la impregnación de Co, comparado con los resultados de BET [317]. Hay formación de aluminatos de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

cobalto (Co/Al_2O_3) con estructura tipo espinela. Se observa una mayor intensidad en los picos de (2θ: 46.82° y 66.7°) que corresponden a los planos (101 y 220), debido a la formación de Co/Al_2O_3, los iones de Co^{2+} pueden ocupar cualquiera de los sitios vacantes tetraédricos u octaédricos de Al_2O_3 y la ocupación relativa depende del tratamiento térmico y del contenido de Co impregnado. Por medio de mediciones de UV-Vis/DRS se puede identificar la formación de Co/Al_2O_3 identificando la formación de espinela superficial [199]. Por lo tanto, un catión divalente como Co^{2+} puede ocupar los sitios tetraédricos y octaédricos en su estructura produciendo la formación de estructuras microcristalinas [186]. Aunado a esto, se observaron pequeñas líneas de difracción en (2θ = 23° y 62.5°) que corresponden a los planos (111 y 220) que evidencian la formación de cristalitos de WO_3 [317], indicando una fuerte interacción con el ZrO_2, probablemente existan especies W-O-Zr [133]. Estos enlaces retardan la difusión en estado sólido, inhibiendo el crecimiento de las unidades estructurales en el ZrO_2 y por ende la sinterización del mismo, estabilizando con ello la fase tetragonal del óxido, [169]. Esto sugiere una buena distribución de las especies de W [166].

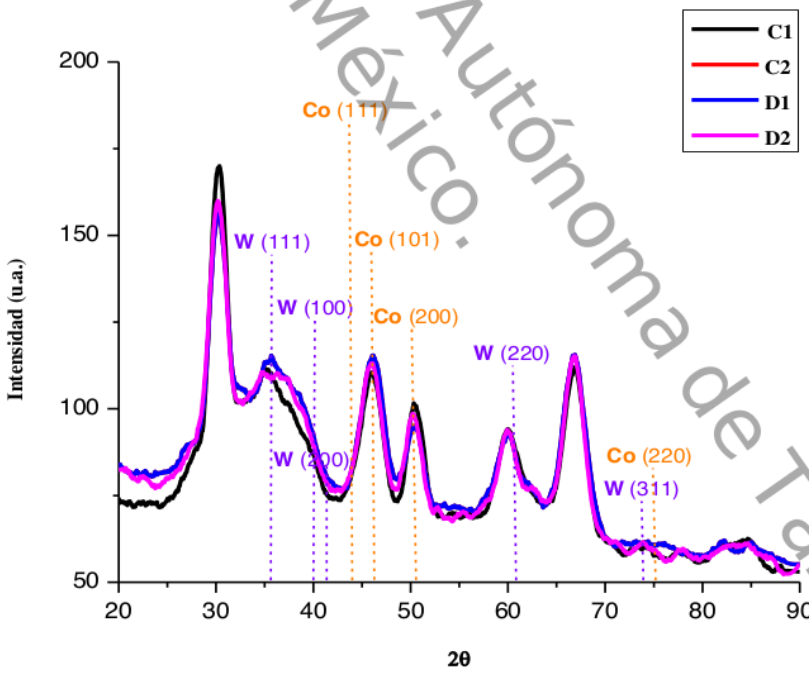


Figura 3. DRX de los catalizadores C1, C2, D1 y D2.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La Figura 3. Muestra el difractograma de DRX de los catalizadores monometálicos C1 y C2 y los bimetálicos D1 y D2. El patrón de difracción para Co en su red hexagonal compacta (HCP) presenta un pico de máxima intensidad ubicado en la posición a (2θ: 47º) que corresponde al plano cristalográfico (101) [58,210]. Por otra parte el patrón de difracción obtenido para Co en su estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) presenta picos en las posiciones (2θ: 44.2º; 51.5º y 75.8º) que corresponden a los planos cristalográficos (111, 200 y 220) [58,195]. Se obtiene un patrón de difracción para Co cristalizado como una mezcla de ambas fases (FCC-HCP) [58, 198]. El difractograma de W presenta la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) que tiene un grupo espacial Im3m y un parámetro de red a = 3.5911 Å. Se observaron los picos correspondientes a la estructura FCC que tiene un grupo espacial Fm3m y un parámetro de red a = 4.2355 Å. En estos difractogramas se pueden identificar el plano (100) en (2θ: 40.2°) correspondiente a la capa de W y los picos originados por los planos (111, 200, 220 y 311) ubicados en (2θ: 36.9°, 42.88°, 62.4° y 74.82°) respectivamente [189].

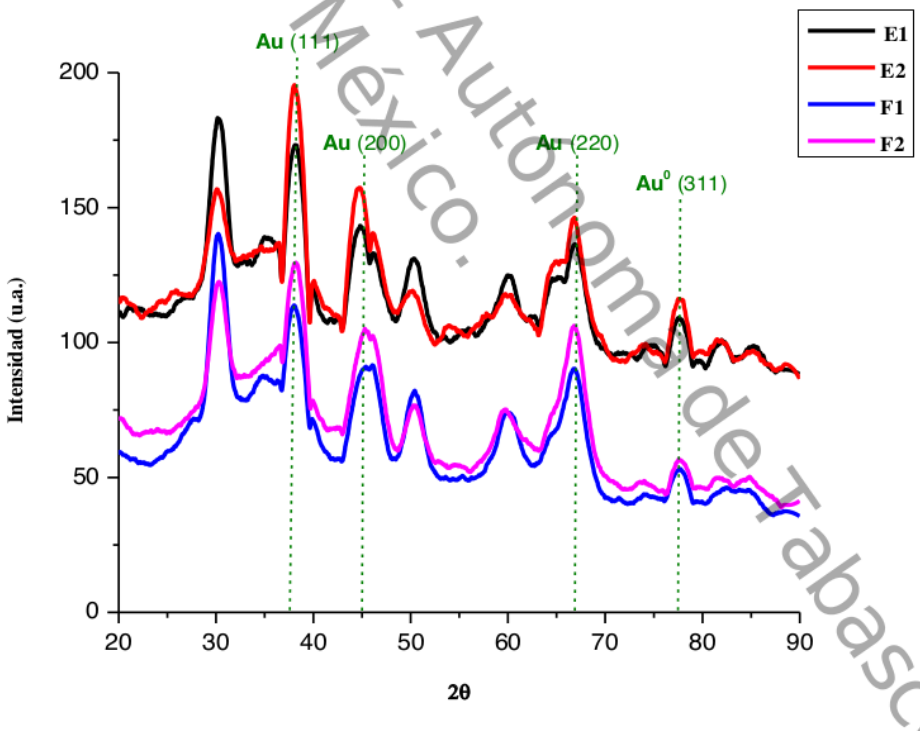


Figura 4. DRX de los catalizadores E1, E2, F1 y F2.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

La Figura 4. Muestra el difractograma de DRX de los catalizadores trimetálicos E1, E2, F1 y F2. La estructura de los catalizadores no es cambiada por la impregnación del metal noble, es decir ellos retienen sus formas de cristal y no hay evidencia de una sinterización inducida por la presencia de Au. Solo se muestra que en todos los catalizadores, las partículas de Au están muy bien dispersadas sobre el soporte, comparado con SEM, el Au no se aglomera comparado con BET [289]. Y los cristales de Au, no podrían diferenciarse fácilmente en el catalizador debido a la dispersión alta del metal así como por el solapamiento con los picos de $\gamma - Al_2O_3$, debido a la diferencia tan pequeña en el espaciando entre ambos [240]. Con el fin de evitar los errores provocados por el solapamiento de las líneas de la $\gamma - Al_2O_3$ que son cercanas a la más intensa del Au, se eligió la reflexión del Au^0 en el plano (311) situada en $(2\theta: 77.5°)$ para calcular el tamaño promedio del cristal en nm a partir de la fórmula de Debye Scherrer (Ver Anexo 2) [175, 126]. En el caso del oro los picos sugieren una mejor dispersión de las partículas del Au sobre el soporte con una formación de partículas metálicas muy pequeñas (BSE y BET). Los espectros de DRX de todos los catalizadores trimetálicos mostraron características similares [240]. Se pudieron observar los picos característicos de la estructura FCC del Au que se encuentran en los ángulos que corresponden a $(2\theta = 37°, 45°, 67°)$, los cuales son asignados a los planos (111, 200, 220) para el Au [313, 326].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3. 2. Espectrometría de Absorción Molecular Ultravioleta Visible (UV-Vis/DRS)

En esta sección se muestran los resultados de los plasmones de resonancia superficial de los soportes y catalizadores. Con el fin de obtener las bandas de transferencia se realizaron mediciones de los soportes y catalizadores, empleando la función absorbancia (u.a) en función de la longitud de onda (nm). Ya que es una prueba muy sensible para identificación de iones metálicos de coordinación.

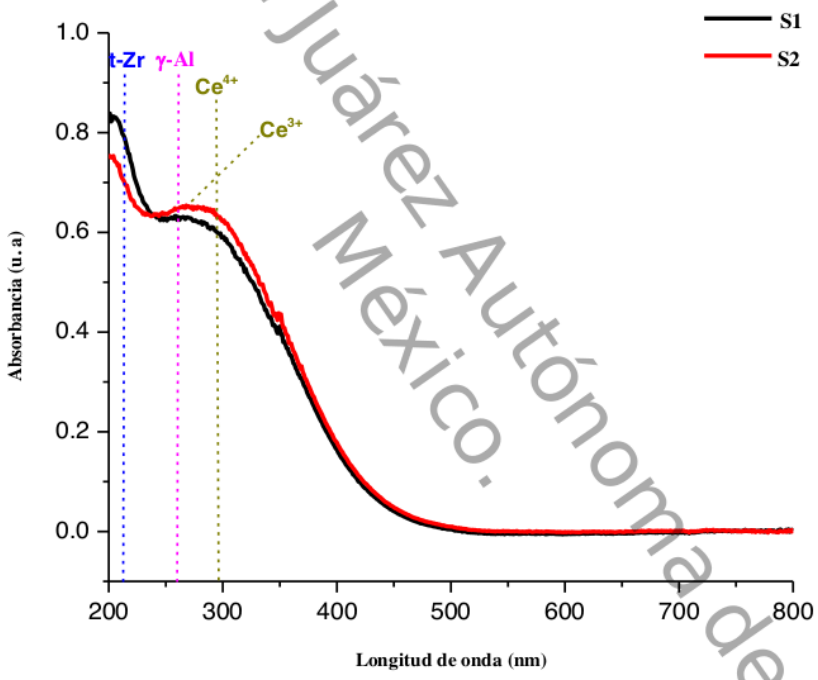


Figura 5. UV-Vis/DRS de los soportes S1 y S2.

La Figura 5. Muestra los espectros de UV-Vis/DRS de los soportes S1 y S2. El óxido de aluminio presenta una banda entre 200-400 nm, con máximo en 250 nm que corresponde a una energía de 4.77 eV, lo cual lo clasifica como un material aislante. En general la naturaleza del ión de Al resulta en una banda de valencia de los estados O 2p a una banda de conducción derivada del estado 3s con transiciones vistas con reflectancia correspondientes a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción [229].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

El óxido de zirconio es un aislante de brecha recta que muestra una transición de banda directa, presenta dos zonas de absorción entre 200-380 nm. La más fuerte con máximo en 219 nm que intercepta el eje de las abscisas en λ=249 nm. Esta longitud de onda corresponde a una energía de 4.86 eV, también presenta un máximo en 328 nm asociado a una energía de 3.78 eV valor cercano al intervalo de materiales semiconductores (Eb < 3.5 eV), asociada a la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ y corresponde a la excitación de los electrones con carácter O 2p de la banda de valencia a la banda de conducción con carácter Zr 4d teniendo una brecha energética menor al Al_2O_3 [116]. La absorción en el intervalo de 200-210 nm es dada por la fase tetragonal, la banda de 240 nm es correspondiente a la fase monoclínica, también se ha reportado que las señales a 210 y 246 nm pueden ser atribuidas al ZrO_2 [121, 242].

El óxido de cerio se sabe que es un semiconductor tipo n con una banda de energía prohibida de (Bangap) 3.1 eV [103] y absorben fuertemente en la región UV λ= (1240/Eg)=400nm [263]. El CeO_2 es conocido por tener una fuerte absorbancia en el intervalo del ultravioleta con bandas características en 250 y 297 nm, que están asignadas a las transferencias de carga $Ce^{3+} \leftarrow O^{2-}$ y $Ce^{4+} \leftarrow O^{2-}$. Donde se puede apreciar que en las transiciones que van de 4f a 5d, aparecen en la región del UV (~200-250nm) para los iones aislados Ce^{3+} en la superficie del CeO_2 o en otras matrices de óxidos; sin embargo el material puede hacer notar ciertas bandas asociadas a los óxidos, tal es el caso de 2 fuertes bandas asociadas en la región UV del $Ce^{3+} \leftarrow Ce^{2-}$ (250 nm) y el $Ce^{4+} \leftarrow Ce^{2-}$ (297nm) [107]. Los soportes con contenido de Ce muestran dos picos centrados alrededor de 232 y 290 nm, los cuales no son fáciles de interpretar debido al gran ancho de banda y a la reflectancia específica lo cual se observa frecuentemente en los espectros de Ce. Se sabe que el CeO_2 presenta la estructura de la fluorita en donde cada anión O^{2-} está rodeado por un tetraedro de cationes Ce^{4+} situados en el centro de un arregló cubico de aniones O^{2-} equivalentes [40], por lo tanto, la banda de absorción alrededor de 290 nm se podría asociar con la presencia de los iones Ce^{4+}, en una coordinación estructural tipo fluorita [39, 182], el ancho de banda sugiere que los iones de Ce podrían tener más de un simple estado de oxidación y esto indica la existencia de cristalitos finos, no detectable por DRX [38].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

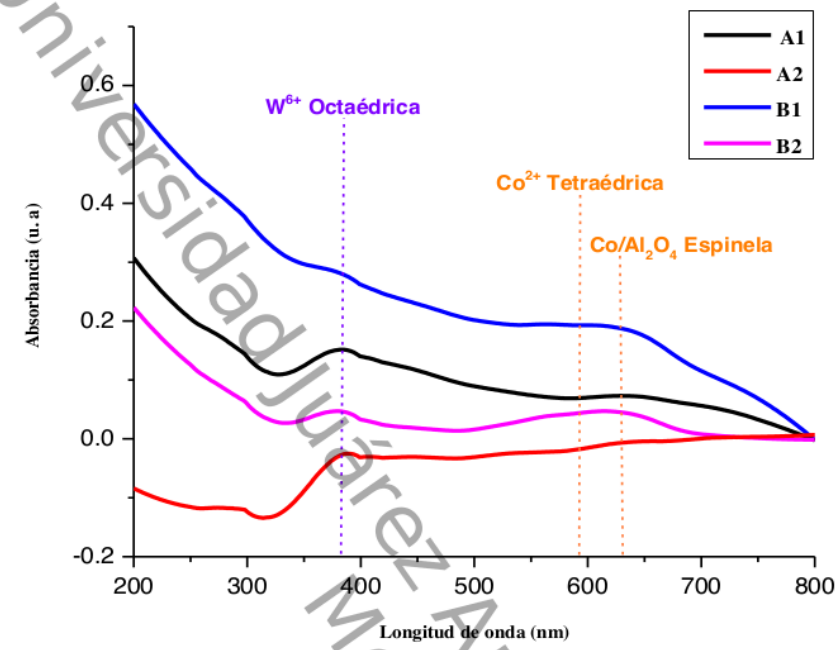


Figura 6. UV-Vis/DRS de los catalizadores A1, A2, B1 y B2.

La Figura 6. Muestra los espectros de UV-Vis/DRS de los catalizadores monometálicos A1 y A2 y los bimetálicos B1 y B2. En la región de 400 a 800 nm, el espectro de Co/Al_2O_3 exhibió una banda típica centrada a 645 nm, que se atribuyó a las características tetraédricas Co^{2+} en la espinela Co/Al_2O_4 que es el precursor de especies activas de Co, estos resultados sugieren que los catalizadores exhiben las mejores especies precursoras de Co, ya que las especies de Co^{2+} octaédricos se reducen y por lo tanto son susceptibles de desarrollar los sitios activos [150]. Todos los catalizadores, no mostraron la banda de absorción centrada a 750 nm asignada a Co_3O_4 qué era el precursor de especies no-activas [19]. Se observa una única banda cuyo máximo se ubica en 370 nm, propia de las especies W^{6+}. Esta banda corresponde a la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ y corresponde a los electrones excitados de la banda de valencia tipo O 2p a la banda de conducción tipo W 5d. Para un cristal de WO_3 puro, lo que nos indica la similitud en la estructura electrónica entre estos dos compuestos [11].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

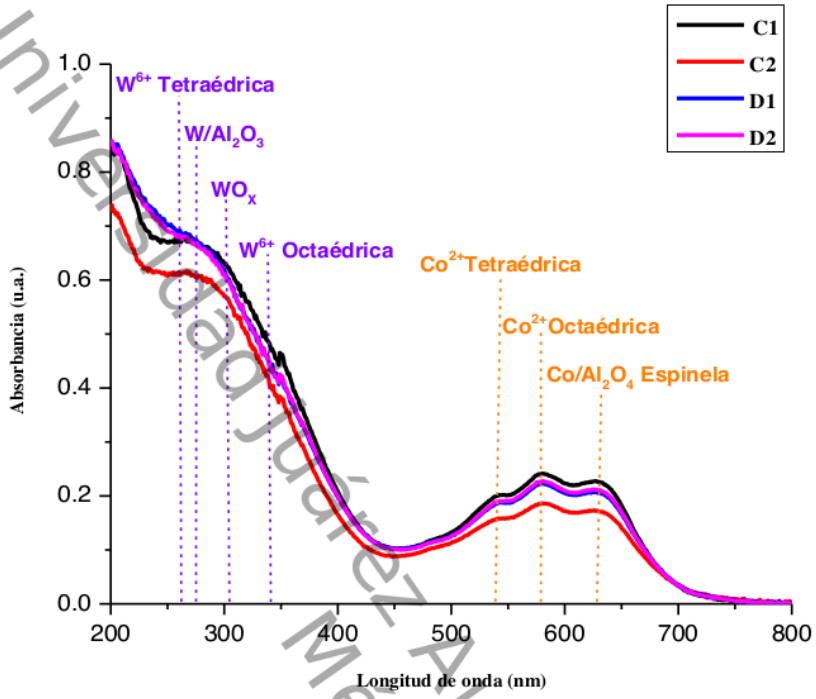


Figura 7. UV-Vis/DRS de los catalizadores C1, C2, D1 y D2.

La Figura 7. Muestra los espectros de UV-Vis/DRS de los catalizadores monometálicos C1 y C2 y los bimetálicos D1 y D2. El espectro, en la región visible, está dominado por bandas que corresponden a los iones Co^{2+} en coordinación tetraédrica y su perfil general es cualitativamente similar [258, 257] a la espinela Co/Al_2O_4. Estás bandas han sido ampliamente estudiadas en la literatura [200, 137, 61] y situadas generalmente en los 550, 590 y 635 nm. Recordando que la banda en 590 nm es la más intensa para el $Co_{tetraédrica}{}^{2+}$. Por otra parte, se ha determinado que alrededor de los 400 nm de longitud de onda absorben las especies $Co_{octaédrica}{}^{2+}$ [207]. Los espectros presentan aparentemente una sola banda, muy ancha, con máximo a ~255-260 nm que corresponde a W^{6+}, señalamos que el $Al_2(WO_4)^3$, en el que el W^{6+} está en coordinación tetraédrica, presenta una banda a ~275 nm [293]. Para estos catalizadores calcinados a 400 °C es notorio que el soporte de Al_2O_3. Se ve fuertemente influenciado por el W incorporado en los catalizadores monometálicos. La banda con máximo a 255 nm está asociada a la transición de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. La posición de W/Al_2O_3 con un máximo en 255 nm nos indica que las especies de WOx están en mayor proporción en simetría tetraédrica. Se encontró

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

una banda adicional a 310 nm, que puede ser correspondiente a las especies WOx en simetría octaédrica, lo que evidenciaría que se obtuvieron en mayor cantidad de especies WOx en simetría octaédrica. El W tiene máximos en 250 nm y 315 nm, debido a la transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. En el W se han encontrado bandas relacionadas a las especies tetraédricas y octaédricas entre 200-280 nm y 280-380 nm. La primera entre 200-280 nm que corresponde a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ en simetría tetraédrica, la segunda entre 280-380 nm correspondiente a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$en simetría octaédrica [11, 12].

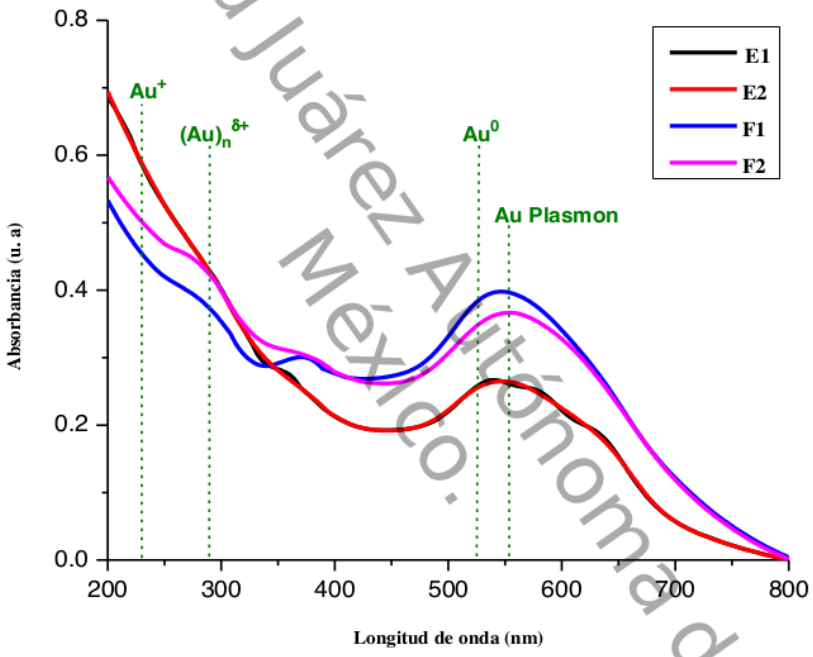


Figura 8. UV-Vis/DRS de los catalizadores E1, E2, F1 y F2.

La Figura 8. Muestra espectros UV-Vis/DRS de los catalizadores trimetálicos E1, E2, F1 y F2. Después de varios pretratamientos se distinguen las bandas para las diferentes especies de Au, a 525 nm se observa la banda típica del plasmón de pequeñas partículas de Au^0 en los catalizadores E1 y E2 respectivamente. Como se puede ver, hay un pequeño desplazamiento hacia el rojo de la vibración longitudinal del plasmón, lo cual es evidente por las altas cargas de óxidos mixtos. No hay una explicación sencilla para este fenómeno debido a que la posición del pico de la resonancia

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

superficial del plasmón se correlaciona con ambos tamaño de partícula y el índice reflectivo de los materiales del soporte, de modo que los espectros muestran una banda centrada en 525 nm que es típica del "plasmón - Au" debido a pequeñas partículas de Au^0 en los catalizadores, lo que confirma la presencia de la especie Au^0 [154]. También mostraron presencia de Au^0 a 550 nm los catalizadores F1 y F2 [236, 155, 89, 237]. No hubo ningún cambio en la posición de la banda de Au^0 que indique aglomeración de las partículas de Au en cada uno de los catalizadores antes mencionados. Se puede pensar en una dispersión mejorada de partículas de Au con disminución correspondiente en el tamaño de la partícula [240]. En espectros de absorción significativamente reforzados en la región del visible, la longitud de onda más larga está dada de 500–600 nm y son debido a la superficie de resonancia del plasmón (SPR) de las Au^0 - NP [111]. Los espectros muestran una banda de absorción ancha debido a la SPR de Au, centrándose la banda del plasmón a 560 nm [20]. La deposición de una sobrecapa puede cambiar completamente la condición de resonancia y alterar el color de la dispersión de las nanopartículas, los cambios de tonalidad que se dieron en estos catalizadores están correlacionados con los cambios de los correspondientes espectros de extinción después de cada deposición. Por otro lado se sabe que las partículas metálicas pequeñas muestran bandas de absorción características en la región visible, el Au ha sido estudiado por su estabilidad química, la distribución de las nanopartículas es difícil de controlar ya que puede formar aleaciones miscibles con todo el intervalo de composición ya que tiene una constante de red cristalina igual a 4.078 Å [214, 213]. Se puede observar claramente que las muestras con Au en forma de nanopartículas tienen absorciones muy fuertes en la región ligera visible esto es debido a la resonancia del plasma de superficie de Au, aumentando la cantidad de porcentaje de Au, la intensidad de absorción crea en la superficie un plasmón, generando una cresta de resonancia a la longitud de onda de 560 nm [30, 223]. La posición del pico de Au en el estado metálico es generalmente aceptada entre 500 y 600 nm (banda plasmón). La posición del pico de las especies iónicas de Au se encuentra aún en discusión. Sin embargo, se ha reportado que los cationes de Au^+ exhiben una banda de adsorción alrededor de los 240 nm, mientras que pequeños clusters como $(Au)_n^{\delta+}$ exhiben una banda alrededor de los 390 nm. En adición a las bandas de transferencia de carga debido al CeO_2 los espectros de los catalizadores E1, E2, F1 y F2 de Au, presentan una banda ancha en la región de los 500-650 nm, tal como se observa en el espectro anterior [154].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3. 3. Áreas BET (Fisisorción de N_2)

La adsorción física es una de las aplicaciones técnicas más importantes para conocer la estructura interna de un sólido (tamaño, forma y distribución de poros), también sirve para determinar la contribución que aportan el valor del área superficial total. Las formas de las isotermas dependen de la estructura porosa del sólido, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las isotermas obtenidas para S1, S2, A1, A2, BI, B2, C1, C2, DI, D2, E1, E2, F1 y F2, corresponden a sólidos mesoporosos tipo IV que a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos y en altas presiones relativas, la desorción de los sólidos mesoporosos conduce a la formación de multicapas hasta que la presión depende de un tipo Kelvin (grandes mesoporosos = altas presiones) dando un volumen de adsorción que se incrementa. La adsorción de los mesoporos ocurre a $0.1<p/p_0<0.95$, se sabe que los mesoporos se llenan mientras que la absorción continúa en su superficie externa. Para este tipo de estructuras porosas se puede decir que poseen una meseta bien definida en su DBC no solamente debido al efecto de bloqueo de poros sino que este comportamiento revela también la rigidez de estos materiales [105].

Tabla 3. Área específica, diámetro y volumen promedio de poro, obtenidos por BET.

Catalizador	Área específica (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro cm^3/g
S1	279.2	12.4	1.18
S2	283.4	12.8	1.27
A1	288.2	8.0	0.74
A2	281.7	8.2	0.73
B1	231.1	7.2	0.54
B2	288.2	8.0	0.74
C1	197.1	7.2	0.47
C2	187.1	8.0	0.52
D1	106.5	7.6	0.26
D2	154.4	7.8	0.36
E1	193.4	7.2	0.47
E2	190.1	7.7	0.49
F1	247.6	6.7	0.54
F2	224.5	7.5	0.58

En la Tabla 3. Se muestran las propiedades texturales (área específica, diámetro y volumen de poro) de los soportes y catalizadores determinada por adsorción de N_2. El valor del área específica de los soportes y catalizadores presentó el siguiente orden A1 (288.1723) > B2 (288.1723) > S2

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

(283.4184) >A2 (281.7170) > S1 (279.2230) > F1 (247.5932) > B1 (231.1034) > F2 (224.5363) > C1 (197.0804) > E1 (193.4283) > E2 (190.0765) > C2 (187.0855) > D2 (154.4350) > D1 (106.4762), el catalizador bimetálico D1 presentó el área superficial más baja. En ciertos materiales, la reducción del área superficial está acompañada por la formación de una fase cristalina [285].

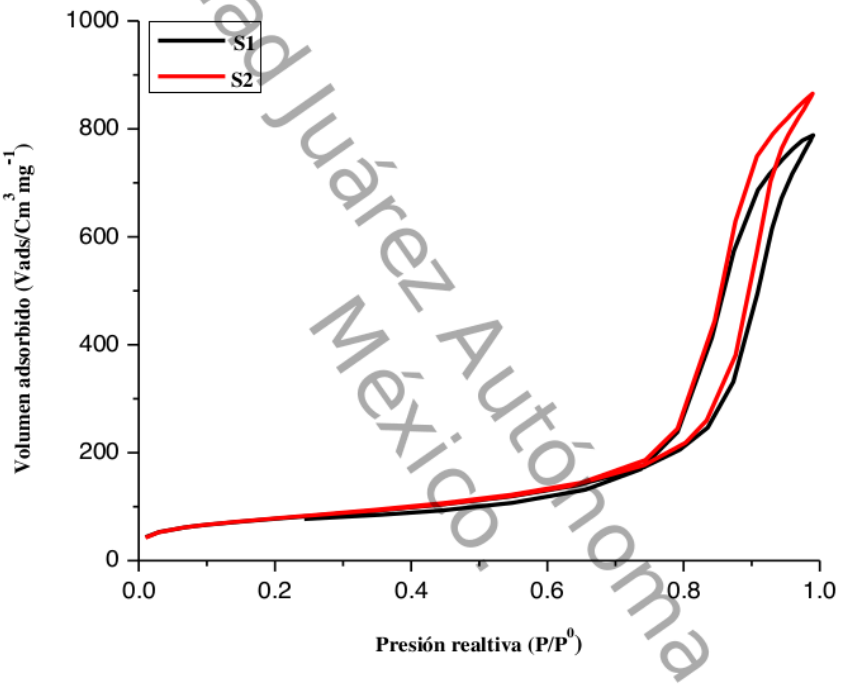


Figura 9. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes S1 y S2.

La Figura 9. Muestra las isotermas de adsorción-desorción de los soportes S1 y S2. Presentan una isoterma tipo IV de acuerdo con la IUPAC, característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). Ésta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. En los mesoporos debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis [171]. Estas isotermas tienen un tipo de histéresis H1, que

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis está presente en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis H1 es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro, generalmente la forma de la histéresis H1 indica su alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad porosa superficial [250,197]. La forma de las isotermas es similar, indicando las características de un soporte poroso que tiene valores más altos de superficie específica [253].

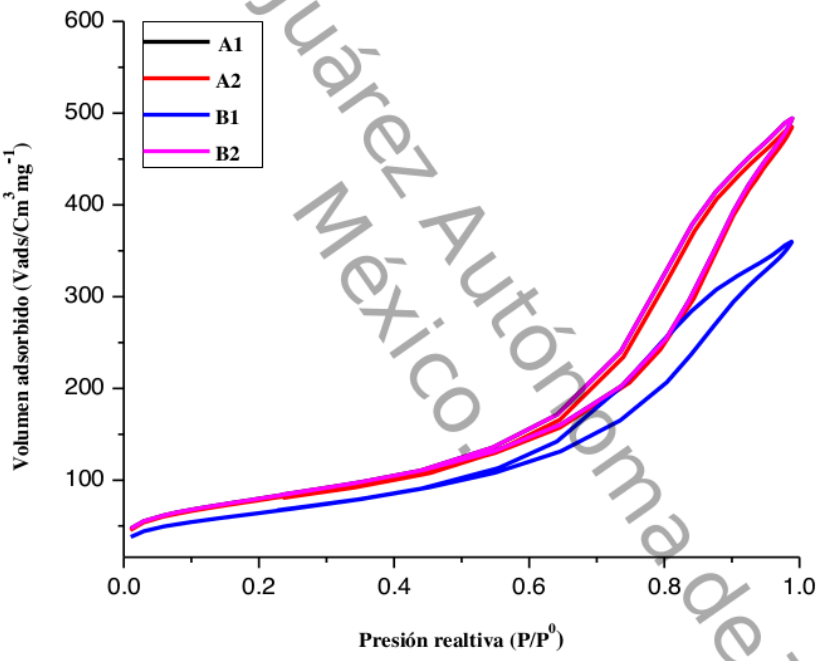


Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores A1, A2, B1 y B2.

La Figura 10. Muestra las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores monometálicos A1 y A2 y los bimetálicos B1 y B2. Estos materiales sintetizados presentaron isotermas del tipo IV según la clasificación de Brunauer-Deming-Teller [305, 185] generalmente este tipo de isoterma se observa para sólidos mesoporosos [169], también desarrollaron ciclos de histéresis del tipo H1. El comportamiento del ciclo de histéresis puede ser atribuido a los diferentes tamaños de boca y

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

cuerpo del poro de los materiales sintetizados [185], los cuales son característicos de solidos conformados con tamaño y forma uniformes [221], esto se asocia habitualmente con materiales porosos de los que se sabe, por otros medios que son característicos de sólidos con poros cilíndricos o poros conformados por aglomerados de partículas esferoidales [185], que consisten en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que por tanto tiene distribuciones estrechas de tamaños de poro [304].

Las propiedades texturales de los catalizadores A1 y A2 (Co/AlZrCe), mostraron que los materiales poseen superficies específicas grandes, lo cual indica que los materiales muestran poco diferencia en sus volúmenes y áreas específicas. Sin embargo, el área específica aumento ligeramente después de impregnar por vía húmeda Co al soporte de Al-Zr-Ce. Se conoce bien que obtener áreas altas de superficie específica es adecuado para dispersar especies de metal para formar sitios activos y el diámetro del poro grande favorece la difusión ya que promueve las interacciones de las moléculas en la superficie del catalizador. La distribución de tamaño de poro del Co/AlZrCe soportado, muestra que los tamaños del poro están entre 8 y 8.2 nm. Estas distribuciones de tamaño de poro son propicias para dispersiones altas de metales activos y mejor difusión de moléculas [80]. Sin-embargo el aumento significativo en la superficie específica del catalizador es observado después de la deposición del segundo metal para los catalizadores B1 y B2 (CoW/AlZrCe) con distribuciones de poro entre 7.2 y 8 nm [141].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

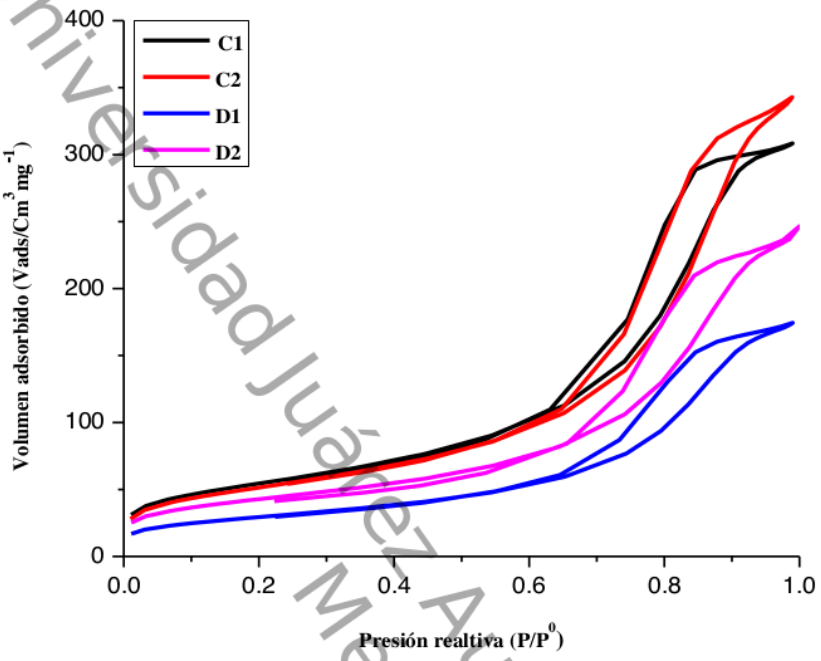


Figura 11. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores C1, C2, D1 y D2.

La Figura 11. Muestra las isotermas de los catalizadores monometálicos C1 y C2 y los bimetálicos D1 y D2. Las mediciones obtenidas mediante la adsorción N_2 son complementarias y permiten tener un gran conocimiento acerca del área superficial aparente de los sólidos [139]. El diámetro y volumen promedio del poro del CoW obtenido en los catalizadores C1, C2, D1 y D2, influenció en las propiedades texturales finales. En un sistema mono y bimetálico, la curva de adsorción-desorción para todos los catalizadores sintetizados corresponde para una isoterma tipo IV [254]. Los cuatro sistemas de catalizadores anteriores son propios de materiales mesoporosos, con una importante contribución de microporosidad reflejada en la porción cóncava de la isoterma donde tiene lugar el llenado de la monocapa, seguida de la adsorción en multicapa. El ciclo de histéresis tipo II [139] que presentan estas isotermas es propio de poros con una morfología tipo rendija. En todos los casos, se presenta una gran cantidad de volumen de nitrógeno adsorbido a presiones relativamente bajas (P/P_0 inferior a 0,15) que corresponde al llenado de los microporos [93]; estos desarrollaron ciclos de histéresis del tipo H1, que corresponden a partículas esféricas y cilíndricas

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

[250, 197, 185]. Las isotermas no son paralelas al eje X, lo cual indica que a estas presiones relativas aún tiene lugar la adsorción de nitrógeno como consecuencia de la presencia de una mesoporosidad bien desarrollada [201]. Se observa que a medida que aumenta la fracción molar de metales impregnados, en este caso Co y W, disminuye en forma general, el área superficial de los sólidos sintetizados, lo cual indica que el tamaño de los cristales aumenta con la impregnación del Co y W, tal como se evidencia en los resultados observados en los espectros de DRX [108]. Diversas investigaciones sostienen que la disminución del área superficial podría estar asociada al pequeño tamaño de los cristales del sólido. Este hecho también podría atribuirse a la pérdida de cristalinidad por parte del sólido que también podría estar ocurriendo por variaciones en el tamaño del cristal en el momento de la síntesis de los soportes catalíticos [225]. Después de la impregnación de la fase activa de Co a los soportes catalíticos de Al-Zr-Ce, se observó una disminución del área superficial [343] de los catalizadores C1 y C2 (Co/AlZrCe). Este comportamiento podría ser atribuido al método de preparación, lo cual es asociado al bloqueo de poros durante la síntesis, evidenciado por EDS. Otra razón para explicar la disminución del área superficial al impregnar Co podría ser atribuida a la uniformidad del material y a la existencia de materiales porosos y no porosos. No obstante, la baja área superficial de los catalizadores de Co/AlZrCe no afecta su actividad catalizadora [286]. Los catalizadores de W también presentaron una disminución en el área superficial y en el volumen total de poro, se observó que después de la deposición del segundo metal para los catalizadores D1 y D2 (CoW/AlZrCe) mostraron algunas diferencias en sus características texturales que dependen del método de síntesis, estos catalizadores resultaron tener los valores más bajos en cuanto a características texturales entre todos los catalizadores sintetizados por diversos métodos. Ya que después de la deposición de W se bloquean los poros del soporte por las especies de metal [141].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

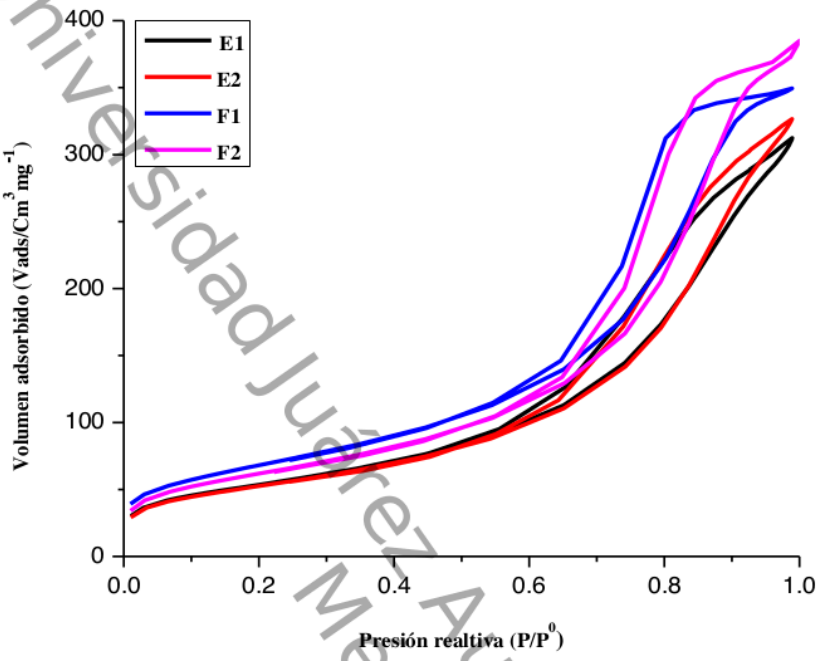


Figura 12. Isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores E1, E2, F1 y F2.

La Figura 12. Muestra las isotermas de los catalizadores trimetálicos E1, E2, F1 y F2. En todos los catalizadores las isotermas son de tipo IV, características de sólidos mesoporos, según la clasificación propuesta por Brunauer-Deming-Teller (BDDT) [46]. En el caso de los catalizadores E1 y E2 el ciclo de histéresis es de tipo H1 y A, presentan un ciclo angosto, (poros cilíndricos abiertos y cerrados). Para el caso de los catalizadores F1 y F2, es de tipo H2 y E, propio de materiales con poros tubulares o de cuello de botella [42]. El soporte empleado en la preparación de las muestras, posee una elevada superficie específica, la cual es ligeramente superior en los catalizadores. Este aumento experimentado en este catalizador podría ser explicado, si durante la preparación se han producido modificaciones en la superficie, por lo que la deposición de Au ha producido aumento de microporos, modificando las propiedades texturales de los soportes [36]. Estos catalizadores trimetálicos muestran una buena área específica, apropiada para la actividad catalítica.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

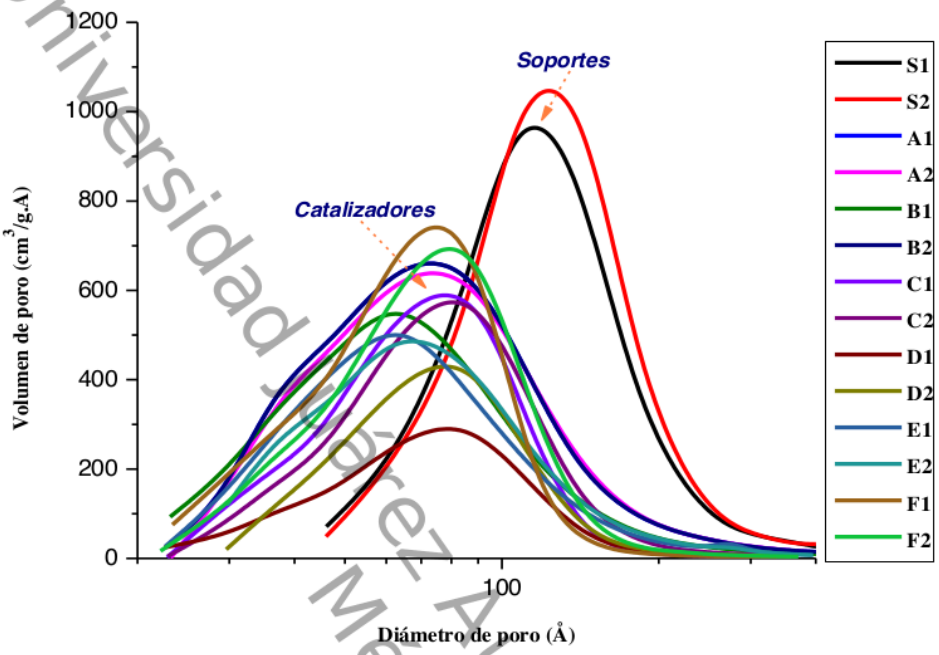


Figura 13. Distribución de poro de los soportes y catalizadores.

En la Figura 13. Se puede observar la distribución de poro de los soportes (S1 y S2) y catalizadores mono-bi y trimetálicos (A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, D2, E1, E2, F1 y F2). El diámetro de poro en los catalizadores fue modificando después de la calcinación. Esto indica que al calcinarse a diferentes temperaturas, esto tiene un efecto importante en la estructura de los catalizadores [34]. Podemos observar el porcentaje que presentan los poros de distintos diámetros respecto al volumen total. Se puede observar que no existen cambios significativos, tanto en el soporte S1 y S2. Los óxidos mixtos (Al-Zr-Ce) muestran relativamente una distribución de tamaño de poro estrecha en nm y los catalizadores son fuertemente influenciados por los precursores usados en síntesis [255]. Los poros tienen una geometría cilíndrica [234]. La distribución de tamaño de poro de los soportes y catalizadores tiene un comportamiento bimodal, es decir, que tienen un pico que representa el promedio de poros para los soportes de 12.6 nm y otro pico que representa el promedio de poro de los catalizadores en 6.9 nm [37]. Lo esperado para un sistema de dual-porosidad [253]. Se obtuvieron tamaños de partícula del orden de S2 (12.8) > S1 (12.4) > A2 (8.2) > A1 (8) > B2 (8) > C2 (8) >

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México

D2 (7.8) > E2 (7.7) > D1 (7.6) > F2 (7.5) > B1 (7.2) > C1 (7.2) > E1 (7.2) > F1 (6.7) en nm, para los materiales. Los óxidos mixtos [22] muestran distribuciones de tamaño de poro más ancho y una distribución con dos máximos. Mientras que, los catalizadores muestran poco diferencia en sus volúmenes de poro. Además se observa una disminución clara en la intensidad de la cresta principal, en las distribuciones de poro de los catalizadores, debido a la deposición de las especies metálicas dentro de los soportes mesoporosos [141].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3. 4. Espectroscopía Infrarroja de Transmisión (FTIR)

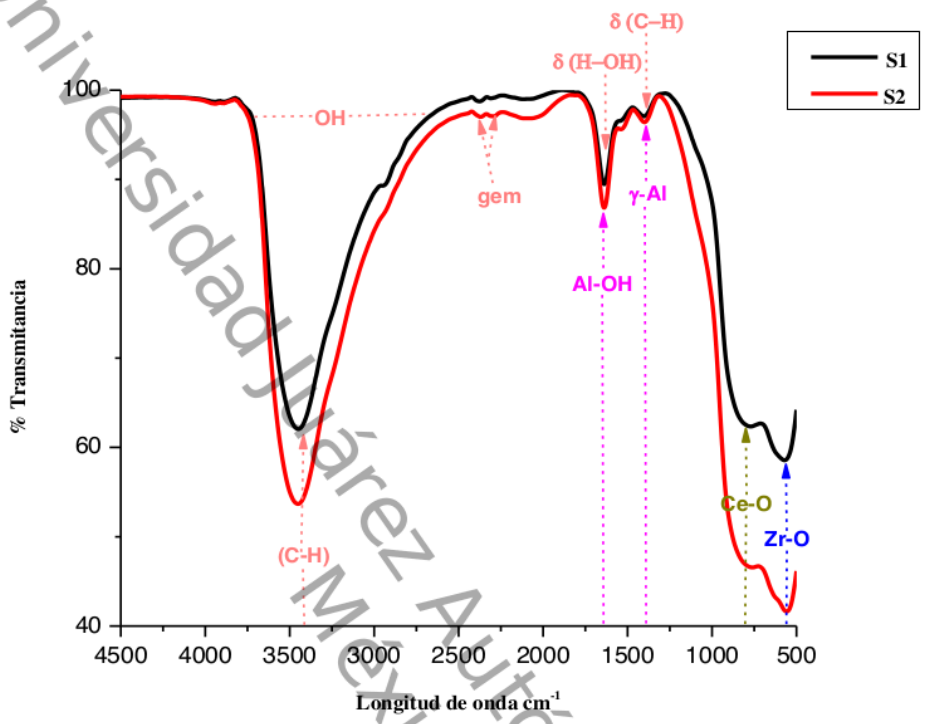


Figura 14. FTIR de los soportes S1 y S2.

La Figura 14. Muestra los espectros FTIR de los soportes S1 y S2. La interpretación depende del tipo de soporte empleado y las condiciones experimentales medidas [296]. En los óxidos sintetizados hay señales localizadas a 3430.55 y 1630.88 cm^{-1}, relacionadas con grupos hidroxilo que existen después del proceso de calcinación [306], son características de H_2O adsorbida molecularmente [36]. Los grupos OH de los catalizadores identificados son dados por las vibraciones ν (C-H) situadas en 3468.16 cm^{-1} [298, 315, 82]. La señal de flexión perteneciente a enlaces C-H en 1394.59 cm^{-1}, identifica materia orgánica retenida en el sólido aún después de la calcinación [146, 26].

Sin embargo, se observa variación de las bandas de los grupos OH en el soporte, que también son observadas en los espectros de catalizadores mono-bi y trimetálicos. El aumento de la banda ancha situada por debajo de 3427.65^{-1}, se relaciona con la reposición de grupos OH de la superficie, eliminándose los pocos grupos OH que se encontraban libres [269]. Se presentan bandas a

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3468.16 y 3427.65 cm^{-1}, asignadas a grupos OH terminales (t-OH), grupos OH puente (b-OH) y a la vibración del enlace H-O-H de moléculas de agua fisisorbida, respectivamente [48, 209], dada la frecuencia de alargamiento de los enlaces O–H de las diferentes especies presentes en el sólido y la banda situada alrededor de $1630.88\ cm^{-1}$, se atribuye a la vibración de una fuerte banda correspondiente a la flexión $\delta(H-OH)$ de agua adsorbida [13, 36], dada por las vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida físicamente [146, 196, 26]. Estos cambios se atribuyen a la pérdida de agua adsorbida en la superficie por el grupo hidroxilo, agrupándose en la superficie. No se observaron cambios en los catalizadores ya que son todos muy similares. No hay diferencias en el grado de hidroxilación de la superficie. Es decir, el pretratamiento realizado a través de los diferentes métodos empleados con diversos cambios de temperatura, no causaron substancialmente una deshidroxilación de la superficie o deshidratación ya que la vibración O-H es debido al agua de hidratación [164].

Las bandas de vibración alrededor de 1394.59 y $1630.88\ cm^{-1}$ son asociadas al enlace Al-OH, serían asignaciones correspondientes a la $\gamma-$alúmina [208, 100, 321, 95]. La banda de vibración alrededor de $725.27\ cm^{-1}$ está asociada a la vibración de estiramiento del enlace Al-O [208, 100] en coordinación octaédrica, sin lograrse cualificar. Mientras que las bandas de vibración a $363.60\ cm^{-1}$ son asociadas a la vibración del enlace Al-O en coordinación tetraédrica, sin lograrse cualificar [342, 33, 153, 104, 321]. Aunque las bandas muestran un ligero cambio en la posición dentro del espectro, no desaparecen de este, sólo coinciden con las bandas de absorción mostradas por el óxido de zirconio puro en la región 500.60 y $725.27\ cm^{-1}$ solapándose. Esto es asociado a Zr-O que también se estira ligeramente modificando su posición; esto posiblemente es causado por la re-cristalización del material [146, 190, 26], lo que indica la formación del óxido de zirconio. En los espectros de los óxidos mixtos (Al, Zr y Ce), con base únicamente en esta información no es posible determinar con exactitud la estructura de estas especies, pero se puede comparar con los resultados de DRX y UV-Vis/DRS [26]. Los grupos hidroxilo contenidos en $Zr(OH)_4$ en el momento de impregnación son responsables para la fijación y estabilización del óxido de zirconio [168]. Las bandas ubicadas por debajo de los $800\ cm^{-1}$ corresponden a la vibración de los enlaces Ce-O [330, 321], la cual está localizada alrededor de los $785.06 cm^{-1}$ [343].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

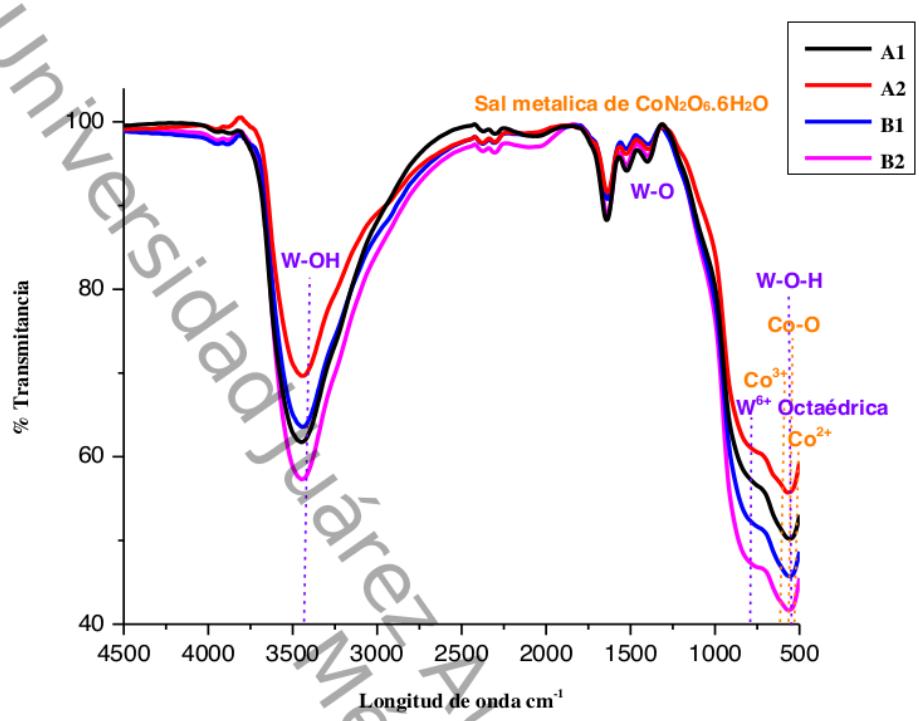


Figura 15. FTIR de los catalizadores A1, A2, B1 y B2.

La Figura 15. Muestra los espectros FTIR de los catalizadores monometálicos A1 y A2 y los bimetálicos B1 y B2. El Co muestra dos bandas en 526.59 y 788.92 cm^{-1} debido a que presenta estados de oxidación Co^{+2} y Co^{+3}, con radios iónicos de 72 y 63 pm respectivamente, la diferencia de tamaño de los iones puede generar una distorsión de los octaedros que conforman la estructura. Los enlaces Co-O presentan una banda en 732.98 cm^{-1} [29, 68] y otra pequeña banda de absorción localizada en 655 cm^{-1} correspondiente a la vibración del Co_3O_4 que se atribuye a la vibración ABO_3, donde A denota al ion Co^{+2} que se encuentra en huecos tetraédricos [53]. En 3447.91 cm^{-1} existe una asignación νsim (OH), correspondiente al grupo $W-OH$ [83] y otra en 1415.81 cm^{-1} que tiene la asignación $\nu OH, \delta OH\ (\nu W-O)$, que denota al grupo W-O [264, 28, 247]. Además los catalizadores exhiben una banda a 788.92 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de estiramiento simétrico del doble enlace W=O de las especies W^{6+} en coordinación octaédrica [252]. Y una asignación en 639.77 cm^{-1} de $\nu W-O-W$, perteneciente al grupo funcional W-O-H [125].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

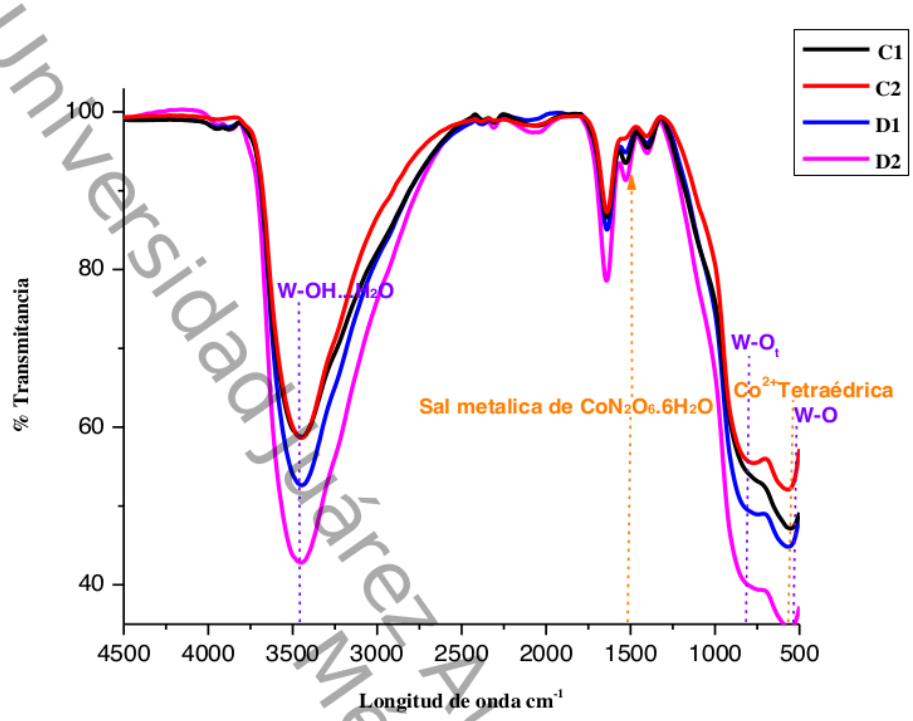


Figura 16. FTIR de los catalizadores C1, C2, D1 y D2.

La Figura 16. Muestra los espectros FTIR de los catalizadores monometálicos C1 y C2 y los bimetálicos D1 y D2. Se puede observar que entre la banda de 1350 y 1800 cm^{-1} existen similitudes lo que hace confirmar la presencia del precursor metálico de cobalto sin complejo ligando, el cual se forma a partir de la sal metálica de cobalto $CoN_2O_6.6H_2O$ [174]. En 3447.91 cm^{-1} existe una asignación vsim (OH), correspondiente al grupo $W-OH\ldots H_2O$ [83]. Las bandas alrededor de las frecuencias de 777.35 cm^{-1}, corresponden a estiramientos simétricos y anti-simétricos del enlace terminal de W, apareciendo bandas de enlace terminal W-Ot y uniones puente W-O-W/Co [206, 159]. También se visualiza una asignación $\delta W-O$ en 417.99 cm^{-1}, correspondiente a W-O [125].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

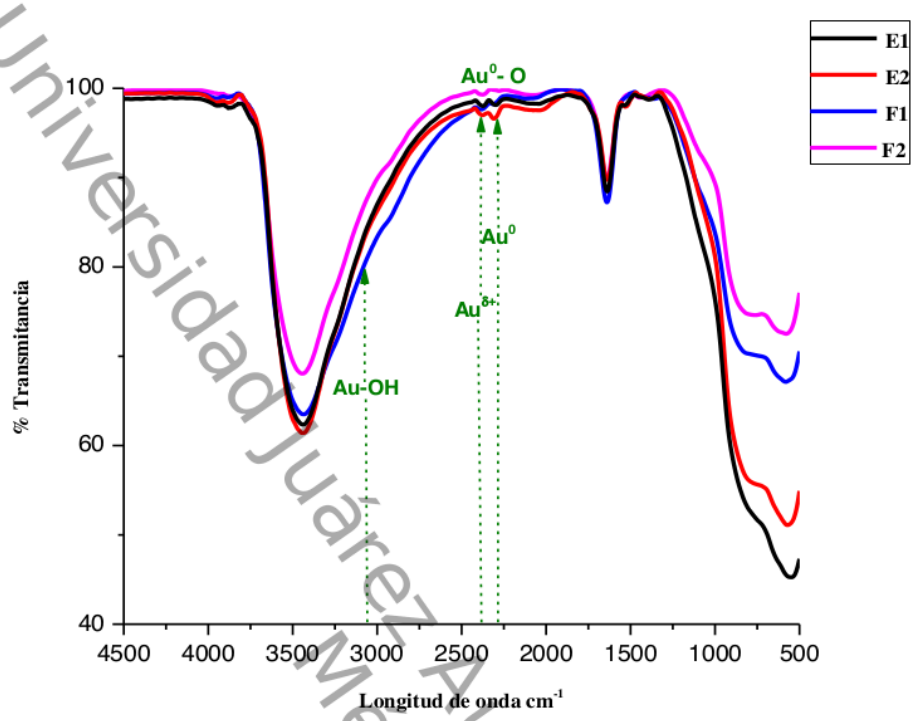


Figura 17. FTIR de los catalizadores E1, E2, F1 y F2.

La Figura 17. Muestra los espectros FTIR de los catalizadores trimetálicos E1, E2, F1 y F2. Los catalizadores muestran la típica banda situada entre 2378.33 y 2306.96 cm^{-1} que se asignan a especies Au^{n+}, aunque se ha de tener en cuenta que el Au puede modificar las propiedades del soporte [216], por lo que existen diferentes desplazamientos como especies lineales de Au^0, para el catalizador E1. La posición de esta banda suele ser asimétrica, presentando un hombro a números de onda menores que se asignan a la periferia de las partículas de otros metales, debido a la influencia del soporte, para distinguirlo de la banda intensa de 2377.37 y 2311.79 cm^{-1}, situándolo en bordes y esquinas de la partícula de Au^0 [41]. En algunos casos, bandas por debajo de 1631.85 cm^{-1} han sido asignadas sobre partículas de Au con cierta carga negativa [296]. En cualquier caso, la interacción observada es débil y depende del tamaño de las partículas de Au, para el catalizador E2 [297, 315, 82]. Por tanto, el hecho de que la banda a 3 133 cm^{-1} no aparezca en los espectros sugiere que su presencia se debe a las partículas de Au de tamaño pequeño que se encuentran formando especies Au-OH [36]. Análogamente todos los espectros analizados muestran una longitud de onda afilada, casi simétrica en el intervalo de

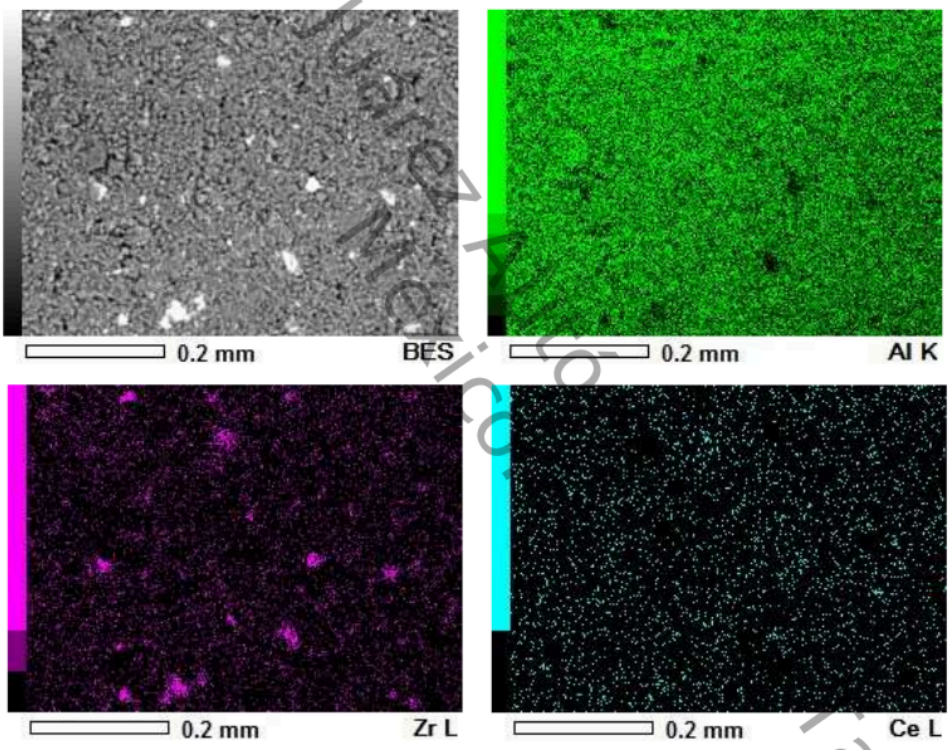
Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

2378. 33 y 2314.68 cm^{-1}, garantizando los nano-racimos de oro metálico soportado, para el catalizador F1 [216]. Los resultados de los catalizadores soportados se aprecian en los metilos en posición geminal. La banda alrededor de 2377.37 cm^{-1} se asignó $Au^0 - O$. El hombro alrededor de 2302.14 cm^{-1} se asignó a la forma iónica de $Au^{\delta+}$ [92]. Interpretar las bandas que aparecen por encima de 2120 cm^{-1} causa controversia ya que esta zona es característica de cationes del soporte o especies de Au oxidado [Especies Au^+, Au^{3+} o AuO (OH)], que no se logran cualificar para el catalizador F2 [41].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

3. 5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido simple crea una imagen ampliada 100 000 veces o más de la superficie de un objeto y sirve para obtener fotografías. Mediante esta técnica podemos obtener información acerca de las características de la superficie de los catalizadores sólidos, información microestructural, morfología, interacción entre fases, topografía, tamaño y forma; se obtuvieron imágenes de 0.2 mm. Las imágenes presentan la morfología, con el fin de apreciar lo más adecuadamente posible cada estructura debido a la diferencia de tamaño de cristal de las muestras y a la aglomeración de los cristales [110], determinada por SEM y comparado con DRX y BET [80].



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

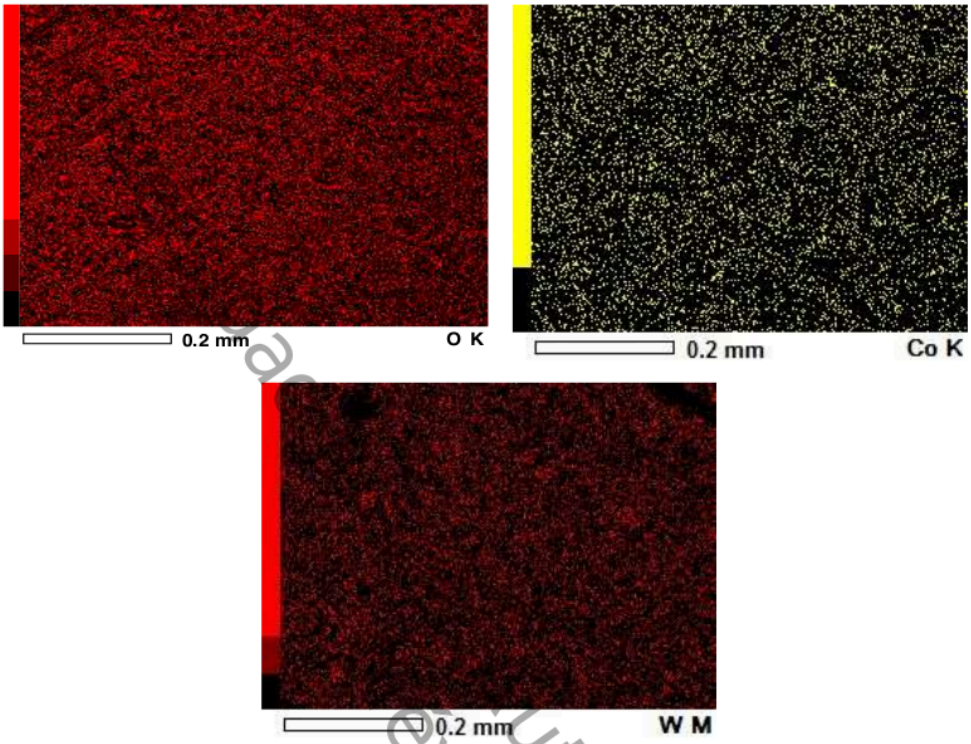


Figura 18. SEM del catalizador bimetálico B1.

La Figura 18. Representa la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador bimetálico B1, sintetizado por impregnación sucesiva por vía húmeda. En el caso del análisis de la composición química, se confirma la presencia de los elementos principales el color verde representa el Al, el color morado es el Zr, el celeste el Ce, el rojo el O, el amarillo es el Co y el rojo intenso es el W, en distintas proporciones de acuerdo a la concentración de los precursores utilizados en cada una de las etapas de síntesis. La presencia de oxígeno permite la formación de óxidos mixtos, esto puede favorecer la interacción de todos los componentes, lo que llevaría a mejorar las propiedades de estabilidad térmica y estructural requerida en aplicaciones de adsorción y catálisis [244]. La morfología de estos catalizadores presenta sólidos muy densos, sin porosidad aparente. Se realizaron análisis semicuantitativos de las muestras y fases encontradas mediante EDS, SEM y BET, lo que permite estimar de las mismas la estequiometría [57].

Universidad Autónoma de Tabasco. México.

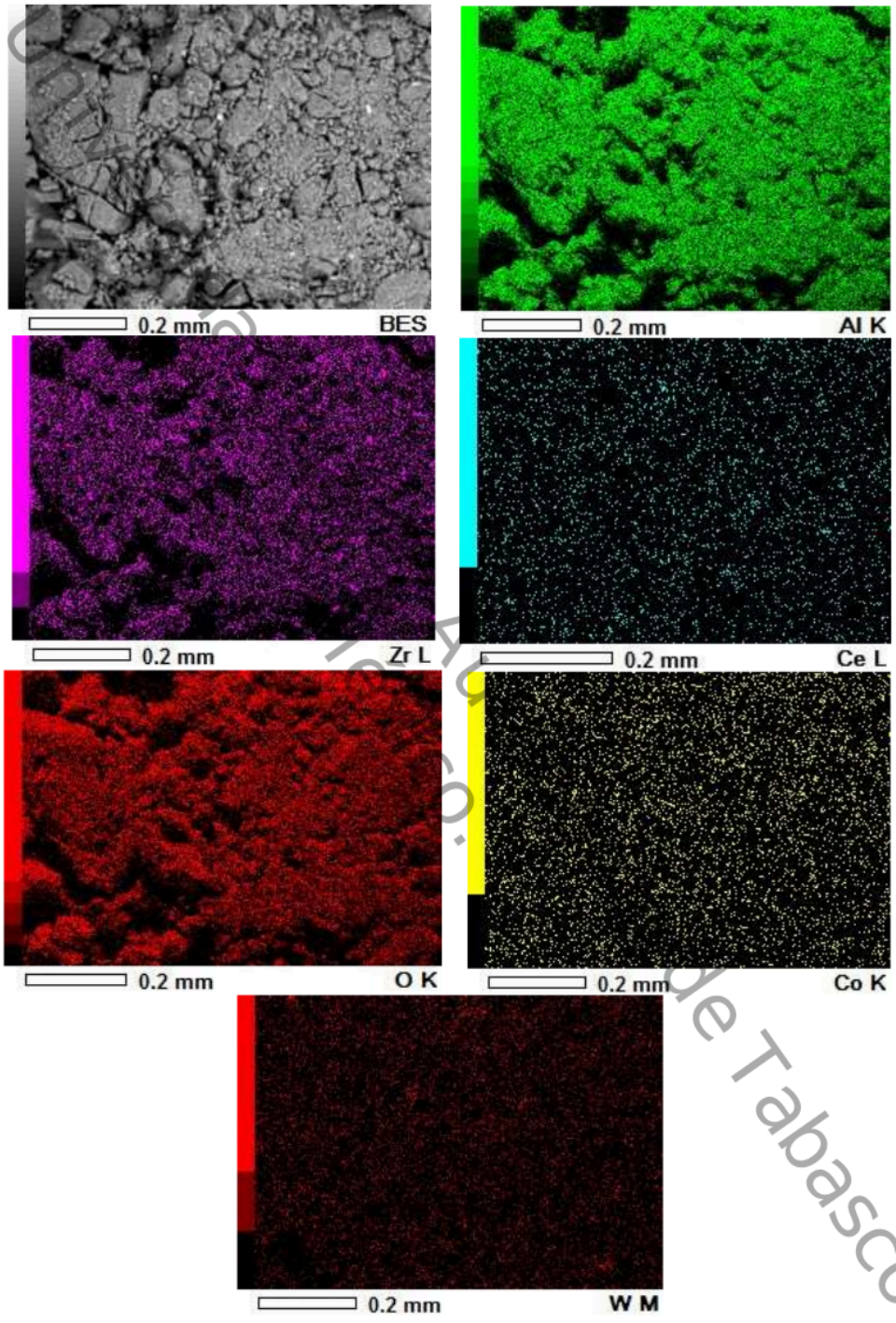


Figura 19. SEM del catalizador bimetálico D1.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

La Figura 19. Representa la distribución de los diferentes elementos presentes en el catalizador bimetálico D1 sintetizado por impregnación sucesiva por baño ultrasónico. En el caso del análisis de la composición química, se confirma la presencia de los elementos principales el color verde representa el Al, el color morado es el Zr, el celeste el Ce, el rojo el O, el amarillo es el Co y el rojo intenso es el W, se observa una morfología reticulada compuesta de partículas finas que forman aglomerados esponjosos con alta porosidad. Las características texturales de las nanopartículas de Co y W se modifican con el tratamiento térmico, disminuyendo la cantidad de poros en los catalizadores bimetálicos, que gradualmente se traduce en una reducción del área específica, comparado con BET [290]. Las imágenes no permiten determinar el tamaño nanométrico de las partículas, se observa la formación de agregados, característico de partículas muy pequeñas que pueden estar en el orden de los nanómetros como se determinó con la ecuación de Sherrer con los datos obtenidos en DRX (Ver Anexo 2) [192].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

3. 5. 1. Microanálisis de la composición química elemental (EDS)

En el micro analizador de sonda de electrones (EDS) proporciona un análisis semicuantitativo elemental de cada material sintetizado, se puede observar que la composición de los materiales es la esperada y el análisis muestran el porcentaje de cada elemento presente en los óxidos y metales obtenidos. Sin embargo, el análisis EDS es semicuantitativo, superficial y no de profundidad. Por tanto este resultado no es confiable cuantitativamente, pero proporciona una idea de la distribución elemental en diferentes regiones de la muestra. El análisis composicional obtenido por EDS en los catalizadores, mostró que las partículas en todas las muestras en general no presentan variaciones de concentración y son homogéneas [57].

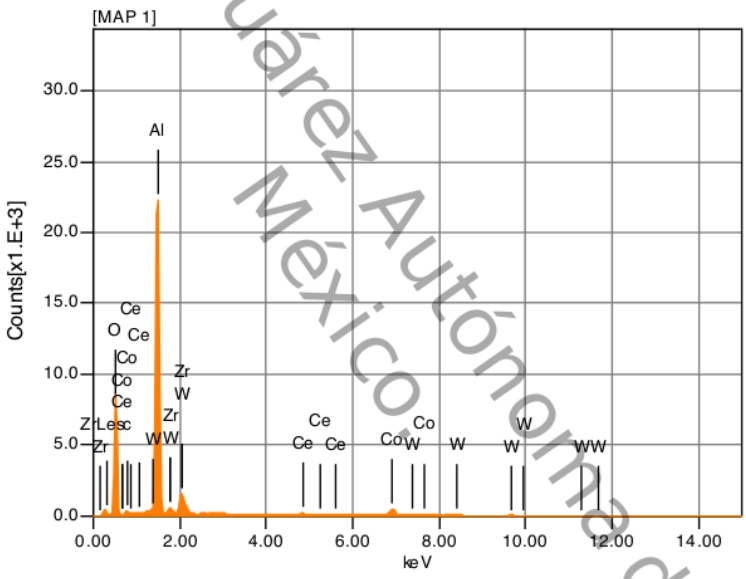


Figura 20. Espectro EDS del catalizador bimetálico B2.

En la Figura 20. Se puede apreciar que la intensidad en los picos observados en el espectro EDS del catalizador bimetálico B2, sintetizado por impregnación sucesiva de vía húmeda, es asociada con las energías características de cada uno de los elementos que constituyen al material y que es proporcional con la composición química elemental de los catalizadores [343]. Es de esperar un sistema homogéneo del óxido mixto en relación con las especies metálicas impregnadas, y esto es debido al método de preparación del soporte, el método sol-gel es una técnica con rutas químicas muy estudiadas y altamente reproducibles [266].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

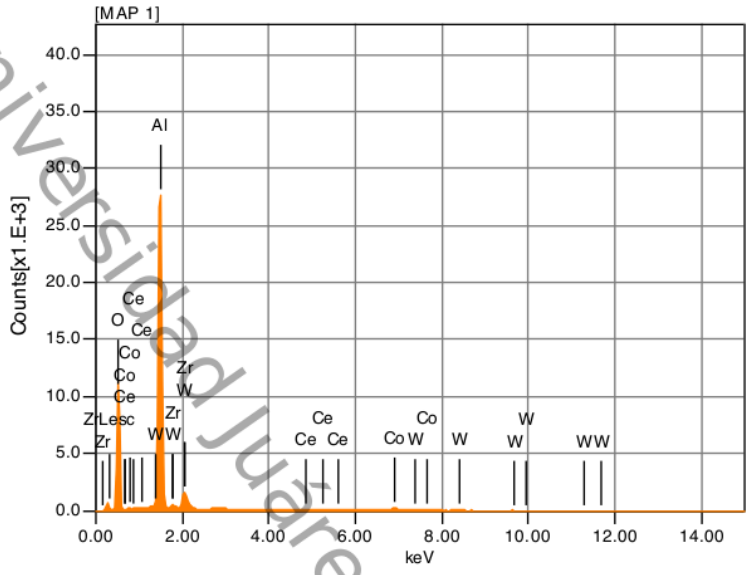


Figura 21. Espectro EDS del catalizador bimetálico D2.

En la Figura 21. Se puede apreciar que la intensidad en los picos observados en el espectro EDS del catalizador bimetálico D2, sintetizado por impregnación sucesiva por baño ultrasónico, presenta las energías características de los elementos Co-W/Al-Zr-Ce que constituyen al catalizador [343].

Tabla 4. EDS del catalizador trimetálico E1.

Catalizador E1: $Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$		
Elemento	% en peso	% atómico
Al	38.92	34.55
Zr	9.12	2.36
Ce	0.85	0.14
O	40.53	60.67
Co	4.92	0.64
W	2.97	1.21
Au	2.69	0.43

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

La Tabla 4. Para el catalizador E1, presenta el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que conforman a los catalizadores. El contenido de Co en los catalizadores Co/Al-Zr-Ce, Co (5%-teórico) y Co (4.92%-experimental) es muy cercano al teórico. Mientras que el contenido de W en los catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce, W (2.5%-teórico) y W (2.97%-experimental) se excede un poco. Y el contenido de Au en los catalizadores Co-W-Au/Al-Zr-Ce, Au (2.5%-teórico) y Au (2.69%-experimental) se excede ligeramente.

Tabla 5. EDS del catalizador trimetálico E2.

Catalizador E2: $Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$		
Elemento	% en peso	% atómico
Al	41.59	35.41
Zr	4.76	1.20
Ce	1.07	0.18
O	42.54	61.08
Co	4.38	0.55
W	3.40	1.32
Au	2.26	0.26

La Tabla 5. Para el catalizador E2, muestra el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que conforman a los catalizadores. El contenido de Co en los catalizadores Co/Al-Zr-Ce, Co (5%-teórico) y Co (4.38%-experimental) es muy cercano al teórico. Mientras que el contenido de W en los catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce, W (2.5%-teórico) y W (3.40%-experimental) se excede. Y el contenido de Au en los catalizadores Co-W-Au/Al-Zr-Ce, Au (2.5%-teórico) y Au (2.26%-experimental) se acerca al porcentaje teórico.

Tabla 6. EDS del catalizador trimetálico F1.

Catalizador F1: $Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$		
Elemento	% en peso	% atómico
Al	40.94	34.93
Zr	8.31	2.10
Ce	0.88	0.15

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

O	42.88	61.71
Co	1.46	0.37
W	3.67	0.52
Au	1.86	0.22

La Tabla 6. Para el catalizador F1, presenta el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que conforman a los catalizadores. El contenido de Co en los catalizadores Co/Al-Zr-Ce, Co (5%-teórico) y Co (1.46%-experimental) presento una pérdida considerable del metal. Mientras que el contenido de W en los catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce, W (2.5%-teórico) y W (3.67%-experimental) se excedió más de 1%. Y el contenido de Au en los catalizadores Co-W-Au/Al-Zr-Ce, Au (2.5%-teórico) y Au (1.86%-experimental) disminuyó en el proceso de reestructuración del material, sin afectarlo, ya que los resultados de BET, muestran un mayor aumento del área específica para los catalizadores F1 y F2, sintetizados por sol-gel, baño ultrasónico y recarga que para E1 y E2, sintetizados por sol-gel, vía húmeda y recarga, en los cuales su área disminuyó después de impregnar Au.

Tabla 7. EDS del catalizador trimetálico F2.

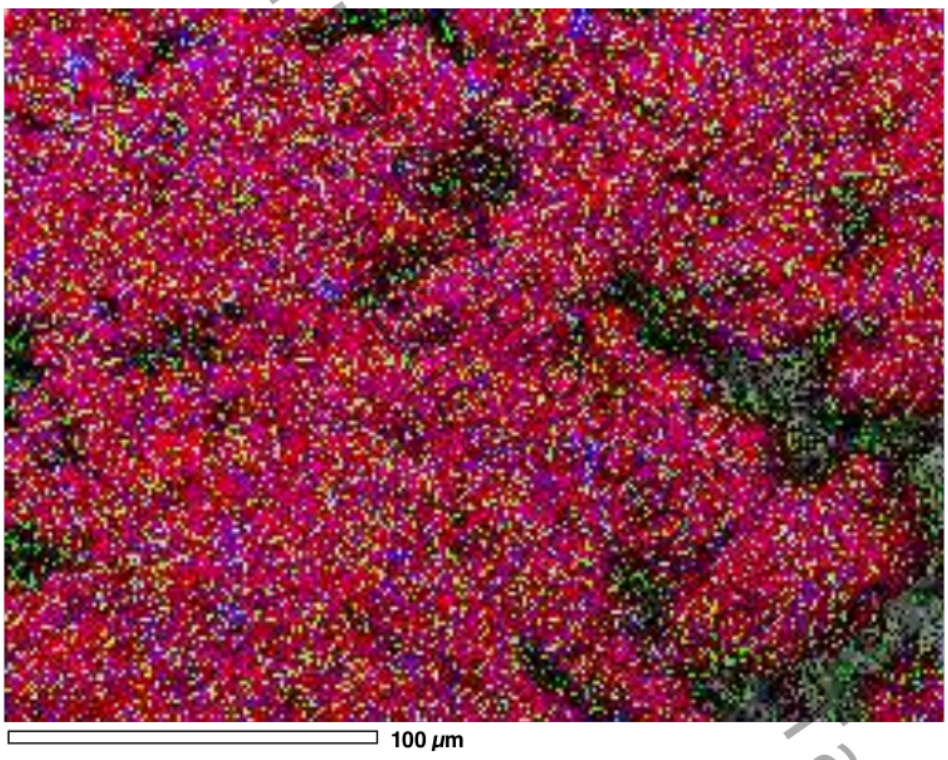
Catalizador F2: $Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$		
Elemento	% en peso	% atómico
Al	44.66	36.49
Zr	4.06	0.99
Ce	0.82	0.12
O	44.46	61.57
Co	1.17	0.19
W	3.50	0.5
Au	1.33	0.14

La Tabla 7. Para el catalizador F2, presenta el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que conforman a los catalizadores. El contenido de Co en los catalizadores Co/Al-Zr-Ce, Co (5%-teórico) y Co (1.17%-experimental) se comprobó que el método de baño ultrasónico no funciona para impregnar Co, ya que hay una pérdida considerable del metal. Mientras que el contenido de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

W en los catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce, W (2.5%-teórico) y W (3.50%-experimental) se excede. Y el contenido de Au en los catalizadores Co-W-Au/Al-Zr-Ce, Au (2.5%-teórico) y Au (1.33%-experimental) disminuye notablemente, aunque durante la síntesis por el método de recarga, experimentalmente no se observó perdida del oro, dando la posibilidad de que la buena dispersión y el aumento del área superficial según los resultados de BET, haya ocasionado que el Au se impregnara alrededor del Co porque los resultados cuantitativos no son del todo confiables, ya que el muestreo solo se realiza de manera superficial.

3. 5. 2. Electrones secundarios (SE)



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

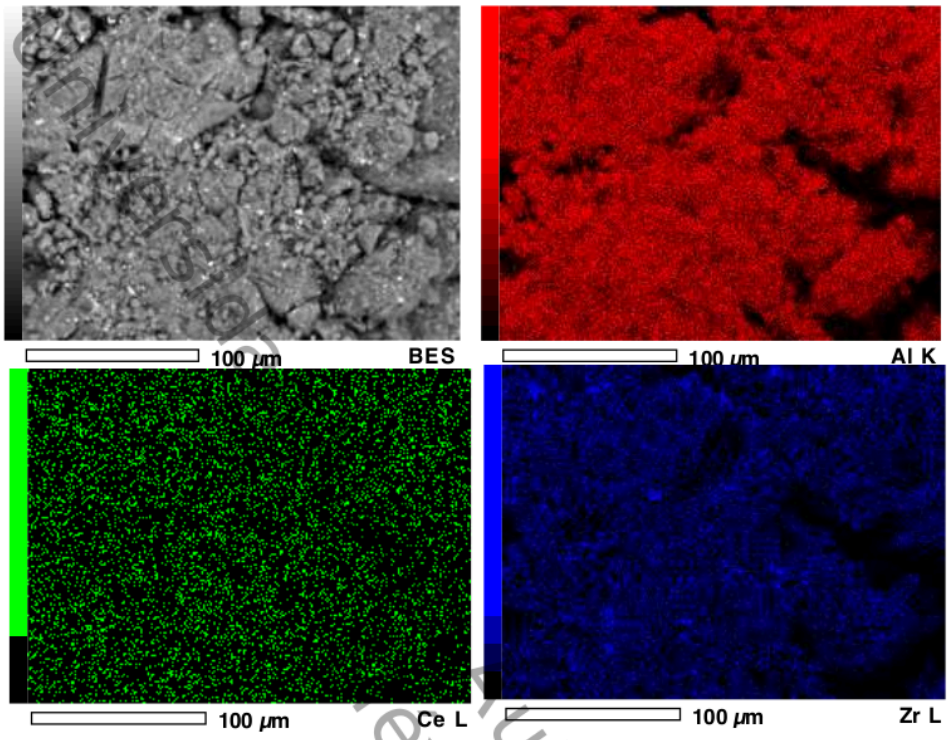


Figura 22. SE de los soportes S1 y S2

La Figura 22. Permitió observar la morfología que presentaron los soportes después de ser calcinadas a 550 °C, por el método sol-gel, se puede observar, la superficie de los sólidos y la dispersión sobre toda la superficie, la imagen superior es el empalme entre las tres imágenes de abajo. En los óxidos mixtos se observa que la porosidad sufre cambios poco significativos [57]. Las microfotografías al igual que los resultados obtenidos por DRX, no son propiamente uniformes, se observa un comportamiento similar ya que se observó una morfología esferoidal y tamaño nanométrico, muestran una superficie más uniforme; su superficie es bastante tupida por los cristales que la pueblan con un tamaño de partícula variado [84, 163], el pequeño tamaño de las partículas facilita la formación de conglomerados, además, la humedad atmosférica contribuye a que este efecto aumente. Estos conglomerados se forman debido a la energía de las partículas [280] y a las fuerzas de Van der Waals entre las partículas [290].

Universidad Autónoma de Nuevo México

3. 5. 3. Electrones retrodispersados (BSE)

Mediante un análisis de electrones retrodispersados (BSE), podemos observar la superficie de los catalizadores, la forma y tamaño de las partículas, se obtuvieron imágenes x3000 aumentos. Con lo cual se observa que los catalizadores no presentan aglomeraciones en la superficie, pero tienen formas irregulares y tamaño variado por el peso atómico de cada elemento presente en ellos. En algunos se logra observar que las partículas más pequeñas se mantienen encima de las partículas más grandes o a su alrededor, posiblemente debido a la acción de los gases al fluir a través del catalizador, durante la última impregnación de Au realizada por el método de recarga, ocasionando una reestructuración del material y una mejor dispersión de los elementos.

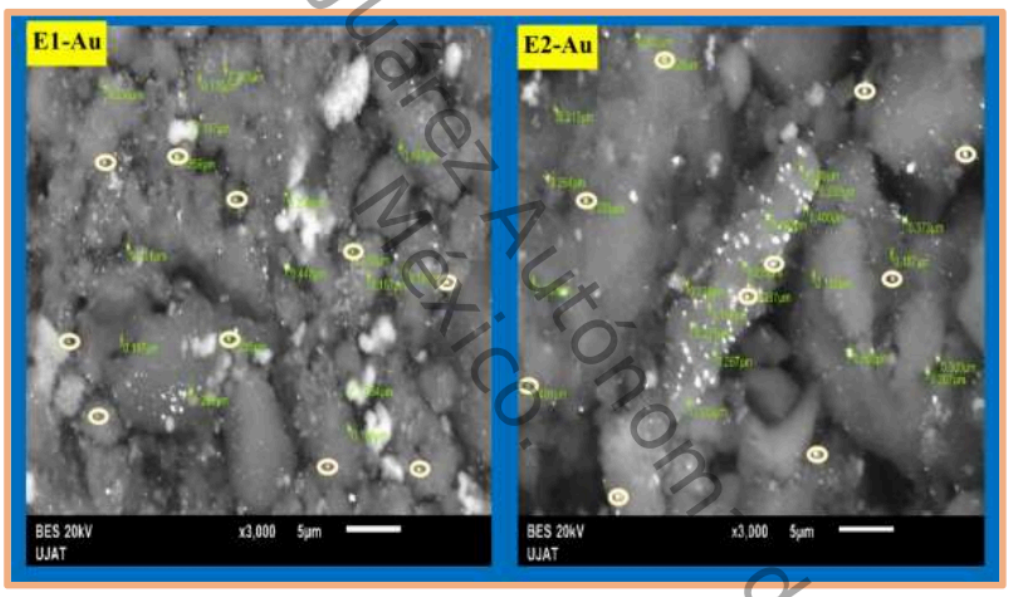


Figura 23. BSE de los catalizadores trimetálicos E1 y E2, obtenida a x3000 aumentos.

En la Figura 23. Se muestra dos micrografías de electrones retrodispersados (BSE) a x3000 aumentos de los catalizadores E1 y E2. Estas muestras antes de la visualización en el microscopio fueron pulidas lo que provoca que no se observen con claridad bordes de grano en las imágenes, se observan zonas planas asociadas al pulido superficial y zonas con relieve que están asociadas probablemente a que se han arrancado granos durante el pulido. El contraste negro observado en las imágenes BSE, está asociado principalmente a la presencia de poros. En todos los casos destaca la homogeneidad composicional de todas las muestras preparadas [57].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

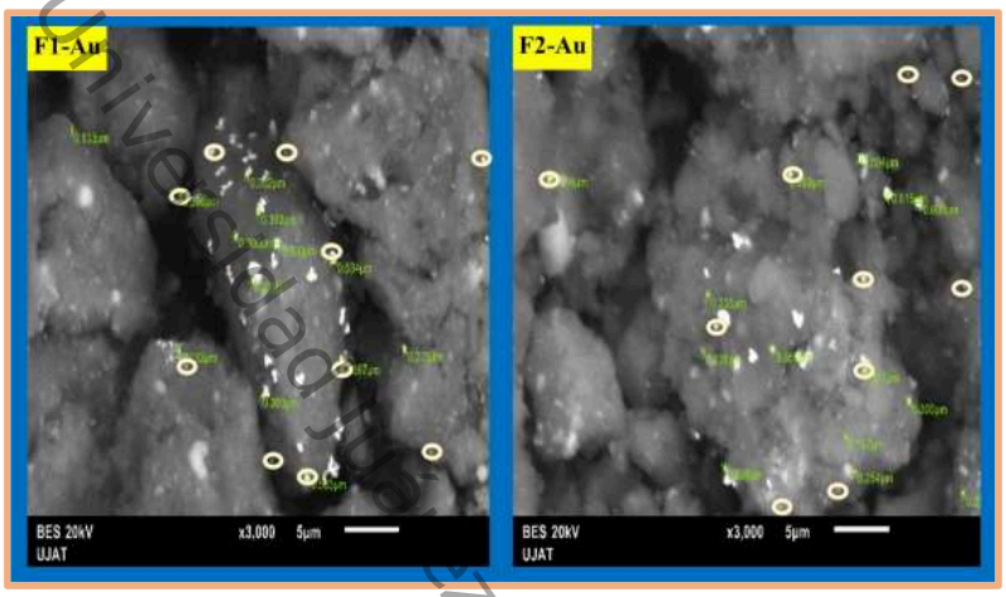


Figura 24. BSE de los catalizadores trimetálicos F1 y F2, obtenida a x3000 aumentos.

En la Figura 24. Se muestra dos micrografías de electrones retrodispersados (BSE) a x3000 aumentos de los catalizadores F1 y F2. Se muestra dos contrastes claramente diferenciados, uno, mayoritario de color más intenso y otro de contraste oscuro. El análisis de la zona oscura reveló un probable contenido de impurezas de Cl que se atribuye a restos de HCl procedentes de la síntesis del método de recarga, durante uno de sus lavados. La zona mayoritaria corresponde a la fase objeto de estudio. Se observan pequeñas esferas de distinta intensidad a través de las imágenes obtenidas mediante BSE, lo que indica una diferente composición con el resto del material [57], muestra una estructura de tamaño irregular heterogéneo [110]. La morfología de los catalizadores es muy irregular y presentaron partículas con caras lisas y muy compactas, presentando una morfología heterogénea [343]. Estos catalizadores presentan pequeñas partículas adheridas a la superficie de las estructuras laminares no porosas. Estas partículas podrían asociarse con un sólido mesoporoso obtenido por calcinación directa, el cual tendría poros intraparticulares, los cuales podrían ser responsables de los bajos valores de diámetro de poro que presentan los catalizadores comparado con los resultados del método BET [110]. La morfología de los catalizadores trimetálicos muestra materiales porosos con las partículas aglomeradas irregulares y las cavidades observadas son pequeñas [332].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

CONCLUSIÓN

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CONCLUSIÓN

Se obtuvieron soportes, con diferentes concentraciones porcentuales de óxido de $Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$, por el método de síntesis sol-gel. El uso de un trióxido como soporte, aporta una buena estabilidad, ya que asegura una estructura altamente porosa, con gran área superficial, la cual favorece una buena dispersión del metal activo e influye directamente en un buen desempeño catalítico.

La síntesis de catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce por impregnación sucesiva de vía húmeda, permite obtener soluciones estequiométricas de los cationes y tratarlas térmicamente para obtener catalizadores soportados en óxidos mixtos, los cuales son muy homogéneos, presentan elevada área superficial y buena impregnación de metales, sin aglomeraciones del material.

La síntesis de catalizadores Co-W/Al-Zr-Ce por impregnación sucesiva de baño ultrasónico, mostró ser un proceso rápido que permite mantener homogeneidad en la distribución de cationes en solución, presentan el pequeño inconveniente de no lograr impregnar el porcentaje requerido, ya que las partículas metálicas que quedan fuera de la estructura, se eliminan en el proceso de secado.

La síntesis de catalizadores Co-W- Au/Al-Zr-Ce por el método de recarga, presenta un gran potencial en la preparación de catalizadores trimetálicos, las modificaciones se llevaron a cabo en la superficie del catalizador. La temperatura de calcinación causo un efecto relevante en la naturaleza de los óxidos. Ya que está relacionado con la formación de fases activas, lo que nos permitió que los metales se anclaran a la estructura del soporte y existiera una fuerte interacción entre los metales lo que se corroboro por UV-Vis/DRS, este método proporciono una buena dispersión del Au, corroborado por SEM y BSE, dicho método fue bastante favorable ya que realizo una restructuración a nivel atómico de los metales soportados, provocando un aumento en el área superficial en los materiales sintetizados por sol-gel/baño ultrasónico y recarga, lo que se puede corroborado por Fisisorción de N_2, mientras que para los sintetizados por sol-gel/vía húmeda y recarga no se observó un cambio notable en la superficie específica y en el volumen de poro, ya que al impregnar el Au hubo perdida de superficie por el reacomodo y ocupación de vacancias electrónicas y el llenado de poros.

Se puede concluir que los resultados son muy buenos y que los materiales sintetizados dan pauta para trabajos posteriores, desde la premisa de seguir modificando las metodologías a partir de las ya implementadas para obtener mejores resultados, hasta continuar caracterizando con técnicas

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

más sofisticadas, que nos permitan analizar a mayor detalle las propiedades físicas y químicas de estos materiales, para dar un dictamen más claro de las reacciones catalíticas en las que podrían ser involucrados para su posterior evaluación.

Recomendaciones

- Realizar pruebas de acidez, ya sea por una Termo Desorción Programada de Amoniaco (TPD-NH_3), FTIR de Piridina o por deshidratación de alcoholes con la finalidad de identificar el proceso industrial más factible para aplicar estos soportes y catalizadores.
- Realizar pruebas de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM), para determinar la manera en que están distribuidos los metales a través de las partículas de los soportes y calcular el tamaño de la partícula de cristalito metálico.
- Se recomienda mantener en constante agitación en la síntesis de los óxidos mixtos (soportes) para evitar la aglomeración de partículas y sinterización del material. De preferencia montar el sistema un día antes y verificar que funcione correctamente.
- Se aconseja adicionar de forma rápida el trisecbutóxido de aluminio y el butóxido de zirconio, ya que son muestras muy viscosas y si no se trabaja en una cámara inerte, la humedad las solidifica rápido y es difícil adicionar los mL requeridos para obtener el porcentaje deseado.
- Bajar las revoluciones del rotavapor a 60 rpm, en la síntesis de los catalizadores catalíticos mono y bimetálicos, específicamente para el método de impregnación por vía húmeda para evitar perdida de catalizador.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

REFERENCIAS CONSULTADAS

[1] 00-0004-0784, (2000). Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés. International Centre for Diffraction Data.

[2] 00-0029-0063, (2000). Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés. International Centre for Diffraction Data.

[3] 00-0048-0367, (1999). Centro Internacional de Datos de Difracción (Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS-ICCD por sus siglas en inglés. International Centre for Diffraction Data.

[4] A. Cotton y G. Wilkinson, (1981). "Química Inorgánica Avanzada". Editorial Limusa, México, Capítulo 31.

[5] A. Gómez Cuaspud, J. B. Carda Castelló, (2014). "Synthesis of Cerium Fluorites Modified with Samarium in the $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ System for Potential use in Solid Oxide Fuel Cells". Revista Ciencia en Desarrollo. 5 (1), 55-64.

[6] A. Rico-Moctezuma, A. R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, (2010). "Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de Opuntia ficus-indica". Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales-Superficies y Vacío. 23(S) 94-97.

[7] A. Trovalleri, C. de Leitemburg, G. Dolcetti and G. Show Author Affiliations, (1997). "Advanced propulsion systems; 40 chemistry; catalytic converters; catalysts; cerium oxides; carbon monoxide; nitric oxide; hydrocarbons; oxidation; air pollution control". Journal Name: CHEMTECH; Journal. 27 (6).

[8] A. Trovarelli, S. Imamura, (2002). "Catalysis by ceria and Related Materials". Edited by A. Trovarelli. Imperial College Press, London. 431-452pp.

[9] A. Trovarelli, (1996). "Catalytic properties of ceria and CeO_2-containing materials". Catalysis Reviews. 38 (4), 439-520.

[10] A. Trovarelli, F. J. Zamar, De Llorca, C. Leitenburg, G. Dolcetti, and J. T. Kiss, (1997). "Nanophase fluorite-structured $CeO_2 - ZrO_2$ catalysts prepared by high-energy mechanical milling". Journal of Catalysis. 169 (2), 490-502.

[11] A. A. Gutiérrez, J. Ramírez and G. Busca, (1998). "The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy". Catalysis letters. 56 (1), 29-33.

[12] A. A. Gutiérrez, J. Ramírez, G. Busca, (1998). "A vibrational and spectroscopic study of $WO_3/TiO_2 - Al_2O_3$ catalyst precursors". Langmuir. 14 (3), 630-639.

[13] A. D. Bykov, Y. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, (1983). "The vibrational analysis of H_2 16 O". Journal of Molecular Spectroscopy. 99 (1), 221-227.

[14] A. J. Dan'ko, M. A. Rom, N. S. Sidelnikova, S. V. Nizhankovskiy, A. T. Budnikov, L. A. Grin', Kh.Sh-o. Kaltaev, (2008). "Transformation of the corundum structure upon high-temperature reduction". Crystallography Reports. 53, 1112-1118.

[15] A. R. Ferreira, M. J. F. Martins, E. Konstantinova, R. B. Capaz, W. F. Souza, S. Sh. X. Chiaro, A. A. Leitão, (2011). "Direct comparison between two γ-alumina structural models by DFT calculation". Journal of Solid State Chemistry. 184, 1105–1111.

[16] Acuña, L. M., Muños, F. F., Cabezas, M. D., Lamas, D. G., Leyva, A. G., Fantini, M. C. and Fuentes, R. O., (2010). "Improvement in the Reduction Behavior of Novel $ZrO_2 - CeO_2$ Solid

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Solutions with a Tubular Nanoestructure by Incorporation of Pd". The Journal of Physical Chemistry C. 114 (46), 19687-19696.
[17] Adolfo La Rosa Toro Gómez, Francisco Mantilla, Emilia Morallón, José L. Vazquez, (2004). "Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ($Cu_xCo_3 - xO_4/Ti$)". Facultad de Ciencias Químicas-Departamento de Química Física, REVCIUNI. 8 (2).
[18] Aguilar, D. H., Torres-González, L. C., Torres-Martínez, L. M., López, T. and Quintana, P. (2001). "A study of the crystallization of ZrO_2 in the sol–gel system:$ZrO_2 - SiO_2$". Journal of Solid State Chemistry. 158 (2), 349-357.
[19] Aijun Duan, Tianshu Li, Huan Niu, Xu Yang, Zugang Wang, Zhen Zhao, Guiyuan Jiang, Jian Liu, Yuechang Wei, Huifang Pan, (2015). "Synthesis of a novel zeolite W and application in the catalyst for FCC gasoline hydro-upgrading". Catalysis Today. 245, 163–171.
[20] Alberto Sandoval, Antonio Aguilar, Catherine Louis, Agnès Traverse, Rodolfo Zanella, (2011). "Bimetallic $Au - Ag/TiO_2$ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation". Journal of Catalysis. 281, 40–49.
[21] Aluminio. EniG. Generalic, Eni.Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http://www.periodni.com/es/al.html.
[22] A. Kaddouri, E. Tempesti and C. Mazzocchia, (2004). "Comparative study of β-nickel molybdate phase obtained by conventional precipitation and the sol-gel method". Materials research bulletin. 39 (4), 695-706.
[23] American Public Health Association, (2002). "Standard methods for the examination of water and wastewater". 20th. Edition.
[24] Ana Gabriela Leyva, (2007). "Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de General San Martín. República Argentina.
[25] Antony O. Bulanov, Leonid D. Popov, Igor N. Shcherbakov, Victor A. Kogan, Valerii A. Barachevsky, Vladimir V. Lukov, S. N. Borisenko, Yu. N. Tkachenko, (2008). "Synthesis, IR, UV/Vis-, 1H NMR and DFT study of chelatophore functionalized 1, 3-benzoxazinone spiropyrans". Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 71(3), 1146-1152.
[26] Arregoitia Quezada M. I., (2013). García Alamilla R., Hernández Enríquez J. M., Sandoval Robles J. G. "Síntesis y caracterización de óxido de circonio modificado con ión fosfato". Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío. 26 (1) 13-17.
[27] Aruna S. T. and Mukasyan A. S. (2008). "Combustion synthesis and nanomaterials". Current Opinion in Solid Stated and Materials Science. 12 (3), 44-50.
[28] Atanassov, G., Thielsch, R. and Popov, D. (1993). "Optical properties of TiO_2, Y_2O_3 and CeO_2 thin films deposited by electron beam evaporation". Thin Solid Films. 223 (2), 288-292.
[29] Athawale, M. Majumdar, H. Singh, and K. Navinkiran, (2010). "Synthesis of Cobalt Oxide Nanoparticles/Fibres in Alcoholic Medium using γ-ray Technique", Defense Science Journal. 60, 507-513pp.
[30] B. Cojocaru, S. Neatu, E. Sacaliuc-Parvulescu, F. Levy, V.I. Parvulescu, H. Garcia, (2011). "Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO_2 catalysts prepared by dc-magnetron sputtering". Applied Catalysis B: Environ. 107, 140–149.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[31] B. Martínez, V. Delás, J. Badenes, J. B. Vicent, P. Escribano y G. Monrós, (1996). "Pigmentos cerámicos de cobalto a partir de geles de estequiometría zeolítica". Sociedad Española de Cerámica Vidrio. 35 (4) 265-269.
[32] B. C. Gates, J. R. Katzer and G. C. Schuit, (1989). "Chemyistry of Catalytic processes". New York: McGraw-Hill. 464.
[33] B. C. Lippens, (1961). "Structure and Texture of aluminas". Edited Uitgeverij (Doctoral dissertation, TU Delft, Delft University of Technology). 13-34pp.
[34] Bao-Wei Wang, Yu-Qin Yao, Si-Han Liu, Zong-Yuan Hu, Zhen-Hua Li, Xin-Bin Ma, (2015). "Effects of MoO_3 loading and calcination temperature on the catalytic performance of MoO_3/CeO_2 toward sulfur-resistant methanation". Fuel Processing Technology. 138, 263–270pp.
[35] Basu B., (2005). "Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics". International Materials Reviews. 50 (4), 239-256.
[36] Beatriz Martínez Corbella, (2010). "Estudio de las interacciones superficiales de H_2, O_2 y CO con catalizadores de Au soportado, aplicado a la oxidación de CO (PROX)". Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias-Departamento de Química Física Aplicada, "Rocasolano", CSIC. Madrid.
[37] Beltrán Deyanira Ángeles; Maubert Franco, Ana Marisela; Lomas, Leticia; Lara Corona, Victor Hugo; Cárdenas, Jorge; Negrón, Guillermo, (2003). "Preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su uso en la apertura nucleófilica de epiclorhidrina con L-prolinol". Journal of the Mexican Chemical Society. 47 (2), 155-159.
[38] Bensalem A, Muller J. C., Bozon-Verduraz F., (1992). "From bulk CeO_2 to supported cerium oxygen clusters – a diffuse reflectance approach". Journal of the Chemical Society. Faraday Trans. 88,153–4pp.
[39] Benzalen A. F., Bozon-Verduraz, M. Delamar and Bugli, (1995). "Preparation and Characterizacion of Highly Dispersed Silica-supported Ceria". Applied Catalysis A: General. 121, 81-93pp.
[40] Binet C., M. Daturi, J. C. Lavalley, (1999). "IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states". Catalysis Today. Volume 50. (2) 207-225.
[41] Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Tsubota, S.; Haruta, M, (1996). "FTIR study of carbon monoxide oxidation and scrambling at room temperature over gold supported on ZnO and TiO_2". Journal of Physical Chemistry. 100, 3625-3631pp.
[42] Boer, J. H., Everett, D. H. and Stone, F. S., (1958). "The structure and properties of porous materials". Butterworth, London. Butterworths. Vol.10.
[43] Bond G. C., Thompson D. T., (1999). "Catalysis by Gold". Catalysis Reviews-Science and Engineering. 41 (3-4), 319-38
[44] Bond, G. C., (2001). "Gold: a relatively New Catalyst". Gold Bulletin. 34, 117.
[45] Brinker C. J., (1990). "Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol gel processing". Edited Academic Press Inc., United States of America. 6-7pp.
[46] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E., (1940). "On a theory of the van der Waals adsorption of gases". Journal of the American Chemical Society. 62, 1723-1732pp.
[47] Brundle, C. R., Evans Charles A, Wilson S., (1992). "Encyclopedia of Materials Characterization". Materials Characterization Series; USA. 751.
[48] Busca, G., Lorenzelli, V., (1982). "Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of surfac oxides on metal oxide surfaces". Materials Chemistry. 7, 89-126pp.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[49] C. Li, Domen, K. Maruya, K. I. and Onishi, T., (1990). "Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study". Journal of Catalysis. 123 (2), 436-442.
[50] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, C. S. Ashley, (1991). "Fundamentals of sol-gel dip coating". 201(1-5) June 97-108.
[51] C. Montassier, J. C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Perot, R. Maurel, and J. Barbier, (1991). "In Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II". Elsevier, Amsterdam; Studied Surface Science Catalysis. 59, 223pp.
[52] C. L. Pieck, P. Marecot, J. Barbier, (1996). "Preparation of $Pt - Re/Al_2O_3$ catalysts by surface redox reactions I. Influence of operating variables on Re deposit in the presence of hydrochloric acid". Applied Catalysis A: General. 134, 319-329pp.
[53] C. W. Tang, Wang, C. B. and Chien, S. H. (2008). "Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS". Thermochimica Acta. 473 (1), 68-73.
[54] Campbell, C. T., (2004). "The active site in nanoparticle gold catalysis". Science. 306, 234-235.
[55] Carlos Antonio Ulin Ávila, (2008). "Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en alúminas modificadas con Titania-Circonia". Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa México.
[56] Carlos Eduardo Santolalla Vargas, (2012). "Modificación superficial mediante la adición de ácido cítrico en catalizadores NiWS soportados en alúmina-titania (AT2) para la hidrodesulfuración de 4,6-dimetil dibenzotiofeno". Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.
[57] Carlos Sánchez-Cortés Guijarro, (2012). "Estudio de los sistemas: $BaCe_{0,9-x}Pr_XY_{o,1}O_3 - \delta/BaCe_{0,8-x}Pr_XY_{o,2}O_3 - \delta$ Búsqueda de conductores protónicos para su utilización como electrolitos en pilas de combustible de óxido solido (SOFCs)". Tesis de Licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid.
[58] Carolina Alicia Castillo Vicencio, (2015). "Síntesis y caracterización de nanopartículas de Níquel, Cobalto y mezclas Níquel-Nobalto dispersada en diferentes matrices". Tesis de Doctorado. Universidad de Chile- Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Santiago de Chile.
[59] Centeno, M. A.; Hadjiivanov, K.; Venkov, T.; Klimev, H.; Odriozola, J. A, (2006). "Comparative study of Au/Al_2O_3 and $Au/CeO_2 - Al_2O_3$ catalysts". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 252, 142-149pp.
[60] Cerio. EniG. Generalic, Eni. Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http: //www.periodni.com/es/ce.html.
[61] C. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Matralis, C. Kordulis, and A. Lycourghiotis, (2003). "On the relationship between the preparation method and the physicochemical and catalytic properties of the $CoMo/\gamma - Al_2O_3$ hydrodesulfurization catalysts". Journal of colloid and interface science. 261 (1), 146-153.
[62] Chadeesingh D. R. and Hayhurst A. N., (2014). "The combustion of a fuel-rich mixture of methane and air in a bubbling fluidised bed of silica sand at 700° C and also with particles of Fe_2O_3 or Fe present". The Science and Technology of Fuel and Energy. 127, 169-177pp.
[63] Chary, K. V. R., Seela, K. K., Naresh, D. and Ramakanth, P., (2008). "Characterization and reductive amination of cyclohexanol and cyclohexanone over Cu/ZrO_2 catalysts". Chemical Society, Chemical Communications. 9, 75-81pp.
[64] Chen, M.; Cai, Y.; Yan, Z.; Goodman, D. W., (2006). "On the origin of the unique properties of supported Au nanoparticles". Journal of American Chemical Society. 128, 6341pp.

Universidad Autónoma del Estado de México

[65] Chen, M. S.; Goodman, D. W., (2004). "The structure of catalytically active gold on titania". Science. 306, 252-255pp.
[66] Chouzier S., y Col., (2011). "HDS and HDN activity of (Ni, Co) Mo binary and ternary nitides prepared by descomposition of hexamethylenetetramine complexes". Applied Catalysis A: General. 400, 82-90pp.
[67] Circonio. EniG. Generalic, Eni. Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http: //www.periodni.com/es/zr.html.
[68] Claudia Fernanda Villaquirán Raigoza, Christian Felipe Medina Solarte, Liliana Tirado-Mejía, (2015). "Efecto de la incorporación de Cobalto en las propiedades del sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$". Ingeniería y Desarrollo, Universidad del Norte. 33 (2), 281-300.
[69] Claussen, N.; Tuhel, M.; Heuer, A. H., (1984). "Advances in Ceramics". American Ceramic Society, Columbus. Vol.12.
[70] Cobalto. EniG. Generalic, Eni. Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http: //www.periodni.com/es/co.html.
[71] Comelli, R. A., Vera, C. R. and Parera, J. M. (1995). "Influence of ZrO_2 Crystalline Structure and Sulfate Ion Concentration on the Catalytic Activity of $SO_2 - 4 - ZrO_2$". Journal of Catalysis. 151(1), 96-101.
[72] Comotti, M.; Li, W. C.; Spliethoff, B.; Schuth, F., (2005). "Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation". Journal of the American Chemical Society. 128, 917-924.
[73] Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T., (2005). "Commercial aspects of gold catalysis". Applied Catalysis A: General. 291, 253-261pp.
[74] Costello, C. K.; Yang, J. H.; Law, H. Y.; Kung, M. C.; Kung, H. H.; Wang, Y.; Marks, L. D.; Lin, J. N., (2003). "On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al_2O_3". Applied catalysis A: General. 243, 15-24pp.
[75] Criollo, R. y Romo, L., (1989). "Catálisis Heterogénea". Tesis de Licenciatura. Universidad Central del Ecuador. Quito: Ecuador.
[76] Cristina de Santiago Buey., (2012). "La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental". Informe CEDEX.
[77] D. D. Beck, T. W. Capeheart and R. W. Hoffman, (1989). "Determination of Ce valence in $Rh - Ce/Al_2O_3$ catalysts by X-ray absorption". Chemical Physics Letters. 159 (2-3), 205-213.
[78] D. L. Trimm and E. R. Karal, (1980). "The design and testing of a new range of methanation catalysts". Studies in Surface Science and Catalysis. 7, 517-528pp.
[79] D. G. Lamas, R. O. Fuentes, I. O. Fábregas, M. E. Fernandez de Rapp, G. E. Lascalea, J. R. Casanova and A. F. Craievich, (2005). "Synchrotron X-ray diffraction study of the tetragonal–cubic phase boundary of nanocrystalline ZrO_2-CeO_2 synthesized by a gel-combustion process". Journal of applied crystallography. 38 (6), 867-873.
[80] Daowei Gao, Aijun Duan, Xin Zhang, Zhen Zhao, Hong E, Yuchen Qin, Chunming Xu, (2015). "Synthesis of CoMo catalysts supported on EMT/FAU intergrowth zeolites with different morphologies and their hydro-upgrading performances for FCC gasolina". Chemical Engineering Journal. 270, 176–186pp.
[81] Dauscher, P. Wehrer and L. Hilaire, (1992). "Influence of the preparation method on the characteristics of $TiO_2 - CeO_2$ supports". Catalysis letters. 14 (2), 171-183.
[82] Debeila, M. A.; Coville, N. J.; Scurrell, M. S.; Hearne, G. R., (2002). "DRIFTS studies of the interaction of nitric oxide and carbon monoxide on $Au - TiO_2$". Catalysis Today. 72, 79-87pp.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[83] Delichere, P., Falaras, P., Froment, M., Hugot-Le Goff, A. and Agius, B. (1988). "Electrochromism in anodic WO_3 films I: preparation and physicochemical properties of films in the virgin and coloured states". Thin Solid Films. 161, 35-46pp.
[84] Diego A. C. C., Jorge E. R. P., (2010). "Uso de rutas para sintetizar ZrO_2 tetragonal". RCF. 42 (1).
[85] Duan, A., Li, R., Jiang, G., Gao, J., Zhao, Z., Wan, G. and Chung, K. H., (2009). "Hydrodesulphurization performance of $NiW/TiO_2 - Al_2O_3$ catalyst for ultra clean diesel". Catalysis Today. 140 (3), 187-191.
[86] E. Altamirano S., (2005). "Hidrodesulfuración del dibenzotioféno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del galio como aditivo". Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.
[87] E. Fernández López, V. Sánchez Escribano, S. Rossini, Panizza, M., Arrighi, L., Resini, C., Sechi, S. and Dovì, V., G. Busca, (2001). "Propane oxidative dehydrogenation over V-oxide based and Mn-oxide based catalysts: reaction pathway and kinetic evaluation". In Proceedings of the Fifth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, Firenze, Maggio, Comunicazione Orale. 67-72pp.
[88] E. Lamy-Pitara, L. Lghouzouani, M. Piktas, and J. Barbier, (1988). "Effect of lead on the activity of platinum catalysts". Applied catalysis. 44, 261-267pp.
[89] E. Seker, J. Cavataio, E. Gulari, P. Lorpongpaiboonb, S. Osuwan, (1999). "Nitric oxide reduction by propene over silver/alumina and silver–gold/alumina catalysts: effect of preparation methods". Applied Catalysis A: General. 183 (1), 121-134.
[90] Edgar Alan Buentello Alvarado, (2011). "Desarrollo de soportes alúmina- γ/zeolita-β con estabilizadores térmicos de calcio y bario". Tesis de Licenciatura. Universidad del istmo, STo. Domingo Tehuantepec, Oaxaca.
[91] Enrique Rivadulla Veira, (2014). "Inactivación Microbiana y Enzimática Mediante Ultrasonidos: Conceptos básicos y aplicaciones en la industria alimentaria". Tesis de Maestría. Universidad de Santiago de Compostela Facultad de Ciencias. Santiago.
[92] Ervin Gy. Szabó, Mihály Hegedus, Ferenc Lónyi, Ágnes Szegedi, Abhaya K. Datye, József L. Margitfalvi, (2009). "Preparation, characterization and activity of $Au - Al_2O_3$ catalysts modified by MgO". Catalysis Communications. 10, 889–893pp.
[93] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, (1999). "Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications". Academic Press. 1 (465), 1990.
[94] F. M. Johnson, (1990). "Surface area stability of aluminas". Journal of Catalysis. 123 (1), 245-259.
[95] Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Ledion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, A. M Huntz, R. Tetot, (2010). "Experimental and ab initio infrared study of X-, κ- and α-aluminas formed from gibbsite". Journal Solid State Chemistry. 183, 901-908pp.
[96] Félix Galindo Hernández, (2009). "Efecto de la temperatura, ph y contenido de CeO_2 en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas de los óxidos mixtos TiO_2 - CeO_2 Sol-gel". Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.
[97] Fernández-García, M., A. Martínez-Arias, A. Iglesias-Juez, C. Blever, A. B. Hungría, J. C. Conesa y J. Soria, (2000). "Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO_2- ZrO_2/Al_2O_3 Supports". Journal of Catalysis. 194, 385-392pp.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[98] Fierro J. L. G., Tascón J. M. D., González Tejuca L., (2006). "Surface properties of $LaNiO_3$: Kinetic studies of reduction and of oxygen adsorption". Journal of Catalysis. 93 (1) May 83-91.
[99] Fornasiero, P., G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero y M. Graziani, (1996). "Modification of the redox behaviour of CeO_2 induced by structural doping with ZrO_2". Journal Of Catalysis. 164, 173-183pp.
[100] František Švec, Karel Setínek, Václav Blažek, Jiří Hradil, Jaroslav Kálal, (1983). "Reactive polymers: XLII. Catalytic activity of macroporous methacrylate copolymers containing sulfopropyl groups in reesterification of ethyl acetate by 1-propanol". Journal of Catalysis. 80 (1) March 123-129.
[101] Frederix, F.; Friedt, J-M.; Choi, K-H.; Laureyn, W.; Campitelli, A.; Mondelaers, D.; Maes G.; Borghs, G., (2003). "Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles". Analytical Chemistry. 75 (24), 6894-6900.
[102] G. Alvez, R. Garcia, R. Arriagada y R. Cid., (1999). "Arcillas Pilareadas II. Hidrodesulfuracion de Tiofeno sobre catalizadores Ni-W soportados sobre arcillas pilareadas". Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 44 (3), 337-344.
[103] G. Balducci, J. Kaspar, P.Fornasiero, M. Graziani, M. Saiful Islam, (1998). "Surface and reduction energetics of the $CeO_2 - ZrO_2$ catalysts". The Journal of Physical Chemistry. B, 102 (3), 557-561.
[104] G. Busca; V. Lorenzelli; G. Ramis; R.J. Willey, (1993). "Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders". Langmuir. 9 (6), 1492-1499.
[105] G. Gabriel Aguilar Ríos, Jose Salmones Blásquez, (2003). "Fundamentos de catálisis". Grupo editor: Alfaomega S.A. de C. V.
[106] G. Lozano, (2006). "Síntesis y caracterización de catalizadores de $NiO - MoO_3$ soportados en óxidos mixtos $TiO_2 - Al_2O_3$ para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diésel". Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
[107] G. R. Rao, Sahu H. R., (2001). "XRD and UV–Vis diffuse reflectance analysis of CeO_2–ZrO_2 solid solutions synthesized by combustion method". Journal of Chemical Sciences - Indian Academy of Sciences. 113, 651–8pp.
[108] G. Silveira, C. Linares, Ruth Álvarez, Freddy Ocanto, (2012). "Síntesis y caracterización de CoMo/(hidroxiapatita Ca-Fe) en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno". Revista Ingeniería UC. 19 (2), 48 – 53.
[109] G. A. Somorjai, K. McCrea, (2001). "Roadmap for catalysis science in the 21st century: a personal view of building the future on past and present accomplishments". Applied Catalysis A: General. 222 (1), 3-18.
[110] Gabilondo Nieto Maitane, (2014). "Desarrollo de catalizadores de Co_3O_4 nanocristalinos para la oxidación de compuestos clorados". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco.
[111] Gautam Kumar Naik, Pravat Manjari Mishra, Kulamani Parida, (2013). "Green synthesis of Au/TiO_2 for effective dye degradation in aqueous System". Chemical Engineering Journal. 229, 492–497pp.
[112] Graham, J. (1960). "Lattice spacings and colour in the system alumina-chromic oxide". Journal of Physics and Chemistry of Solids. 17, 18-25pp.
[113] Grunwaldt, J. D.; Maciejewski, M.; Becker, O. S.; Fabrizioli, P.; Baiker, A., (1999). "Comparative study of Au/TiO_2 and Au/ZrO_2 catalysts for low-temperature CO oxidation". Journal of Catalysis. 186, 458-469pp.

Universidad Autónoma del Estado de México. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

[114] Guichard, B., Roy-Auberger, M., Devers, E., Pichon, C., Legens, C. and Lecour, P. (2010). "Influence of the promoter's nature (nickel or cobalt) on the active phases 'Ni (Co) MoS' modifications during deactivation in HDS of diesel fuel". Catalysis Today. 149 (1), 2-10.
[115] Gustavo López Badilla, Armando Reyes Serrato, Arturo Gamietea Domínguez, (2010). "La estabilización del zirconio con óxido de itrio versus bajos niveles de contaminación atmosférica". Ciencia Edited (IMIQ). 25 (35-43).
[116] Gutiérrez-Alejandre, A., Castillo, P., Ramírez, J., Ramis, G. and Busca, G. (2001). "Redox and acid reactivity of wolframyl centers on oxide carriers: Brønsted, Lewis and redox sites". Applied Catalysis A: General. 216 (1), 181-194.
[117] Guzman, J.; Gates, B. C., (2003). "Reactions of Au $(CH_3)_2(acac)$ on $\gamma - Al_2O_3$: Characterization of the Surface organic, organometallic, metal oxide, and metallicspecies". Langmuir. 19, 3897-3903pp.
[118] H. Kita, H. Nakajima, K. Hayashi, (1985). "Electrochemical oxidation of CO on Au in alkaline solution. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial". Electrochemistry. 190 (1), 141-156.
[119] H. Yanagida, G. Yamaguchi, (1964). "Thermal effect on the lattices of γ- and η- aluminium oxide". Bulletin of the Chemical Society of Japan. 37, 1229–1230pp.
[120] H. Yao, (1984). "Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage". Journal of Catalysis. 86 (2) April 254-265.
[121] H. Ranjan Sahu, G. Ranga Rao, (2000). "Bull. Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques". Bulletin of Materials Science. 23 (5), 349-354.
[122] Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N., (2002). "Characterization of oxide surfaces and zeolites by carbón monoxide as an IR probe molecule". Advances in Catalysis. 47, 307-511pp.
[123] Hammer, B.; Norskov, J. K., (1995)."Why gold is the noblest of all the metals". Nature. 376, 238-240pp.
[124] Hannink R. H. J, Kelly P.M, Muddle B. C., (2000). "Transformation toughening in zirconia containing ceramics". Journal of the American ceramic society. 83 (3), 461-487.
[125] Hargittai, I.; Hargittai, M.; Spiridonov, V. P.; Erokhin, E. V. J., (1971). "An electron diffraction study on the vapors of tungsten trioxide". Journal of Molecular Structure. 8 (1), 31-41.
[126] Haruta, (2003). "Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces", Edited A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas, Marcel Dekker, New York, USA. 645pp.
[127] Haruta, M., (1997). "Size- and support-dependency in the catalysis of gold". Catalysis Today. 36, 153-166pp.
[128] Haruta, M., (2003). "When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles". Chemical Record. 3, 75-87pp.
[129] Haruta M. and Daté M., (2001). "Advances in the catalysis of Au nanoparticles". Applied Catalysis A: General. 222 (1), 427-437.
[130] Haruta, M.; Yamada, Y.; Kobayashi, T.; Iijima, S., (1993). "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide". Journal of Catalysis. 115, 301-309pp.
[131] Heidy Lorena Calambás Pulgarín, (2014). "Materiales compuestos de alumina – zirconia para aplicaciones biomédicas". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de la Plata-Facultad de Ciencias Exactas Departamento de Química. La Plata, Argentina.

Universidad Autónoma de Tabasco. México.

[132] Hernández, J. M., García, L. A., García, R., Cortez, L. A. y Cueto, A., (2009). "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de un ZrO_2 con fase monoclínica". Superficies y Vacío. 22 (2), 1-9.
[133] Hernández, M. H., RuiZ, I. G., Skoog, D. A., Holler, F., Stanley, R. D. A., Aucejo, M. and Estellés, A., (2008). "Principios de análisis instrumental". Número 543.4/5. Cengage Learning.
[134] Hino, M., Kurashige, M., Matsuhashi, H., Arata, K., (2006). "The Surface structure of sulfated zirconia: Studies of XPS and thermal analysis". Thermochimica Acta. 441(1):35-41.
[135] http://quimica.unab.cl/wp-content/uploads/2014/10/construccion.gif
[136] https://orgspectroscopyint.blogspot.mx/p/basics-of-uv-visible-spectroscopy.html
[137] Iannibello, S. Marengo, G. Morelli, and P. Tittarelli, (1982). "In proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum, H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Co". Ann Arbor, Michigan. 256.
[138] Igawa, N. and Ishii, Y., (2001). "Crystal Structure of Metastable Tetragonal Zirconia up to 1473 K". Journal of American Ceramic Society. 84 (5), 1169–1171.
[139] IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), (1985). "Reporting physisorption data for gas / solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity". Pure and applied Chemistry. (57) 4, 603-619.
[140] J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. García-Ruiz, X. Bokhimi, (2001). "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol–gel methods". Catalysis today. 68 (1), 21-30.
[141] J. Arturo Mendoza-Nieto, Fernando Robles-Mendez, Tatiana E. Klimova, (2015). "Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes". Catalysis Today. 250, 47–59pp.
[142] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J. P. Boitiaux, J. Cosyns, and F. Verna, (1990). "Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions". Advances in catalysis. 37, 279-318pp.
[143] J. C. Menezo, M. F. Denanot, S. Peyrovi, and J. Barbier, (1985). "A refillingtechnique for catalyst particle modification". Applied catalysis. 15 (2), 353-356.
[144] J. E. Bongaarts, G. R. Meima, and J. W. Geus, (1989). "US Patent 4,786,743, 1988, assigned to Dow Chemical Co.; G. R. Meima, R. J. Vis, M. G. J. van Leur, A. J. van Dillen, J. W. Geus, and P. R. van Buren, I". Chem. Sot., Faraday Trans. 1, (85), 279.
[145] J. H. Clark, D. J. Macquarrie, (1996). "Environmentally friendly catalytic methods". Chemical Society Reviews. 25, 303-310pp.
[146] J. M. H. Enríquez, R. G. Alamilla, U. P. García, R.S. Rodrigo and L. A. G. Serrano (2013). "Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $ZrO_2 - H_3PW_{12}O_{40}$". Química Nova. 36 (7), 937-941.
[147] J. R. Sohn, S. H. Lee and J. S. Lim, (2006). "New solid superacid catalyst prepared by doping ZrO_2 with Ce and modifying with sulfate and its catalytic activity for acid catalysis". Catalysis today. 116 (2), 143-150.
[148] J. W. Geus, G. Poncelet, P. Grange, and P. A. Jacobs, P. A. (1983). "Preparation of catalysts III". Studies in Surface Science and Catalysis. 16, (1).
[149] J. Aggin, (2000). "Oxidants, oxidative stress and the biology of ageing". Nature. 408 (6809), 239-247.
[150] J. E. Herrera, D. E. Resasco, (2004). "Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst". Journal of catalysis. 221 (2), 354-364.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[151] J. E. Herrmann, Jr, W. F. Amero, G. H. Lloyd and Jr, J. L. Blackwell, (2001). "Desktop battery charger". U.S. Patent No. D436, 576. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
[152] J. F. Le Page, (1987). "Applied Heterogeneous Catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts". Edition: Technip, Paris. 515 pp.
[153] J. J. Fripiat, J. Hels, (2013). "Kinetics of decomposition of cobalt coordination complexes on montmorillonite surfaces". In Clays and Clay Minerals: Proceedings of the Fourteenth National Conference. Elsevier. Berkeley, California.163.
[154] J. L. Margitfalvi, A. Fási, M. Hegedlus, F. Lónyi, S. Globölös, N. Bogdanchikova, (2002). "Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation". Catalysis Today. 72 (1-2), 157-169.
[155] J. P. Breen, R. Burch, (2006). "A review of the effect of the addition of hydrogen in the selective catalytic reduction of NOx with hydrocarbons on silver catalysts". Topics in catalysis. 39 (1-2), 53-58.
[156] Jairo Alberto Gómez Cuaspud, (2010). "Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.
[157] James T. Wrobleskil and Michel Boudart, (1992). "Preparation of solid catalysts: an appraisal". Catalysis Today. 15, 349-360pp.
[158] Janssens, T. V. W.; Carlsson, A.; Puig-Molina, A.; Clausen, B. S., (2006). "Relation between nanoscale Au particle structure and activity for CO oxidation on supported gold catalysts". Journal of Catalysis. 240, 108-113pp.
[159] Javier José Julio-Julio; Joaquín Brito; Esneyder Puello-Polo, (2016). "Síntesis y caracterización de heteropolioxometalatos tipo Anderson de Ni-Mo (W) Soportados sobre Alúmina: Actividad de hidrodesulfuración de tiofeno". 13 (1), 36 – 43.
[160] Jenkins, R., (1995). "Quantitative X-ray spectrometry". CRC Press.
[161] Jesús Martínez Roca, (2008). "Influencia de variables experimentales seleccionado en la descomposición térmica de $CaC_2O_4 * H_2O$ y $CuSO_4 * 5H_2O$". Páginas 50-55.
[162] Jiu-Qing Liu, Zhen-Liang Xu and Kang-Gen Zhou, (2004). "Study on new method of the preparation of pure ammonium metatungstate (AMT) using a coupling process of neutralization–nanofiltration–crystallization". Journal of Membrane Science. 240 (1-2) 1-9.
[163] John J. C. L., José L. N., (2009). "Síntesis de ZrO_2 nanométrico utilizando precipitación controlada". Redalyc. 47, 20-28pp.
[164] Johnny Saavedra, Camilah Powell, Basu Panthi, Christopher J. Pursell, Bert D. Chandler, (2013). "CO oxidation over $Au - TiO_2$ catalyst: Pretreatment effects, catalyst deactivation, and carbonates production". Journal of Catalysis. 307, 37–47pp.
[165] Johnson, L. K., Killian, C. M. and Brookhart, M. (1995). "New Pd (II)-and Ni (II)-based catalysts for polymerization of ethylene and. alpha.-olefins". Journal of the American Chemical Society. 117 (23), 6414-6415.
[166] José O. Valderrama, (1997). "Información tecnológica". Centro de Información Tecnológica. 8 (3).
[167] Juan José Sánchez Gil, (2013). Facultad de Ciencias Universidad de Cádiz. "Síntesis y Estudios de Catalizadores Nanoestructurados de Óxido de Cerio soportado sobre Óxido de Magnesio con baja cantidad en Lantánido". Tesis de Maestría. Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz. Puerto Real.

Universidad Libre Autónoma de Tabasco. México.

[168] Juan Manuel Hernández Enríquez, Ricardo García Alamilla, Guillermo Sandoval Robles, José Aarón Melo Banda, Luz Arcelia García Serrano, (2014). "Effect of the addition of phosphotungstic acid on the thermal stability of zirconium oxide". 81 (183), 107-114.
[169] Juan Manuel Hernández Enríquez, Ricardo García Alamilla, Ulises Páramo García y Rebeca Silva Rodrigo. (2013). "Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $ZrO_2 - H_3PW_{12}O_{40}$". Quimica Nova. 36 (7), 937-941.
[170] K. R. Krause, Schabes-Retchkiman, P. and Schmidt, L. D. (1992). "Microstructure of Rh_2Ce particles on silica: Interactions between Ce and SiO_2". Journal of Catalysis. 134 (1), 204-219.
[171] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, (1985). "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity". Pure Applied Chemistry. 57, 603-619pp.
[172] Kasprzyk-Horden, B., Andrzejewski, Dabrowska, A., czaczyk, K. y Nawrocki, J., (2004). "MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phase as catalysts for ozonation process". Applied Catalysis b: Environmental. 51-66.
[173] Kahlich, M. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J., (1999). "Kinetics of the selective low-temperature oxidation of CO in H_2-rich gas over $Au/\alpha - Fe_2O_3$". Journal of Catalysis. 182, 430-440pp.
[174] Karina A. De Mendonca, (2012). "Síntesis, caracterización y evaluación catalítica en hidrodesulfuración, de nitruros de cobalto y vanadio soportados, por el método de reacción a temperatura programada". Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
[175] Khoudiakov, M.; Gupta, M. C.; Deevi, S., (2004). "Au/Fe_2O_3 nanocatalysts for CO oxidation by a depositionprecipitation technique". Nanotechnology. 15, 987-990pp.
[176] Kim, W. B.; Voiti, T.; Rodriguez-Rivera, G. J.; Dumesic, J. A., (2004). "Powering Fuel Cells with CO via Aqueous Polyoxometalates and Gold Catalysts". Science. 305, 1280pp.
[177] Klimova, T.; Ramírez, J.; Calderón, M. y Domínguez, J., (1998). "New Catalysts Mo and NiMo supported on MCM-41/alúmina for thiofene hydrodesulfurization". Elsevier Science. B.V., 117, 493-500pp.
[178] Klimova T., Ramírez J., Cuevas R., González H., en: Corma A., Melo F. V., Mendioroz S., Fierro J. L. G., (2000). "Effect of the support porosity on the thiophene and dibenzothiophene hydrodesulfurization reactions $Al_2O_3 - TiO_2$ mixed oxide support". Studies in Surface Science and Catalysis. 30 (2000), 2801-2806.
[179] Kuo, D. H.; Chien, C. H and Huan, C. H., (2002). "Zirconia and zirconia–silica thin films deposited by magnetron sputtering". Thin Solid Films. 420, 47-53pp.
[180] L. Prati, M. Rossi, (2000). "In Green Chemistry: Challenging Perspectives". Oxford. Vol.183.
[181] L. Smrcok, V. Langer, J. Krestan, (1935). "γ-alumina: a single-crystal X-ray diffraction study". Acta Crystallographica: 91, 317-320pp.
[182] Laha S. C., P. Murkerjje, S. R. Sainkar, R. Kumar, (2002). "Cerium cotaining MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic propertie". Journal Catalysis. 207 (2), 213-223.
[183] Laila Fillali, (2015). Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Madrid.

Universidad Autónoma de Nuevo León.

[184] Lemire, C.; Meyer, R.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J., (2004). "CO adsorption on oxide supported gold: From small clusters to monolayer islands and three-dimensional nanoparticles". Surface Science. 552, 27-34pp.
[185] Leonfanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B., (1998). "Surface area and pore texture of catalysts". Catalysis Today. 41 (1), 207-219.
[186] Lever, A. B. P., (1984). "Inorganic Electronic Spectroscopy". 2da Edición. Studies in Physical Theoretical Chemistry. Elsevier: Amsterdam 33 (82).
[187] Levin, D. Brandon, (1998). "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences". Journal of the American Ceramic Society. 81, 1995- 2012pp.
[188] Li, C., Domen, K., Maruya, K. I. and Onishi, T. (1990). "Oxygen exchange reactions over cerium oxide: an FT-IR study". Journal of Catalysis. 123 (2), 436-442.
[189] Liliam Cristina Agudelo Morimitsu, (2011). "Sintesis y estudio del comportamiento de bicapas de tungsteno, carburo de tungsteno (W/WC) obtenidas por la técnica sputtering DC". Tesis de Maestría. Manizales, Caldas.
[190] López, T., Tzompantzi, F., Hernández, J., Gómez, R., Bokhimi, X., (2002). "Effect of zirconia precursor on the properties of $ZrO_2 - SiO_2$ Sol-Gel oxides, J. Sol-Gel". Science Technology. 24, 207-219pp.
[191] Lu C. M., Lin Y. M., Wang I., (2000). "Naphthalene hydrogenation over $Pt/TiO_2 - ZrO_2$ and the behavior of strong metal–support interaction (SMSI)". Applied Catalysis A: General. 198 (1), 223-234.
[192] Lugo G. Claudio A., Garcia M. Edder J., Rondón C. Jairo J., Melendez Q. Hildemaro J., Pérez D. Patricia A., Del Castillo Héctor, (2010). "Preparación y caracterización de óxidos mixtos nanoestructurados soportados sobre MgO". Avances en Química. 5 (1), 37-44.
[193] Luis M. Caballero Suárez, (2002). "Introducción a la Catálisis Heterogénea". Universidad Nacional de Colombia. ISBN 958-701-207-0. Página 172-173.
[194] Luo, M-F. and X-M. Zheng, (1999). "Redox behaviour and catalytic properties of $Ce_0.5Zr_0.5O_2$ supported palladium catalysts". Appled Catalysis A: General. 189, 15-21pp.
[195] M. Alagiri, C. Muthamizhchelvan and Hamid, S. B. A., (2013). "Synthesis of superparamagnetic cobalt nanoparticles through solvothermal process". Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 24 (11), 4157-4160.
[196] M. Bakos, G. Verzár Petri and G. Lukács, (1981). "Grading of rose-hips in terms of colorimetric data". Hungarian Scientific Instruments. 52, 15-18pp.
[197] M. Kruk, M. Jaroniec y A. Sayari, (1997). "Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements". Langmuir. 13, 6267-6273pp.
[198] M. Li, Xie, K. Y. Wu, Q. Yang and L. Liao., (2013). "Synthesis of cobalt nanowires by template-free method". Materials Letters. 111, 185-187pp.
[199] M. Lo Jacono, M. Schiavello, and A. Cimino., (1971). "Structural, Magnetic, and Optical Properties of Nickel Oxide Supported on and Aluminas". The Journal of Physical Chemistry. 76, 1044-1050pp.
[200] M. L. Jacono, A. Cimino and G. C. A. Schuit, (1973). "Magnetic and Spectroscopic Investigations of Cobalt-Alumina and Cobalt-Molybdenum-Alumina". Gazzetta Chimica Italiana. 103 (10-1), 1281-1295.
[201] M. M. Dubinin, (1985). "Generalization if the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures". Carbon. Volume 23 (4), 373-380.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[202] M. Schiavello, (2013). "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors Fundamentals and Developments". Springer Science and Business Media. Vol. 146.
[203] M. Misono, N. Mizuno, (1998). "Heterogeneous Catalysis". Chemical Reviews. 98, 199-218pp.
[204] M. Poisot, W. Bensch, S. Fuentes, C. Ornelas, G. Alonso, (2007). "Decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates characterized by thermoanalysis, mass spectrometry, X-ray diffractometry and scanning electron microscopy". Thermochimica. Acta: 453 (1), 42-51.
[205] M. Rezaei, E. N. Alvar, (2009). "Mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel and its applications as support for Ni catalyst in dry reforming". Scripta Materialia. 61 (2), 212-215.
[206] M. T. Pope, A. Müller, Angew, (1991). "Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines". Angewandte Chemie International Edition in English. 30 (1), 34-48.
[207] M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet, and C. Leclercq, (1999). "Hydrotreating and Hydrocracking of Oil fractions". Elsevier, Amsterdam. 153.
[208] M. C. Stehmann, Mc Callum, L., (2013). "The New EU State Aid Broadband Guidelines: What changes for electronic communication network operators". Journal of European Competition Law and Practice. 22.
[209] M. E. Cervantes Gaxiola, Arroyo-Albiter, M., Maya-Yescas, R., Rico-Cerda, J. L., Guevara-Lara, A. and Espino-Valencia, J. (2012). "Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on Al Ti mixed oxides modified with MgO". The Science and Technology of Fuel and Energy. 100, 57-65pp.
[210] M. Liu, M. B. Johnston and H. J. Snaith, (2013). "Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition". Nature. 501 (7467), 395-398.
[211] M. Glazoff, J. Novak, (2003). "Nanostructured Gamma Alumina from Amorphous Precursors". In 18th North American Catalysis Society Meeting. Cancun, Mexico.
[212] Maity S. K., Rana M. S., Bej S. K., Ancheyta J., Murali Dhar G., (2001). "Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts". Applied Catalysis A: General. (205) 215-225.
[213] Malikova N., Pastoriza Santos I., Scherhon M., Kotov N. A. and Liz Marzan L. M. (2002). "Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles: control of interparticle interactions". Langmuir. 18 (9), 3694-3697.
[214] Malinowski E. R., (2002). "Factor Analysis in Chemistry" 3er edited Wiley, New York.
[215] Nicolet Analiytical Instruments, (1990). "Manual de operación del espectrómetro FT-Raman".
[216] Manzoli, M.; Avgouropoulos, G.; Tabakova, T.; Papavasiliou, J.; Ioannides, T.; Boccuzzi F., (2008). "Preferential CO oxidation in H_2-Rich gas mixtures over Au/doped ceria catalysts". Catalysis Today. 138, 239-243pp.
[217] Marco Antonio Ocsachoque, (2012). "Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de la Plata. La Plata, Argentina.
[218] María Magdalena Águila Meneses, (2007). "Reformado de metanol con vapor de agua y oxígeno en catalizadores de $Cu/CeO_2 - ZrO_2$, para generar H_2". Tesis de Licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla.
[219] Mason, T. J., Riera, E., Vercet, A., López-Buesa P., (2005). "Aplication of ultrasound. Emerging technologies for food processing". Elsevier. Londres, Gran Bretaña. 323-351.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco
México

[220] Maurin Salamanca, Yordy Licea, Adriana Echavarría, Arnaldo Faro, Luz Palacio, (2009). "Uso de materiales laminares tipo cobalto-molibdato como potenciales catalizadores en la transformación de limoneno". Avances en Química. 4 (3), 93-100.
[221] Menegazzo F., Burti P., Signoretto M., Manzoli M., Vankova S., Boccuzzi F., (2008). "Effect of the addition of Au in zirconia and ceria supported Pd catalyst for the direct Synthesis of hydrogen peroxide". Journal of catalysis. 369-38.
[222] Mercera, P. D. L., Van Ommen, J. G., Doesburg, E. B. M., Burggraaf, A. J. and Ross, J. R. H., (1991). "Stabilized tetragonal zirconium oxide as a support for catalysts. Evolution of the texture and structure on calcination in static air". Applied Catalysis A: General. 78, 79-96pp.
[223] Miaomiao Ye, Huihui Zhou, Tuqiao Zhang, Yiping Zhang, Yu Shao, (2013). "Preparation of $SiO_2 - Au - TiO_2$ core–shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation". Chemical Engineering Journal. 226, 209–216pp.
[224] Mick Wilson, Kamali Kannangara, Geoff Smith, Michelle Simmons, Burkhard Raguse, (2002). "Nanotechnology: Basic Science and Emerging Technologies". Chapman and Hall/CRC Press.
[225] Miyaji F., Kono Y. and Suyama Y., (2005). "Formation and structure of zinc substituted calcium hydroxyapatite". Materials Research Bulletin. 40 (2), 209-220.
[226] Morán-Pineda, M., Castillo, S., López T., Gómez R., Cordero-Borboa, Novaro, O., (1999). "Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of No by Co on alumina–zirconia sol–gel derived mixed oxides". Applied Catalysis B: Environmental. 21 (2), 79-88.
[227] Moreno-Manas, M.; Pleixats, (2003). "Formation of carbon-carbon bonds under catalysis by transition-metal nanoparticles". Accounts of Chemical Research. 36 (8), 638-643.
[228] Nagai, Y., Nonaka, T., Suda, A. and Sugiura, M., (2005). "Structure Analysis of $CeO_2 - ZrO_2$ Mixed Oxides as Oxygen Storage Promoters in Automotive Catalysts". Journal of Catalysis. 37 (4). 20–27.
[229] Nuñez Correa S., (2010). "Evaluaciòn catalitica de sistemas de $Pd - Pt/Al_2O_3 - TiO_2$ en la hidrodesulfuraciòn de dibenzotiofeno, 4,6 dimetildibenzotiofeno e hidrogenación de bifenilo, efecto del soporte y de la relación Pd-Pt". Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D. F.
[230] Oliveira, A. P., and Torem, M. L., (2000). "Influence of some precipitation variables on thermal behavior of $ZrO_2 - Y_2O_3$ and $ZrO_2 - CeO_2$ precipitated gels". Journal of Materials Science. 5, 667–672pp.
[231] Ono, T., Kagawa, M. and Syono, Y. (1985). "Ultrafine particles of the $ZrO_2 - SiO_2$ system prepared by the spray-ICP technique". Journal of materials science. 20 (7), 2483-2487.
[232] Oro. EniG. Generalic, Eni.Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http://www.periodni.com/es/au.html.
[233] Ouafi D., Mauge F., Payen E., Grimblot. (1998). "Nature and structure of tungsten surface species present on $NiO - WO_3/Al_2O_3$ hydrotreating catalyst". Catalysis Today. (4) 23-37pp.
[234] P. Barret, E., G Joyner, L. and P. Halenda P., (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms". Journal of the American Chemical Society. 73 (1), 373–380.
[235] P. Escribano, J. B. Carda and E. Cordoncillo, (2001). "Esmaltes y pigmentos cerámicos". Faenza Editrice Ibérica, Castellón.

Universidad Autónoma del Estado de México.

[236] P. F. Miquel, J. L. Katz, (1994). "Formation and characterization of nanostructured V—P—O particles in flames: A new route for the formation of catalysts". Journal of materials research. 9 (03), 746-754.
[237] P. Sazama, L. Capek, H. Drobná, Z. Sobalík, J. Dedecek, K. Arve, B. Wichterlová, (2005). "Enhancement of decane-SCR-Nox over Ag/alumina by hydrogen. Reaction kinetics and in situ FTIR and UV–Vis study". Journal of Catalysis. 232 (2), 302-317.
[238] Park, E. D.; Lee, J. S., (1999). "Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts". Journal of Catalysis. 186, 1-11pp.
[239] Pattrick, G.; Van Der Lingen, E.; Corti, C. W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T., (2004). "The potential for use of gold in automotive pollution control technologies: A short review". Topics in Catalysis. 30-31, 273-280.
[240] Pavan M. More, Duy L. Nguyen, Pascal Granger, Christophe Dujardin, Mohan K. Dongare, Shubhangi B. Umbarkar, (2015). "Activation by pretreatment of $Ag-Au/Al_2O_3$ bimetallic catalyst to improve low temperature HC-SCR of NOx for lean burn engine exhaust". Applied Catalysis B: Environmental. 174–175, 145–156.
[241] Paz del Ángel Vicente, (2001). Estudio de sistemas catalíticos bimetálicos Pt-Au/grafito preparados por oxido- reducción de superficies. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México, D.F.
[242] Pepe, A., Aparicio, M., Cere, S. and Duran, A. (2004). "Preparation and characterization of cerium doped silica sol–gel coatings on glass and aluminum substrates". Journal of Non-Crystalline Solids. 348, 162-171pp.
[243] Pérez H. R., (1998). "Materiales catalíticos a base de CuO para eliminación de óxido nítrico, preparación por Sol-Gel y caracterización" Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. México. D.F.
[244] Pérez O. G., Hernández E. M. A., Fuentes M. S., Rubio R. E., Rodríguez D. L. H. C., (2010). "Modificación Térmica Estructural en Catalizadores Pd/Al-CeZr. Ciencias Ambientales. Temáticas para el Desarrollo. Volumen IV. Eds. Ruiz Careaga J., Castelán Vega R., Tamariz Flores V. y Hernández M. A. (Eds). Dirección de Fomento Editorial de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México. pp. ISBN 978 607 487 151 7.
[245] Pérez Osorio, Gabriela; Hernández Espinosa, Miguel Ángel; Álvarez Gómez, Karin Monserrat, (2012). "Estudio de la capacidad de adsorción de tolueno en óxidos mixtos de Al-Ce-Zr". Ra Ximhai. 8 (2), 139-147.
[246] Perrichon, V., A. Laachir, G. Bergeret, R. Fréty, L. Tournayan y O. Touret, (1994). "Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by Oxygen". Journal of the Chemical Society. Faraday Trans. 90 (5), 773-781.
[247] Pfeifer, J., Guifang, C., Tekula-Buxbaum, P., Kiss, B. A., Farkas-Jahnke, M. and Vadasdi, K. (1995). "A reinvestigation of the preparation of tungsten oxide hydrate $WO_3, 1/3H_2O$". Journal of Solid State Chemistry. 119 (1), 90-97.
[248] Prati, M. Rossi, (2000). "Green Chemistry: Challenging Perspectives", Ed., P. Tundo, P. Anastas, Oxford Univ. Press, Oxford, Great Britain. 183pp.
[249] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su. (2005). "Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation". Chemical Reviews. 105, 1603-1662pp.
[250] Q. Huo, D. I. Margolese y G. D. Stucky, (1996). "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials". Chemistry of Materials. 8 (5), 1147-1160.

Universidad Autónoma de Nuevo León, México. Universidad Autónoma de Tabasco.

[251] Qu, D. De, and Qu, I., (2001). "Synthesis and sintering of $ZrO_2 - CeO_2$ powder by use of polymeric precursor based on Pechini process". Journal of Materials Science. 6, 3825–3830pp.
[252] R. Huirache Acuña, B. Pawelec, E. Rivera Muñoz, R. Nava, J. Espino and J. L. G. Fierro, (2009). "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates". Applied Catalysis B: Environmental. 92 (1), 168-184.
[253] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, C. V. Loricera, E. M. Rivera-Muñoz, R. Nava, B. Torres, J. L. G. Fierro, (2012). "Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni (Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates". Applied Catalysis B: Environmental. 125, 473– 485pp.
[254] R. Huirache-Acuña, G. Alonso-Núñez, F. Paraguay-Delgado, J. Lara-Romero, G. Berhaultd, E.M. Rivera-Muñoz, (2015). "Unsupported trimetallic CoMoW sulfide HDS catalysts prepared by in situ decomposition of sulfur-containing precursors". Catalysis Today. 250, 28–37pp.
[255] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, C. Ornelas, F. Paraguay-Delgado, R. Martinez-Sanchez, G. Alonso-Nuñez, (2006). "Ni (Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates". Applied Catalysis A: General. 308, 134-142pp.
[256] R. Tertian, D. Papée, (1958). "Thermal and hydrothermal transformations of alumina". Journal de Chimie Physique. 55, 341-353pp.
[257] R. B. Greegor, F. W. Lytle, R. L. Chin, and D. M. Hercules, (1981). "Investigation of supported cobalt and nickel catalysts by x-ray absorption spectroscopy". The Journal of Physical Chemistry. 85 (9), 1232-1235.
[258] R. L. Chin, D. M. Hercules, (1982). "Surface spectroscopic characterization of cobalt-alumina catalysts". The Journal of Physical Chemistry. 86 (3), 360-367.
[259] R. S. Zhou, R. L. Snyder, (1991). "Structures and transformation mechanisms of the η, γ and θ, and transition aluminas". Acta Crystallographica. 47, 617-630pp.
[260] Ra. Ximhai, R. Ximhai, G. Pérez Osorio, M. Á. Hernández Espinosa, and Álvarez Gómez K. M., (2012). "Estudio de la capacidad de adsorción de tolueno en óxidos mixtos de Al-Ce-Zr". Ra Ximhai. 8 (2), 139-147.
[261] Ramírez, P. J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H. and Groen, J. C. (2008). "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design". Chemical Society Reviews. 37 (11), 2530-2542.
[262] R. Rana, M. S., Maity, S. K., Ancheyta, J., Dhar, G. M. and Rao, T. P. (2004). "$MoCo(Ni)/ZrO_2 - SiO_2$ hydrotreating catalysts: physico-chemical characterization and activities studies". Applied Catalysis A: General. 268 (1), 89-97.
[263] Ranga Rao G. and Ranjan Sahu H., (2001). "XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of $ZrO_2 - CeO_2$ solid solutions synthesized by combustion method". Proceedings of the Indian Academy of Science. 113 (5-6), 651–658.
[264] Rougier, A., Portemer, F., Quede, A. and El Marssi, M. (1999). "Characterization of pulsed laser deposited WO_3 thin films for electrochromic devices". Applied Surface Science. 153 (1), 1-9.
[265] Ready, B. M. and Khan, A., (2005). "Recent advances on $TiO_2 - ZrO_2$ mixed oxides as catalysts and catalyst supports". Catalysis Reviews. 47, 257-296.
[266] Regalbuto, J. (2007). "Catalyst Preparation". Science and Engineering. New York: CRC Press. 93–208pp.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[267] Remediakis, I. N.; Norskov, J. K.; Lopez, N., (2005). "CO oxidation on gold nanoparticles: Theoretical studies". Applied Catalysis A: General. 291, 13-20.
[268] Restrepo, G., Marín, J. M., Ríos, L., Macías, M. y Navío, J. A., (2006). "Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de sistemas $ZrO_2 - TiO_2$". Dyna. 73 (150), 67-74.
[269] Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A., (1986). "Effect of metal-oxygen bond strength on properties of oxides. 1. Infrared spectroscopy of adsorbed CO and CO_2". Langmuir. 2, 73-79pp.
[270] Richardson J. T., (1989). "Principles of Catalyst Development in-Fundamental and Applied Catalysis". Series (MV Twigg, MS Spencer, Eds.) 66-67.
[271] Rico O., Emily P. (2011). "Optimización de los parámetros de síntesis y evaluación catalítica en reacciones de hidrotratamiento de nitruros de cobalto y vanadio". Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingenieria de la UCV-Escuela de Quìmica y Petroleo. Alejandría.
[272] Rico-Moctezuma, A. R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, (2010). "Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de Opuntia ficus-indica". Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales-Superficies y Vacío. 23(S) 94-97.
[273] Romero, T., (2007). Fundamentos de Catálisis. Preparación de Catalizadores. Diapositivas, Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química. Departamento de Diseño y Control de Procesos.
[274] Romero-Sarria, F.; Martínez, L. M. T.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A., (2007). "Surface dynamics of Au/CeO_2 catalysts during CO oxidation". Journal of Physical Chemistry C. 111, 14469-14475pp.
[275] Rossignol, C.; Arrii, S.; Morfin, F.; Piccolo, L.; Caps, V.; Rousset, J.L, (2005). "Selective oxidation of CO over model gold-based catalysts in the presence of H_2". Journal of Catalysis. 230, 476-483pp.
[276] Rossignol, S., Jr, J. B., Duprez, D., Kappenstein, C. and Mikulova, J., (2007). "Characterizations of platinum catalysts supported on Ce, Zr, Pr-oxides and formation of carbonate species in catalytic wet air oxidation of acetic acid". Applied Catalysis B: Environmental. 124, 185–190pp.
[277] Ruiz, F., (2007). "Catálisis Industrial". http://franciscoruiz.blogia.com/2007/122702-catalisis-industrial.php.
[278] Ryczkowski J., (2001). "IR spectroscopy in catalysis". Catalysis Today. 68.
[279] S. Carre, N. S. Gnep, R. Revel, P. Magnoux, (2008). "Characterization of the acid–base properties of transition aluminas by model reaction". Applied Catalysis. 348, 71–78pp.
[280] S. J. Gregg, J. D. F. Ramsay, (1969). "Study of the adsorption of carbon dioxide by alumina using infrared and isotherm measurements". The Journal of Physical Chemistry. 73 (5), 1243-1247.
[281] S. J. Wilson, J. D. C. M. Connell, (1980). "Kinetic study of the system $\gamma - A_{10}OH/Al_2O_3$". Journal of Solid State Chemistry. 34, 315-322pp.
[282] S. Trasatti, (1984). "Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine". Electrochimica Acta. 29 (11), 1503-1512.
[283] S. Y. Lee, (2007). "Structural equation modeling: A Bayesian approach". John Wiley and Sons. Vol. 711.
[284] Saad Ismail; Omar Mohamed, (2011). "Synthesis of Organic Compounds over Selected Types of Catalysts; Faculty of Science and Nursing". Jerash Private University, Jordan. Pages 7.
[285] Saeed Alerasol B. S, (1990). "Preparation and Characterization of supported Pt-Ru Bimetallic clusters". Thesis University of Wisconsin-Madison.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[286] Sandra L. Amaya, G. Alonso-Núñez, T. A. Zepeda, S. Fuentes, Adriana Echavarría, (2014). "Effect of the divalent metal and the activation temperature of NiMoW and CoMoW on the dibenzothiophene hydrodesulfurization reaction". Applied Catalysis B: Environmental. 148–149, 221–230.
[287] Santolalla Vargas Carlos Eduardo, (2012). "Modificación superficial mediante la adición de ácido cítrico en catalizadores NiWS soportados en alúmina-titania (AT2) para la hidrodesulfuración de 4,6-dimetil dibenzotiofeno". Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa México, D.F.
[288] Sanz, N.; Lomello-Tafin, M.; Valmalette, J. C.; Isa, M.; Galez, P., (2002). "Preparation and characterization of Au/ZrO_2 nanoparticles obtained by oxidation of Zrx Auy alloy". Materials Science and Engineering C. 19, 79-83pp.
[289] Sara Colussi, Marta Boaro, Loredana de Rogatis, Alfonsina Pappacena, Carla de Leitenburg, Jordi Llorca, Alessandro Trovarelli, (2015). "Room temperature oxidation of formaldehyde on Pt-based catalysts: A comparison between ceria and other supports ($TiO_2Al_2O_3ZrO_2$)". Catalysis Today. 253, 163–171pp.
[290] Sarah Briceño, Werner Brämer-Escamilla, Pedro Silva, Gerzon E. Delgado, Yraida Diaz, Eric Plaza, Edgard Cañizales, (2013). "Síntesis, caracterización y propiedades magnéticas de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ usando peg como surfactante". La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, RLMM. 33 (1): 156-162.
[291] Satterfield C. N., (1980). "Heterogeneous Catalysis in Practice". McGraw-Hill Book Company, USA.
[292] Sault, A. G.; Madix, R. J.; Campbell, C. T., (1986). "Adsorption of oxygen and hydrogen on Au (110)-(1 X 2)". Surface Science. 169, 347-356pp.
[293] Scheffer, J. J. Heijeinga y J. A. Moulijn, (1987). "An electron spectroscopy and x-ray diffraction study of nickel oxide/alumina and nickel-oxide-tungsten trioxide/alumina catalysts". Journal of Physical Chemistry. 91 (18), 4752-4759.
[294] Schneider, P., (1995). "Adsorption isotherms of microporous-mesporous solid revisited". Applied Catalysis A: General. 129, 157-165pp.
[295] Schubert, M. M.; Hackenberg, S.; Van Veen, A. C.; Muhler, M.; Plzak, V.; Behm, R. J., (2001). "CO oxidation over supported gold catalysts "Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction". Journal of Catalysis. 197, 113-122pp.
[296] Schubert, M. M.; Kahlich, M. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J., (1999). "Correlation between CO Surface coverage and selectivity/kinetics for the preferential CO oxidation over $Pt/\gamma - Al_2O_3$ and $Au/\alpha - Fe_2O_3$: An in-situ DRIFTS study". Journal of Power Sources. 84, 175-182pp.
[297] Schubert, M. M.; Venugopal, A.; Kahlich, M. J.; Plzak, V.; Behm, R. J., (2004). "Influence of H_2O and CO_2 on the selective CO oxidation in H_2-rich gases over Au/alpha-Fe_2O_3". Journal of Catalysis. 222, 32-40pp.
[298] Schumacher, B.; Denkwitz, Y.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R. J., (2004). "Kinetics, mechanism, and the influence of H_2 on the CO oxidation reaction on $Au - TiO_2$ catalyst". Journal of Catalysis. 224, 449-462pp.
[299] Senso, N., Jongsomjit, B. and Praserthdam, P., (2011). "Effect of calcination treatment of zirconia on W/ZrO_2 catalysts for transesterification". Fuel processing technology. 92 (8), 1537-1542.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[300] Shah A., Qureshi R., Latif-ur R., and Zia-ur R., (2012). "Synthesis Characterización and Applications of Bimetallic (Au-Ag, Au-Pt, Au-Ru) Alloy Nanoparticles". Reviews on Advanced Materials Science. 30, 133-149pp.
[301] Shankar, S. S.; Rai, A.; Ankamwar, B.; Singh, A.; Ahmad, A.; Sastry, M., (2004). "Biological synthesis of triangular gold nanoprisms". Nature Materials. 3, 482pp.
[302] Shuk, P.; Weimhofer, H. D.; Gush, U.; Gopel, W.; Greenblatt, M., (1996). "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3". Solid State Ionics. 89, 179-196pp.
[303] Sing K. S. W., (1982). "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity". International Union Of Pure And Applied Chemistry. 866pp.
[304] Sing K. S. W., (1998). "Adsorption methods for the characterization of porous materials". Advance Colloid Interface Science. (76-77), 3-11.
[305] Sing, R. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". Pure and applied Chemistry. 57 (4), 603-619.
[306] Skoog, D. A. y Leary, J. J., (2003). "Análisis Instrumental". Mc-Graw Hill, México. pp. 325-328.
[307] Smith William F., (2006). "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales". 3er edición; Editorial McGraw–Hill.
[308] Smith, (1996). "Ingeniería de las reacciones químicas". México D. F; Editorial Continental. Página 774.
[309] Soled S. L., McVicker G. B., Murrell L. L., Sherman L. G., Dispenziere Jr. N. C., Hsu S. L., Waldman D., (2001). "Comparison of the acidities of $WO_3 - Al_2O_3$ and ultrastable faujasite catalysts". Journal of Catalysis. 111 (2) June 286-295.
[310] Suslick, K. S., (1998). "Enciclopedia Kirk-Othmer de tecnología química". 4ª edición J. Wiley and Hijos: Nueva York. (26), 517-541pp.
[311] Suslick, S. K.; Didenko, Y.; Fang, M. M.; Hyeon, T.; Kolbeck, J. K.; McNamara, W. B. III; Mdleleni, M. M.; Wong, M., (1999). "Cavitación acústica y sus consecuencias químicas". Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 357, 335-353pp.
[312] T. Kreuzer, E. S. Lox, D. Lindner and J. Leyrer (1996). "Advanced exhaust gas aftertreatment systems for gasoline and diesel fuelled vehicles". Catalysis today. 29 (1), 17-27.
[313] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan, (2004). "Porosity, structural and fractal study of sol–gel $TiO_2 - CeO_2$ mixed oxides". Journal of Solid State Chemistry. 177 (6), 1873-1885.
[314] T. G. Kaufman, A. Kaldor, G. F. Stuntz, M.C.Kerby, L. L.Ansell, (2000). "Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels". Catalysis Today. 62 (1), 77-90.
[315] Tabakova, T.; Boccuzzi, F. B.; Manzoli, M.; Andreeva D., (2003). "FTIR study of low-temperature water-gas shift reaction on gold/ceria catalyst". Applied Catalysis A-General. 252, 385-397pp.
[316] Tanabe K., Sumiyoshi T., Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J., (1974). "A new hypothesis regarding the superface acidity of binary metal oxides". Bulletin of the chemical society of Japan. 47 (5),1064-1066.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[317] Teoh, L. G.; Shieh, J.; Lai, W. H.; Hon, M. H., (2004). "Effects of mesoporous structure on grain growth of nanostructured tungsten oxide". Journal of materials research. 19 (09), 2687-2693.
[318] Trimm DL., (2005). "Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application". Applied Catalysis A: General. 296 (1), 11.
[319] V. C. Corberán, (2005). "Novel approaches for the improvement of selectivity in the oxidative activation of light alkanes". Catalysis Today. 99, 33-41pp.
[320] V. Saraswati, G. V. N. Rao, (1987). "X-ray diffraction in γ-alumina whiskers". Journal of Crystal Growth. 83, 606–609pp.
[321] Victoria Soledad Gutiérrez, (2013). "Catalizadores de cobre, plata y oro soportados sobre óxidos mesoporosos u óxidos reducibles. Aplicación en reacciones de hidrogenación y de oxidación de interés en Química Fina". Tesis de Doctorado. Universidad Nacional del Sur. Argentina.
[322] Wang, D. Y.; Park, D. S.; Griffith, J.; Nowick, A. S., (1981). "Oxygen ion conductivity and defect interactions in yttria doped ceria". Solid State Ionics. 2, 95-98pp.
[323] Wang, J.; Koel, B. E., (1998). "IRAS Studies of NO_2, N_2O_3, and N_2O_4 Adsorbed on Au (111) Surfaces and Reactions with Coadsorbed H_2O". The Journal of Physical Chemistry A. 102, 8573-8579pp.
[324] Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosa-Mas, C. E., Hjorth, J., and Restelli, G. (1991). "The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere". Atmospheric Environment. Part A. General Topics. 25 (1), 1-203.
[325] Weissman J. G., Ko E. I., Kaytal S., (1993). "Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts". Applied Catalysis A: General. 94 (1), 45-59.
[326] Whenzhi, Z., Anjiang, S., Suyun, H., Zhang, B., Wenqing, P., Jingao, Z. and Zecheng, W., (2012). "Geological conditions and distributional features of large-scale carbonate reservoirs onshore China". Petroleum Exploration and Development. 39 (1), 1-14.
[327] Wolframio. EniG. Generalic, Eni. Tabla periódica de los elementos. KTF-Split, (2016). http://www.periodni.com/es/w.html.
[328] Wright, C.J., (1977). "Inelastic neutron scattering spectra of the hydrogen tungsten bronze $HO.4WO_3$". Journal of Solid State Chemistry. 20 (1), 89-92.
[329] Wu, Z. G., Zhao, Y. X. and Liu, D. S. (2004). "The synthesis and characterization of mesoporous silica–zirconia aerogels". Microporous and mesoporous materials. 68 (1), 127-132.
[330] X. Du, L. Dong, C. Li. Y: Liang and Y. Chen, (1999). "Diffuse reflectance infrared Fourier transform and Raman spectroscopic studies of MoO_3 dispersed on CeO_2 support". Langmuir. 15 (5), 1693-1697pp.
[331] X. Krokidis, P. Raybaud, A. E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toulhoat, (2001). "Theoretical study of the dehydration process of boehmite to gammaalumina". Journal of Physical Chemistry B. 105, 5121-5130pp.
[332] Y. Espinoza-Armenta, J. Cruz-Reyes, F. Paraguay-Delgado, M. Del Valle, G. Alonso, S. Fuentes, R. Romero-Rivera, (2014). "CoMoW sulfide nanocatalysts for the HDS of DBT from novel ammonium and alkyltrimethylammonium-thiomolybdatethiotungstate- cobaltate (II) precursors". Applied Catalysis A: General. 486, 62–68pp.
[333] Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas and J. R Páez, (2009). "Síntesis de TiO_2, fase anatasa, por el método Pechini". Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 931-937.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

[334] Y. Shaoxia, Z. Wanpeng W. Jianbin. C. Zhengxiong, (2008). "Catalytic wet air oxidation of phenol over $CeO_2 - TiO_2$ catalyst in the batch reactor and the packed-bed reactor". Journal of hazardous materials. 153 (3), 1248-1253.
[335] Yacaman, M., Reyes, J., (1995). "Microscopia electrónica, una visión del microcosmos". Fondo de cultura económica. México, 25-38.
[336] Ya-Hue Chin., Dagle R., Hu J. Dohnal Kova A.C., Wang Y., (2002). "Steam reforming of methanol over highly active Pd/ZnO catalyst". Catalysis Today 77. Ed. Elserver Science, United States of America. 79-80pp.
[337] Yao Z., y Col., (2007). "Synthesis, characterization and activity of alumina-supported cobalt nitride for NO decomposition". Journal of Solid State Chemistry. Volume180. Pages 2635-2640.
[338] Yao, H. C. y Y. F. Yu Yao, (1984). "Ceria in automotive exhaust catalysts. I. Oxygen storage" Journal Of Catalysis. (86), 254-265pp.
[339] Yashima M, Ohtake K, Kakihana M, Arashi H, Yoshimura M., (1996). "Determination of tetragonal-cubic phase boundary in $Zr_1 - xRxO_2 - x/2$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering". The Journal of Physical Chemistry Solids. 57, 17-24pp.
[340] Yoshida, H.; Chaskar, M.G.; Kato, Y. and Hattori, T., J., (2003). "Of Photochemistry and Photobiology". A: Chemistry. 160, 47pp.
[341] Yung, M. M., Zhao, Z., Woods, M. P. and Ozkan, U. S., (2008). "Preferential oxidation of carbon monoxide on $CoOx/ZrO_2$". Journal of Molecular Catalysis A: General. (279),1-9pp.
[342] Zeng, Z., Yu, J. and Guo, Z. X. (2005). "Preparation of Functionalized Core-Shell Alumina/Polystyrene Composite Nanoparticles". Macromolecular chemistry and physics. 206 (15), 1558-1567.
[343] Zayas R.M.L, (2005). "Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores $Ag/Al_2O_3 - CeO_2$ para la eliminación del óxido nítrico". Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANEXOS

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANEXO 1

Cálculos para síntesis del soporte S1: $Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$, por el método sol-gel.

Tabla 1. Cantidad de mL de H_2O a utilizar durante la síntesis.

Agua 1:16					
PM	mol de H_2O	mL	H_2O	H_2O en L	Mezcla
18	7.9178272	142.52089	142.52089	0.1425209	0.4948642

Tabla 2. Cantidad de mL de n- butanol a utilizar durante la síntesis.

n-butanol 1:8			
mol de n-butanol	g de n-butanol	PM de n-butanol	Mezcla
3.9589136	293.43467	74.12	0.812

Nota: Datos para la conversión a mL tomando en cuenta la pureza del material.

- Para preparar 30 g de trisecbutóxido de aluminio $C_{12}H_{27}AlO_3$ al 90% para el soporte S1:

$$\left[\frac{(30\text{ g de Al})(90\ \%)}{100\ \%}\right] = 27\text{ g}$$

Se utilizarían 27 g de Al si estuviese en forma pura, pero como no lo está porque lo tenemos en forma de trisecbutóxido de aluminio $C_{12}H_{27}AlO_3$ (97 %, Aldrich Chemistry), se tubo entonces que involucrar el peso molecular de $C_{12}H_{27}AlO_3$:

$$\left[\frac{(27\text{ g de Al})\left(246.33\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{101.932\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right] = 65.2484\text{ g}$$

Sustituyendo para obtener el volumen deseado:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \therefore \quad V = \frac{65.2484\text{ g}}{0.960\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 67.9670\text{ mL}$$

Revisar la pureza del material:

$$\left[\frac{(67.9670\text{ mL})(100\ \%)}{97\ \%}\right] = 70.0690\text{ mL}$$

Por la relación molar entre las especies, el volumen de 70.0690 de $C_{12}H_{27}AlO_3$ es el doble:

$(70.0690\text{ mL})(2) = 140.14\text{ mL}$ de trisecbutóxido de aluminio.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

- Para preparar 30 g de butóxido de zirconio $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$ al 9% para el soporte S1:

$$\left[\frac{(30\text{ g de Zr})(9\ \%)}{100\ \%}\right] = 2.7\text{g}$$

Se utilizarían 2.7 g de Zr si estuviese en forma pura, pero como no lo está porque lo tenemos en forma de butóxido de zirconio, $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$ $(80\ \%, \text{Aldrich})$, se tubo entonces que involucrar el peso molecular de $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$:

$$\left[\frac{(2.7\text{ g de Zr})\left(383.7\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{91.224\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right] = 11.3570\text{ g}$$

Sustituyendo para obtener el volumen deseado:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \therefore \quad V = \frac{11.3570\text{ g}}{1.049\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 10.8265\text{ mL}$$

Revisar la pureza del material:

$$\left[\frac{(10.8265\text{ mL})(100\ \%)}{80\ \%}\right] = 13.5331\text{ mL de butóxido de zirconio.}$$

Cálculos para síntesis del soporte S2: $Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$, por el método sol-gel.

Tabla 3. Cantidad de mL de H_2O a utilizar durante la síntesis.

Agua 1:16					
PM	mol de H_2O	mL	H_2O	H_2O en L	Mezcla
18	8.5956009	154.72082	154.7208	0. 1547208	0.5372251

Tabla 4. Cantidad de mL de n- butanol a utilizar durante la síntesis.

n-butanol 1:8			
mol de n-butanol	g de n-butanol	PM de n-butanol	Mezcla
4.2978005	318.55297	74.12	0.812

Nota: Datos para la conversión a mL tomando en cuenta la pureza del material.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

- Para preparar 30 g de trisecbutóxido de aluminio $C_{12}H_{27}AlO_3$ al 94% para el soporte S2:

$$\left[\frac{(30\text{ g de Al})(94\ \%)}{100\ \%}\right] = 28.2\text{g}$$

Se utilizarían 28.2 g de Al si estuviese en forma pura, pero como no lo está porque lo tenemos en forma de trisecbutóxido de aluminio $C_{12}H_{27}AlO_3$ (97 %, Aldrich Chemistry), se tubo entonces que involucrar el peso molecular de $C_{12}H_{27}AlO_3$:

$$\left[\frac{(28.2\text{ g de Al})\left(246.33\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{101.932\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right] = 68.1484\text{ g}$$

Sustituyendo para obtener el volumen deseado:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \therefore \quad V = \frac{68.1484\text{ g}}{0.960\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 70.9879\text{ mL}$$

Revisar la pureza del material:

$$\left[\frac{(70.9879\text{ mL})(100\ \%)}{97\ \%}\right] = 73.1834\text{ mL}$$

Por la relación molar entre las especies, el volumen de 70.0690 de $C_{12}H_{27}AlO_3$ es el doble:

$$(73.1834\text{ mL})(2) = 146.3668\text{ mL de trisecbutóxido de aluminio.}$$

- Para preparar 30 g de butóxido de zirconio $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$ al 5% para el soporte S2:

$$\left[\frac{(30\text{ g de Zr})(5\ \%)}{100\ \%}\right] = 1.5\text{g}$$

Se utilizarían 1.5 g de Zr si estuviese en forma pura, pero como no lo está porque lo tenemos en forma de butóxido de zirconio, $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$ (80 %, Aldrich), se tubo entonces que involucrar el peso molecular de $Zr(O(CH_2)_3CH_3)_4$:

$$\left[\frac{(1.5\text{ g de Zr})\left(383.7\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{91.224\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right] = 6.3091\text{g}$$

Sustituyendo para obtener el volumen deseado:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \therefore \quad V = \frac{6.3091\text{ g}}{1.049\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 6.0143\text{ mL}$$

Revisar la pureza del material:

$$\left[\frac{(6.0143\ \text{mL})(100\ \%)}{80\ \%}\right] = 7.5178\ \text{mL de butóxido de zirconio.}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

- Para preparar 30 g de nitrato de cerio hexahidratado $Ce\,(NO_3)_3.6H_2O$ al 1% para los soportes S1 y S2:

$$\left[\frac{(30\text{ g de Ce})(1\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.3\text{ g}$$

Se utilizarían 0.3 g de Ce si estuviese en forma pura, pero como no lo está porque lo tenemos en forma de nitrato de cerio hexahidratado, $Ce\,(NO_3)_3.6H_2O$ (99.99 %, Sigma − Aldrich), se tubo entonces que involucrar el peso molecular de $Ce\,(NO_3)_3.6H_2O$:

$$\left[\frac{(0.3\text{ g de Ce})\left(434.23\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{140.12\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right] = 0.9296\text{ g}$$

Revisar la pureza del material:

$$\left[\frac{(0.9296\text{ g})(100\ \%)}{99.99\ \%}\right] = 0.9296\text{ g de nitrato de cerio hexahidratado.}$$

Cálculos para síntesis de los catalizadores mono y bimetálicos, soportados en óxidos mixtos $Co-W/Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$, por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda, a diferente composición.

- Para preparar 10 g de nitrato de cobalto hexahidratado $CoN_2O_6*6H_2O$ al 5% para el catalizador A1 y A2:

$$\text{S1: } Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%} \rightarrow \text{A1: } Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}$$
$$\text{S2: } Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%} \rightarrow \text{A2: } Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}$$

Para calcular el porcentaje de nitrato de cobalto hexahidratado $CoN_2O_6*6H_2O$ (98 %, Sigma − Aldrich) a impregnar en los 10 g de S1 y S2, se involucró el peso molecular de $CoN_2O_6*6H_2O$, 291.03 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ y Co, 58.93 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$:

$$\text{Co} = \left[\frac{\left(58.93\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{291.03\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}}\right](100\ \%)$$
$$\%\,\text{Co} = 20.2487$$

Para 10 g al 5 % de $CoN_2O_6*6H_2O$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$\left[\frac{(10\ \text{g})(5\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.5\ \text{g}$$

$$\left[\frac{(1\ \text{g})(20.2487\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.202487\ \text{g}$$

$\left[\frac{0.5}{0.202487}\right] = 2.47$ g de nitrato de cobalto hexahidratado.

- Para preparar 5 g de metatugnstato de amonio hidratado $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$ al 2.5 % para el catalizador B1 y B2:

$$\text{A1: } Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \quad \rightarrow \quad \text{B1: } Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}W_{2.5\%}$$

$$\text{A2: } Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \quad \rightarrow \quad \text{B2: } Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}W_{2.5\%}$$

Para calcular el porcentaje de metatungstato de amonio hidratado $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$ (86.5 %, Aldrich Chemistry) a impregnar en los 5 g de A1, A2 se involucró el peso molecular de $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$, 2974.2 $\frac{g}{mol}$ y W, 2206.2 $\frac{g}{mol}$:

$$W = \left[\frac{\left(2206.2\ \frac{g}{mol}\right)}{2974.2\ \frac{g}{mol}}\right](100\ \%)$$

$$W = 74.17\ \%$$

$$1 \rightarrow 100\ \%$$

$$x \rightarrow 74.17\ \%$$

$$x = 0.7417\ \text{g}$$

Para calcular 5 g al 2.5 % de $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$

$$\left[\frac{(5\ \text{g})(2.5\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.125\ \text{g}$$

$\left[\frac{0.125}{0.7417}\right] = 0.1685$ g de metatungstato de amonio hidratado.

Cálculos para síntesis de los catalizadores mono y bimetálicos, soportados en óxidos mixtos $Co - W/Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$, por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico, a diferente composición.

- Para preparar 5 g de nitrato de cobalto hexahidratado $CoN_2O_6 * 6H_2O$ al 5% para el catalizador C1 y C2:

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, México

$$S1:\ Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%} \rightarrow C1: Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}$$
$$S2:\ Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%} \rightarrow C2: Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}$$

Para calcular el porcentaje de nitrato de cobalto hexahidratado $CoN_2O_6 * 6H_2O$ (98 %, Sigma − Aldrich) a impregnar en los 5 g de S1 y S2, se involucró el peso molecular de $CoN_2O_6 * 6H_2O$, $291.03\frac{g}{mol}$ y Co, $58.93\frac{g}{mol}$:

$$Co = \left[\frac{\left(58.93\frac{g}{mol}\right)}{291.03\frac{g}{mol}}\right](100\%)$$
$$\%\ Co = 20.2487$$

Para 5 g al 5 % de $CoN_2O_6 * 6H_2O$

$$\left[\frac{(5\ g)(5\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.25\ g$$
$$\left[\frac{(1\ g)(20.2487\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.202487\ g$$
$$\left[\frac{0.25}{0.202487}\right] = 1.2346\ g \text{ de nitrato de cobalto hexahidratado.}$$

- Para preparar 3 g de metatugnstato de amonio hidratado $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$ al 2.5 % para el catalizador C1 y C2:

$$C1: Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow D1: Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}W_{2.5\%}$$
$$C2: Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow D2: Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%}W_{2.5\%}$$

Para calcular el porcentaje de metatungstato de amonio hidratado $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$ (86.5 %, Aldrich Chemistry) a impregnar en los 3 g de C1 y C2 se involucró el peso molecular de $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$, $2974.2\ \frac{g}{mol}$ y W, $2206.2\ \frac{g}{mol}$:

$$W = \left[\frac{\left(2206.2\ \frac{g}{mol}\right)}{2974.2\ \frac{g}{mol}}\right](100\ \%)$$
$$W = 74.17\ \%$$
$$1 \rightarrow 100\ \%$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

$$x \rightarrow 74.17\ \%$$

$$x = 0.7417\ g$$

Para calcular 3 g al 2.5 % de $H_{26}N_6O_{40}W_{12} * H_20$

$$\left[\frac{(3\ g)(2.5\ \%)}{100\ \%}\right] = 0.075\ g$$

$\left[\frac{0.075}{0.7417}\right] = 0.1011$ g de metatungstato de amonio hidratado.

Cálculos para síntesis de los catalizadores trimetálicos, soportados en óxidos mixtos $Co - W - Au/Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$, por el método de impregnación sucesiva por vía húmeda – recarga y por el método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico – recarga, a diferente composición.

- Para preparar 2 g de ácido tetracloroaurico trihidratado $HAuCl_4 * 3H_2O$ al 2.5 % para el catalizador E1, E2, F1 y F2:

Método de impregnación sucesiva por vía húmeda – recarga:

$$B1: Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow E1: Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$$

$$B2: Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow E2: Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$$

Método de impregnación sucesiva por baño ultrasónico – recarga:

$$D1: Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow F1: Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{90\%}Zr_{9\%}Ce_{1\%}$$

$$D2: Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}Co_{5\%} \rightarrow F2: Co_{5\%}W_{2.5\%}Au_{2.5\%}/Al_{94\%}Zr_{5\%}Ce_{1\%}$$

Para calcular el porcentaje de ácido tetracloroáurico trihidratado $HAuCl_4 * 3H_2O$ (99.9 % Sigma – Aldrich) a impregnar en los 2 g de B1, B2, D1 y D2 se involucró el peso molecular de $HAuCl_4 * 3H_2O$, $393.8323\ \frac{g}{mol}$ y Au, $196.97\ \frac{g}{mol}$:

$$2g \rightarrow 97.5\ \%$$

$$x = 2.5\ g$$

$$x = 0.051282\ g$$

$$196.97\ \frac{g}{mol}\ \text{de Au} \rightarrow 393.8323\ \frac{g}{mol}\ \text{de } HAuCl_4{*}3H_2O$$

$$0.051282g \rightarrow x$$

$$x = 0.10253\ g\ \text{de ácido tetracloroaurico trihidratado.}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Cálculos de la solución de ácido clorhídrico que se ocupara durante el método de recarga para la síntesis de los catalizadores trimetálicos $Co - W - Au/Al_2O_3 - ZrO_2 - CeO_2$.

- Solución de 500 mL de ácido clorhídrico, HCl a 0.2M, HCl (37% de pureza y densidad de 1.19g/mL).

$$M = \frac{n}{v} \therefore n = \frac{m}{p.m}$$

$$0.2M = \frac{\frac{m}{36.46\frac{g}{mol}}}{0.5\ L}$$

$$M = (0.2\ M)(0.5\ L)(36.46\frac{g}{mol})$$

$$M = 3.646\ g$$

$$v = \frac{m}{\rho}$$

$$v = \frac{3.646\ g}{1.19\frac{g}{mL}}$$

$$v = 3.06\ mL$$

$$\left[\frac{(3.06\ mL\ de\ HCl)(37\ \%)}{100\ \%}\right] = 8.28\ mL\ de\ ácido\ clorhídrico.$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANEXO 2

- **Difracción de Rayos X (XRD)**

Cuando una radiación electromagnética de longitud de onda adecuada (rayos X) interacciona con un sólido cristalino, se produce un proceso de difracción definido por la ley de Bragg [2].

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \text{sen}\,(2\theta) \quad (1)$$

Donde d_{hkl}es la distancia entre los planos cristalinos, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo de las señales de difracción. La difracción de rayos X es útil también para medir el tamaño de partícula de una determinada fase, usando la fórmula de Scherrer.

$$\Phi = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

Dónde Φ es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano difractante, K es una constante de proporcionalidad, próxima a la unidad, sabiendo que K= Adimensional ($K \approx 1 \approx 0.94$), λ es la radiación de la longitud de expresada como $\lambda \approx 1.54056\ Å \approx 1.54056 \times 10^{-10}\ m \approx 0.154056\ nm$, y β es un parámetro relacionado con la anchura a la mitad de altura de los máximos de difracción, se expresa en radianes y cosθ es el ángulo de Bragg (cosθ = ángulo de Bragg) [1].

Sabemos que:

$$K = 0.94$$

$$\lambda = 0.154056\ \text{nm}$$

$$\beta = (\text{Ancho de banda del pico medio})(0.1745\ \text{rad})$$

$$\cos\theta = \text{Ángulo de Bragg}$$

$$2\theta = \alpha \rightarrow \theta = \frac{\alpha}{2}$$

Si tenemos que:

$$180° = \pi$$

$$1°(180) = \pi$$

$$1° = \frac{\pi}{180} = 0.01745\ \text{rad}.$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

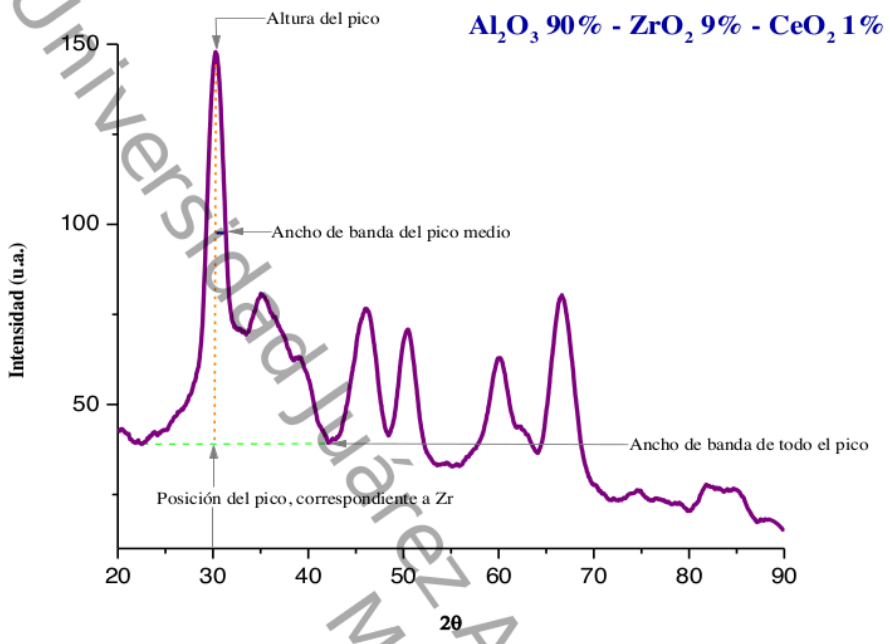


Figura 1. Difractograma de Rayos X. (Ejemplo tomado del soporte S1, presentado en esta tesis).

Ejemplo para calcular el tamaño del cristalito:

Si la posición del pico correspondiente a Zr es $2\theta = 30°$

$$\theta = \frac{30}{2}$$

$$\theta = 15$$

Lo convertimos en radianes: $(15)(0.01745\ \text{rad}) = 0.26175\ \text{rad}$

Le sacamos el coseno: $(\cos 0.26175) = 0.99$

El ancho de banda del pico medio lo sacamos de manera manual (geométricamente) del espectrograma de DRX, obteniendo así para el pico $2\theta = 30°$ un ancho de banda del pico medio correspondiente $\beta = 2.41$

Lo convertimos en radianes: $(2.41)(0.01745\ \text{rad}) = 0.04205\ \text{rad}$

Sustituyendo los valores anteriores en la ecuación de Sherrer:

$$\Phi = \frac{(0.94\,\lambda)(0.154056\ \text{nm})}{(0.04205\ \text{rad})(0.99)} = \frac{0.1448}{0.0416}$$

$$\Phi = 3.48\ \text{nm}$$

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tabla 1. Tamaño del cristalito de todos los soportes y catalizadores

Soporte o Catalizador	Ángulo de difracción (2θ)	Tamaño promedio del cristal (nm)
S1	30°	3.48 nm
	35°	5.6 nm
	46°	5.61 nm
	50°	7.45 nm
	60°	3.73 nm
	67°	6.52 nm
S2	30°	5.51 nm
	37°	5.6 nm
	46°	5.01 nm
	50°	8.18 nm
	60°	6. 93 nm
	67°	7.47 nm
A1	30°	8.91 nm
	35°	2.87 nm
	46°	7.12 nm
	50°	9.89 nm
	60°	6.67 nm
	67°	9.41 nm
A2	30°	7.54 nm
	37°	5.16 nm
	46°	7.64 nm
	50°	9.89 nm
	60°	5.47 nm
	67°	5.77 nm
	74°	6.12 nm
B1	30°	7.6 nm
	35°	2.91 nm
	46°	6.56 nm
	50°	9.66 nm
	60°	6.60 nm
	67°	6.06 nm
B2	30°	4.84 nm
	37°	4.86 nm
	46°	7.43 nm
	50°	8.42 nm
	60°	9.35 nm

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México

	67°	7.2 nm
C1	30°	7.15 nm
	35°	8.32 nm
	46°	7.43 nm
	50°	8.42 nm
	60°	9.35 nm
	67°	7.22 nm
C2	30°	7.47 nm
	37°	3.84 nm
	46°	6.62 nm
	50°	8.42 nm
	60°	9.35 nm
	67°	7.95 nm
D1	30°	8.05 nm
	37°	4.06 nm
	46°	8.64 nm
	50°	9.12 nm
	60°	7.60 nm
	67°	5.52 nm
D2	30°	6.92 nm
	35°	9.77 nm
	46°	6.83 nm
	50°	7.65 nm
	60°	3.73 nm
	67°	6.27 nm
E1	30°	7.68 nm
	35°	6 nm
	37°	8.33 nm
	46°	4.34 nm
	50°	8.42 nm
	60°	9.99 nm
	67°	7.95 nm
	74°	8.84 nm
	77°	9.66 nm
E2	30°	7.9 nm
	37°	8.33 nm
	45°	4.34 nm
	46°	6.90 nm

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

	50°	4.52 nm
	60°	9.55 nm
	67°	8.46 nm
	77°	9.03 nm
F1	30°	6.07 nm
	35°	8.94 nm
	37°	4. 89 nm
	46°	7.55 nm
	50°	6.64 nm
	60°	6.70 nm
	67°	5. 59 nm
	77°	8.54 nm
F2	30°	6. 02 nm
	37°	9.04 nm
	46°	6.88 nm
	50°	5.49 nm
	60°	6.22 nm
	67°	7. 05 nm
	77°	8.02 nm

Referencias

[1] Juan Manuel Hernández Enríquez, Ricardo García Alamilla, Ulises Páramo García y Rebeca Silva Rodrigo, (2013). "Síntesis química, estudios de caracterización y reactividad de un material catalítico a base de $ZrO_2 - H_3PW_{12}O_{40}$". Quim. Nova. Vol. 36, No. 7, 937-941.

[2] Cullity, B.D., (1978). "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Wesley New York. p. 284.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

ANEXO 3

- **Isotermas de adsorción-desorción**

La isoterma de adsorción se define como la relación entre la cantidad de gas adsorbido por la muestra y la presión de gas sobre la superficie de la muestra a una temperatura constante. El volumen adsorbido se calcula basado en el residuo de presión gas [1].

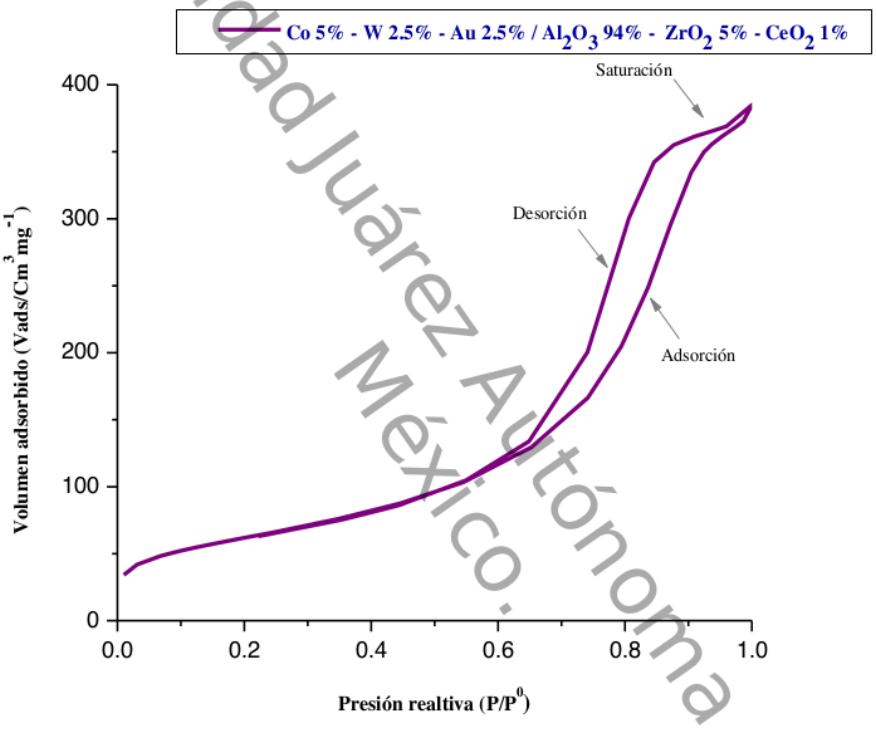


Figura 1. Isoterma de adsorción (Ejemplo tomado del catalizador C2, presentado en esta tesis).

La superficie de los sólidos condiciona muchas de sus propiedades. Los átomos que se encuentran en ella no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, tal y como se demuestra en la misma Figura 1.

Existen dos tipos de adsorción

I) Fisisorción: la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, el gas se adsorbe formando capas sucesivas (adsorción en multicapas). La fisisorción es más débil y siempre

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco México.

exotérmica. Debido a esto la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor, es un fenómeno más general y menos específico.

II) Quimisorción: durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta. En el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa, el hecho de que en la quimisorción ocurra una transformación química origina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción.

Adsorción física: caracterización de la textura porosa

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana. Es más, en el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño [2]. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, son microporos, como se muestra en la Figura 2.

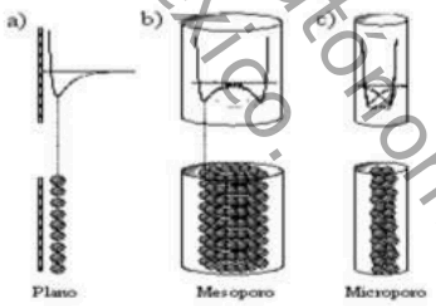


Figura 2. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo [3].

Isotermas de adsorción: clasificación

La energía potencial de una molécula de un gas disminuye en las cercanías de una superficie, la concentración será mayor, es decir que se habrá adsorbido. Con ello, la cantidad adsorbida se irá aumentando conforme lo haga la presión del sistema y, si existen mesoporos en el sólido, se acabará produciendo condensación capilar. Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

constituye una isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente. Sí un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato [1].

Tipo I o tipo Langmuir: Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

Tipo II: Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa.

Tipo III: Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas.

Tipo IV: Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros.

Tipo V: Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el Tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables.

Tipo VI: Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

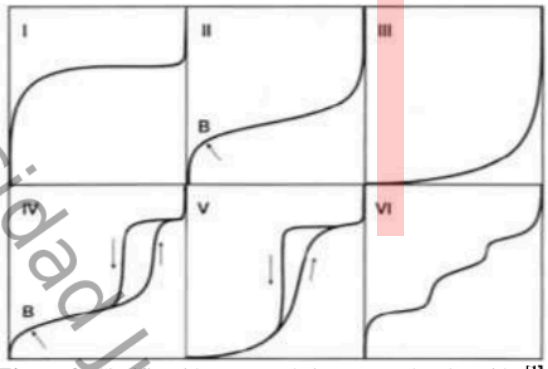


Figura 3. Clasificación BDDT de isotermas de adsorción [1].

Clasificación de los ciclos de histéresis

Considerando los diversos tipos de poros estudiados en las teorías de histéresis, sería lógico pensar que debe existir una relación entre la forma de los ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción, y la forma y tamaño de los poros existentes en el adsorbente que se considere. La clasificación de ciclos de histéresis podría realizarse basándose en el intervalo de presiones que cubre el ciclo, si bien sería mucho más amplia una clasificación que considerase además las pendientes de las ramas de adsorción y desorción. Se tratarán a continuación cada uno de los diversos ciclos de histéresis y su relación con las geometrías de los poros [4, 5].

Tipo A: Se caracteriza porque las ramas de adsorción y desorción son muy pendientes a presiones relativas intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de capilares:

- Capilares cilíndricos abiertos por los dos extremos, capilares con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha, capilares en forma de "tintero" con cuello cortó y estrecho.

Tipo B: Se caracteriza por poseer una rama de adsorción muy pendiente cerca de la saturación, produciéndose la desorción a presiones intermedias. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías de capilares:

- Capilares en forma de hendidura abierta con paredes paralelas, capilares con cuerpos anchos y cuellos cortos y estrechos.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Tipo C: Se caracteriza por producirse una brusca subida de la rama de adsorción a presiones relativas medias, y una rama de desorción algo pendiente, también situada a presiones relativas intermedias. Ésta clase de ciclo de histéresis se puede asociar a las siguientes geometrías capilares:

- Capilares en forma de "tintero, con la misma anchura, pero distintos tamaños de cuellos, capilares en forma de depresión de igual anchura, pero con un rango amplio de depresiones abiertas, capilares tubulares alargados y capilares en forma de uña abiertos por un lado.

Tipo D: Es análogo al tipo B, pero con una rama de desorción mucho más pendiente. Lo presentan las siguientes geometrías de capilares:

- Capilares en forma de lámina de anchuras variable y capilar en forma de cuña, abiertos por los dos lados.

Tipo E: Se caracterizan por presentar una rama de adsorción muy pendiente y de desorción mucho más pendiente a presiones relativas medias. Lo presentan las siguientes geometrías de capilares:

- Capilares tubulares o en forma de "tintero" con cuellos estrechos y cuerpos de anchura variable y capilares tubulares anchos con constricciones.

Tipo F: Se caracteriza por la fuerte pendiente de las ramas de adsorción y desorción. Se presenta en el caso de capilares con una distribución muy heterogénea de tamaños y de distintas geometrías.

Tipo G: Se caracteriza por no presentar histéresis. Lo suelen presentar las siguientes geometrías de capilares:

- Capilares cónicos cerrados por un extremo, capilares en forma de cuña, capilares en forma de doble cono, capilares de sección esférica y capilares cilíndricos.

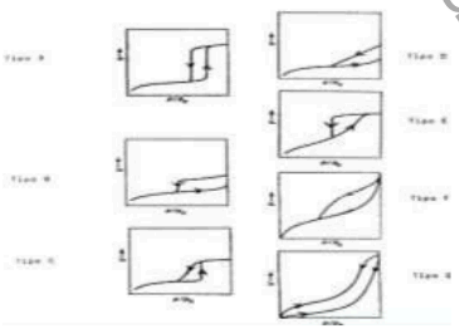


Figura 4. Tipos principales del ciclo de histéresis [1].

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

Clasificación simplificada y admitida por la IUPAC

H1: Son de (tipo A), presenta un ciclo angosto, (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí y casi verticales.

H2: Son de (tipo E), se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado.

H3: Son de (tipo B), no presentan un plateua a presiones altas, por lo que a veces es dificultoso determinar la rama de desorción.

H4: Son de (isoterma tipo I de la clasificación BDDT), las ramas son paralelas y casi horizontales, poros estrechos en forma de hendidura.

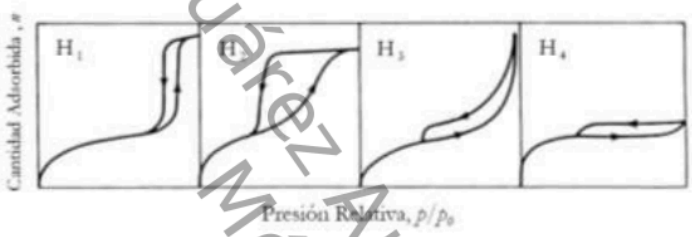


Figura 5. Clasificación actual de los ciclos de histéresis [1].

Referencias

[1] José Miguel Martín Martínez, (1990). "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones. ISBN: 84-86809-33-9.

[2] S. J. Gregg, K. S. W Sing and H. W. Salzberg, (1967). "Adsorption surface area and porosity". Journal of The Electrochemical Society. Volume 114 (11). Pages 279 C-279 C.

[3] R. Szostak, (1989). "Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification". Van Nostrand Reinhold. New York p. 317.

[4] Barrer, R. M. and Sutherland, J. W., (1956). "Inclusion complexes of faujasite with paraffins and permanent gases". In Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Vol. 237, No. 1211, pp. 439-463. The Royal Society.

[5] De Boer, J. H., (1956). "Adsorption Phenomena". Advances in catalysis. Vol. (8), pp. 17-161.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. México.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS CoWAu/AlZrCe

ORIGINALITY REPORT

5%
SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	pt.scribd.com Internet	312 words — 1%
2	hdl.handle.net Internet	281 words — 1%
3	repositorio.uniandes.edu.co Internet	176 words — 1%
4	www.slideshare.net Internet	85 words — < 1%
5	revistas.ujat.mx Internet	83 words — < 1%
6	1library.co Internet	81 words — < 1%
7	bindani.izt.uam.mx Internet	72 words — < 1%
8	doi.org Internet	67 words — < 1%
9	docplayer.es Internet	60 words — < 1%
10	publicaciones.ua.es Internet	60 words — < 1%

11	sedici.unlp.edu.ar Internet	60 words — < 1%
12	repositorioinstitucional.buap.mx Internet	51 words — < 1%
13	tesis.ipn.mx Internet	40 words — < 1%
14	idus.us.es Internet	30 words — < 1%
15	es.slideshare.net Internet	28 words — < 1%
16	archivo.interaulas.org Internet	25 words — < 1%
17	repositorio.uam.es Internet	24 words — < 1%
18	inis.iaea.org Internet	22 words — < 1%
19	repositorio.uaaan.mx Internet	19 words — < 1%
20	www.materiales-sam.org.ar Internet	18 words — < 1%
21	www.tdx.cat Internet	18 words — < 1%

EXCLUDE QUOTES	ON	EXCLUDE SOURCES	OFF
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY	ON	EXCLUDE MATCHES	< 18 WORDS