



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**NANOPARTÍCULAS DE ORO
SOPORTADAS SOBRE TiO₂:
PROPIEDADES ÓPTICAS Y REACTIVAS**

Tesis que presenta

Enrique Ernesto Cervantes Trujillo

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Rubén Arroyo Murillo

Secretaria: Dra. Elizabeth Maritza Salinas Barrios

Vocal: Dr. José Pablo Rulas Leyva

México, Ciudad de México. Diciembre de 2016



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00111

Matrícula: 2143805549

Nanopartículas de oro
soportadas sobre
TiO₂: propiedades ópticas y
reactivas

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 15 del mes de diciembre del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. RUBEN ARROYO MURILLO
DR. JOSE PABLO RUELAS LEYVA
DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS



ENRIQUE ERNESTO CERVANTES TRUJILLO
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ENRIQUE ERNESTO CERVANTES TRUJILLO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. RUBEN ARROYO MURILLO

VOCAL

DR. JOSE PABLO RUELAS LEYVA

SECRETARIA

DRA. ELIZABETH MARITZA SALINAS BARRIOS

Agradecimientos

A CONACyT por el apoyo económico para realizar esta investigación y la consecuente tesis. El más profundo agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa por haberme prestado la ayuda y uso de sus instalaciones durante este proceso formativo.

Mi agradecimiento sincero al Dr. Sergio Antonio Gómez Torres, por haber confiado en mí, además de darme la libertad de experimentar y proponer soluciones para desarrollar esta tesis. Al Dr. Rubén Arroyo Murillo, Dra. Elizabeth Maritza Salinas Barrios y Dr. José Pablo Ruelas Leyva por dedicarme su tiempo para revisar esta tesis.

Dos personas fundamentales para el desarrollo de investigación y enseñarme el trabajo de un laboratorio de investigación, mis amigos, M. en C. Alfonso Talavera López y M. en C. María Eugenia Hernández Terán. Sin su ayuda no habría llegado tan lejos.

Agradezco a mis padres Martha Trujillo Abrego y Ernesto Cervantes Mecalco, por su apoyo incondicional de tantos años, y sobre todo esta etapa de maestría. A mí hermana Rebeca R. Cervantes Trujillo por su ayuda en todo momento.

Un grupo extraordinario de amigos que conocí hace dos años cuando inicié la maestría Julio, Cesar, Jocelyn, Luis, Iván, Antonio, Fayes y Josué, esos días de exámenes serán inolvidables.

Y por último a los profesores que dedicaron tantas horas intentando demostrar que las ciencias no son tan complicadas como parecen, Dra. Gretchen Lapidus, Dr. Felipe López, Dr. Jesús Álvarez, Ing. Uriel Arechiga, Dr. Ricardo Lobo, también al coordinador Dr. José Álvarez.

Índice

Resumen.....	6
Introducción.....	8
Capítulo 1.....	19
1.1 Antecedentes.....	19
1.2 Hipótesis.....	20
1.3 Objetivos.....	20
1.3.1 Particular.....	20
1.3.2 General.....	21
Capítulo 2.....	22
2.1 Síntesis del catalizador oro soportado en titanía (Au/TiO ₂).....	22
2.2 Determinación de contenido metálico por Absorción Atómica (AA).....	23
2.2.1 Digestión de los catalizadores detección de concentración de Au.....	23
Capítulo 3.....	25
3.1 Espectroscopia UV-Vis-NIR.....	25
3.1.1 Región ultravioleta-visible del espectro electromagnético.....	25
3.2 Medición de reflectancia difusa para interpretación del color.....	27
3.2.1 Localización del color dentro del espacio del color <i>CIE</i>	32
3.3 Detección del plasmón de superficie.....	39
3.4 Espectro ultravioleta para evaluar la energía de banda prohibida.....	44
3.5 Detección de agua en la región del espectro cercano infrarrojo (NIR).....	51
Capítulo 4.....	58
4.1 Migración de fase anatasa-rutilo detectada por Difracción de rayos X (XRD)....	58
Capítulo 5.....	67
5.1 Análisis Termo Gravimétrico (TGA) para considerar la pérdida de agua del catalizador Au/TiO ₂ y sus efectos posteriores.....	67
Capítulo 6.....	71
6.1 Conteo población de nanopartículas con Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	71

Capítulo 7.....	76
7.1 Reacción: Oxidación de CO.....	76
Capítulo 8.....	93
8.1 Discusión de resultados.....	93
8.2 Conclusiones.....	93
8.3 Perspectivas.....	94
Anexos.....	96
Anexo A.....	96
Anexo B.....	96
Anexo C.....	98
Anexo D.....	99
Anexo E.....	102
Anexo F.....	103
Bibliografía.....	104

Nomenclatura

a: valor unitario de las celdas cristalinas

b: valor unitario de las celdas cristalinas

c: valor unitario de las celdas cristalinas

E: energía (eV)

F(R): función inversa de la reflectancia difusa

h: constante de Planck ($4.135 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ Kg/s}$)

L: longitud (nm)

M: peso (g)

R: porcentaje de reflectancia

s: factor longitudinal del haz de radiación de XRD

T: temperatura (°C)

t: tiempo (hr, min, s)

α : coeficiente de absorción de radiación

β : ángulo de difracción

γ : ángulo de difracción

Δ : cambio de valor numérico

ε : vibración molecular

θ : ángulo

η : número de transición electrónica

λ : longitud de onda (nm)

ν : frecuencia (s^{-1})

π : número irracional (3.141592)

ρ : densidad

Σ : sumatoria

Å: longitud en Armstrongs

Resumen

En esta tesis se abordan distintas técnicas para caracterizar catalizadores de oro (Au) soportado en dióxido de titanio (TiO_2), en su forma cristalina anatasa, con el fin obtener una relación directa entre el tamaño de partícula de Au, y el cambio de color, causado por tratamiento térmico y reactivos. Esto regularmente atañe al crecimiento de nanopartículas, donde a mayor tamaño, el color se vuelve más intenso o cambia radicalmente, del mismo modo se puede atribuir una parte del cambio de color a la evolución de fases del soporte de anatasa a rutilo. Los cambios del soporte afectan a las propiedades electrónicas del catalizador. Esto se observó a partir de la reducción de la energía de brecha existente entre las bandas de conducción y valencia. La energía de brecha se pudo calcular usando los espectros ultravioleta, generados midiendo directamente las muestras de catalizador y TiO_2 . Todo lo anterior se hizo sintetizando Au/TiO_2 con distintas cargas metálicas desde 0.027-0.47% de Au, que se sometieron a tratamientos térmicos a cada uno de los catalizadores en atmósfera oxidante con un intervalo de temperaturas entre 120 a 800°C, garantizando que ocurra el cambio de fase de anatasa a rutilo. Las fases se observaron por difracción de rayos X (DRX), donde las señales características de anatasa se reducen cuando la temperatura de tratamiento aumenta y en paralelo las señales del rutilo aumentan. Otra técnica fundamental utilizada para determinar el tamaño de partícula es la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se observaron distintos diámetros de nanopartícula de oro depositados. Por lo que haciendo un balance poblacional de partículas calculando la moda del diámetro predominante, y de este modo se realizó para la carga metálica de 0.47% de Au a una temperatura dada. Estos hallazgos se correlacionan con el cambio de color detectado en los espectrogramas de la región visible del espectro electromagnético obtenidos a través de la espectroscopia de ultravioleta-visible-cercano infrarrojo (UV-Vis-NIR). Los espectrogramas dieron el primer acercamiento sobre lo que sucede en tamaños nano. La localización del plasmón de superficie y la mezcla de colores de cada uno de los componentes de los catalizadores, así como la posibilidad de ubicar la tonalidad de cada catalizador en un punto del espectro del color, asumiendo las técnicas, tal como se aplican en análisis de pigmentos usando la reflectancia (R) y la función de Kubelka-Munk (F(R)), donde se guardan las proporciones de la cantidad de luz reflejada sobre la superficie de los catalizadores, dando una idea de la diferencia entre cada carga metálica y tratamiento térmico utilizado. Por tanto

tener cargas metálicas altas, tienden a formar nanopartículas de mayor tamaño, las cuales crecen por efectos térmicos lo que a su vez modifica el color. Esto afecta la reflectancia que de inmediato altera la $F(R)$ y al plasmón de superficie (PS). La contribución general del trabajo aquí presentado es tener una técnica que prediga el comportamiento de un catalizador, que abarque efectos químicos y físicos, y a partir de un análisis simple de color proporcione información sobre su estado en general.

Introducción

En la historia los colores han formado una importante componente de la vida diaria. Afortunadamente el ojo humano percibe una proporción amplia de colores, casi todo el espectro visible (380-780 nm). Algunos colores permiten distinguir entre frutos peligrosos, inmaduros, o bien, observar espectáculos naturales como el arco iris. Después de millones de años de evolución del órgano visual, puede afirmarse que el ojo es sin duda el principal sentido con el que se percibe el mundo, en aquella inteligible región del tiempo llamada prehistoria, el hombre comenzó a pintar los sucesos principales de sus vidas, así las pinturas rupestres como vestigio de su existencia. Esos murales, pintados con pigmentos minerales, han permanecido durante milenios soportando condiciones adversas, por ejemplo, la atmósfera oxidante y la humedad, que son factores de degradación, ¿cómo es posible? La respuesta se encuentra en la naturaleza de los pigmentos utilizados. Los óxidos hierro (rojos y naranjas), TiO_2 y ZnO (blancos), son solo algunos ejemplos de los compuestos principales de aquellas pinturas antiquísimas. Casos como Fe_2O_3 y TiO_2 los cristales que los conforman tienen una vida larga a pesar de estar sometidos a efectos como los del O_2 , debido a que son metales ya oxidados.

Con el pasar de las centurias llegaron las grandes civilizaciones: Mesopotamia, Egipto, etc., que utilizaban como medio de poder, sometimiento y comunicación, grandes murales donde describían triunfos en guerras, mitos, liturgias, leyes y un sin número de actos pertenecientes al estado que la población debería respetar. Los murales eran adornados con vivos colores obtenidos a partir de algunos pigmentos ya mencionados, agregando además colores azules generados a partir de sales y óxidos de Cu y Co , verdes con Cr_2O_3 , amarillos con CdS , al igual que las pinturas rupestres, algunos murales aún permanecen en buenas condiciones [1].



Figura 1. Unos 25,000 a. C., los pintores de las cavernas utilizaban madera quemada, 10. Yeso, 6. Tierras, 3. En la edad de bronce, los egipcios usaban cinabrio, 2. Rejalgar, 4. Azurita, 5. Oropimente, 9. Y malaquita, 11. Que producían respectivamente pigmentos rojo, anaranjado, azul, amarillo y verde. Los romanos obtenían pigmento púrpura de un molusco, 8. Y un verde llamado verdigris, de la corrosión de placas de cobre, 7. Poco después del año 1200 d. C., los árabes descubrieron un método para extraer las partículas azules de una piedra semipreciosa, el lapislázuli, 1. Consiguiendo el azul ultramar.

La tecnología desarrollada por los artesanos perduró por muchas generaciones transmitiéndose de maestro al aprendiz, debido a este procedimiento las técnicas de síntesis de las pinturas se perdieron, y otras continuaron su evolución hasta la llegada del medievo. En una época dominada por el misticismo y el radicalismo religioso, surgió como una rama de las ciencias ocultas, la alquimia que experimentaba con distintas sustancias intentándolas transformar en oro, sorprendentemente descubrieron que existían compuestos de $\text{Cl}^- \text{Au}^+$ que al ser mezclado con vidrio fundido se tornaba de color rojo, y usando AgNO_3 durante la fundición de vidrio este se volvía amarillo. Sin embargo estas formulaciones continuaban sólo en el saber de los artesanos maestros por lo que se mantenían en secreto perdiéndose con los siglos, y no fue hasta muy entrado el siglo XX que analizando los vitrales eclesiásticos se encontró no solo una fórmula de fabricación, sino una relación del color del vidrio con el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas que lo componían, sin embargo, a grandes rasgos la pregunta es ¿qué es el color?

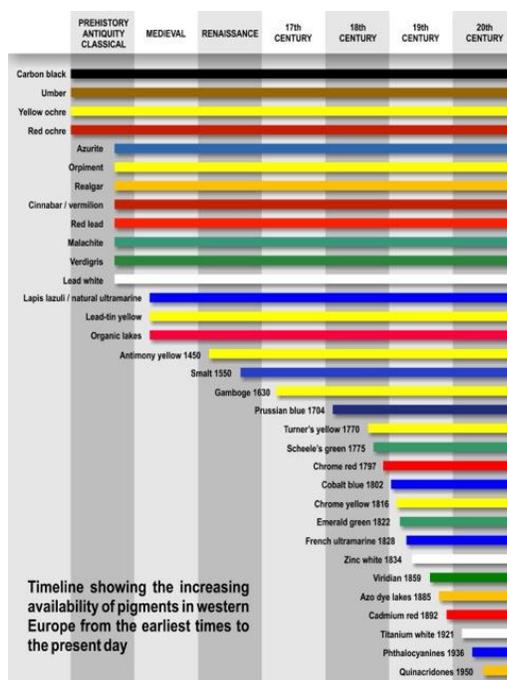


Figura 2. Relación de tiempo con respecto al descubrimiento (síntesis) de ciertos colores orgánicos e inorgánicos [109].

El color es la reproducción e interpretación de los tonos de luz en los órganos visuales, que se transmiten al cerebro humano y a otros animales, donde los fotorreceptores generan las señales nerviosas que envían en la retina del ojo, separando las distintas longitudes de onda de la región visible del espectro electromagnético. Un cuerpo cuando es iluminado absorbe una porción de las ondas electromagnéticas. La otra parte de las ondas que son reflejadas son percibidas por el ojo, distinguiendo los colores según las longitudes de ondas correspondientes [1].

Curiosamente la mezcla de pigmentos se denomina síntesis sustractiva de color, tratándose de pinturas, tintes o colorantes para crear colores, el blanco se obtiene si el pigmento o el soporte son de color blanco, mientras que el color negro se obtiene de la incorporación completa de los colores cian, amarillo y magenta; una mezcla que absorbe todas las longitudes de onda de la luz. Y por otro lado la transposición de colores se denomina “síntesis aditiva de color” y como resultado surge el color blanco que es la mezcla de todos los colores, en tanto el negro es la ausencia de luz.

Cabe mencionar que hace algunos siglos, en Holanda se comenzó a estudiar el paso de luz por cristales prismáticos, y el descubrimiento fue asombroso, la luz blanca podía ser

descompuesta en todos los colores del espectro visible o dispersión refractiva como después se conoció. Esta descomposición se daba en la naturaleza con el arco iris, sin embargo, no se conocía el efecto sino solo el espectacular fenómeno.

La visión humana es tricromática debido a que existen tres tipos de células llamadas conos en el ojo humano captando la luz roja, azul y verde, estos son los tres colores primarios aditivos, cuya mezcla podemos percibir toda la gama de colores. Por esto se considera que la visión es un sentido en el que radica en la habilidad de detectar la luz y de descifrarla.

La retina contiene a las células sensoriales que reaccionan de forma distintas a las longitudes de onda de la luz. Los conos funcionan cuando los niveles de iluminación son elevados (1.59 eV o 7.48 Lux), captando radiaciones electromagnéticas, haces de luz, que darán lugar a impresiones ópticas; son acumuladores de cuantos de luz, convirtiendo esta información en impulsos eléctricos. Con la oscuridad los bastones se activan, y permiten distinguir el blanco y negro, y los distintos grises [1].

Resumiendo la parte biológica de la visión, se puede decir que las señales se trasladan a través del nervio óptico, hasta donde la actividad neuronal es determinante para percibir color y la escala de grises o mejor dicho la luminancia. Estos hechos establecen las cualidades de la visión a color que pueda ser expresada con las cualidades de luminosidad, tono y saturación.

La energía que suministra la luz se transmite a través del espacio y tiene niveles de energía, el comportamiento mostrado es como una onda que puede ser cuantificada en términos longitudinales o mejor descrito como longitud de onda. Del espectro total, el ser humano es capaz de observar una pequeña fracción. Se denominada espectro visible a las longitudes de onda que van desde 380 hasta 780 nm.

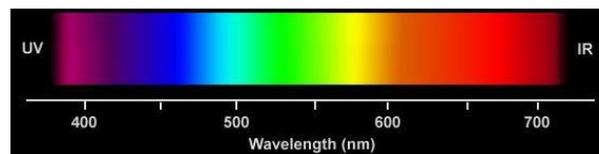


Figura 3. Región Visible del espectro electromagnético. (Price, energymedc, 2009)

En 1666 Newton usó por primera vez la palabra espectro en latín o “aparición” al detallar sus experimentos de óptica. Al observar como un haz incide sobre un prisma de vidrio triangular, una porción pasa a través del vidrio fragmentándose en diferentes bandas de colores y otra

se refleja. También descubrió que haciendo converger esos mismos haces descompuestos en colores en un segundo lente podía reintegrar la luz blanca [106].

La luz blanca es similar a una mezcla de todo el espectro visible de luz. El color de la luz que refleja un material es selectivo para absorber ciertas longitudes de onda luminosas, dichos materiales son llamados un pigmento o tinte. Cuando la luz choca con un pigmento, una fracción de las ondas es absorbida por los enlaces químicos, mientras las restantes son reflejadas. El reflejado crea un espectro de luz con la apariencia de color. La luz solar tiene un espectro relativamente uniforme y la apariencia de los pigmentos o tintes está íntimamente ligada a la luz que reciben, y por tanto la luz solar es considerada un estándar para la luz blanca. La luz artificial, tiende a tener grandes variaciones de su espectro visible. Bajo estas condiciones, los pigmentos o tintes relucen de diferentes colores. Los pigmentos se usan para recubrir una superficie, en tanto los tintes sirven para colorear materiales. Desde 1856 aparecieron los tintes sintéticos.

Los pintores durante siglos han intentado hallar una forma precisa de evitar las variaciones de los colores, experimentando con mezclas para obtener el mayor espectro de colores posibles, sin embargo existe un número pequeño de colores a los que se les llamó colores primarios, que con su mezcla se logran obtener más colores y se propusieron varias teorías. La existencia de los colores primarios estaba probada (RGB), la ciencia tuvo que definir la física de la luz y la parte biológica, para conocer cuáles son los verdaderos colores primarios. El color puede generarse desde una fuente luminosa con un color determinado o tratarse de un objeto que refleja la luz que recibe, reflectando un cierto color. De la mezcla se tienen las síntesis sustractiva y aditiva.

Sustractiva: Los pigmentos al combinarse, absorben luz formando tonalidades más oscuras. Se nombra síntesis sustractiva a la energía de radiación que se le despoja algo por absorción. El color inicial suele ser el color acromático blanco, que aporta la luz, imprescindible para que las capas de color logren conjugarse en forma de absorción. En este caso los colores primarios son el magenta, amarillo y cian, que sirven como filtros, el amarillo no deja pasar las frecuencias azules, el cian no deja pasar al rojo y el magenta no permite pasar el verde. La teoría de la mezcla de pigmentos y tintes parece tener un objeto dependiente de reflejar y absorber ciertas regiones del espectro electromagnético.

Según la síntesis sustractiva, la cantidad de color filtrado puede variar del 0 a 100%. Cuanto mayor sea el color, mayor es la absorción y refleja menos, si no existe un color, entonces la radiación del espectro electromagnético correspondiente al color pasará por completo. Los colores azul, verde y rojo son secundarios en la síntesis sustractiva y son más oscuros. En las composiciones sustractivas se inicia con los tres primarios claros (cian magenta y amarillo) y conforme se van mezclando los nuevos colores se van oscureciendo, restándose así luz. Los ejemplos más notorios de la síntesis sustractiva es la impresión en color, fotografía a color.

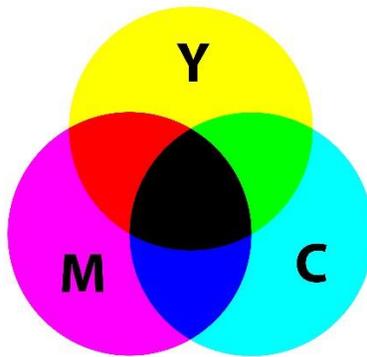


Figura 4. Sistema de síntesis de color sustractivo cian, magenta, amarillo y negro (CMYK, siglas en inglés)

[96]

Las tintas que se usan principalmente como primarios son el cian, magenta y amarillo. El cian es el inverso del rojo, actuando como filtro absorbiendo dicho color. El magenta es el opuesto al verde y amarillo el inverso al azul. Esta combinación de colores cian, magenta, amarillo y negro es llamada modelo de color CMYK. El CMYK es un espacio de colores sustractivos.

Aditiva: Es la emisión de colores que se superponen creando tonos más claros, en otras palabras se obtiene un color de luz determinado por la suma de otros colores. El proceso aditivo utiliza luz roja, verde y azul para obtener una gama de colores partiendo del descubrimiento de Newton, que reproducía la luz blanca mezclando la luz que había dividido con el prisma de cristalino. Thomas Young sumo los colores del espectro visible formando luz blanca, con linternas de seis colores del espectro visible, superponiendo la luz emitida llegó a un nuevo descubrimiento, sólo hacían falta tres colores para formar los seis colores del espectro y además sumando los tres primarios se formaba luz blanca. Alterando la intensidad de la luz de color finalmente deja ver el espectro completo de estas tres luces. La

ausencia de los tres se obtiene el negro, y la suma de los tres da el blanco. Los monitores, televisiones son ejemplos comunes de la síntesis aditiva.

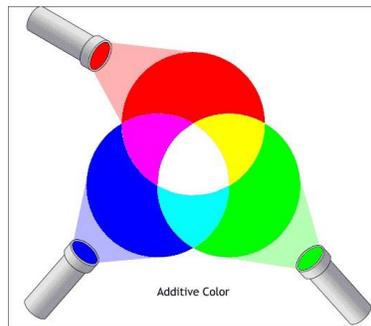


Figura 5. Sistema de color aditivo con los colores primarios rojo, verde y azul (RGB, siglas en inglés) [97]

La obtención de los colores secundarios son limitados, en especial el púrpuro y verde, los cuales tienen tendencia hacia tonos grisáceos. Es por esto que en la actualidad se substituyen los colores primario azul y rojo, por el cian y magenta, obteniendo mejores resultados.

Los modelos de color han evolucionado y desde el primero propuesto por Newton, en una configuración de una línea recta (Figura 3), han existido propuestas como la del científico empírico y poeta Johann Wolfgang von Goethe que propuso un círculo de color simétrico (Figura 6 b), con su enfoque, Goethe propuso el papel fundamental del color magenta, el cual establecido por el mismo Newton que también propuso con el tiempo, un círculo de color, con siete ángulos de color desiguales, este sistema no tenía la simetría que Goethe pensó como característica del color. Solo los colores espectrales podían considerarse como fundamentales pensaba Newton. No obstante que los dos extremos del espectro de color rojo y violeta, son de diferentes longitudes de onda, tienen semejanzas. Una perspectiva teórica de un círculo cromático con doce colores estaría formado por los tres primarios rojo azul y verde, de estos tres los 9 colores restantes (colores secundarios) se obtienen por síntesis aditiva. En el mismo círculo cromático se desarrolló un método en el cual, de acuerdo con el color elegido existe un color complementario en extremo contrario del mismo círculo, así dependiendo del sistema (RGB o CMY) se tiene la relación del azul su opuesto es el amarillo, color verde es el magenta, del rojo es cian. En el sistema RYB, por ejemplo el violeta es el naranja y del amarillo es el azul. La cantidad en los tres colores primarios RGB, con los que se componen por medio de adición lumínica, distinta a la clasificación de los colores básicos o primarios de la pintura o pigmentos que predominan en un color. A medida que las

cantidades de RGB se igualan, el color pierde saturación hasta volverse en blanco o gris. El negro y blanco no suelen considerarse colores, no apareciendo en el círculo cromático, dado que el negro la ausencia total de color y el blanco es la representación de todos los colores. Al combinarse el negro y blanco crean el gris, el cual también se marca en escalas o escala de grises.

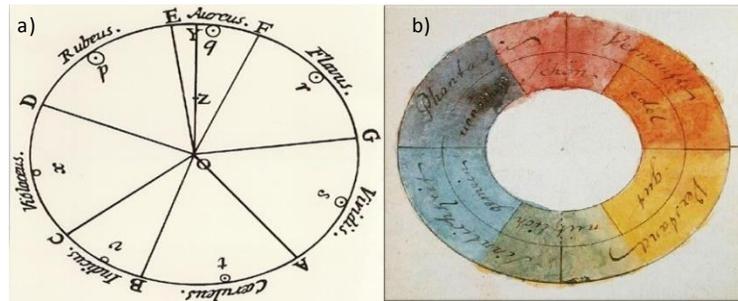


Figura 6. a) Círculo de color de Newton, b) círculo de color de Goethe. [98]

Existen tres propiedades que combinadas entre sí, logran sintetizar toda la gama de colores, por un camino diferente del de la combinación de los colores primarios aditivos (RGB). El tono o matiz es la posición de un color en el círculo cromático, que depende de las longitudes de onda. Saturación depende de la escala de grises y la distancia entre los colores, con mayor saturación un color será más intenso. Finalmente el brillo, que según el modelo depende de la luminosidad se da de acuerdo a la claridad u oscuridad del color, en donde el mínimo valor (cero) corresponde al negro y el máximo depende si se trata del modelo de luminosidad.

Con el pasar de los siglos, el conocimiento del color definió al espacio del color con el estándar CIE 1931 (Comisión Internationale de l'Éclairage), el cual es un modelo que permite incorporar colores primarios con precisión. Es el nombre del primer espacio de color definido matemáticamente. La comisión se estableció en 1931, basándose en una serie de experimentos realizados a finales de los años 1920 por W. David Wright y John Guild. Los resultados experimentales se incluyeron en la especificación CIE RGB, y se definieron con precisión los tres colores primarios de la síntesis aditiva de color, logrando recrear todos los demás, del cual se derivó la especificación del CIE 1931.

El modelo de CIE 1931 se relaciona no solo con cuestiones matemáticas, también con efectos de la luz sobre los conos del ojo humano, como en el caso de Z es aproximadamente igual al estímulo de azul (conos S), Y significa luminosidad, y X es una mezcla con respecto a la

sensibilidad del verde al rojo (conos L y M) [1]. En el espacio de color CIE XYZ, los valores de triple estímulo no son iguales a las respuestas en RGB. Un mapa carta completo de todos los colores visibles es una figura tridimensional, debido a la estimulación de distintos valores de longitud de onda. En tanto el concepto de color puede ser dividido en dos, brillo y cromaticidad. El color blanco es un color brillante, mientras que el gris se considera menos brillante que el blanco. Por esto la cromaticidad del blanco y el gris es similar, y lo que difiere es su luminosidad.

El espacio CIE XYZ fue diseñado, de tal forma que el parámetro Y es una medida del brillo de una determinada fuente de luz (lámparas de alta intensidad lumínica o el sol). La cromaticidad de un color es determinada a través de dos parámetros derivados x y y , estos valores son normalizados en función de los tres valores X , Y y Z . El espacio de color generado por xy es conocido como CIE xyY , siendo el más comúnmente usado para especificar colores.

El diagrama de cromaticidad es una herramienta para detallar cómo el ojo humano percibe la luz recibida de un color con su respectiva longitud de onda en la región visible del espectro electromagnético. Las variables x y y son matemáticamente coordenadas de proyección de una región del plano de proyección o mejor dicho del diagrama.

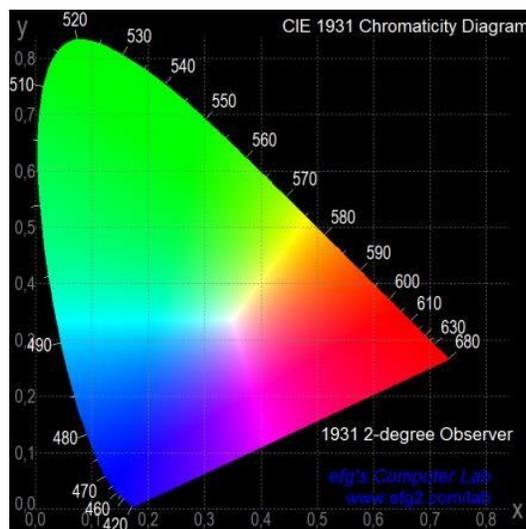


Figura 7. Diagrama de cromaticidad de 1931

El diagrama cromático (Figura 7). Esta región es la gama de la visión humana. La carta CIE tiene forma de herradura que se observa coloreada. Cada punto representa una tonalidad única con su respectiva longitud de onda. La recta en la parte inferior es conocida como línea

púrpura. Estos colores, no existen realmente en la luz monocromática. También cuando las funciones matemáticas de cromaticidad se resuelven, las soluciones no contienen valores negativos. La construcción del diagrama CIE no cubre por completo la totalidad de colores que es capaz de percibir el ojo humano, dado que son funciones matemáticas y son solo una representación gráfica.

Hasta este punto solo se ha mencionado al color como una propiedad que tienen ciertos materiales o de forma general la materia, aunque suena pretencioso ya que no toda la materia presenta color, sin embargo no es un objetivo de esta tesis tal discusión, simplemente se hablará del color como una propiedad, pues bien esto que tiene ¿qué ver con la catálisis y los objetivos que se fijarán?, en esencia todos los catalizadores como un material de caracterización y estudio presentan en algunos casos cambios notorios de color bajo ciertas condiciones ya sea reacción, procesos térmicos, fotosensibilidad por abarcar los principales e importantes.

El caso de análisis y caracterización de este trabajo, se utilizó oro (Au) soportado en titanía (TiO_2). Este catalizador presenta peculiaridades que muestran muy pocos metales, dado que es un metal noble, regularmente se encuentra en estado reducido Au^0 , pero antes de continuar con su descripción hablemos un poco de él.

El oro es un elemento que ha fascinado a la humanidad desde hace milenios. Se vieron como inmutables, que no cambian, la última declaración de la riqueza y la belleza.

El oro ha sido utilizado en joyería, por la consistencia de ser inerte químicamente cuando está en forma metálica expuesto al aire y ambiente corrosivo (humedad). El oro ha sido visto como principal fuente de experimentación de los alquimistas que intentaron hacer a metales de menor valor como el plomo (Pb), transformarlo y venderlo como el propio oro. Sin embargo más allá de su valor ornamental o monetario, tiene propiedades catalíticas, esto siempre y cuando conserve tamaños de partícula a nivel nanoescala. En esta escala la oxidación de CO a CO_2 se lleva a cabo a 197 K, este comportamiento es único, que sorprendió en gran medida a la comunidad científica [2]. A pesar del conocimiento previo de un metal noble como el Pt que demostró Faraday. Y el caso se expande cuando estos metales nobles se combinan con el TiO_2 , generando catalizadores, bajo ciertas condiciones de síntesis.

La catálisis es un mundo gigantesco de posibilidades, se extiende desde la biología hasta la química inorgánica, pero en esencia la catálisis siempre se define con un punto de vista inorgánico, que es este caso de estudio. La clasificación de catalizadores inorgánicos se considera los metales de transición son catalizadores especialmente adecuados para reacciones involucrando hidrógeno e hidrocarburos, metales nobles como oro, paladio y plata, los óxidos son también excelentes catalizadores para reacciones como el óxido de aluminio, sílice y el óxido de magnesio. Para reacciones de desulfuración es necesario el uso de sulfuros metálicos [107].

En general el catalizador de Au/TiO_2 , que es un compuesto de un metal noble y un semiconductor, que tiene características que permiten determinar propiedades ópticas como el color, que está fuertemente ligado a los efectos ópticos de la titania, y sucesivamente el propio soporte brinda propiedades como la absorción de agua, a las nanopartículas de oro soportadas en él, para funcionar como un catalizador favoreciendo reacciones como la oxidación de CO. Otro factor importante es el hecho que la anatasa, configuración amorfa de la TiO_2 , se puede modificar su estructura por efectos térmicos, comprobado a través de XRD, que también afectan al color y a la reactividad.

Capítulo 1

1.1 Antecedentes

Para determinar el color de forma precisa, se utilizaban estándares de colores bien conocidos [1], establecidos por organización *CIE*, con base en estos se comparaban el resto de los colores y se les daba una posición y nomenclatura para su uso comercial e industrial, esto aplicaba para todo lo relacionado a la industria del color. Sin embargo la colorimetría se aplicaba desde hace muchísimo tiempo, por ejemplo, en los reactivos de papel que se introducían para comprobar el ácido-base de una solución acuosa. Y también dentro de los procesos industriales algunos catalizadores tenían cambios considerables color como los de Cu/FeO_3 , pero se les ha dado poca importancia dado que se consideraba que era un cambio debido a la reacción. Investigadores como M. Haruta [12, 13, 14, 40, 55, 64, 68, 69, 73] han reportado en sus múltiples artículos, sobre todo para catalizadores de oro, el cambio de color asociado al cambio de intensidad y corrimiento de la banda del plasmón de superficie en espectro visible, esto se ha relacionado directamente con el cambio de tamaño de las nanopartículas de oro.

La posibilidad de migración de los cúmulos de átomos de oro observados en micrografías indicaría crecimiento, el problema es que no existe una importante evidencia que asegure lo anterior, debido a la complejidad que implica una migración tan peculiar. Existen resistencias al movimiento de los racimos de nanopartículas, en primer lugar el soporte, pensándolo como un terreno es bastante agreste y la energía para romper esta resistencia es muy elevada [107]. Una segunda posibilidad sería la transformación paulatina de la anatasa a rutilo, permitiendo migración de las nanopartículas, sin embargo la distancia entre los racimos de oro es importante.

García, Alvarado y Parvulescu [27] al igual que El-Sayed y Huang [42], realizan experimentos de desplazamiento del plasmón, disolviendo parcialmente sus catalizadores en soluciones de iso-propanol. Esto permite dispersar de forma uniforme al catalizador, intentando conservar la distribución de nanopartículas. Esto solo es una suposición, debido a la naturaleza del alcohol es muy complicado que la anatasa o rutilo conserven su estructura

sin adherencias de grupos $-OH$, además el Au tiende a autorreducirse a temperatura ambiente y en un ambiente de solución es más complejo, sin embargo conserva su estado de ion. Su análisis se realiza con UV-Vis, en estado líquido. La detección de PS que se hace tiene resultados bastante certeros para poder afirmar que hay cambio de tamaño de partícula y sucede también con el cambio de temperatura de calcinación. En los resultados se observa un corrimiento de la banda de plasmón de superficie.

Otros experimentos están ligados al método de síntesis, donde por el cambio de pH, este genera una unión de nanopartículas en la solución de síntesis, que se va depositando sobre el soporte, pero de igual manera, la medición de UV-Vis se realiza en líquido.

Los resultados que se reportan en la literatura suelen asociar de forma directa al color de la solución acuosa con las nanopartículas suspendidas dentro de ella y la absorción de luz como un factor determinante en la estructura que conservan éstas, pero la comparación con el estado sólido es poco frecuente, dada la complejidad del análisis de las superficies sólidas y sus propiedades físicas y químicas; asociado además con la interacción con dopantes u otras sustancias que influyen en dar nuevas características al sólido; sin embargo, cuando se analizan los datos de ambos estados la evidencia que se mostrará tiene similitud, el desplazamiento de PS es debido al tamaño de nanopartícula.

1.2 Hipótesis

El planteamiento considera lograr utilizar las herramientas del análisis de materiales del área de pigmentos, pinturas, tintas, etc., para estudiar al catalizador de Au/TiO_2 , para predecir el comportamiento del catalizador antes y después de tratamiento térmico en función de la carga metálica. Esto significa conjuntar técnicas como reflectancia difusa, microscopía de electrónica de transmisión, difracción de rayos X, termogravimetría, entre otras. La interpretación de los datos debe arrojar resultados que permitan determinar con tan solo el cambio de color, tonalidad o brillantes, si el catalizador sufre cambios considerable con la temperatura e incluso en condiciones de reacción.

1.3 Objetivos

1.3.1 Particulares

Refinar la técnica de reflectancia difusa para detección de color, interpretar datos de espectroscopia en el barrido del espectro electromagnético, interpretar micrografías TEM. Usar difracción de rayos X (XRD) para detectar el cambio de fase del TiO_2 .

1.3.2 General

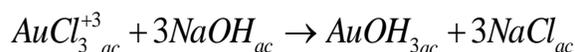
Comprobar que la hipótesis del tratamiento de catalizador de Au/TiO_2 , se puede realizar considerándolo como un pigmento.

Capítulo 2

2.1. Síntesis del catalizador oro soportado en titanía (Au/TiO₂)

La síntesis del catalizador se realizó preparando una solución de ácido cloro áurico, HAuCl₄·3H₂O (99.999% Sigma-Aldrich). La solución madre contenía una concentración inicial de 0.217 g Au/L, de este modo se tomaron distintos volúmenes de la solución de oro, induciendo la variación de Au presente. Esto a su vez incidió en la cantidad del metal que se soportó en TiO₂.

Los pasos que siguieron al preparado de las soluciones acuosas de oro; con el siguiente paso que fue calentar 200 ml de agua desionizada, hasta alcanzar 70°C, para agregar cierta cantidad de TiO₂ (Degussa P25), todo en agitación hasta que desaparecieron los grumos del óxido. El siguiente paso fue añadir la solución de Au, a la misma temperatura. El método que se utilizó es nombrado como deposición-precipitación [2] (DP), esto consiste que a la solución de agua, oro y titanía, que tienen un pH ácido, alrededor 4.2, se adiciona una base, en esta síntesis en particular se agregó una solución acuosa de NaOH al 0.5M (Anexo A.2 Diagrama de Pourbaix). Lo que ocurre al agregar la base es una aglomeración de las partículas metálicas dispersas en la solución acuosa, esto provoca que las nanopartículas formadas se precipiten al adquirir mayor masa. Este proceso se describe como una reacción química:



Sin embargo la forma de AuOH₃ tiene enlaces menos fuertes –OH [] por lo que el metal se une a otras partículas de su misma especie, así se precipita y posteriormente estando en contacto el soporte (TiO₂), se deposita en la superficie. Debido a formas similares de preparación de otros catalizadores se le dio en nombre referido anteriormente.

El pH se reduce de 4.2 hasta 7.0, neutralizando la solución. Siguiendo con el procedimiento de síntesis, se deja en agitación y a 70°C por una hora. Pasado este tiempo se procede a dejar en reposo por 24 horas para que el catalizador fresco se precipite y enfrié. Finalmente el catalizador se filtra con papel filtro y vacío, extrayendo la mayor cantidad posible de agua, a

este mismo proceso se agregaron 600 mL de agua desionizada caliente, también a 70°C, para lavar al catalizador eliminando el NaCl formado durante la síntesis.

Posteriormente el lodo obtenido se seca a 120°C, se muele y tamiza hasta tener un polvo fino, después se calcina cada catalizador a 200, 400, 600 y 800°C, apartando muestras de cada temperatura para realizar distintas pruebas y análisis que permitan dar una conclusión sobre las propiedades o fenómenos que indiquen la naturaleza física y reactiva de los catalizadores Au/TiO₂.

2.2 Determinación de contenido metálico por Absorción Atómica (AA)

El método está basado en la atomización del analito en matriz líquida y utiliza un nebulizador o prequemador, creando una niebla de la muestra y después pasa por un quemador con forma de ranura que tiene una llama trayecto longitudinal, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito se realice por el método de "la llama".

El nebulizador y la llama se usan para atomizar la muestra, sin embargo la excitación de los átomos de la muestra se consigue con el uso de lámparas que brillan a través de la llama con diversas longitudes de onda para cada analito. La niebla atomizada vaporizada por el quemador, que quedo expuesta a una energía a una determinada longitud de onda, usando lámparas de cátodo hueco. En la llama, la temperatura es alta para que los átomos de la muestra se encuentren en su estado fundamental. La cantidad de luz absorbida en AA que ha pasado a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra.

2.2.1 Digestión de los catalizadores detección de concentración de Au

Se hicieron digestiones con agua regia, con una relación de 3:1 de HNO₃ (99% J. T. Baker) y HCl (99% J. T. Baker), esto es utilizar 3 veces el volumen de ácido nítrico por cada unidad de volumen ácido clorhídrico. La solución de agua regia no se diluye con agua, se usa con los ácidos puros. Una preparación eficaz da como resultado una solución naranja intenso.

El agua regia debe ser utilizada inmediatamente debido a la evaporación del par de ácidos, perdiendo su relación inicial. Se pesaron 35 mg de cada catalizador de Au/TiO₂ para vaciar a un frasco de plástico, y posteriormente agregar 20 mL de agua regia a los frascos con el catalizador en su interior. El siguiente paso es añadir una solución de 20 mL de ácido fluorhídrico (HF, 28% Repsol) al 10% de concentración. Por el HF se utilizan frascos de

plástico para evitar su corrosión. Se agita la solución acuosa vigorosamente y se dejaron reposar por 48 horas. Una vez que no hay residuos sólidos en el fondo del frasco la digestión de los catalizadores ha terminado.

El siguiente procedimiento es preparar soluciones de cada digestión de cada catalizador, para hacer soluciones de 5 ml de digestión aforados en 95 ml agua desionizada. También se debieron preparar estándares de 10, 50 y 100 ppm, adquiriendo las cantidades requeridas para los estándares de una solución estándar comercial de 1000 ppm de oro (HYCEL), para realizar las mediciones en espectrógrafo de absorción atómica (AA Varian 80).

La lámpara utilizada fue (Varian Au, 4mA), para medir específicamente los estándares en primer lugar y después las soluciones acuosas de los catalizadores ya disueltos en agua regia.

Las mediciones del cálculo automático realizado por el equipo arrojaron los resultados de la concentración metálica que había en cada catalizador sintetizado, se muestran en la Tabla 2.2.1:

Tabla 2.2.1. Datos obtenidos de espectrofotómetro de absorción atómica.

120°C secado	400°C calcineración	800°C calcineración
Contenido de Au	Contenido de Au	Contenido de Au
0.030	0.015	0.025
0.089	0.087	0.091
0.172	0.168	0.171
0.212	0.209	0.217
0.262	0.260	2.610
0.314	0.294	0.311
0.443	0.451	0.466
0.476	0.455	0.469

Capítulo 3

3.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR

La radiación electromagnética considera a la región visible entre 380nm y 780nm, teniendo como limite el infrarrojo cercano (NIR) ultravioleta cercana (UV), 175 y 2500 nm. La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) en conjunto se estudia como la radiación absorbida por las moléculas incitando transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. El tipo de radiación del UV-Vis es por emisión de fotones, que colisionan contra las moléculas.

3.1.1 Región ultravioleta-visible del espectro electromagnético

El análisis de la región ultravioleta-visible en función de la reflectancia provee de información que permite comprender algunos aspectos del comportamiento de un catalizador. La espectroscopía UV-Vis sirve para identificar algunos grupos funcionales, determinar su contenido. De forma general determina la cantidad de componentes en soluciones iónicas de metales de transición y compuestos orgánicos. Se utiliza extensivamente en análisis químicos para detectar, por ejemplo, trazas de metales, como el caso de estudio de esta tesis con respecto al metal noble Au y el soporte TiO₂.

El estudio de la reflexión como fenómeno lleva unos pocos siglos en desarrollo, sin embargo la observación del reflejo de objetos sobre superficies, líquidas o sólidas, ha estado presente por muchos milenios con la humanidad, por supuesto aunado a la evolución del ojo a la visión a color. La reflexión como tal necesita dos elementos fundamentales, la luz y la superficie, por lo general, cualquier emisión o haz de luz independiente del color, siempre y cuando se encuentre en el intervalo visible tendrá reflexión. La superficie juega un papel fundamental, ya que encontrar un área que permita la reflexión de la luz no es común, los formadores de dicha superficie deben reflejar más del 90% de la luz incidente, la distancia intermolecular debe ser pequeña, es decirse, densamente poblada, para que los fotones que chocan contra la superficie no sean absorbidos, sino que reboten.

No solo basta que la colisión provoque el rechazo del fotón, debe existir una correspondencia, que en principio se consideraría sencilla, el ángulo de reflexión debe ser igual al ángulo de del haz de luz incidente (Figura 3.1.1 (a)). Otro efecto es la simetría de la imagen reflejada en la superficie (Figura 3.1.1 (c)), la figura se muestra igual, sin embargo no corresponde con

el cuerpo original que genera la imagen, la reflexión es el inverso y esta girada, esto se debe al cambio de dirección, dado por el cambio de ángulo, la luz refleja una figura “inversa” [1].

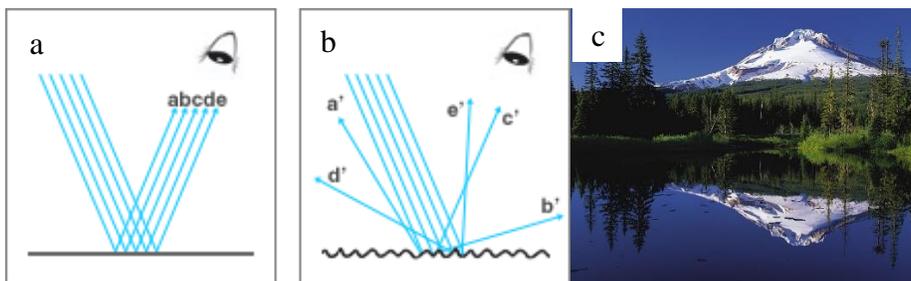


Figura 3.1.1. (a) Reflexión especular, (b) reflexión difusa o reflectancia difusa, (c) reflexión especular en una superficie de agua [99]

Se ha mencionado que no todas las superficies dan reflexión especular, se puede decir a groso modo que la mayoría son opacas, esto tiene que ver con que los formadores de dichas superficies redireccionan a cualquier haz de luz en sentidos distintos (Figura 3.1.1 (b)). Este fenómeno se denomina como reflectancia difusa.

Antes de proseguir hay que explicar que la espectroscopia tiene varias formas de medir y analizar la sustancia deseada, por lo regular se considera la absorbancia para medir en líquidos y gases, la transmitancia, la reflectancia total, la función inversa de reflectancia (F(R)) y la reflectancia difusa en la región UV-Vis, análisis fundamental para el trabajo realizado.

La reflectancia difusa se caracteriza por reflejar cualquier haz de luz de manera aleatoria, esto hace que la superficie se observe opaca. Además es una característica que se presenta en sólidos que tienen una baja absorción de luz; la posición particular de los formadores es irregular (Figura 3.1.2 (b)), las caras de estos formadores no permiten que la luz incidente se refleje regularmente. Hasta este punto solo se ha hablado sobre los métodos descriptivos de algunos fenómenos visuales, sin embargo, la reflectancia se considera como el método principal para analizar un sólido que incluyen materiales poco absorbentes u opacos, materiales duros y superficies irregulares, como los catalizadores de Au/TiO₂

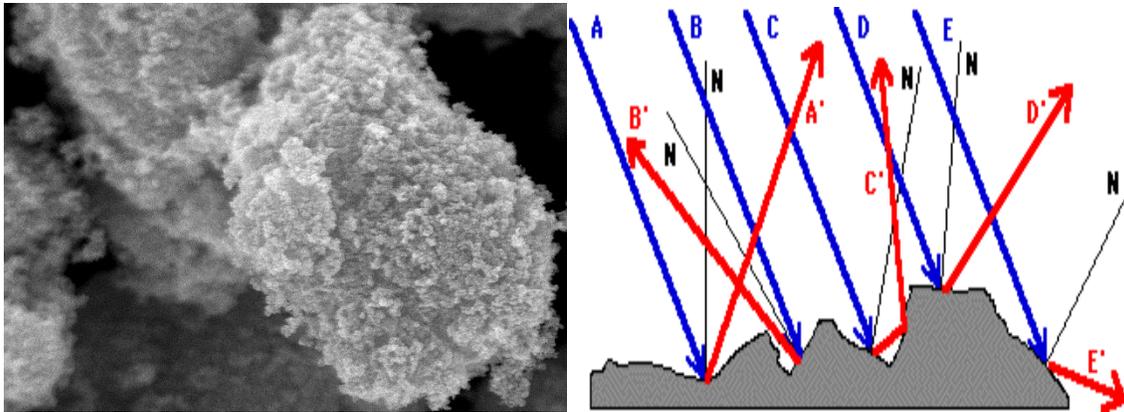


Figura 3.1.2. (a) Microscopía SEM de $1\mu\text{m}$ de TiO_2 ; (b) representación gráfica de reflectancia difusa [103]

El equipo de espectroscopía funciona con un emisor de luz (lámpara) que por incandescencia del filamento policromático permite barrer un amplio espectro de longitudes de onda, dependiendo del material del filamento. El sistema óptico funciona con filtros, lentes y redes de difracción para focalizar el haz de luz. El detector recoge la señal de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que a su vez será transformada en una señal comprensible, que pueda procesar un software especializado. Los espectrofotómetros tienen dos configuraciones, dependientes del haz de luz:

Doble haz: cuenta con dos compartimientos para celdas de muestra que le permite medir paralelamente la energía radiante absorbida por un blanco y la energía absorbida por la muestra de interés.

Haz simple: cuenta con un único compartimiento de celda con lo cual se debe realizar la medida de absorción del blanco para poder reconocer una referencia y luego medir la absorción de la muestra.

Por último, las mediciones se realizan sobre una pequeña cantidad de muestra, de hecho solo se requeriría un área de unos pocos milímetros cuadrados y un grosor realmente fino, al ser un sólido tendrá poca absorbancia y el haz de luz penetrará, dependiendo del tipo de material, tan solo unos pocos nanómetros.

3.2 Medición de reflectancia difusa para interpretación del color

El proceso de medición se describe de forma simple en la parte final de la sección anterior, sin embargo la explicación de porqué se necesita poca muestra lo refiere L. B. Scaffardi y D. C. Schinca, M. Lester, “Para los metales en nanoescala, la función dieléctrica se comporta

de manera diferente de su homóloga macroscópica, ya que los electrones empiezan a mostrar efectos de confinamiento. Este comportamiento incluye una dependencia explícita del tamaño de partícula. A su vez, la absorción óptica, dispersión y extinción de las secciones transversales son funciones de la función dieléctrica de metal, traduciendo así la dependencia del tamaño de las propiedades ópticas de la nanoestructura metálica” [11]. Los efectos de nanopartículas afectan de forma directa las propiedades macroscópicas, entre ellas la reflectancia difusa, por tanto habrá un efecto visual, tal vez no sea notorio, dadas las condiciones oculares humanas. Si se habla de nanoescala de partículas metálicas y se utiliza un haz de luz visible (380-780 nm), las muestras deben ser películas de grosor delgado, porque la luz visible no posee la potencia necesaria de penetración en un sólido, siendo así, el estudio correcto para el análisis de superficies, con la clara idea de que se observaran colores.

Las mediciones de los catalizadores sintetizados se hicieron en un Agilent Cary 5000 (figura 3.1.3) es un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de alto rendimiento con rango de 175 a 3300 nm. Usa un detector de Pb que amplía su escala en NIR desde 2500 hasta 3300 nm. La cámara de medición es una Praying Mantis que está diseñada para medir reflectancia difusa para muestras en polvo. Las condiciones de medición fueron 0.77 atm, temperatura 20-27°C, y una velocidad de medición de 5 nm/s, barriendo el espectro desde 3300 hasta 180 nm.

El espectroscopio se calibró con el estándar blanco hecho con BaSO₄ (Sigma-Aldrich, 99%), el sulfato de bario se utiliza como referencia para medir reflectancia debido su estabilidad [1] en el barrido desde el cercano infrarrojo NIR hasta el UV. En muchos casos y equipos se usa como estándar MgO, se han reportado problemas de vibración de las señales en la región cercana al NIR y una caída de la banda en la región UV. Además, la degradación estructural con el tiempo se observa una diferencia en la reflectancia difusa que decae desde 100% reduciéndose al 98%. Las características que debe mostrar un estándar color blanco son: fuerte mecánicamente, estabilidad en condiciones ambientales, superficie uniforme, opaca que no presente problemas con grupos funcionales en su estructura y un paso inalterable entre las regiones del espectro que se barre.



Figura 3.1.3. Espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR

El análisis que se realiza para reflectancia difusa obedece la ley de Beer-Lambert, donde existe una relación directa entre la intensidad inicial de la luz (I_0) y las subsecuentes intensidades (I), y la transmitancia (T) la ecuación 3.1 describe la relación también como la absorbancia:

$$Abs = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T \quad (3.1)$$

Los resultados de la reflectancia difusa, acotados en la región visible (380-780 nm), se muestran como una evolución térmica en las gráficas de la figura 3.1.4 (pág. 30) donde se muestra %R vs λ , la gráfica (a) describe seis líneas prácticamente rectas horizontales, las muestras son TiO₂ secado y calcinado desde 120 hasta 800°C, la P25 (línea azul claro) es una configuración particular de óxido de titanio esto significa que es anatasa. Conforme se calienta la anatasa, esta pierde humedad, oxígenos superficiales y estructurales, esto tiene como consecuencia la formación de rutilo, otra forma cristalina del TiO₂, la comprobación se realizará por difracción de rayos X (Capítulo 4). El color de la titania es blanco, conservando su tendencia independientemente a la temperatura de calcinación. Y las “rectas” formadas son debidas al proceso que se conoce como adición de color, donde la suma de todos los colores da como resultado el color blanco con reflectancias cercanas a 100%.

Cuando sintetizaron los catalizadores, una característica peculiar fue que a mayor concentración Au en solución acuosa agregada a cada porción de TiO₂, la intensidad del color aumentaba, pasaba de un color lila claro (0.098% Au), hasta un morado intenso con 0.47% de Au.

El sistema de análisis es complejo, puesto que el color tiene variables como intensidad del reflejo de la luz (brillo), y su posición en el triestímulo que recae en la región del CIE, donde depende de la saturación del color.

La variación de color no solo correspondió a la concentración de oro, en la figura 3.1.4 (e) se denota con flechas la evolución del color por calcinación con una concentración de 0.47% Au, la banda violeta que solo cambia de intensidad se corre hacia el color azul, y la banda roja se corre hacia el infrarrojo, además de tener menor reflectancia. Cuando el catalizador llega a 800°C, todos los catalizadores Au/TiO₂ mostraron este comportamiento, se tornaron azules, también con distintas intensidades color azul.

Otro efecto de color que se observa, es que las bandas del color amarillo y verde se encuentran con una reflectancia baja, indicando que estas bandas las absorbe el catalizador, y las bandas azules y rojas son reflejadas, esto indicaría porque los catalizadores tienen tonos morados, ya que por el método de adición, el morado es la suma de los dos colores (rojo, azul).

La misma tendencia se observa en los catalizadores, donde a mayor temperatura de calcinación la banda se corre de violeta hacia azul. A 800°C, todos los catalizadores Au/TiO₂ se tornaron azules, la intensidad color azul dependió del contenido de oro.

Ya se había mencionado que no hay una diferencia notoria a simple vista del cambio de color entre algunos catalizadores, por ejemplo 0.45 y 0.47% de oro (figura 3.1.4 (e y f)). Para detectar los cambios sutiles de color, se utiliza un algoritmo descrito en por Wyszecki y Stiles [1], en su libro *Color Science*, donde se puede verificar el color observado (Apéndice B).

De aquí se desprende el siguiente análisis de color, puesto que la reflectancia de un color depende del brillo, saturación y longitud de onda, es natural pensar una posible gráfica tridimensional donde se mezclen estas tres características para las muestras con diferente contenido de oro y diferente temperatura de calcinación.

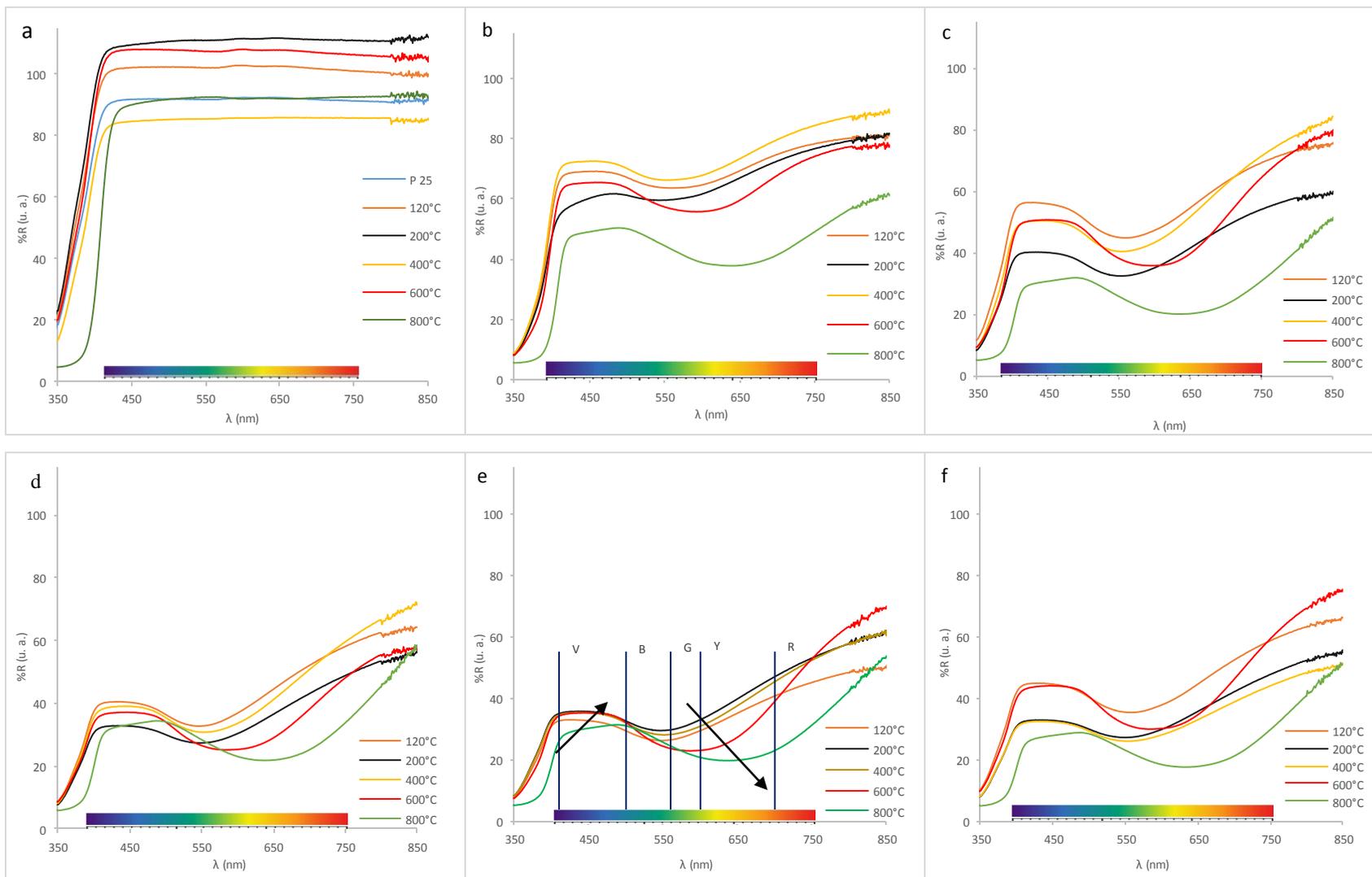


Figura 3.1.4. (a) Espectrograma de TiO_2 a distintas temperaturas, (b) 0.098% Au en TiO_2 , (c) 0.26% Au en TiO_2 , (d) 0.31% Au en TiO_2 , (e) 0.45% Au en TiO_2 , (f) 0.47% Au en TiO_2

3.2.1 Localización del color dentro del espacio del color *CIE*

Existen distintos modelos y métodos para determinar de forma gráfica los colores, varios de estos llevan más de cien años, aunque ya en desuso, tal es el caso del doble cono de Oswald, primer intento de organizar los colores en tres dimensiones. Sin duda el que sostuvo mayor éxito fue el sistema de Munsell (figura 3.2.1), que logró usar la saturación como herramienta, determinando el modeló como una esfera, con ecuador donde se acomodan los colores principales. El eje de la esfera es una escala de grises neutros, que van desde el blanco en la parte superior hasta el negro en la parte inferior de la esfera. Los sistemas de color continuaron evolucionando, el más complejo utiliza los algoritmos de *CIE*, llevando la saturación desde los puntos acromáticos o con ausencia de color, hasta la sobresaturación combinada con la teoría de superficies negras, donde se indica que una superficie a pesar de su tendencia para absorber todas las longitudes de onda, finalmente es un sólido y tiene baja absorción de ondas de luz. Esto obliga a tener una teoría que permita describir los colores oscuros, que cumple plenamente con los algoritmos que ayudan a localizar el color región de color *CIE*.

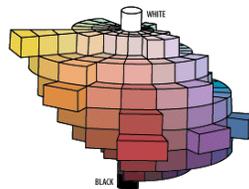


Figura 3.2.1. Imagen del sistema Munsell tridimensional de color [104]

Sin ahondar mucho más de lo necesario en el tema de teoría de color, puesto que no es objetivo de esta tesis discutir la complejidad del análisis del color, se abocará exclusivamente al uso del algoritmo descrito por Wyszecky (ya antes mencionado). De las soluciones encontradas por el algoritmo para los catalizadores de Au/TiO_2 , se obtuvieron los valores para la pareja de datos (x, y) , además de calcular el valor para Y asociado directamente con el brillo del color, esto quiere decir que en principio se tiene la oportunidad de localizar el color del material analizado en el plano *CIE*.

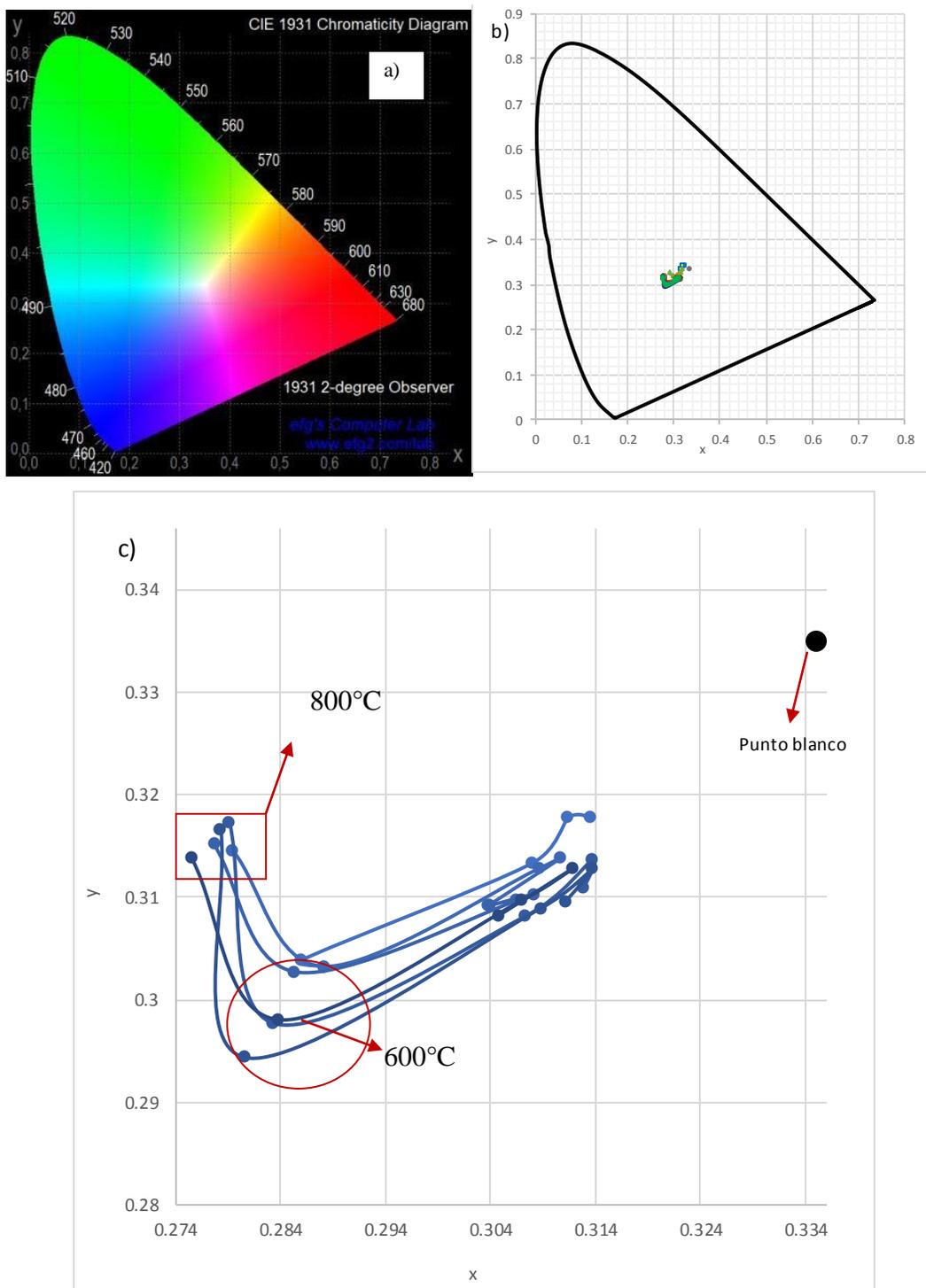


Figura 3.2.2. (a) Grafica CIE con distribución de color degradado; (b) grafica CIE para localización de color de los catalizadores; (c) Color de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas localizados en CIE.

En la figura 3.2.2 en sus incisos (a) y (b) se muestra el diagrama CIE, el primero es la típica imagen del espectro de color de forma continua, desde la perspectiva de saturación estándar, que evoluciona desde el punto blanco o acromático uniéndose en líneas espectrales básicas rojo, azul y verde, y de forma radial acoplando el sistema RGB de tal manera que la transición entre colores básicos son la mezcla de estos mismos; en inciso (b) muestra el espacio interior de la cuña vacío, esto se hace para poder colocar los puntos (x, y) calculados y comprobar gráficamente el funcionamiento del algoritmo, como la detección del color haciendo el barrido del espectro visible con el espectrofotómetro, usando los datos %R para estos fines.

Sin embargo la cercanía de los puntos de la gráfica (b) impiden observar los cambios reales existentes entre cada carga metálica y su respectivo tratamiento térmico, intuyendo a primera vista que los cambios no son notorios. Entonces realizando una ampliación de la pequeña región donde se encaraman los puntos ya localizados, generando la figura 3.2.2 (c), se revela la efectiva diferencia entre catalizadores, demostrando que las variables de carga metálica y temperatura si intervienen en el cambio de color.

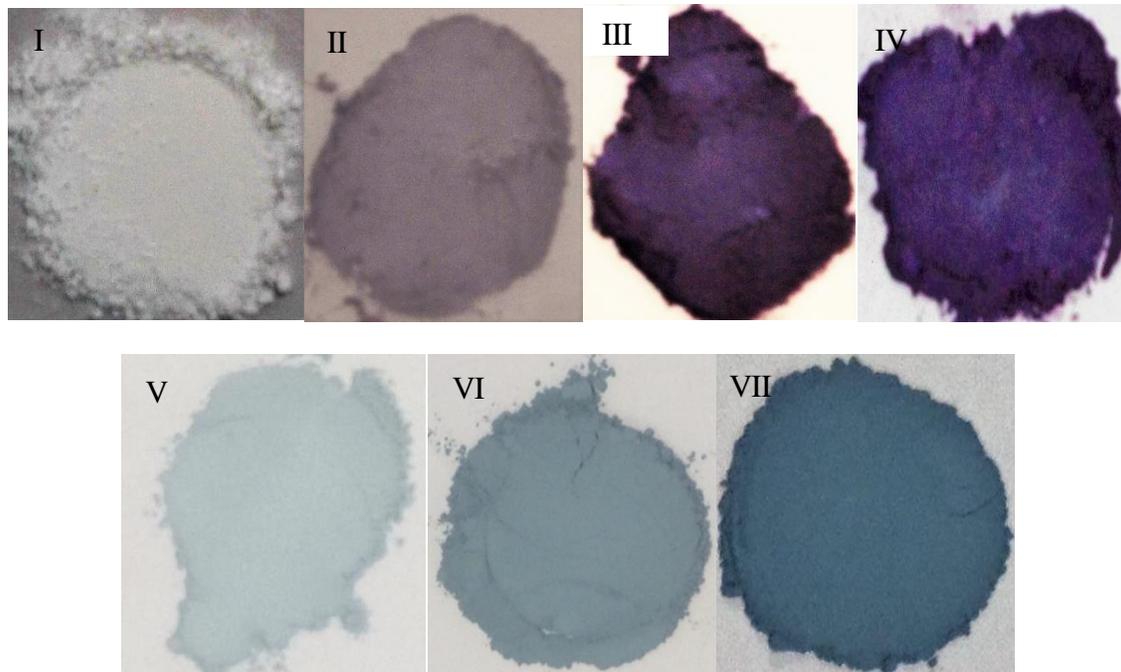


Figura 3.2.3. Fotografías de los polvos con tratamiento térmico a 400°C; I) TiO₂, II) 0.22% Au, III) 0.31% Au, IV) 0.45% Au, y los catalizadores calcinados a 800°C V) 0.22% Au, VI) 0.31% Au, VII) 0.45% Au.

Por otro lado no es suficiente la figura 3.2.2 (b) y (c) para dar una idea general del comportamiento del color por la cinética dos variables, debido al hecho que no parece haber una profunda diferencia entre cada catalizador. Como se muestran en las fotografías de la figura 3.2.3, donde se ven los cambios de color con respecto a la cantidad de oro depositado.

El cálculo de Y permite ubicar en un espacio tridimensional un color mejor definido, cuando se comparan las figuras 3.2.2 (c) específicamente el recuadro en rojo, que señala los puntos de localizados del color de los catalizadores calcinados a 800°C , su cercanía entre unos y otros es muy cercana, si se compara con las fotografías de la figura 3.2.3 (V), (VI) y (VII), muestran que su color a pesar de ser azul, cuando tiene mayor cantidad de metal soportado son más oscuros, pareciendo incoherente la posición de los colores de la figura 3.2.2 (c), por eso el parámetro Y (brillo) es tan valioso.

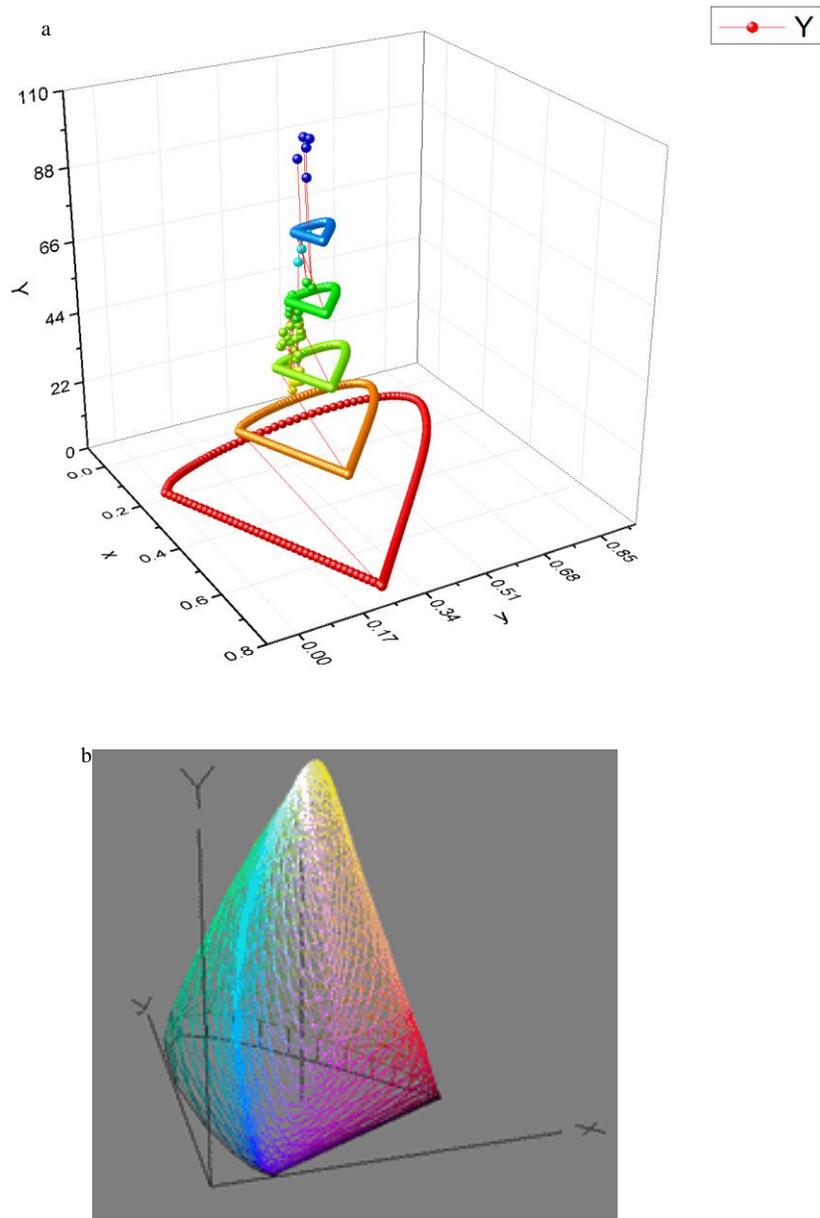


Figura 3.2.4. (a) Gráfica CIE tridimensional con distribución de saturación acromática con los colores de los catalizadores de Au/TiO₂ localizados; (b) Sistema CIE con distribución continua de colores saturados [105].

Cuando se localiza su brillo entonces la intensidad de éste se puede identificar dentro del espacio de color (Figura 3.2.4 (b)), donde la intensidad se muestra al 100% como un área blanca muy pequeña en la cima de la imagen, y los colores básicos se encuentran completamente mezclados, intentando abarcar la mayor cantidad de colores, sin embargo el

modelo está limitado, porque no considera los colores oscuros, que esencialmente se obtienen mezclando los colores CMY, siendo ese último otro modelo de color ya descrito anteriormente. Así el espacio de color solo considera saturación (pureza), matiz (tono), luminosidad (brillo). Con todo lo anterior definido, la figura 3.2.4 (a) permite ver como se desplazan los colores con respecto a su luminosidad o altura (gráficamente), por tanto los colores en la gráfica bidimensional de figura 3.2.3 (c) no son cercanos realmente, tienen distinta luminosidad cada uno de los catalizadores. Las pequeñas esferas distribuidas dentro de las cuñas del espacio de color demuestran los cambios que sufren los catalizadores por tratamiento térmico y carga metálica.

Las gráficas de la figura 3.2.5 (α) y (β) muestran los cambios efectivos de dos variables del color (x, Y), donde x es el parámetro dependiente de los valores rojos del sistema RGB, y Y es el parámetro de brillo.

Para la gráfica del inciso (α) se observa el decaimiento de los valores asociados a la banda roja del espectro visible, comparados en la misma gráfica con respecto al color de TiO_2 con el mismo tratamiento térmico. La diferencia es notable, el decrecimiento mostrado con el aumento del contenido metálico, a pesar del aumento de la posición en el plano CIE de 0.313 a 600°C hacia 0.317 a 800°C de la titania. El hecho que muestre un cambio de color de morado a azul, cuando tiene oro soportado indica que el cambio de fase cristalina del soporte, de anatasa a rutilo, que ocurre después de 600°C (Capítulo 4), demuestra que el rutilo tiene mayor absorción de las ondas superiores a 500 nm. Mientras tanto conserva el rechazo a las ondas azules y violetas. Se puede especular que la reconfiguración del cristal de la anatasa convirtiéndose en rutilo, que de este último su principal característica es tener en su celda unitaria menos oxígenos ligados al titanio, la presencia del oxígeno favorece el rechazo de las ondas del espectro visibles presentes en el color rojo.

Esperando efectos similares al parámetro x se analiza que pasa con el brillo Y, con respecto al tratamiento térmico, se generó la gráfica de la figura 3.2.5 (β); sin embargo, es desconcertante su comportamiento, debido al hecho que el comportamiento esperado sería de abrillamiento o mejor dicho que se mostraran más claros, dando por sentado que existe el sinterizado de las nanopartículas de oro por el aumento de temperatura, despejando una mayor cantidad de área blanca del TiO_2 , siendo la realidad distinta para cada catalizador y la

titania. A primera vista se observa un decaimiento de la tendencia cuando los catalizadores están a 200°C, el único que obedeció con un mayor brillo es la titania.

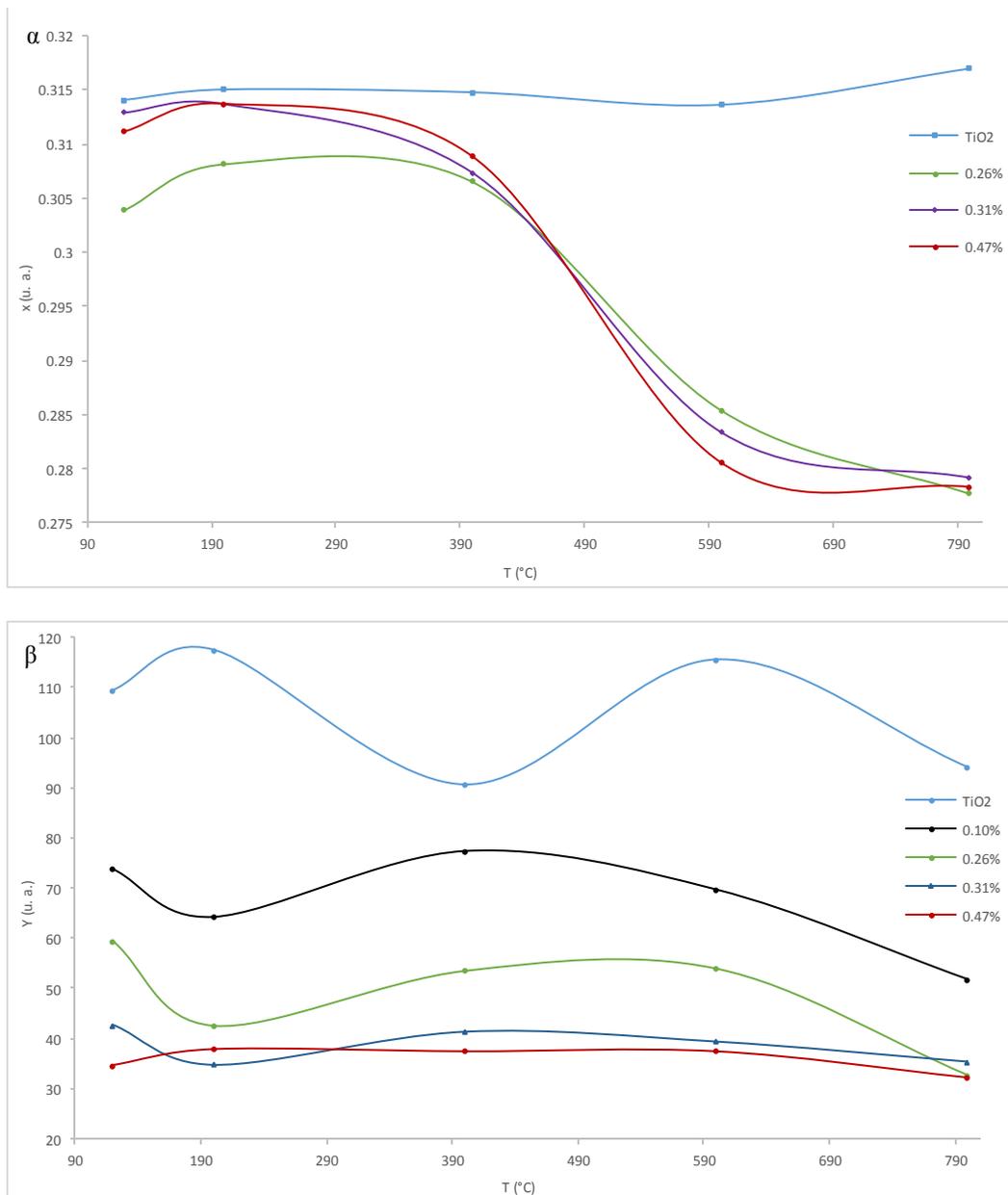


Figura 3.2.5. (α) Cambio del parámetro de color x con respecto al aumento térmico; (β) Cambio de brillo Y por efecto térmico.

Esto sugiere un efecto de la pérdida de humedad, solo en TiO₂, dado que no hay cambios de fase cristalina a 200°C. Cuando se analiza el brillo a 400°C el brillo de la titania cae y crece el de los catalizadores, esto torna extraña cualquier interpretación, quedando una explicación que implica la estabilización de la anatasa y el efecto de haber nanopartículas de Au más

grandes (Capítulo 6), el brillo se ve afectado, porque existen áreas más grandes de oro, que es altamente reflectante, y nuevamente hay menos agua en la superficie por la temperatura utilizada. Para 600°C la titania volvió a subir su brillo, donde se puede adjudicar este efecto a la pérdida de humedad interna del cristal, así como también la pérdida de oxígenos estructurales, donde comienza el cambio de fase, aumentando el carácter metálico de este semiconductor, en tanto los catalizadores sostienen su brillo muy parecido al de 400°C, sin embargo a 800°C el brillo del TiO₂ y de los catalizadores decaen de forma similar, esto ya apunta al hecho del franco cambio de fase cristalina, donde a 800°C de existir la anatasa transformándose en rutilo, siendo éste afín a la absorción de las bandas rojas de espectro visible.

Pero esto no está completo, la existencia del color morado y su cambio al color azul. La teoría de modelo aditivo del color, si uno mezcla azul y rojo el color es morado, dependiendo por supuesto de la intensidad del brillo de los dos colores combinados, sin embargo el caso particular del catalizador Au/TiO₂, no cumple con el proceso aditivo. Si se mezcla un color blanco con cualquier otro, el efecto es el aclaramiento del color distinto al blanco, por tanto si se mezclara el blanco de titania y la solución amarilla de oro, el resultado debería ser un amarillo pálido, y no sucede así, lo único son colores que se desplazan de lilas a morados dependiendo de la carga metálica, retomando una explicación anterior, considerando que el color blanco es la combinación de todos los colores, entonces implícitamente se encuentra el color amarillo y este se topa con un color que tiene mayor frecuencia e intensidad de brillo como es el amarillo oro, esto sugiere que el par de tipos de onda de espectro visible, chocan, pues se encuentran desfasadas por su naturaleza, destruyéndose mutuamente y reflejando solo el color azul y rojo, que mezclándose sus ondas producen los colores ya mencionados; lamentablemente los alcances de esta tesis no dan pie a continuar con una explicación más profunda y la comprobación de tal fenómeno de interrupción de ondas visuales. La finalidad de esta discusión fue comprobar cuán complejo es el análisis del color, sin embargo, es una herramienta muy útil al momento de cuantificar fenómenos y efectos térmicos sobre los compuestos como la titania que no son favorables para analizar a primera vista.

3.3 Detección del plasmón de superficie

La función de Kubelka-Munk se desprende de la teoría con el mismo nombre, la ecuación intenta describir el comportamiento inverso de la reflectancia cuando está siendo expuesto

un material a frecuencias del espectro electromagnético, en este caso la región del espectro visible. La respuesta del material se refleja en una excitación de los electrones de la superficie, provocando, por así decirlo, olas que detecta la vista e interpretándola como formas y colores. Toda la luz que no es reflejada, es absorbida provocando ciertos fenómenos como vibraciones. Hasta aquí no significa mucho la función $F(R)$, que tiene un importante efecto.

La industria de pigmentos y pinturas utiliza la $F(R)$ para igualar colores por el método sustractivo, ya que indica las proporciones negativas de un color deseado, además de mostrar la intensidad del color que no se requiere en la mezcla final. Si se requiere un color morado, no debe haber amarillo ni verde, solo azul y rojo, que tanto de cada uno, se necesita ubicar las bandas del azul y rojo, y observar que tan a la izquierda o derecha se encuentra desplazadas las bandas no requeridas.

De todo lo anterior, siendo cierto, los efectos de plasmón de superficie (PS) ocurren como resultado de la excitación de los electrones disponibles en la superficie del catalizador reportados por El-Sayed [31] para el catalizador Au/TiO₂, considerando que el plasmón es una secuela de la reflectancia difusa, el metal soportado reportará una vibración que similar al de la absorbancia. Dando una idea que se puede utilizar como herramienta para encontrar ciertas relaciones de las vibraciones del metal soportado con su tamaño, dependiendo de intensidad de las “olas” provocadas.

Considerando que la intensidad de la luz a las que será sometida la muestra será la misma, los cambios de plasmón de superficie se pueden asociar con el tamaño de algunos tipos de nanopartículas como las de este caso de estudio que es el oro [31, 46].

$$F(R) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.3.1)$$

Donde R_{∞} tiene la relación de la muestra y el estándar color blanco.

$$R_{\infty} = \frac{R_{medición}}{R_{estandar\ blanco}} \quad (3.3.2)$$

Dadas las condiciones de la ecuación 3.3.1, las mediciones de $F(R)$ se pueden medir directamente en el espectrofotómetro Cary 5000, con estándar blanco BaSO₄ (Sigma-Aldrich, 99%) que es la reflectancia de referencia o $R_{estandar}$, y la $R_{medición}$ son medidas y

reinterpretadas por el equipo, de tal modo que se dan las curvas de Kubelka-Munk de forma inmediata (Figura 3.3.1).

En las gráficas de la figura 3.3.1 (a), $F(R)$ de la titania se presenta para distintas temperaturas de calcinación, mostrando un comportamiento constante, con respecto a la longitud de onda (eje horizontal), al no poseer nanopartículas metálicas que presenten PS, solo se demuestra que no absorber la mayoría de las longitudes de onda del espectro visibles, como se reportó con anterioridad en la figura 3.1.4 (a) donde las reflectancias reportaban valores circundantes al 100%, confirmando el comportamiento reflejante de las superficies blancas.

Subsecuentemente de la figura 3.3.1 (b, c, d, e, f) se tiene una cinética térmica para cada carga metálica, conforme va aumentando el contenido de Au, los PS incrementan la respuesta ante la excitación de sus electrones por efectos del haz de luz del espectro visible. Teniendo una tendencia ascendente correspondiente a la calcinación desde 120 hasta 800°C y por supuesto a la cantidad de Au soportado. Las gráficas del inciso (f), de la figura 3.3.1, es un ejemplo que demuestra el comportamiento característico de este fenómeno. En términos de análisis del color, los colores absorbidos por el composito (Au/TiO_2) son el amarillo y el verde en menor medida, justo donde se presentan los PS.

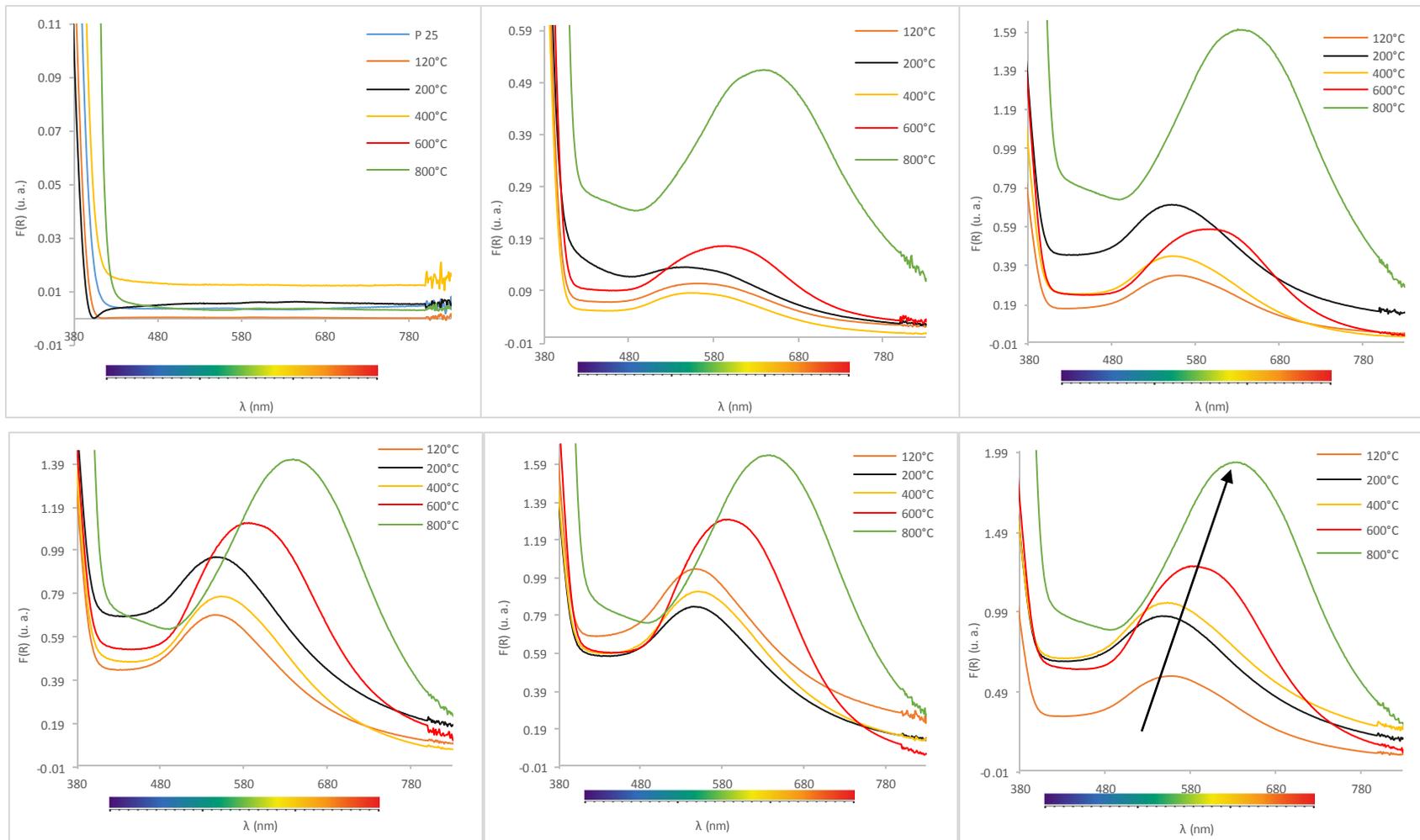


Figura 3.3.1. Evolución del plasmón de superficie tanto térmica como por carga metálica, (a) Espectrograma de TiO₂ a distintas temperaturas, (b) 0.098% Au en TiO₂, (c) 0.26% Au en TiO₂, (d) 0.31% Au en TiO₂, (e) 0.45% Au en TiO₂, (f) 0.47% Au en TiO₂

Autores como El-Sayed, Felmann o Haruta [66, 9, 68], atribuyen el desplazamiento del PS al cambio de tamaño de partícula; una mayor intensidad de la señal se asocia directamente las propiedades del color, recordando que un color más intenso tiene como principio una menor luminancia, su inverso en términos de Kubelka-Munk debe ser también más fuerte, sin embargo el desplazamiento sobre las longitudes de onda sobre el espectro de luz visible, no tiene una forma más fehaciente de poder concluir que depende del tamaño, se han encontrado que dependiendo de la configuración geométrica hay desplazamientos en las bandas del espectro [75, 76].

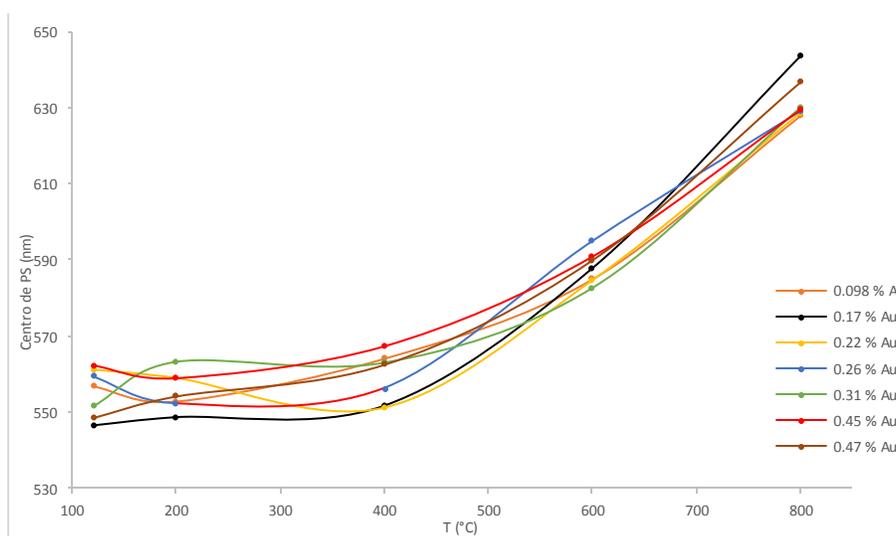


Figura 3.3.2. Cinética del PS por efecto térmico para cada carga metálica

La figura 3.3.2 muestra el comportamiento del desplazamiento del plasmón de superficie por efecto térmico, teniendo su mayor secuela a 800°C, esta cinética se relaciona con el cambio de tamaño de cara; cuando se habla de distintas formas geométricas que puede adquirir una nanopartícula, se han observado consecuencias en el PS porque alguna de las caras del cristal de Au son mucho más grandes, por ejemplo, están los nanotubos que presentan su centro de PS en 740 nm. Esto se debe a hecho que la cara envolvente del tubo es mucho más grande que la región de las tapas del tubo y su respuesta a la luz es mucho mayor, por tanto el PS es grande. El comportamiento del crecimiento del cristal de oro por efectos térmicos, se ha discutido por varios autores, asocian el crecimiento de las nanopartículas a la migración de partículas, a la coalescencia y por el crecimiento transporte interparticular, conocido como *Ostwald ripening*; el problema que presenta cada tipo de crecimiento son los obstáculos que representa su sucesión de pasos.

Por migración de partículas, una posibilidad muy lógica a seguir, proponiendo solamente el movimiento de las nanopartículas sobre las superficies, regularmente se realiza la suposición que no opone resistencia la superficie al movimiento de las nanopartículas, la energía necesaria para desplazarse por tanto también es baja. Y se considera a la nanopartícula como una gota líquida. La cuestión se presenta cuando se considera que hay una velocidad, la distancia que necesita recorrer la nanopartícula para encontrar a otra y fusionarse, agregando el tiempo del desplazamiento. La evidencia se vuelve indirecta por la dificultad de realizar mediciones in situ que permitieran observar la migración de las partículas, además la suposición de la superficie sin restricciones es prácticamente incoherente dado que las estructuras sólidas son completamente imperfectas; la energía necesaria para mover una nanopartícula soportada sobre una superficie agreste se convierte imposible de alcanzar sin modificar la morfología de la partícula metálica o del soporte. Por tanto, la teoría de migración de partículas se complica bastante, considerando las variables y su medición.

El proceso de coalescencia se le llama al momento en que las partículas, regularmente se unen formando una más grande; la distancia entre dichas nanopartículas es muy pequeña por tanto se desprecia su desplazamiento y el tiempo de recorrido. Tanto la migración como la coalescencia son procesos que dependen en gran medida de la difusión superficial, como paso previo a la fusión de nanopartículas.

El crecimiento por transporte interparticular no facilita comprender el crecimiento de las nanopartículas, porque depende del tamaño, suponiendo que son suficientemente pequeñas para que estas requieran poca energía para movilizarse, existe una partícula fija que no se mueve y a esta se adherirán las pequeñas, las nanopartículas se encuentran con poca densidad poblacional, y la función de crecimiento puede ser independiente del tiempo considerando solo los diámetros promedios iniciales con su respectiva cinética térmica.

El hecho más importante al poder mostrar con un análisis sobre las curvas formadas a través región del espectro visible del catalizador Au/TiO₂, es que existe un desplazamiento del plasmón de superficie por efecto térmico, sin ser modificado por la alteración del soporte que migra su estructura cristalina de anatasa a rutilo, permaneciendo el fenómeno.

3.4 Espectro ultravioleta para evaluar la energía de banda prohibida

La región UV del espectro electromagnético se utiliza para calcular bandas específicas de vibración. Las vibraciones aparecen cuando fotones con suficiente energía o un haz de luz de longitud de onda corta, chocan contra los átomos constituyentes de la sustancia sometidas a las longitudes del cercano UV (180-380 nm), los niveles de energía electrónica de las moléculas están muy separadas y por lo general sólo la absorción de un fotón de alta energía, puede excitar una molécula a partir de un nivel a otro.

Un campo eléctrico induce una corriente en un cuerpo sólido sólo si los electrones puede aumentar su energía en respuesta a dicho campo, logrando pasar de los niveles de energía menores a los niveles de energía más altos. Sin embargo, en los dieléctricos los niveles llenos de electrones están separados por niveles vacíos más llamados banda prohibida.

La energía necesaria para provocar las vibraciones, está en una frontera conocida HOMO (orbital molecular ocupado de más alta energía), se asocia al último nivel de electrones de valencia, cuando un fotón tiene la suficiente energía para excitar a un electrón, removiéndolo de su orbital hacia el próximo, debe superar una barrera energética, si lo logra entonces llega al llamado LUMO orbital molecular no ocupado de más baja energía. Esto sucede continuamente en toda la materia, sin embargo no toda tiene la resistencia al tránsito de libre de electrones; generalmente las sustancias se clasifican en tres comportamientos, sobretodo en sólidos, aislantes, semiconductores y conductores. Los metales se encuentra entre los conductores, elementos como el silicio (Si), germanio (Ge) o compuestos como TiO_2 , Fe_2O_3 son semiconductores. Los aislantes son prácticamente todos los compuestos orgánicos, donde los electrones de valencia están ocupados, siendo incapaces de pasar a otro orbital.

Los semiconductores son una fase intermedia de conductores y aislantes, como distinguirlo es un caso importante de estudio. De antemano se puede observar en la figura 3.4.1 los tres casos donde se contrastan por la energía necesaria para que salten los electrones entre bandas, (a) para los conductores se traslapan los orbitales, no quiere decir que no exista la diferencia entre orbitales, sino que hay tal cantidad de electrones disponibles entre los electrones de enlace y antienlace que se sobreponen las bandas. (b) En los aislantes la energía de salto electrónica es muy grande. (c) Los semiconductores están no exactamente en medio, depende mucho de los componentes, existen intervalos de los valores que determinan cuando se considera semiconductor $\Delta E \approx 2 - 4 \text{ eV}$ [77, 78, 79, 80].

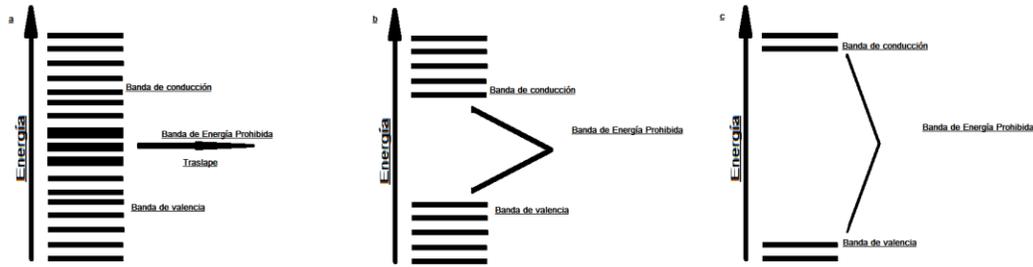


Figura 3.4.1. Esquema del aumento de energía con respecto a las bandas de electrones ; (a) conductor, (b) semiconductor, (c) aislante.

Teniendo establecido el intervalo de energía necesaria para provocar las transiciones electrónicas de orbitales, en semiconductores, la región del espectro electromagnético que comienza a producir estas transiciones es el UV. Su intervalo de energía se propaga desde 2.35 hasta 4.97 eV (180-380 nm).

Para interpretar cuanta energía es capaz de absorber hasta emitir una vibración que puede ser detectada, se utiliza $F(R)$ como herramienta, siendo el inverso de la reflectancia difusa, en otras palabras la parte del espectro que se absorbe. Los espectrogramas obtenidos directamente de las mediciones, no sirven solo graficando $F(R)$ contra la longitud de onda (λ), hay que transformar λ en términos de energía utilizado la ecuación 3.4.1.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.4.1)$$

Donde c es la velocidad de la luz ($2.99 \cdot 10^8$ m/s) y h la constante de Planck ($4.135 \cdot 10^{-15}$ m²Kg/s). Una vez que se tiene la energía en electron-volts, la función de Kubelka-Munk debe dejarse también en términos de energía, para poder relacionar la intensidad de $F(R)$ ante el barrido del espectro UV, de este modo se sabrá cuantos electrones se excitaron con los fotones suministrados.

La relación de Planck-Einstein se calcula la frecuencia (ν) del electrón, que depende directamente de la longitud de onda cambiará la frecuencia. Utilizando nuevamente la constante de Planck (h),

$$E = h\nu \quad (3.4.2)$$

La transformación completa de los datos se alcanza multiplicando la información de la energía por $F(R)$, se hace este procedimiento con el objetivo de convertir los valores adimensionales de $F(R)$ en cantidades comparables de energía con respecto a la energía obtenida de los

fotones de la región UV. Sin embargo no se ha completado la relación de la energía de los fotones con la excitación de los electrones, se le debe elevar a una potencia (η), llamada transición electrónica.

$$E = (F(R) * hv)^{\frac{1}{\eta}} \quad (3.4.3)$$

Las transiciones electrónicas se pueden definir de manera formal como una modificación en alguna de los estados basales del electrón (spin, número cuántico primario, momento angular y momento angular magnético), pero de forma sencilla se le describe como un “salto”, debido al cambio de banda de valencia hacia conducción. Existen leyes para que esto se lleve a cabo, no se profundizará en ellas, solo se mencionará algunos conceptos que son de interés para esta tesis. Las transiciones son directas o indirectas; las directas son cuando el fotón afecta francamente a los electrones, en tanto las indirectas, para excitar a los electrones requieren que la red cristalina responda a la energía que el fotón suministra. También las transiciones tienen valores definidos, está la transición directa permitida (1/2), directa prohibida (3/2), indirecta permitida (2) e indirecta prohibida (3). Estos valores dependen del fonón, que es una cuasipartícula cuantizada a través de las vibraciones de las redes cristalinas en sólidos. De acuerdo con las descripciones anteriores los sólidos amorfos con la característica de ser además semiconductores, presentan transiciones electrónicas prohibidas con valores $\eta=2$. El coeficiente de dispersión (S) está ligado con los efectos de reflectancia difusa (R), y F(R) se conecta con el coeficiente de absorción (α), la ecuación 3.4.4 relaciona los coeficientes con la igualdad a la reflectancia con respecto a un estándar blanco [70].

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (3.4.4)$$

Los datos de F(R) se trabajaron con la ecuación 3.4.3, obteniendo los gráficas de la figura 3.4.2. El objetivo del análisis sobre la región del UV es ver la transición energética de los electrones excitados por los fotones suministrados por el haz de radiación UV. Tales saltos de energía se observan en la región ascendente, proveniente desde la región del espectro visible.

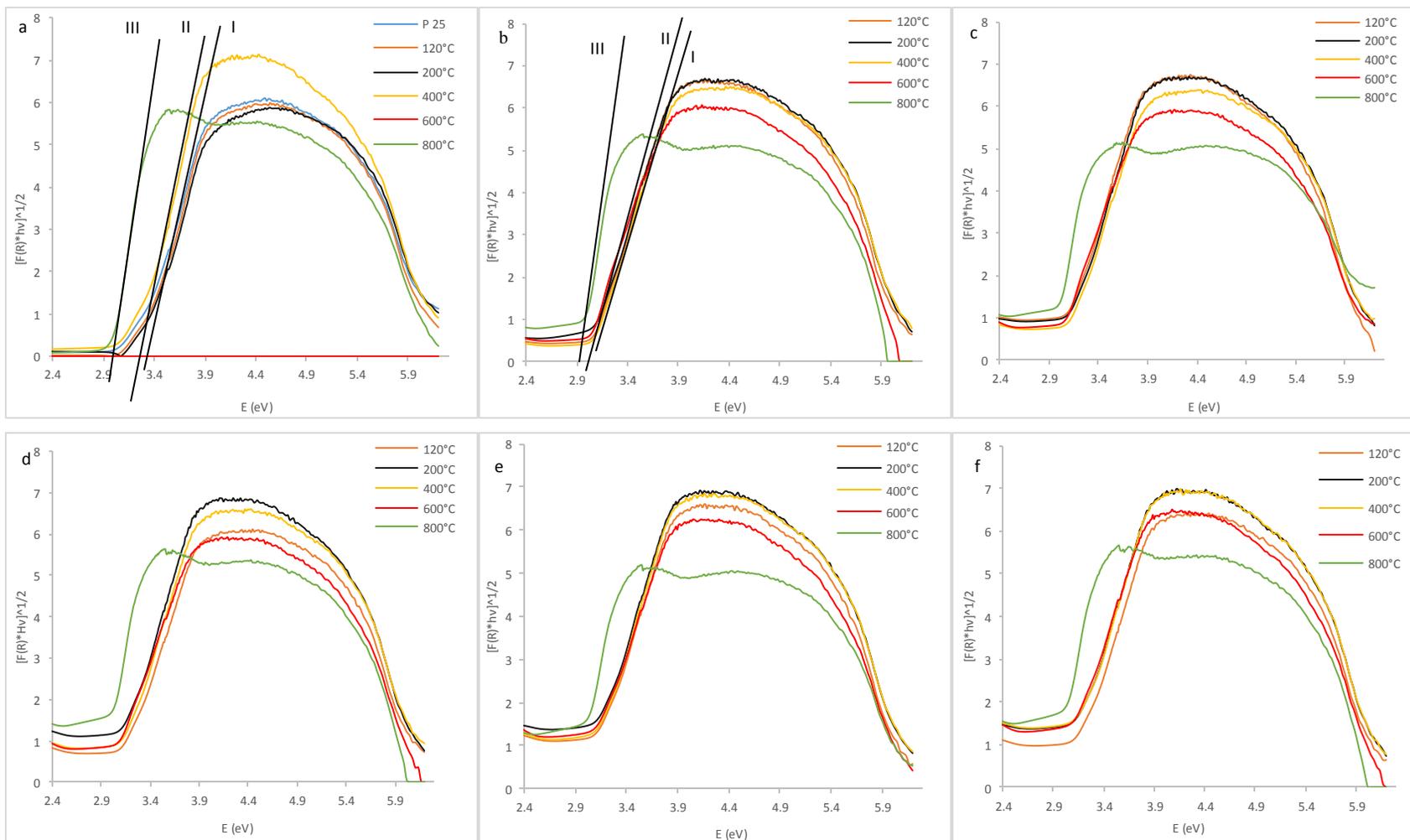


Figura 3.4.2. (a) Espectrograma de TiO_2 a distintas temperaturas, (b) 0.098% Au en TiO_2 , (c) 0.17% Au en TiO_2 , (d) 0.26% Au en TiO_2 , (e) 0.31% Au en TiO_2 , (f) 0.47% Au en TiO_2 [92]

Hay que recordar que la región visible tiene poca energía, debido a la baja intensidad de la frecuencia de onda y longitud. Una vez adentrándose en el espectro ultravioleta la intensidad aumenta y los fotones que impactan a las redes cristalinas de la titania y de el oro, según sea el caso, muestran ciertas peculiaridades, como se había dicho párrafos arriba, las transiciones electrónicas dependen del orden de la red cristalina. La anatasa es un sólido amorfo que sufre un reacomodo de sus aniones por efecto térmico; el rutilo es el resultado de la descomposición de la anatasa, que es un cristal que no deja de ser un semiconductor, pero que tiene un menor valor del salto energético en su banda prohibida. Esto se comprobó con la linealización de la curva ascendente, que presentan todos los espectrogramas realizados de Au/TiO₂. En esta zona se registra el máximo cambio de energía, se le aproxima a una recta que describe desde que comienza el descenso hasta donde se forma la inflexión concava, las rectas pueden variar, pero es un método aproximado y el más preciso. Szperlich y colaboradores [71], realizaron una comparación de métodos para obtener la energía de la banda prohibida; los problemas de otros métodos como seguir el método de intersección de la recta que extrapola el punto más alto de energía del foton (DRS), medición directa de Absorbancia vs. $h\nu$, o el caso de reflectancia difusa vs. $h\nu$, son métodos con una pronunciada incertidumbre, que dependen fuertemente de las mediciones, que pueden variar por las condiciones a las que fueron hechas. El método seguido fue el propuesto por Iglesias [70], donde se considera la energía que se deriva de las transiciones ópticas provocadas por un fotón,

$$E \propto h\nu - (\alpha h\nu)^{\frac{1}{\eta}} \quad (3.4.5)$$

El coeficiente de absorción se puede calcular directamente como energía despejando de la ecuación 3.4.5,

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_0)^{\eta}}{h\nu} \quad (3.4.6)$$

Como la proporción indica (Ec. 3.4.5), la pendiente ($\alpha h\nu$) es la cantidad de energía absorbida, que es F(R) transformada y elevada a la transición indirecta permitida, estos son datos que se tienen medidos lo único que hace falta es la ordenada al origen $h\nu$, que es calculada con un proceso de regresión lineal sobre cada una de las pendientes que están indicadas (I, II, III) en la figura 3.4.2, para cada carga metálica a su temperatura de calcinación correspondiente. De

los cálculos realizados se obtuvieron los valores de la energías de brecha existentes en cada catalizador (figura 3.4.3).

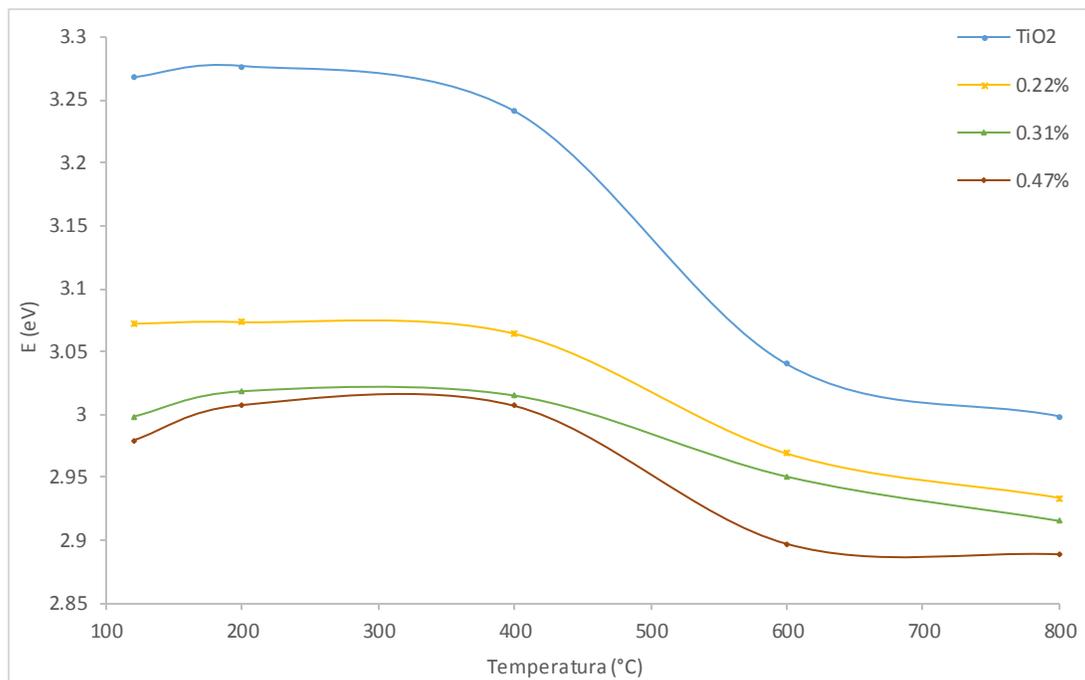


Figura 3.4.3. Desplazamiento de la energía de brecha con respecto a la temperatura de calcinación.

La tendencia mostrada en la figura 3.4.3, es descendente con respecto a una temperatura inicial de 120°C y final de 800°C, la energía reportada para en TiO₂-anatasa es de 3.2±0.02 eV [31, 83], la energía calculada por el método de la aproximación de la recta de la ordenada al origen, es de 3.24±0.032 eV. Otro efecto visible es que la carga metálica disminuye la energía de banda prohibida, debido a la naturaleza conductora de un metal como el oro, su presencia a pesar de no llegar al 0.5% en peso, hace una diferencia teniendo como referencia a 120°C y un E_g de 3.24 eV, a la misma temperatura pero con una carga de oro de 0.47 el valor de la energía de brecha es 2.98 eV.

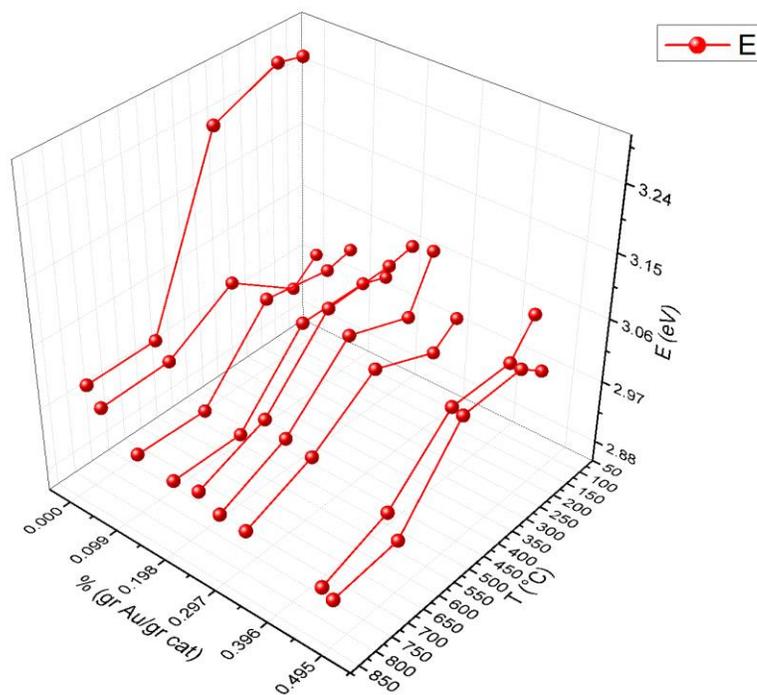


Figura 3.4.4. Gráfica tridimensional de energía de brecha vs. Porcentaje de carga metálica vs. Temperatura de calcinación.

El comportamiento decreciente de la energía de brecha es pronunciado desde los primeros contenidos metálicos, y se sostiene hasta el final para dar una perspectiva general; en la figura 3.4.4, se buscó mostrar la tendencia del conjunto completo de catalizadores, intentando encontrar una respuesta para algunos comportamientos durante la síntesis y tratamiento térmico de estos mismos. El hecho que se redujera la energía necesaria para que los electrones pasaran de la banda de valencia a la de conducción. Una mayor facilidad del paso de los electrones, daría como posible consecuencia que la formación de iones en la superficie de los catalizadores. Considerando la afinidad del TiO_2 con las moléculas de agua, existe la probabilidad que tenga una mayor cantidad de $-\text{OH}$ presentes podría modificar una reacción, porque ocupa sitios que otro reactivo tal vez necesite o promovería alguna otra.

3.5 Detección de agua en la región del espectro cercano infrarrojo (NIR)

El tipo de vibración determina la frecuencia a la que se absorbe la energía en la región del espectro electromagnético que se denomina NIR (siglas en inglés). La capacidad de absorción de una cierta longitud de onda depende del número de moléculas encontradas dentro de la

trayectoria del haz del instrumento. Un cambio en la respuesta del espectro está directamente ligada con una concentración descrita por la ley de Beer, que tiene los siguientes términos: la absorción (A) de una sustancia que es medida en cierta región del espectro, la concentración de moléculas (c) que atraviesan ante el haz de radiación, (ϵ) es una vibración molecular determinada, y la distancia del recorrido desde el soporte de muestra que es atravesado por el haz (l).

$$A = c\epsilon l \quad (3.5.1)$$

Sin embargo la ecuación 3.5.1 no cumple por completo con el proceso de medición que se realiza en un espectrofotómetro, la siguiente ecuación (3.5.2), da por completo la idea real con respecto a la cual se obtienen los resultados que regularmente son reportados. Estos consideran la intensidad (I) como principal fuente de medición, en términos prácticos es la intensidad de la luz o haz que se utiliza para medir.

$$Abs = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (3.5.2)$$

Donde (I) es la intensidad de haz de radiación que pasa por la muestra con longitud de onda específica, (I_0) es la intensidad del haz antes de pasar por la muestra. La energía proveniente de la radiación provoca la vibración de los enlaces de la o las sustancias analizadas; los primeros en ser detectados son $-OH$, $-NH_x$, $C-C$, $-CO$, etc. Suelen considerarse que los enlaces al vibrar se comportan como osciladores armónicos, con frecuencias específicas, que siendo observadas en un espectrograma se les puede asociar directamente con un tipo de molécula precisa.

Las bandas de absorción en esta zona son combinaciones de las bandas vibracionales de algunos enlaces como $-OH$, la región NIR se extiende entre 780 y 2500 nm. El IR cercano es más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan grupos funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos.

Otras aplicaciones incluyen la determinación de agua en una variedad de muestras inorgánicas y orgánicas. La determinación cuantitativa se basa en el primer sobretono de la vibración del $-OH$ que absorbe alrededor de 1400 nm o 7100 cm^{-1} . El NIR es una técnica importante para la determinación de los constituyentes en sólidos en polvo. La reflectancia difusa en el infrarrojo cercano para sólidos finamente pulverizados se irradia con bandas de radiación de

longitud de onda entre 1000 y 2500 nm o 10 000 y 4000 cm^{-1} . La radiación penetra a través de la superficie de las partículas en pulverizadas, excitando las vibración de las moléculas del analito. La intensidad de radiación reflejada por la muestra y la reflectancia del estándar, en este caso como sulfato de bario. La banda de reflectancia a 1940 nm corresponde a un pico del agua que se utiliza para determinar la humedad. La ventaja del método de reflectancia en el NIR es su rapidez y su sencillez en la preparación de la muestra.

De la figura 3.5.1 se observan los cambios sufren las bandas de H_2O con las distintas temperaturas de calcinación a los que fueron sometidos los catalizadores, la señal común para la cuantificación de H_2O en 1940 cm^{-1} , muestra un corrimiento ascendente conforme se reduce la cantidad de agua presente en los catalizadores. Dichos cambios de peso de agua se calcularon con respecto a un estándar de P25 que fue saturado con 1 mL de agua desionizada, para después se le sometió al barrido de NIR, la cantidad determinada de TiO_2 y H_2O permitieron tener la cantidad aproximada con respecto a la misma banda 1940 cm^{-1} para cada catalizador, incluyendo a la cinética del cambio térmico de anatasa a rutilo. La figura 3.5.2 muestra la cantidad de agua presente en los catalizadores, la tendencia es errática entre 120 y $600 \text{ }^\circ\text{C}$, pero finaliza a 800°C con lo esperado, concentraciones bajas de H_2O debido a la baja hidrofilia del rutilo, no así con la anatasa, probable causa del comportamiento errático.

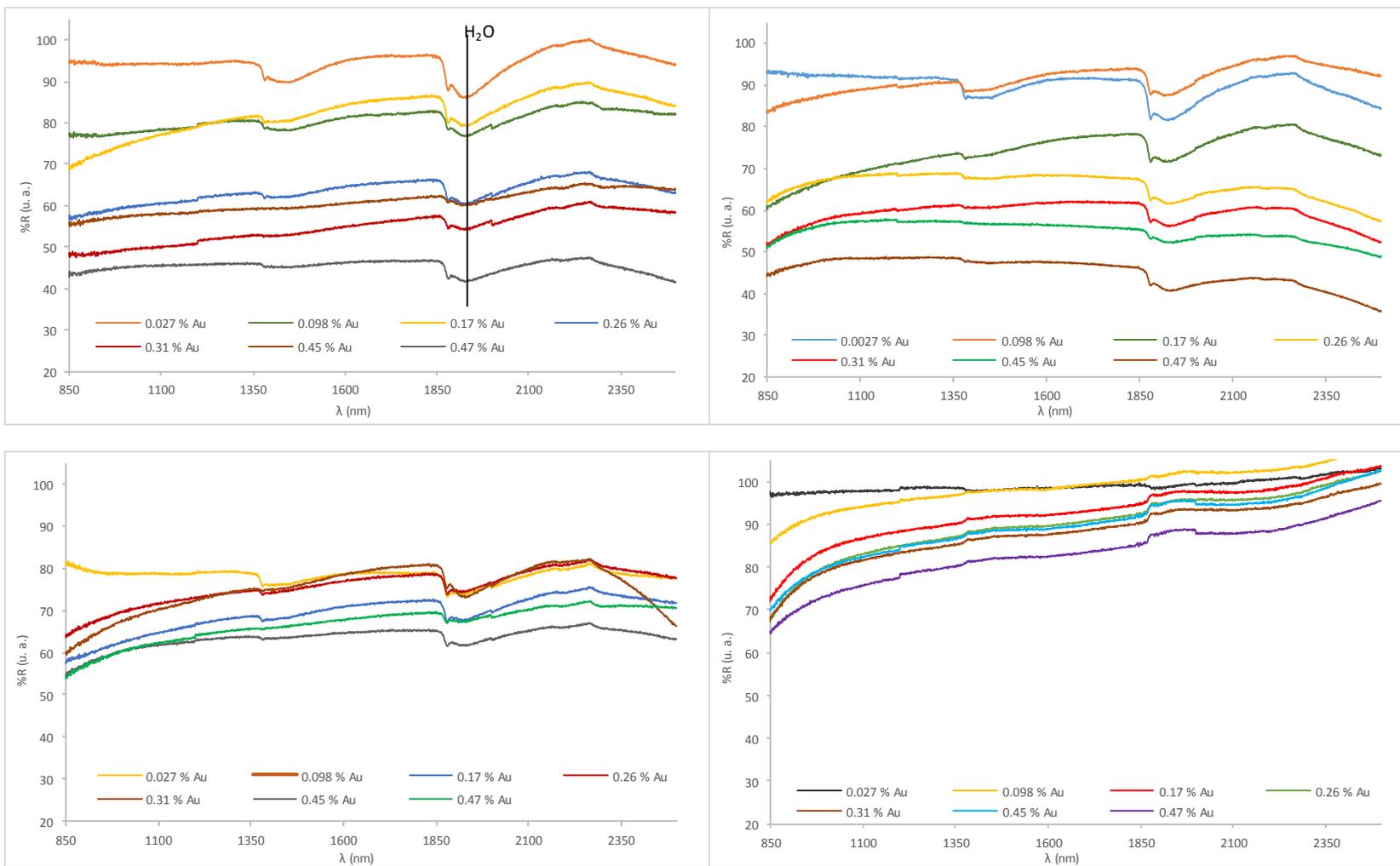


Figura 3.5.1. Espectrogramas en la región NIR para los catalizadores de Au/TiO₂ con distintas temperaturas de calcinación, (a) 120°C, (b) 200°C, (c) 400°C y (d) 800°C

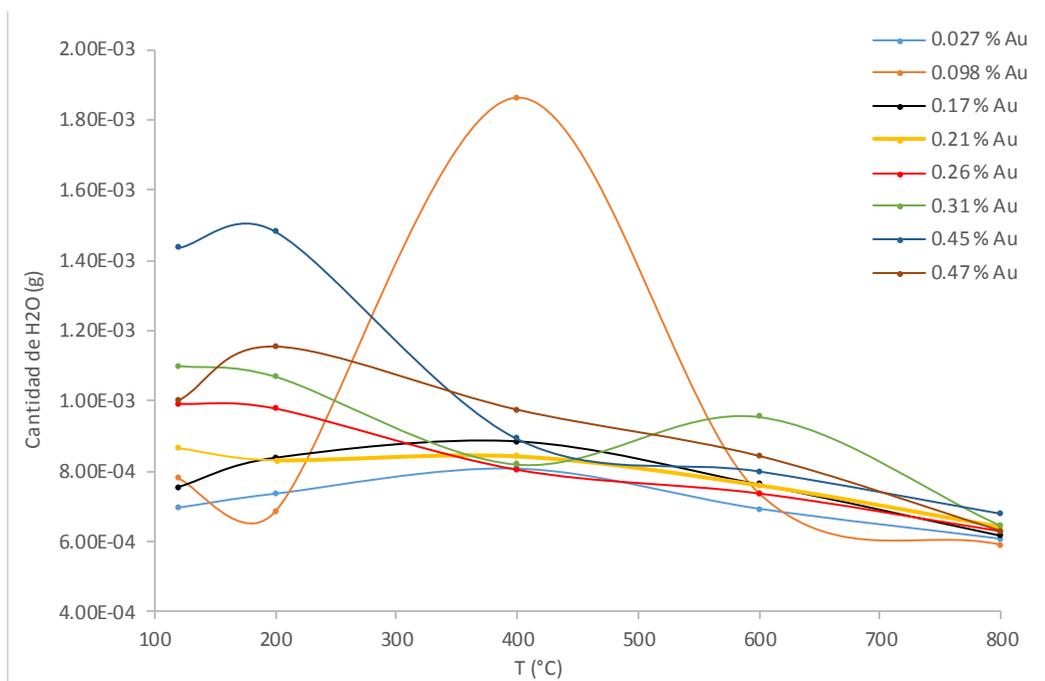


Figura 3.5.2. Gráfica de temperatura vs. Cantidad de agua para cada una de las cargas de Au.

Una duda que surgió, si era posible que la humedad presente con órdenes de magnitud de 10^{-3} - 10^{-4} gramos de agua, afectarían de forma considerable las energías de banda prohibida, sería lógico considerar tal aseveración, porque todas las mediciones realizadas en los catalizadores son hechas con propiedades ópticas del espectro electromagnético, además fue posible ver las vibraciones del enlace O-H en el NIR, por tanto las transiciones de electrónicas del UV se ven afectadas por el H₂O presente. Para estos fines se compararon las energías de banda prohibida con el peso de agua calculado; de tal modo que conociendo su temperatura de calcinación o secado según sea el caso, para cada carga metálica o la evolución cristalina de la titania. Se obtuvo la tabla 4.5.1 donde se pueden comparar los comportamientos.

Tabla 4.5.1 Comparación de datos Peso de H₂O con energía de banda prohibida, para cada concentración metálica y su respectiva temperatura de calcinación

	0.027 % Au		0.098 % Au		0.17 % Au		0.21 % Au		0.26 % Au		0.31 % Au		0.45 % Au		0.47 % Au		TiO ₂	
T	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)	Peso H ₂ O (g)	E _g (eV)
120°C	6.97E-04	3.00	7.79E-04	3.03	7.56E-04	3.01	8.66E-04	3.07	9.92E-04	3.08	1.10E-03	3.00	1.44E-03	3.05	1.00E-03	2.98	6.22E-04	3.25
200°C	7.37E-04	2.97	6.86E-04	3.02	8.39E-04	3.02	8.32E-04	3.07	9.79E-04	3.01	1.07E-03	2.97	1.48E-03	3.01	1.15E-03	3.01	7.14E-04	3.26
400°C	8.08E-04	3.03	1.86E-03	3.03	8.85E-04	3.03	8.42E-04	3.06	8.05E-04	3.04	8.19E-04	3.01	8.92E-04	3.01	9.75E-04	3.01	6.07E-04	3.20
600°C	6.94E-04	2.98	7.38E-04	2.93	7.63E-04	2.93	7.60E-04	2.97	7.37E-04	2.96	9.54E-04	2.95	8.00E-04	2.93	8.44E-04	2.90	2.49E-04	3.02
800°C	6.09E-04	2.98	5.92E-04	2.94	6.17E-04	2.93	6.42E-04	2.93	6.30E-04	2.92	6.45E-04	2.92	6.79E-04	2.90	6.31E-04	2.89	2.46E-04	3.00

Lo previsto se vio comprobado, cuando hay un aumento de agua en el catalizador el E_g tiende a aumentar también. Esto significa que las cargas electrónicas son afectadas, en otras palabras los electrones se ven impedidos a cruzar la barrera de la banda de valencia. Una de las probables causas es la forma de ionizarse el agua (OH^- , H^+), con estos iones presentes, la alteración es efectiva, y sin duda el paso de los electrones superficialmente del TiO_2 que se ven favorecidos en presencia del Au, se ve secuestrado por las cargas generadas del agua ionizada.

Capítulo 4

4.1 Migración de fase anatasa-rutilo detectada por Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos x (XRD) implica es una técnica analítica destructiva que proporciona información sobre sustancias cristalinas de sus red internas, como longitudes de enlace, dimensiones de la celda unitaria, ángulos de enlace. En 1912 Max von Laue, descubrió que las sustancias cristalinas operan como redes de difracción tridimensionales obteniendo la separación de los planos en una red cristalina. Los XRD se fundamentan en la interferencia constructiva de los rayos monocromáticos. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, se filtró para producir radiación monocromática.

Los rayos incidentes que chocan con la muestra producen un rayo difractado, que satisfacen las condiciones de la ley de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1.1)$$

La ley de Bragg considera la relación de la longitud de onda de radiación (λ) con el espaciado del entramado del cristal analizado (d) y el ángulo de difracción (θ). Las estructuras minerales contienen varios miles de difracciones únicas, al cambiar la dirección de los rayos incidentes difractados detectados, la geometría está indicando un cambio, esto quiere decir que cambió la orientación de la red cristal central, cuya disposición se refiere como un patrón de difracción.

Los índices de Miller (hkl) pueden ser asignados a cada reflexión, lo que indica un patrón de difracción. El patrón formado tiene una relación con la red cristalina y la celda unitaria en el espacio real. Se utiliza la transformada de Fourier para dar significado a las señales detectadas, este paso se conoce como la solución de la estructura cristalina.

Los difractómetros de rayos X se componen de tres elementos básicos, el generador de los rayos X es un tubo de rayos catódicos que al calentarse su filamento produce electrones, un soporte de muestras y un detector de rayos X. Para acelerar los electrones hacia la muestra se aplica un voltaje elevado. Cuando los electrones alcanzan la energía necesaria son expulsados de la capa interior de un núcleo atómico (Figura 4.1.1). Formando espectros que se componen de varios elementos, siendo el más común Cu $K\alpha$ y $K\beta$. Los electrones $K\alpha$

tienen longitudes de onda más cortas, en comparación con la intensidad de energía de los $K\beta$ que tienen longitudes de onda más grandes [5].

Las longitudes de onda características son específicas del estándar. Se producen rayos X monocromáticos para la difracción, por esto se filtran, a través láminas de cristal. El molibdeno (Mo) es el material del filamento común para difracción, donde la $K\alpha$ del Mo tiene una longitud de onda cercana a los 0.71\AA . Cuando la geometría de la red cristalina y de los incidentes rayos X que impactan la muestra, satisfacen la ecuación de Bragg, se origina una interferencia constructiva.

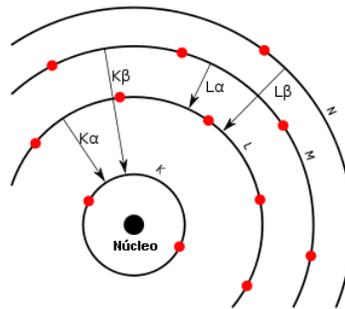


Figura 4.1.1. Esquema de las transiciones electrónicas, donde K es la capa de energía más alta.

El análisis de los datos obtenidos del difractómetro indicó que existía un cambio considerable en las señales específicas del rutilo y anatasa. Como principio se realizaron XRD a muestras de TiO_2 (Evonik Degussa P25), que por especificaciones del fabricante tiene una composición 70% anatasa, 30% rutilo aproximadamente, en la figura 4.1.3 (c) se hace evidente una mayor intensidad de la señal 25.5° , estos grados pertenecen a la anatasa así como 38.1 y 48.25° , por otro lado el rutilo presenta sus señales principales 25.65 , 36.3 y 56.4° [83, 84]. Por el momento se tomará como real las proporciones de anatasa/rutilo como ciertas.

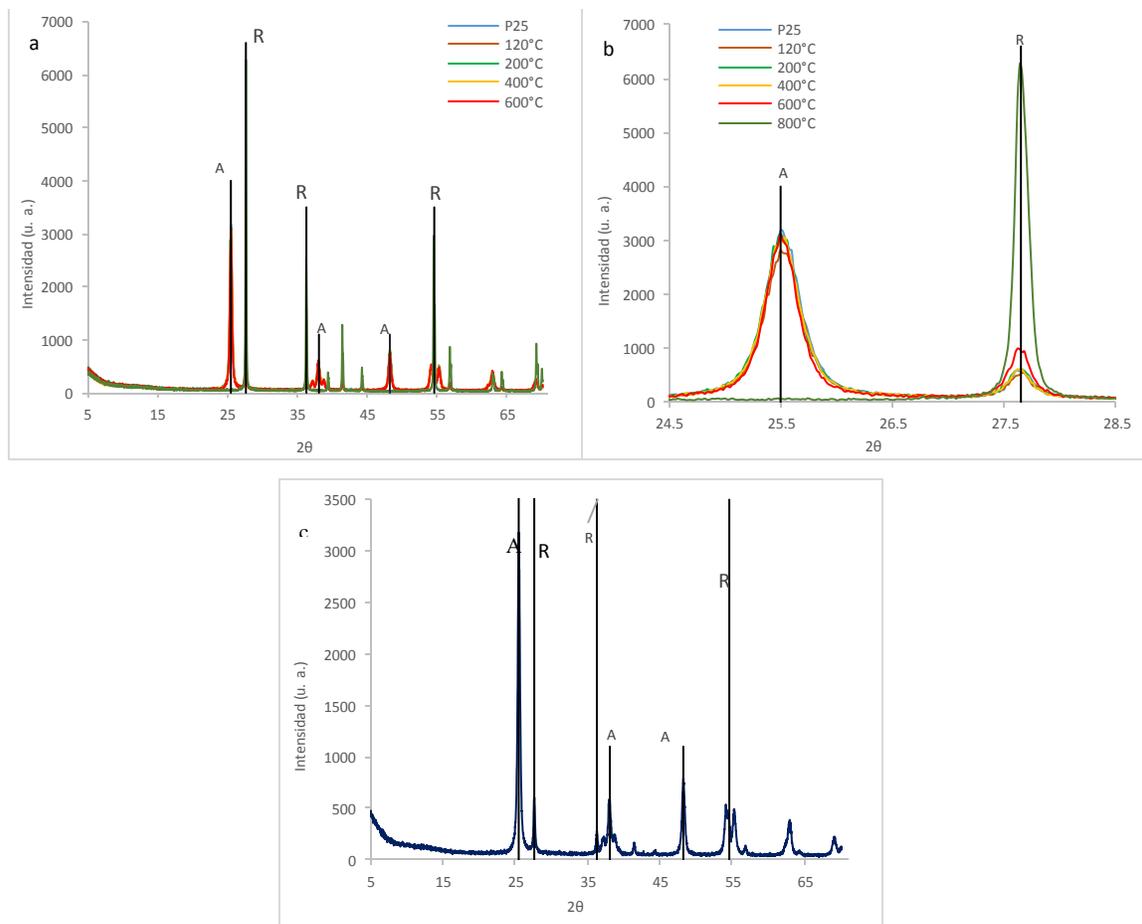


Figura 4.1.2. Difractogramas de las fases cristalinas de la titania (TiO_2) con (a) distintas temperaturas de calcinación; (b) aumento del difractograma en la región de las dos señales principales de la anatasa (A) y rutilo (R); (c) difractograma de la P25 (70% anatasa, 30% rutilo).

Existe más información de los difractogramas, de la figura 4.1.2 (a) y (b) se pudo extraer una cinética de crecimiento del cristales o reducción para el rutilo y anatasa respectivamente, en la gráfica (a) no es claro el proceso de crecimiento dado el traslape de los difractogramas, pero en su contra parte (b) aislando solo la región entre 24 y 26° se observa el paso del cristal de anatasa a rutilo conforme se eleva la temperatura que va de ambiente hasta 800°C ; en este proceso, donde se calcinó dió como resultado la desaparición completa de la anatasa a 800°C , el desvanecimiento de la señal a 25.5° se debe al reacomodo de los iones de Ti que aparecen al desprenderse los oxígenos por efecto térmico. Así la celda unitaria (Z) pasa de 4 átomos en anatasa a solo 2 en el rutilo, por consecuencia el volumen de la celda también se reduce de 0.136 a 0.062 nm^3 .

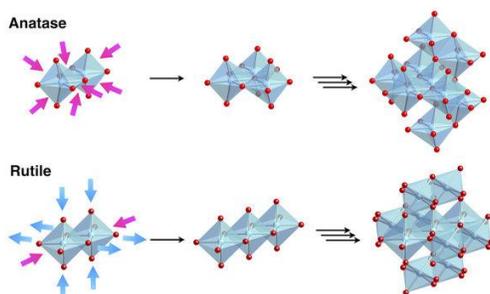


Figura 4.1.3. Esquema de las diferencias de las celdas unitarias octaédricas de la anatasa y rutilo. Dado que la simetría se rompe en el trímero anatasa, sólo la mitad de los sitios de coordinación dímero anatasa sobreviven después de la calcinación [74].

El reordenamiento confiere al catalizador de Au/TiO_2 nuevas características, que para fines prácticos de la catálisis son poco alentadores, debido a que el rutilo es poco activo, regularmente es utilizado como base para pigmentos. Considerando lo anterior debe existir evidencia que muestre la migración de anatasa a rutilo, esto se observó en el difractograma (b) de la figura 4.1.2, y se puede demostrar con las gráficas de la figura 4.1.4, donde se calcularon los tamaños de cristal de anatasa y rutilo con respecto al cambio de temperatura de calcinación.

Del seguimiento realizado a través de los difractogramas se pudo observar el crecimiento de y decrecimiento de múltiples picos o mejor dicho caras, representando la formación de rutilo y la consecuente desaparición de anatasa; obteniendo la longitud (L) para las caras por la ecuación:

$$L = \frac{\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \quad (4.1.1)$$

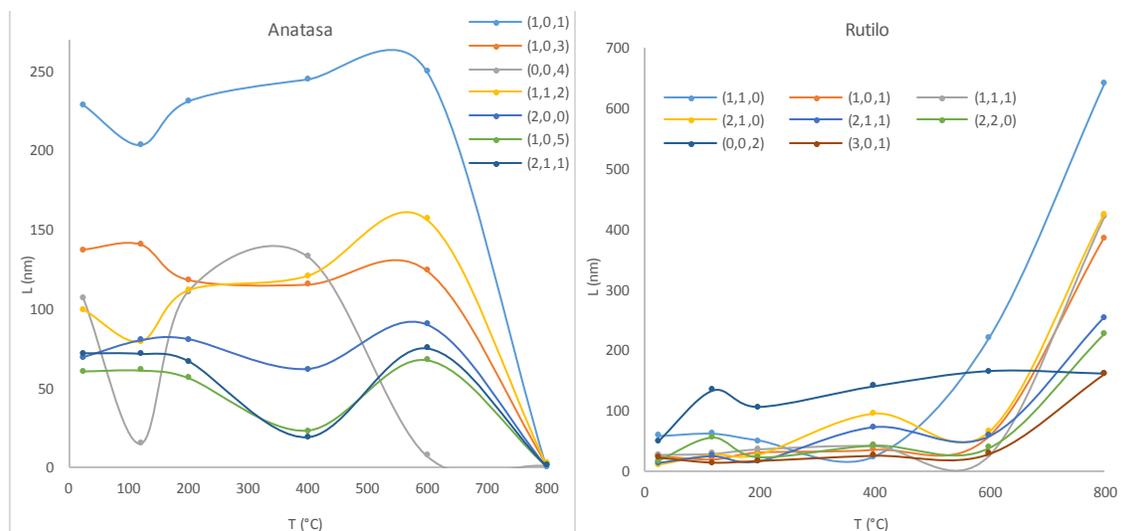


Figura 4.1.4. Difractogramas de la migración de anatasa a rutilo por efectos térmicos, siguiendo el volumen de cada cara de las nanopartículas del TiO_2 .

La teoría de fragmentación, considera que los cristales están fragmentados en pequeñas partículas [6]. A pesar que la teoría considera la difracción de monocristales para identificar las caras y el tamaño específico de un cristal determinado, además de considerar que tener otros cristales muy cercanos o sobrepuestos generaría señales incoherentes, las difracciones y sus cálculos no muestran que se generen señales anómalas que distorsionen los resultados, debido al hecho que el nodo inicial $(0, 0, 0)$, está fuera de rango de la refracción evitando la distorsión de las señales, descrito por A. Guinier. Se pensó por tanto, por el uso general que se le da, a la ecuación 4.1.1 como una aproximación apropiada para calcular el tamaño de los cristales analizados. En la figura 4.1.4, tanto (a) como (b), muestran el comportamiento de las distintas caras de los cristales que conformaban los cristales de anatasa, que por tratamiento térmico muestra su migración hacia el rutilo. Lo observado da a entender, que hay un continuo reordenamiento de las caras de la anatasa (Figura 4.1.4 (a)), desde 25 hasta 600°C sin un notorio cambio, lo mismo muestra el rutilo (que está presente en un 30% desde su fabricación), donde no hay un marcado cambio en el mismo rango de temperaturas. Pero la desaparición de la anatasa es evidente a 800°C, donde la señal prácticamente desaparece y en consecuencia las caras representativas, migrando por completo a rutilo que como se demuestra en la figura 4.1.4 (b), crece de forma exponencial la longitud de sus caras.

El siguiente pasó una vez calculadas las caras de la evolución de los cristales amorfos de anatasa a cristales bien definidos del rutilo, es ver con detenimiento si se puede realizar un

cálculo que permita conocer, dentro de las posibilidades de la técnica de XRD (Figura 4.1.5), el crecimiento del cristal de Au durante el transcurso del proceso térmico. Dado que el método de síntesis del catalizador es por deposición, el oro no forma parte de la red cristalina de TiO_2 . Las nanopartículas deben mostrar un proceso de crecimiento ya se trató por cambio de F(R) en el Capítulo 3, que es el sinterizado que se encontró en el Capítulo 6, donde las nanopartículas muestran un crecimiento, explicadas por distintas teorías planteadas como la coalescencia, si esto es cierto, el XRD debe proveer de algo información.

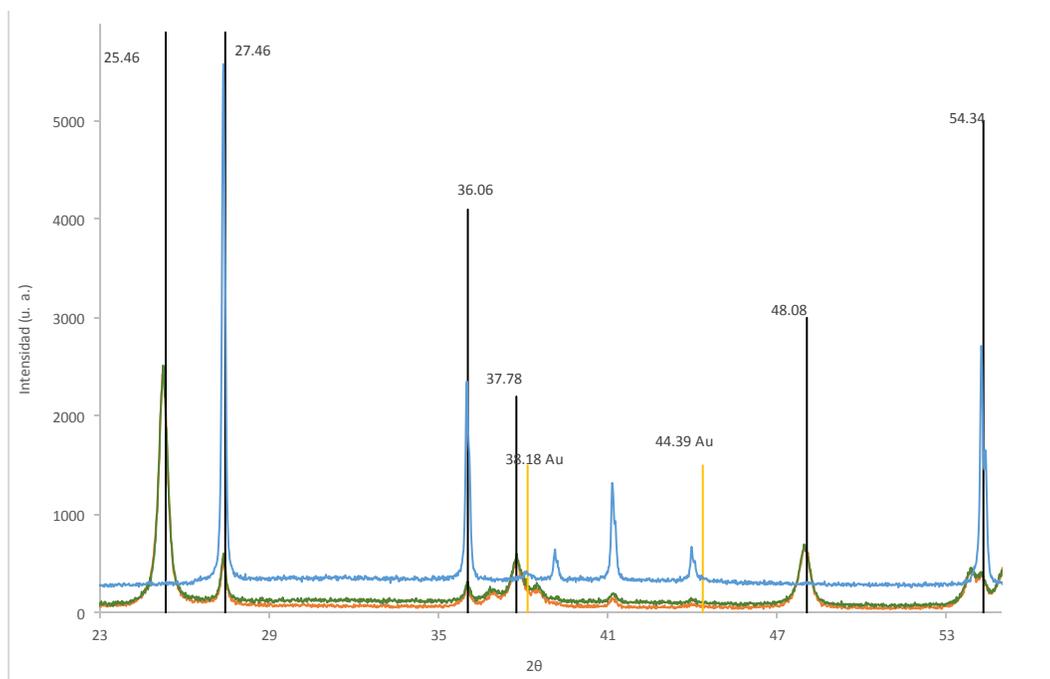


Figura 4.1.5. Difractogramas de la migración de anatasa a rutilo por efectos térmicos (120, 400 y 800°C), reteniendo la misma concentración de Au de 0.47% .

Existiendo evidencia que las bandas específicas de oro son notorias para casos como Au/TiO_2 , para los cuales regularmente se detectan en concentraciones en peso mayores al 5%, cabe la posibilidad que con menos de 1% se den resultados favorables. La suposición se considera válida porque la longitud de onda utilizada 1.5406 Å puede provocar resonancia en las partículas del catalizador, por tanto el barrido sobre nanopartículas superiores a 1 nm, podría reflejarse en los difractogramas. En la figura 4.1.6 se muestran las señales apenas evidentes de la presencia de oro, sin embargo con la ayuda del software *Peak Feet*, se lograron separar las bandas traslapadas y magnificar las regiones donde deberían aparecer. De este modo se identificaron y calcularon su intensidad y área interna, para poder

relacionar longitud de las caras características del oro con los efectos térmicos y el crecimiento por sinterizado.

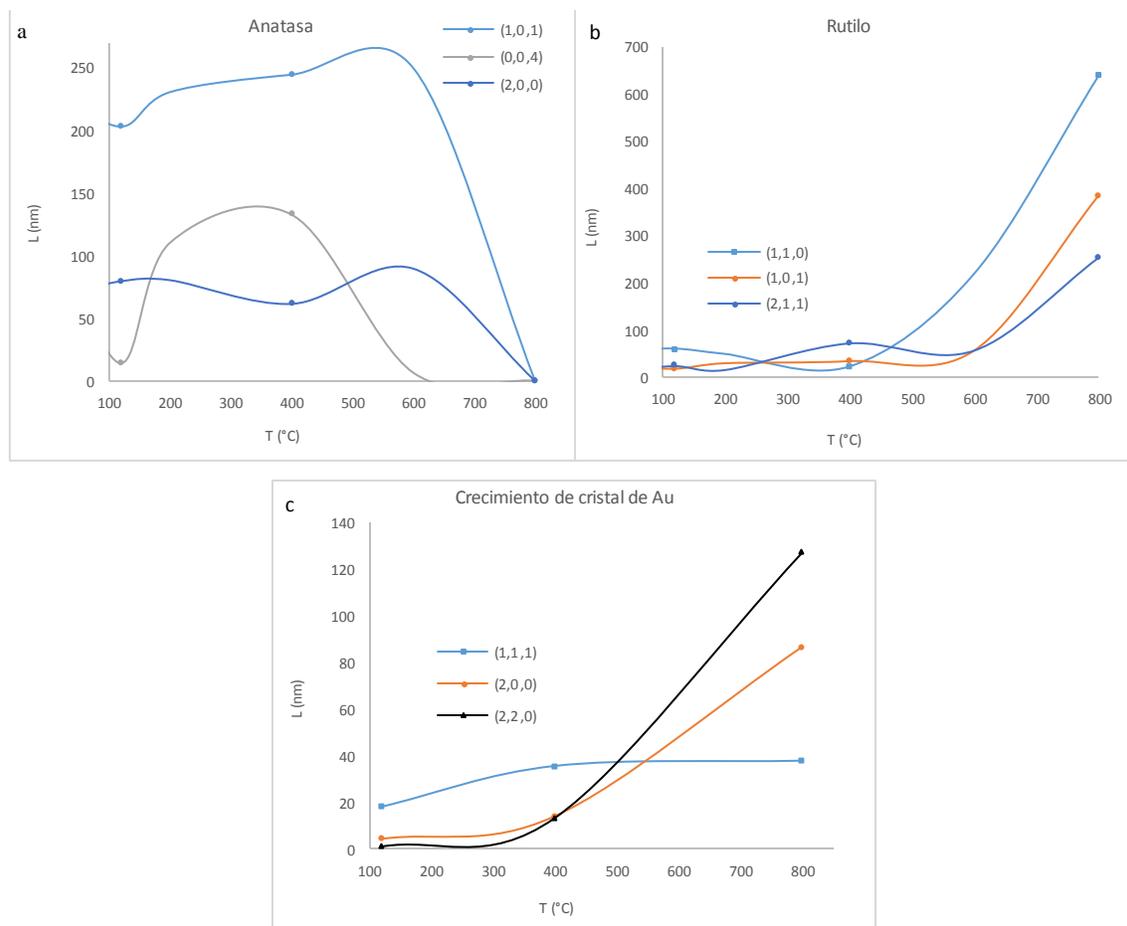


Figura 4.1.6. Gráficas de crecimientos cristalinos de los compuestos del catalizador 0.47% Au/TiO₂, (a) anatasa, (b) rutilo, (c) oro.

Las tendencias observadas en la figura 4.1.6, para los casos de anatasa (a), rutilo (b) y oro (c), de igual modo que en la migración anatasa a rutilo de la figura 4.1.4 (a), existe el reacomodo de las tres caras principales con las que se identifica a la anatasa, su tendencia es poco ordenada a través de los distintos puntos térmicos, solo hasta superar los 600°C hay desaparición de sus señales características. En la gráfica (b) se observa un incremento del tamaño de las caras teniendo su máximo a 800°C en forma completa de rutilo, sin embargo el proceso térmico entre 120 y 600°C se ve también como en la anatasa, con desorden bajando y subiendo. Esto no ocurre con el oro donde por lo menos en dos de sus tres caras características ((2, 0, 0) y (2, 2, 0)) el incremento de la longitud es franco, en comparación de la cara (1, 1, 1) que tiene un crecimiento asintótico por debajo de los 40 nm.

Una explicación a comportamientos al parecer tan erráticos ente 120-600 °C, se puede atribuir al desprendimiento de H₂O superficial, siendo el siguiente proceso la eliminación de agua del interior del cristal de anatasa. El verdadero reacomodo de aniones se da superando los 600°C, donde de acuerdo al difractograma de la figura 4.1.5 (serie azul) desaparecen las señales de anatasa. Sin mayor efecto por el oro depositado, que no tuvo influencia perceptible en el retraso o adelanto de la formación de los cristales de rutilo.

En el capítulo 3 se calcularon las energías de banda prohibida, considerando efectos térmicos y carga metálica depositada. Obteniendo un descenso de dicha energía conforme aumentaba el porcentaje de oro y temperatura de calcinación. Por este motivo, dicho efecto está directamente ligado a las formas cristalinas del TiO₂, a pesar del factor de agua visto en la sección donde se abordó el NIR, por esto se consideró realizar una gráfica en la cual se comparara los volúmenes de algunas caras de los monocristales de anatasa, rutilo y oro.

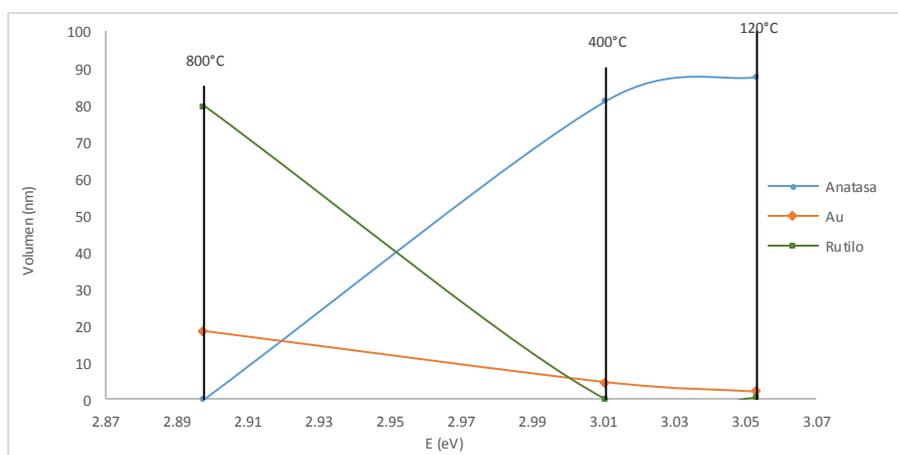


Figura 4.1.7. Gráfica de la cinética del cambio de volumen de los cristales de anatasa, rutilo y oro por efectos térmicos con respecto a la energía de banda prohibida.

Por consiguiente se puso como eje horizontal a la energía de banda prohibida comparado con un solo volumen por cara de las especies; la tendencia no se modificó de lo observado en las figuras anteriores donde se obtenía la longitud de cada cara, el rutilo asciende conforme se reduce la energía de brecha, la anatasa cuando mayor es su presencia aumenta la energía, y el oro también muestra una tendencia ascendente conforme disminuye la energía de banda prohibida. Esto último no tendría lógica pensando que un metal más disperso sobre la superficie de la titania prestaría con mayor facilidad sus electrones pero no es así, por tanto

lo que se puede deducir es que el rutilo al perder algunos oxígenos adquiere un mayor carácter metálico.

La figura 4.1.8 muestra dos celdas unitarias la primera (I) es anatasa que tiene una composición atómica de 7 Ti por 18 O, y la segunda imagen (II) es el rutilo con 8 Ti y tan solo 6 O, el tratamiento térmico realizado a la anatasa hacer perder 12 oxígenos.

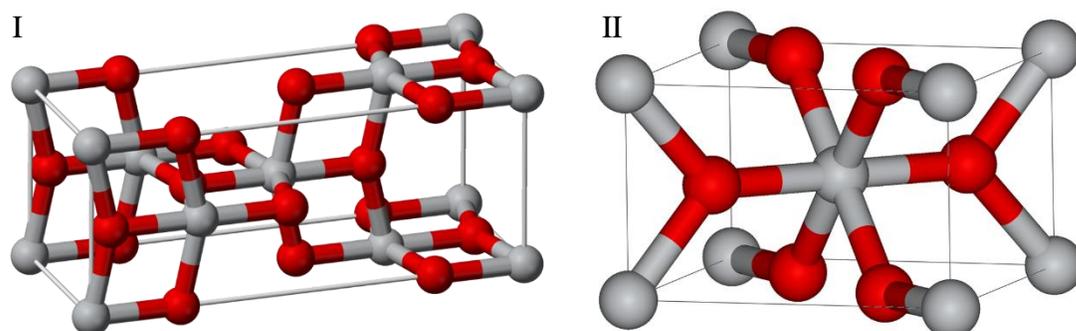


Figura 4.1.8. Imagen tridimensional del modelo atómico de las celdas unitarias de I) anatasa y II) rutilo, átomos rojos son oxígenos y grises son átomos de titanio.

Por la configuración atómica de la celda unitaria del rutilo es posible dar un sentido más lógico al decrecimiento de la energía de banda prohibida, de tal forma que como se comentó párrafos arriba se puede deducir que al tener una mayor cantidad de titanios expuestos, ante la pérdida de oxígenos, la energía de brecha se ve reducida, adicionando el efecto de la deposición de oro en la superficie, satisfaciendo la tendencia del rutilo y de él oro en la figura 4.1.7.

Capítulo 5

5.1. Análisis Termo Gravimétrico (TGA) para considerar la pérdida de agua del catalizador Au/TiO₂ y sus efectos posteriores

Termogravimetría (TG) es una técnica en la que la masa de la muestra es controlada contra el tiempo o la temperatura. Mientras que la temperatura de la muestra aumenta, se mantiene una atmósfera inerte. Esta técnica ofrece la determinación de la composición del material. Se trata de un método de análisis común en la industria química. El análisis termogravimétrico (TGA) se realiza en polímeros, alimentos, productos farmacéuticos, así como muchos otros materiales [5].

Los hornos especialmente diseñados permiten velocidades de calentamiento y enfriamiento rápido, así como un control de temperatura de alta precisión en un intervalo de temperatura de -150°C hasta 2400°C.

El análisis realizado desde temperatura ambiente ($T \approx 25^\circ\text{C}$) se llevó hasta 800°C para igualar el barrido completo de calcinación al que se sometió a los catalizadores de Au/TiO₂, con una atmósfera seca con un flujo de N₂, evitando que el oxígeno y la humedad intervengan en la medición del peso inicial del material, porque la titania es un compuesto hidrofílico que absorbe rápidamente la humedad ambiental. De tal manera, que la técnica permite ver la pérdida de masa por evaporación, solo en principio, de componentes volátiles, como cualquier proceso de secado, sin embargo para esta tesis se convirtió una herramienta que da una idea general de la pérdida de humedad del catalizador.

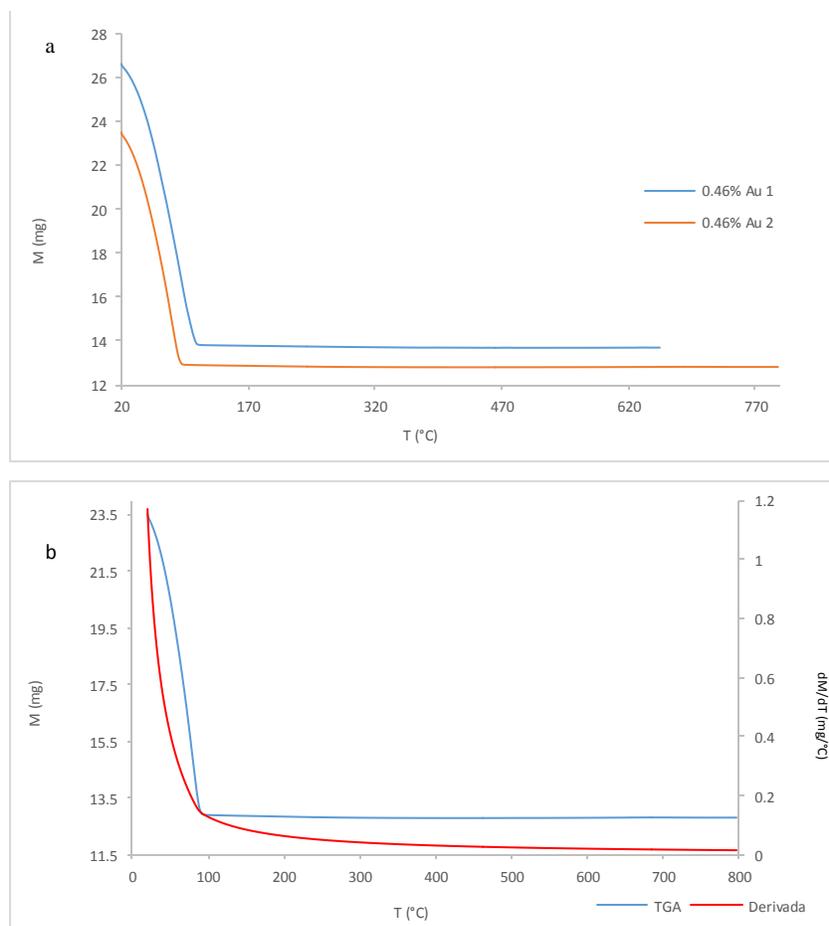


Figura 5.1.1. Termograma del catalizador de Au/TiO₂ con una carga metálica del 0.46%.

La influencia de H₂O sobre algunos aspectos de los catalizadores como la energía de banda prohibida se calculó, dando como resultado que a mayor cantidad de humedad mayor era la energía; por otro lado la transformación de anatasa a rutilo implica la pérdida de oxígenos de la estructura cristalina. Al ser pérdidas de masa efectivas, los cambios deben ser visibles con TGA; los resultados obtenidos son los mostrados en la figura 5.1.1 (a), la cinética de la pérdida de masa contra la temperatura, tiene dos tendencias marcadas, un rápido decrecimiento de peso (25-96°C), esto es humedad superficial, la pérdida se aproxima a 10.6 mg que representa un 45.1% del peso inicial.

El registro de pérdida por arriba de los 100 °C tiene una tendencia asintótica descendente, poco pronunciada no pasando de un valor cercano a los 12.8 mg, Para hacer visible el detrimento de peso, se genera la derivada de peso perdido sobre incremento de temperatura (dM/dT), de este modo se amplifica la secuela del desprendimiento de humedad, esto se

muestra en la figura 5.1.1 (b), donde una curva descendente, se desplaza de forma continua en el barrido completo de temperatura, sin embargo su concavidad máxima, coincide con el punto de inflexión de los datos directos de TG en 96°C. El desprendimiento de H₂O se hace evidente en la curva roja, entonces entre 96 y 800°C la pérdida de agua llega tan solo a 0.095 mg o 0.733% del peso inmediato a 96°C. Considerando que desde temperatura ambiente hasta casi cien grados se había perdido la mitad del peso, la última pérdida de peso es bastante baja, pero lo suficiente para provocar un cambio importante en el catalizador tanto de forma visible como por análisis de XRD, por la parte visible la muestra migra de morado hacia azul y los difractogramas mostraron el cambio de estructura cristalina de anatasa a rutilo.

Sin embargo hay que considerar que el cambio real de estructura cristalina se da después de 600°C, donde el cambio de peso es de 2.7×10^{-5} mg. Este peso es el valor que representa la pérdida de oxígenos de la estructura de la anatasa. La figura 5.1.2 ilustra de mejor manera lo que se intenta explicar, relacionando un efecto ya explicado como la energía de banda prohibida con la pérdida de peso, siendo por evaporación de agua o descomposición del cristal amorfo. El proceso de secado prácticamente tiene un decaimiento exponencial, donde la máxima concentración de agua coincide con una energía alta.

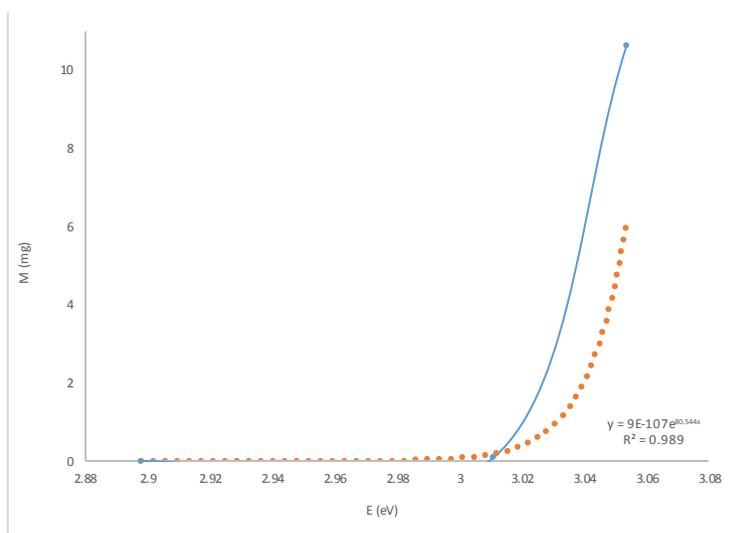


Figura 5.1.2. Comparación gráfica de pérdida de peso con respecto a la reducción de energía de brecha del catalizador de Au/TiO₂ con una carga metálica del 0.47%.

La cantidad inicial de H₂O es de 0.011 g (25°C) después de la síntesis del catalizador, esto quiere decir que se encontraba aún húmedo, prácticamente como un lodo; cuando se tiene a 120°C la cantidad de agua es cercana a los 2×10^{-4} g. En otras palabras el catalizador ha perdido 98.2% de agua quedando seco, de estas cantidades se determina que el agua restante esta inter e intracristalina, proveniente del método de síntesis.

Capítulo 6

6.1. Conteo de población de nanopartículas con Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Lo característico de este estudio es el uso de una muestra dispersada en una rejilla de carbono y que la imagen se obtenga de los electrones que atraviesan la muestra.

El microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre por Ernst Ruska. Logra aumentar un objeto hasta un millón de veces. Los equipos modernos adicionan más lentes para incrementar los aumentos. El uso del TEM se debe a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, alcanzando observar estructuras cristalinas tan pequeñas como 1 nm.

El funcionamiento del análisis TEM consiste en dirigir el haz de electrones hacia la muestra que se requiere aumentar. Los electrones tienen tres destinos, los que rebotan difractándose, otros se absorben en la muestra, y finalmente los que atraviesan formando una imagen al otro lado de la muestra.

El haz de electrones del equipo es fuente de emisión, puede ser un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6) o tungsteno (W). La fuente de alto voltaje puede ir desde 120 hasta 200 kV. Los electrones son dirigidos hacia la muestra con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Los lentes de la parte superior del TEM manipulan los haces de electrones, focalizándolos para determinar tamaño y localización sobre la muestra.

Se utilizan electroimanes para manipular e interaccionar con los electrones, con un campo magnético hace que estos se muevan de acuerdo al movimiento de una lente magnética de distancia focal variable. Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados y dirigidos. Además un campo eléctrico puede redirigir la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. Esta técnica permite el desplazamiento lateral de los haces de electrones, siendo esta operación especialmente importante para el barrido de los haces en la variante STEM. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema

de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de los haces requerido para la operación del TEM.

Las lentes del TEM permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del TEM. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Típicamente un TEM contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de las lentes, en particular la de TEM con filtrado energético o EFTEM. Los conjuntos se denominan respectivamente lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla de fósforo u otro dispositivo de visualización tal como película. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

Es de apreciar que la configuración de un TEM varía significativamente según su implementación. Así algunos fabricantes usan configuraciones especiales de lentes, tales como en instrumentos corregidos de aberración esférica, en particular en aplicaciones de alto voltaje en TEM de emisión de campo.

El sistema de visualización en un TEM puede consistir en una pantalla de fósforo para observación directa por el operador y opcionalmente en un sistema de registro de imágenes tales como película o una retina CCD combinada con una pantalla de fósforo. Normalmente estos sistemas de visualización pueden ser intercambiados a conveniencia del operador.

Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-8} Pa. La presión baja se debe para permitir que exista una diferencia de voltaje entre la tierra y el cátodo, evitando así que se provoque un arco voltaico. Por último, eliminar tanto como sea posible las colisiones de los electrones con las moléculas del aire (N_2 , O_2 , otros gases).

Para realizar los estudios en TEM, las muestras deben tener una distribución en capas finas, que no superen los 2000 angstroms o 200 nm. La resolución máxima factible con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda de la luz que se utiliza para examinar la muestra.

Louis-Víctor teorizó sobre posibles maneras de superar las limitaciones impuestas por la relativamente grande longitud de onda de la luz visible. Los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula, en consecuencia, un haz de electrones puede inducirse como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la ecuación de De Broglie (6.1.1) a la energía cinética de un electrón [5].

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (6.1.1)$$

Donde h es la constante de Planck, m la masa del electrón, y v la velocidad del electrón provocada por el voltaje suministrado. El uso principal del TEM está enfocado al estudio de metales, minerales y el estudio de las células a nivel molecular. La resolución aproximada con relación respecto al voltaje suministrado a los electrones, se obtiene con la expresión siguiente:

$$\lambda \sim \frac{1.23}{\sqrt{V}} \text{ [nm]} \quad (6.1.2)$$

Los estudios de TEM, utilizan al igual que la técnica XRD, el espacio del entramado recíproco, con los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , que describen a las celdas unitarias de un cristal. También usan los ángulos entre los vectores α , β y γ , conjuntando lo anterior se tiene que se pueden analizar los datos con la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.1.3)$$

En donde θ es el ángulo de difracción, d la distancia entre los planos reflectores, n el número entero de electrones radiados y λ la longitud de onda de la radiación del electrón. Las pruebas TEM son destructivas, el haz de electrones que irradia las muestras tiene suficiente potencia para poner en riesgo a las estructuras estudiadas.

El equipo utilizado es un JEM 3000F tiene resolución de 0.6 nm, y el voltaje suministrado de 200 kV, del que se obtuvieron las micrografías de la figura 6.1.1, el inciso (a) muestra una ampliación hasta 200 nm del catalizador con 0.47% de oro, de esta imagen se realizó el conteo de nanopartículas soportadas, como también para encontrar su tamaño promedio. Esto sirve para dar la confirmación positiva o negativa de la suposición donde el tamaño promedio de partícula influencía al plasmón de superficie y por tanto el color del material; otro efecto que se quiere comprobar es que durante las distintas temperaturas de calcinación crecen las nanopartículas.

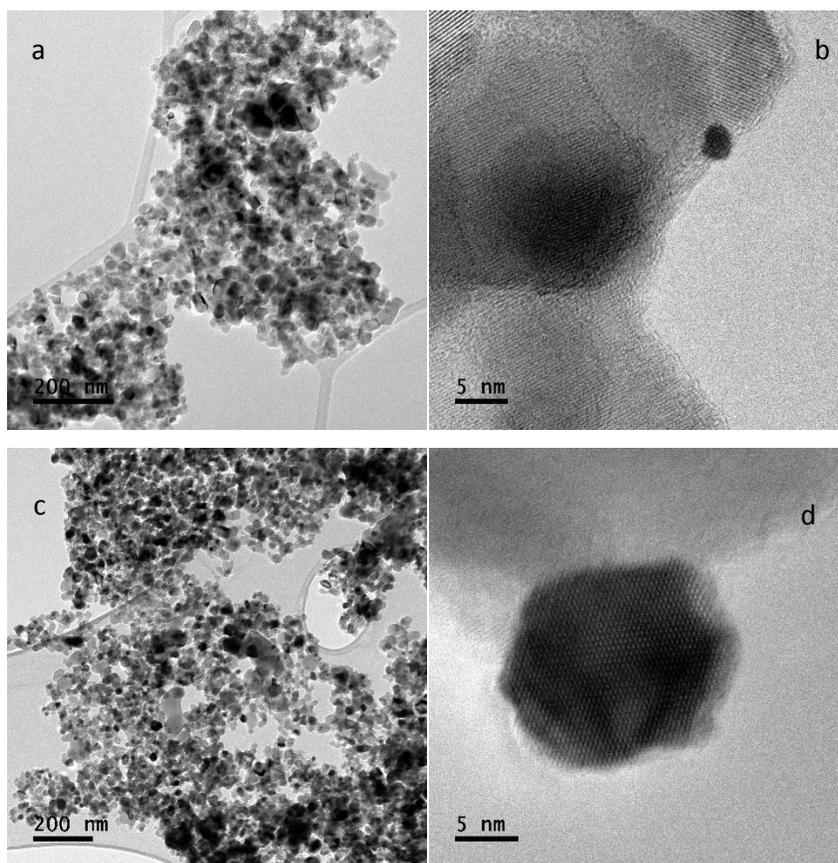


Figura 6.1.1. Microscopía de Transmisión del catalizador con 0.47% Au a) visión a 200 nm del catalizador a 120°C, b) par de partículas de 15 y 3 nm de diámetro a 120°C, c) catalizador calcinado a 400°C y d) nanopartículas de 19 nm de diámetro a 400°C

Del análisis global para la población de partículas se hizo sobre las micrografías (a) y (c), se utilizó un software especializado para microscopias para determinar el número de partículas presentes; con tratamiento térmico a 120°C, la población de partículas con diámetros en el intervalo de 3.05-3.78 nm tuvo el mayor número de partículas encontradas, que fueron 21, y

con una sola partícula grande de 80.01 nm. En tanto a 400°C se numeraron poblacional mayor luego a 35 partículas en el intervalo de 6.01- 6.8 nm, con una partícula de diámetro de 90 nm.

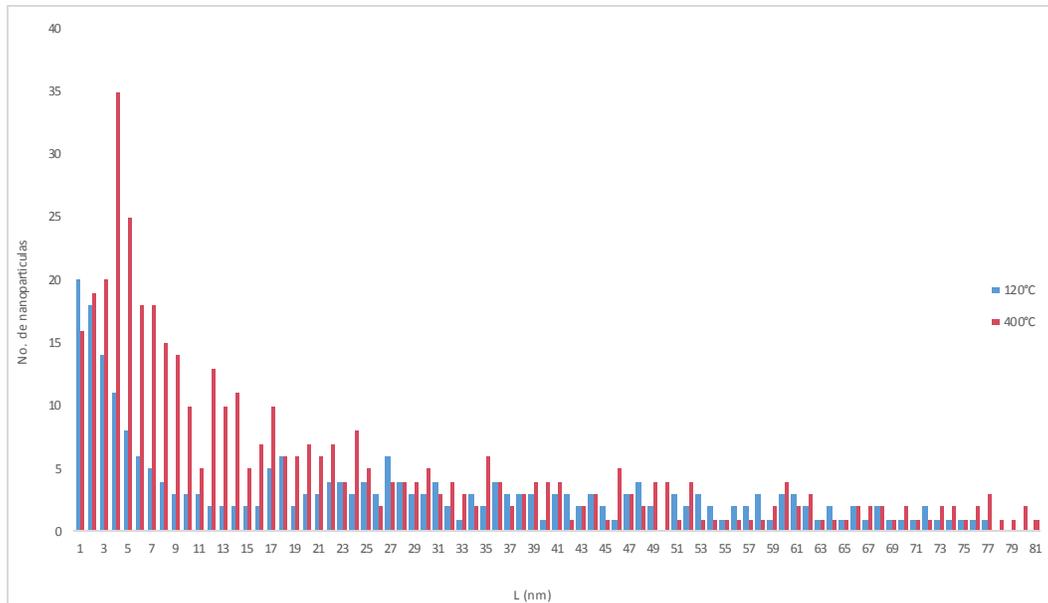


Figura 6.1.2. Gráfica de número de nanopartículas localizadas en relación al diámetro promedio

La figura 6.1.2 describe la cantidad de nanopartículas distribuidas sobre la superficie del TiO₂, donde el crecimiento de las nanopartículas se hace evidente, comparando las barras azules (120°C) que tienen un decaimiento continuo hasta los valores cercanos a 18 nm, donde los diámetros tienen un comportamiento aleatorio sin seguir una tendencia continua. Lo mismo ocurre para las barras rojas (400°C) donde no desaparecen las partículas de 3 nm solo disminuye su cantidad con respecto a los partículas presentes a 120°C, pero el crecimiento de las nanopartículas de 6 nm es notorio, así como la formación de una campana en la cual distribuye el descenso del conteo en dos sentidos, con una caída más abrupta hacia la izquierda, y por así decirlo, de forma escalonada hacia la derecha.

Los resultados del conteo permiten de forma preliminar, concluir que la suposición de la existencia del fenómeno de sinterizado está presente en el proceso de calcinación, junto con las pruebas de XRD donde se observa el crecimiento de las caras de las partículas de Au, que en conjunto dan una idea general que la fusión de nanopartículas es influido por la temperatura.

Capítulo 7

Reacción: Oxidación de CO

La reacción elegida fue la oxidación de CO, dada la complejidad existente para poder describir una ruta de reacción, considerando que el catalizador está conformado con Au, que es un metal noble que presenta una intensa señal en la región visible del espectro electromagnético (plasmón). Se buscó aquella reacción que fuera sencilla de relacionar con el desplazamiento del plasmón de superficie, cambio de color e identificar señales características de reactivos y productos con la técnica de espectroscopía en la región infrarroja. Además de contar con un importante cantidad de información bibliográfica que permitió contrastar resultados e interpretar fenómenos complejos.

Las condiciones de reacción se establecieron conforme algunos parámetros de artículos que tratan directamente la oxidación de CO [33, 34, 36, 43, 64]. La variedad de flujos u concentraciones de CO, cambian dado el problema que están abordando. Las reacciones para reducción de contaminantes de las combustiones incompletas, siendo parte de los gases contaminantes el CO, manejan flujos de gas reactivo altos, emulando el flujo de salida de una estufa, un auto o la quema de material orgánico en grandes cantidades (Anexo F). El análisis de efectos superficiales en las nanopartículas de absorción tiene flujos de gas pequeños evitando los problemas de transporte, procurando visualizar solo los efectos moleculares. Para fines de esta tesis se usaron flujos de 150 cm³/min como flujo total, 97.5 cm³/min de CO, 4.64 cm³/min de O₂ y 47.86 cm³/min de N₂. El flujo es bajo para evitar la presurización del reactor, y poder contabilizar de forma precisa la reacción a través del análisis de infrarrojo lejano (Bruker, Tensor 27) en línea.

El fin de realizar las pruebas de reacción con distintas temperaturas de calcinación, es comprobación la actividad de los catalizadores. En principio se conoce que la fase cristalina de TiO₂ rutilo es inactivo, no en su totalidad, sin embargo es más utilizado como base para pigmento. Por otro lado se ha usado la anatasa como fotocatalizador, dada su afinidad con el agua y la absorción de compuestos orgánicos ligeros, también se ha aplicado para degradar algunos colorantes, mostrando efectividad. Sin embargo una de las primeras aplicaciones encontradas al catalizador Au/TiO₂, fue la oxidación de CO, descubriendo que la temperatura del inicio de la reacción comenzaba en valores cercanos a los 25°C [49], inclusive a

temperaturas por debajo de los 0°C , pensando en la posibilidad de hacer un verdadero avance en catálisis disminuyendo drásticamente las temperaturas de reacción, la problemática de un catalizador así es el alto costo del oro. Por tanto solo los estudios se quedan en nivel de investigación básica por las propiedades singulares de un metal noble como es el oro.

Los resultados obtenidos con un peso de catalizador de promedio de 0.3g, para las seis reacciones, tuvieron distintos comportamientos, sin embargo los catalizadores calcinados a 120°C tuvieron mejor comportamiento convirtiendo CO, con respecto a sus respectivas cargas metálicas y temperatura de calcinación (Figura 7.1.1).

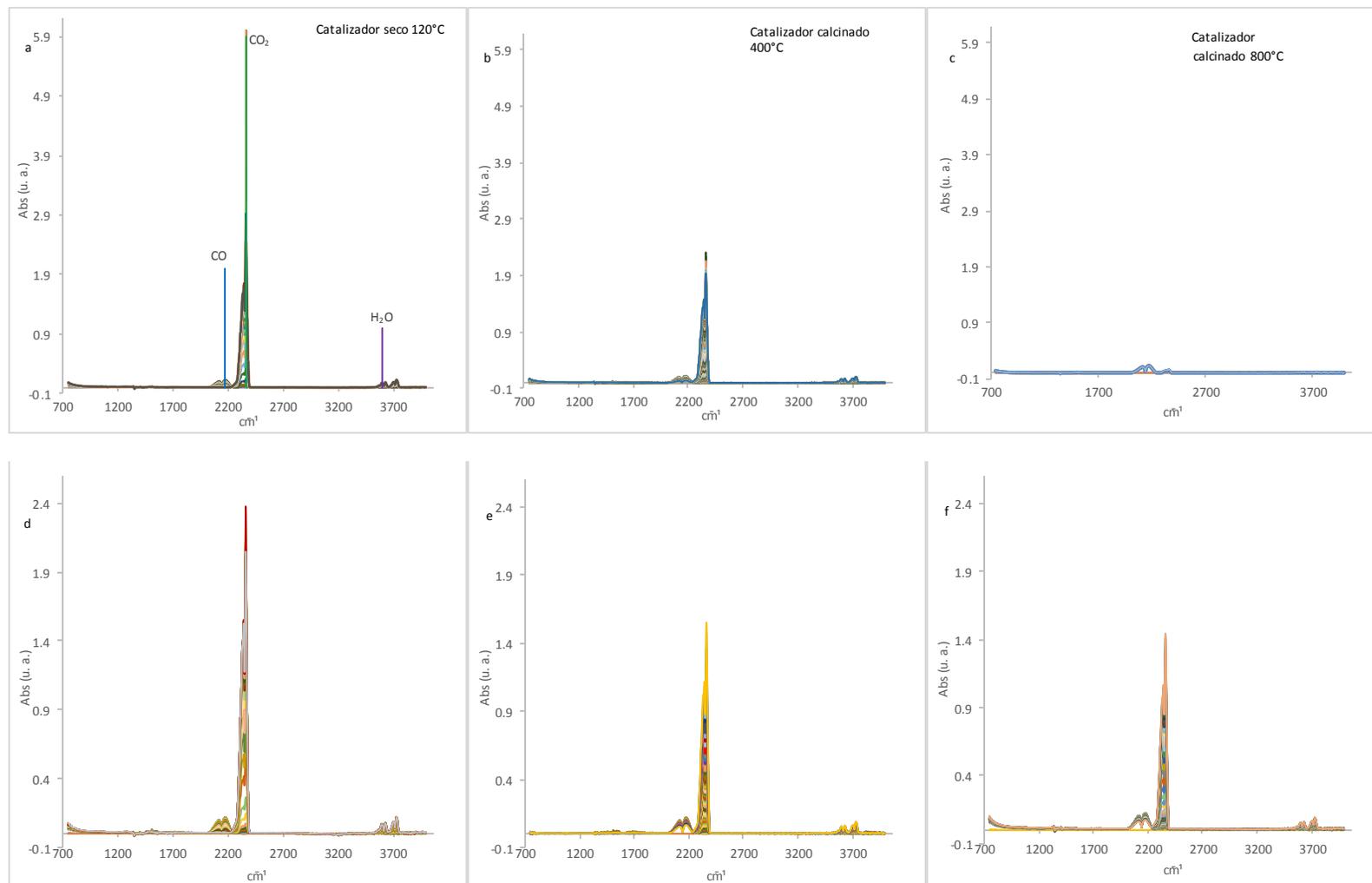


Figura 7.1.1. Espectrogramas de la reacción de oxidación de CO con dos distintas cantidades de Au soportado, 0.26% (a, b, c) y 0.45% (d, e, f) y tres temperaturas distintas de calcinación (120, 400 y 800°C)

Los espectrogramas de absorbancia infrarroja, muestran a través de la intensidad de las vibraciones de los enlaces de los reactivos y producto presentes durante la reacción (CO, CO₂), las señales características de cada una de las sustancias 2169, 2370 cm⁻¹ respectivamente [15], el oxígeno molecular no es posible identificarlo en la región infrarroja porque muestra una vibración simple que no produce las perturbación necesaria para su detección. Con mayor intensidad la señal CO₂ encontrada se detectó el espectrograma (a) con una intensidad cercana a 6 a la temperatura de 415°C, teniendo como referencia de reacción esta señal máxima se puede considerar para describir de forma rápida las tendencias del resto de los señales de absorbancia del CO y CO₂; evidentemente dada la magnitud de las señales del monóxido de carbono no es fácil de realizar una descripción del decaimiento de su entrada inicial, el aumento sucesivo de las bandas características del dióxido de carbono no son evidentes, se traslapan las curvas de tal modo que es imposible describir su cinética, así que independientemente del posterior tratamiento de datos, de forma preliminar se produjo más CO₂ con el catalizador calcinado a 120°C y 0.26% Au que con el resto de los 5 catalizadores que va decreciendo su actividad, solo que la segunda serie (d, e, f) de la figura 7.1.1, con una carga de 0.45% Au, tiene una tendencia menos marcada de producción de CO₂ desde 120 hasta 800°C, donde si existe en el último catalizador actividad reactiva.

Hasta este punto solo se refirieron los espectrogramas de forma cualitativa, pero dado el traslape de curvas de reacción se hace necesario observar las intensidades como cantidades reales en moles, gramos o cm³, según sea el caso. Por esto se trabajaron desde el inicio de la reacción con un procedimiento para determinar por bypass las cantidades iniciales de CO ya que no aparecen las de dióxido de carbono pues no hay reacción evidente aún, luego de estar determinada la cantidad inicial de reactivo, se procede a aproximar cada señal con campanas gaussianas a través del software *Peak Feet*, diseñado con este propósito y después a encontrar las áreas bajo las curvas de cada barrido y las bandas características del reactivo o producto; de este modo se puede relacionar el pico con su intensidad, su área con respecto a la muestra pura del bypass que tiene la concentración conocida proveniente desde el tanque de suministro.

$$c_i = \frac{a_i}{a_0} c_0 \quad (7.1.1)$$

Se puede aplicar la relación 7.1.1, mientras las intensidades de la absorbancia se encuentren dentro de la banda específica de aparición de CO y CO₂. Donde c_0 y c_i representan el flujo de entrada por bypass y flujo de salida después de reacción respectivamente, con unidades de moles/minuto, a_0 y a_i son las áreas debajo de las curvas de los espectrogramas de infrarrojo para calculadas con el software. Con esta ecuación se realizaron las gráficas de la figura 7.1.2 (I, II, III, IV), donde se observa el consumo de CO (I, II), y la formación de CO₂ (III, IV), el consumo de CO es muy pronunciado cuando se encuentra prácticamente seco a 120°C para ambas cargas metálicas 0.26 y 0.45% Au, solo con la diferencia de la temperatura de arranque que para la carga metálica baja es de 70°C en tanto para la segunda es de 45°C.

El estado estacionario (EE) con los catalizadores secos a 120°C para el consumo de CO se alcanza a 200°C para 0.26% Au, mientras tanto con la carga 0.45% la temperatura de EE está cercana a los 135°C; la diferencia de temperatura de arranque y EE se encuentran en la tabla 7.1.

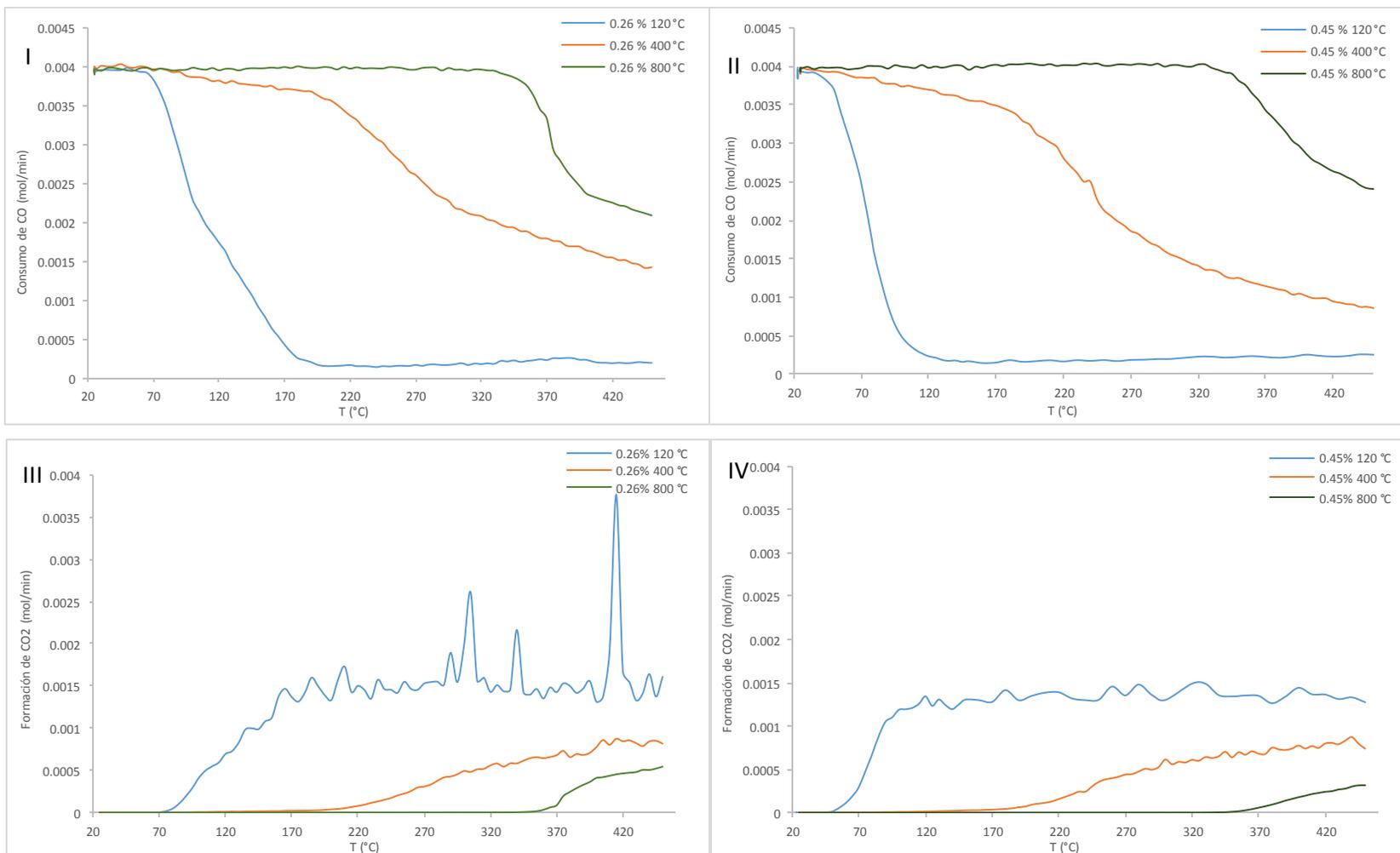


Figura 7.1.2. (I), (II) Gráficas de conversión de la reacción de oxidación de CO con dos distintas cantidades de Au soportado, 0.26% y 0.45% respectivamente y tres temperaturas distintas de calcinación (120, 400 y 800°C)

Tabla 7.1 Cambio de temperatura de arranque de reacción hasta llegar al estado estacionario, por carga metálica, segunda parte de la tabla se muestran las diferencias entre los inicios de reacción y la región del EE.

	ΔT de arranque-EE ($^{\circ}\text{C}$)		0.26-0.45% Au	
0.26% Au	130	ΔT inicio de reacción ($^{\circ}\text{C}$)	25	
0.45% Au	90	ΔT Estado estacionario ($^{\circ}\text{C}$)	65	

La pendiente del catalizador con 0.45% Au es más inclinada que la pendiente de 0.26%, reflejándose este efecto en una menor temperatura, ya que para llegar al EE el catalizador con menor carga metálica requiere 40°C más para alcanzar máxima conversión; en tanto el desplazamiento entre los dos arranques es de 25°C , esto significa que necesita menos energía para iniciar la reacción cuando hay mayor cantidad de oro, sin embargo de las evaluaciones realizadas en los otros dos catalizadores con la misma cantidad de oro, no muestran un alto porcentaje de conversión (120°C con 96%, 400°C con 78% y 800°C con 40%), en el mismo barrido de temperatura, puesto que también se desplazan hacia la derecha aumentando la temperatura de arranque.

Tabla 7.2 Diferencias de temperaturas de arranque de reacción hasta su estado estacionario para los catalizadores con distintas temperaturas de calcinación.

	400 $^{\circ}\text{C}$ calcinación T arranque ($^{\circ}\text{C}$)	400 $^{\circ}\text{C}$ calcinación T EE ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	800 $^{\circ}\text{C}$ calcinación T arranque ($^{\circ}\text{C}$)	800 $^{\circ}\text{C}$ calcinación T EE ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
0.26% Au	90	450	340	335	450	115
0.45% Au	65	450	385	330	450	120

Las tendencias mostradas por los catalizadores no cambian, el inicio de la reacción ocurre antes cuando hay más oro soportado, sin embargo es notorio un retraso en el inicio, pues a 120°C cuando se encontraba seco con la misma carga de oro la reacción empezaba a 45°C . Además de no alcanzar el estado estacionario, porque aún las curvas de arranque no muestran la inflexión hacia un comportamiento de consumo de CO constante (Figura 7.1.2 (I), (II)).

Al mismo tiempo se generaba CO_2 dada la siguiente reacción:



Bajo el mismo procedimiento se trataron los datos con la ecuación 7.1.1, obteniendo las curvas de producción de CO₂ de la figura 7.1.2 (III) y (IV), donde la mejor oxidación se mostró a 120°C, con la carga de oro 0.26% y el inicio de reacción a 70°C, la diferencia de consumo y producción se da porque no hay un desprendimiento inmediato de dióxido de carbono, se debe dar un proceso de desorción y en ocasiones no hay este fenómeno porque no se alcanzaba la temperatura necesaria para la desorción o no se ha saturado el catalizador para provocar un desprendimiento del producto. Un aspecto notable es la vibración existente durante la formación del CO₂, según autores como Gates citan algunos experimentos hechos con Ag/TiO₂, donde se observan vibraciones similares y se les atribuyen al proceso de adsorción de O₂ [7]. Así mismo ocurre con los catalizadores de Au/TiO₂ como se muestra en las gráficas de formación III y IV, sugiriendo además que el retraso de la temperatura del inicio de consumo de CO (45°C) y la temperatura de formación de CO₂ (60°C) en el catalizador de 0.45% Au, que tengan esta disparidad es debida al hecho que aún no se desorbía el producto. Otro aspecto interesante es cuando existe mayor carga de oro, las vibraciones son menos evidentes, y lo mismo ocurre cuando tiene mayor temperatura de calcinación. Una posible causa es por la presencia de H₂O descrita en la interpretación de datos del NIR, la presencia de agua influye en la reactividad, debido al robo de sitios activos que hacen las ligaduras de los OH sobre estos y el impedimento de la absorción de oxígeno. Sin embargo, los grupos hidróxilos se fijan en el oro, con un estado de oxidación Au³⁺, esto ha sido discutido ampliamente por Fujitani, Nakamura y Haruta [64], donde esta oxidación se alcanza sugiriendo una serie reacciones donde las moléculas OH y CO se fijan en el oro, generando un compuesto carbónico que se desorbe cuando una molécula hidroxilo desprende al CO₂.

Por otra parte sigue sin ser muy claro lo que se intenta decir en las gráficas de consumo de CO y formación de CO₂, en términos generales para ingeniería de reactores y catálisis se procura dejar en términos adimensionales para comprender los alcances en este caso de las conversiones de CO y la generación CO₂. En la figura 7.1.3 (a) y (b) se muestra la conversión de CO, donde los flujos se trataron con la siguiente ecuación:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO_0} - F_{CO}}{F_{CO_0}} \quad (7.1.3)$$

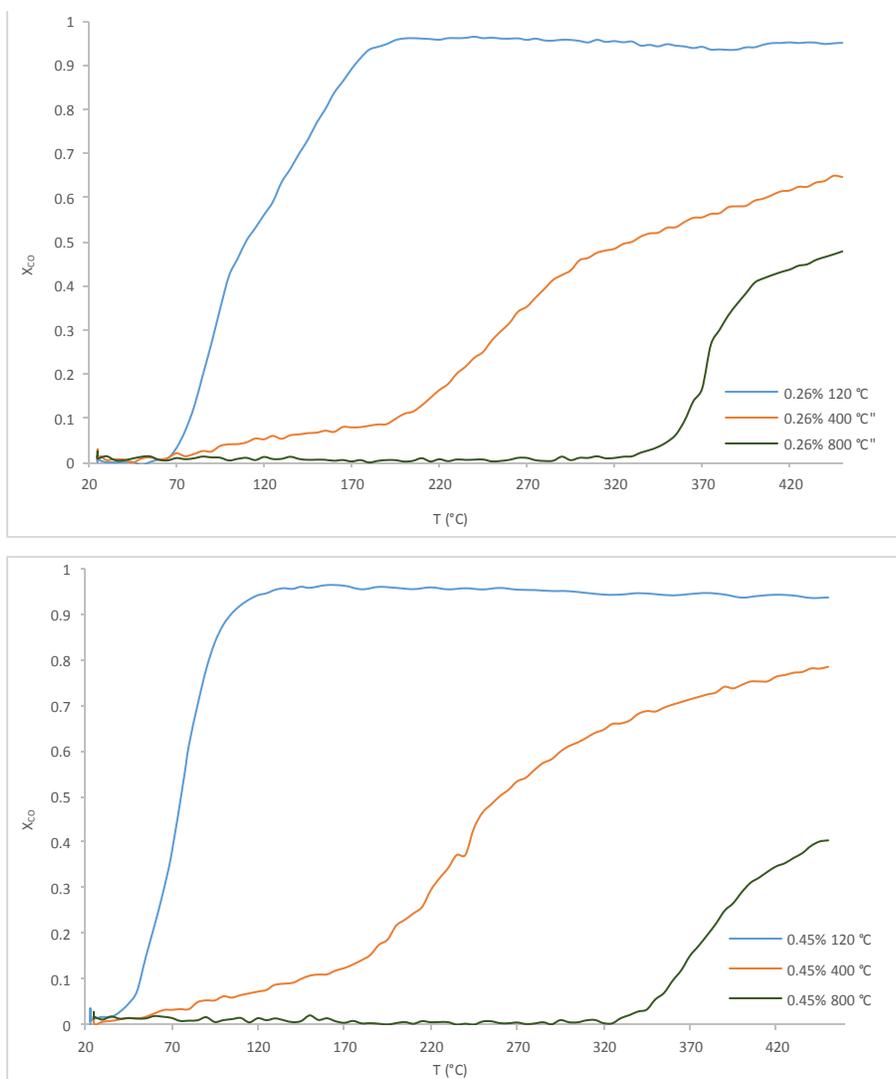


Figura 7.1.3. (a), (b) Gráficas de conversión de la reacción de oxidación de CO con dos distintas cantidades de Au soportado, 0.26% y 0.45% respectivamente y tres temperaturas distintas de calcinación (120, 400 y 800°C)

El flujo inicial con la concentración sin reacción es F_{CO_0} , el flujo del reactivo restante es F_{CO} , la fracción generada siendo trazada con respecto a la temperatura, muestra una conversión superior al 95%, para los dos casos cuando los catalizadores tienen el tratamiento térmico a 120°C (Figura 7.1.3 (a), (b)), teniendo en cuenta que la intensidad de las señales en espectro infrarrojo eran menores con la carga metálica de 0.45% que con 0.26%, es debido a que la reacción comenzó antes, consumiendo más rápido el CO, estableciendo el estado estacionario antes, además que de acuerdo con la lógica a seguir donde el CO se fija en las nanopartículas de Au, al haber mayor cantidad de estas, el flujo de salida del CO_2 desorbido debe ser menor que con una carga de 0.26% Au, teniendo un poco más de meticulosidad se puede ver que

con 0.45% Au no alcanza a generar la cantidad de dióxido de carbono generado por el catalizador con menor carga metálica. Aunque a 400°C tiene una mayor actividad de consumo de CO con 0.45% Au, en 800°C vuelve a disminuir, comparando las curvas de ambas gráficas de la figura 7.1.3; para la mayoría de artículos referentes a las reacciones heterogéneas catalíticas con anatasa soportando oro, se tiene una temperatura de calcinación de 400°C para estabilizar la fase anatasa, desprendiendo algunos compuestos provenientes de la síntesis como el Cl⁻, que se fija en sitios activos, donde compite por estos lugares con OH⁻, suponiendo que funciona de manera efectiva el tratamiento térmico, el aumento de la actividad catalítica con la carga metálica de 0.45% se debe esencialmente a una mayor interacción del CO con las nanopartículas de oro.

Entonces esto vuelve a remitir al efecto de agua que tiene sobre las reacciones, trayendo de los datos de agua del NIR (Tabla 7.3), exclusivamente de los dos catalizadores probados, para relacionar el contenido de agua con su señal de la banda de absorción entre 2546 y 2691 m⁻¹ [93], esta señales se pueden observar en los espectrogramas de la figura 7.1.1, identificando plenamente que son vibraciones de agua, con esta prueba surge la duda, si es posible que se genere agua durante la reacción, pero es prácticamente imposible, el aire suministrado es seco con la relación molar 21% O₂, 79% N₂, el monóxido de carbono está en una cantidad molar de 1% CO y 99% N₂, con He como gas de acarreo, el reactor sellado y aislado de las condiciones atmosféricas, es muy difícil considerar una fuente externa de agua, así de este modo solo se puede considerar que la humedad registrada proviene del catalizador, que se registra en la tabla 7.3, quedando limitada la cantidad de agua.

Tabla 7.3 Contenido de agua en los catalizadores usados en la reacción de CO, ordenados por temperatura de calcinación.

Temperatura de calcinación (°C)	0.26% Au g de H ₂ O	0.45% Au g de H ₂ O
120	9.92x10 ⁻⁴	1.44x10 ⁻³
400	8.05x10 ⁻⁴	8.92x10 ⁻⁴
800	6.30x10 ⁻⁴	6.79x10 ⁻⁴

Considerando lo anterior se produjeron las gráficas de la figura 7.1.4 (A) y (B), donde la cantidad de agua desorbida está normalizada, teniendo como máxima cantidad desprendida de H₂O para el catalizador de 0.26% Au seco a 120°C, sosteniendo la desorción desde 160

hasta 450°C, aunque para el catalizador de 0.45% Au comienza la desorción alrededor de 105°C, también muestra una continua vibración lo que podría significar la competencia de los iones OH^- y O^- , que finalmente debe perder la competencia los grupos hidroxilo puestos están en cantidades limitadas debido a que no se genera agua solo se desprende de la disponible en el catalizador.

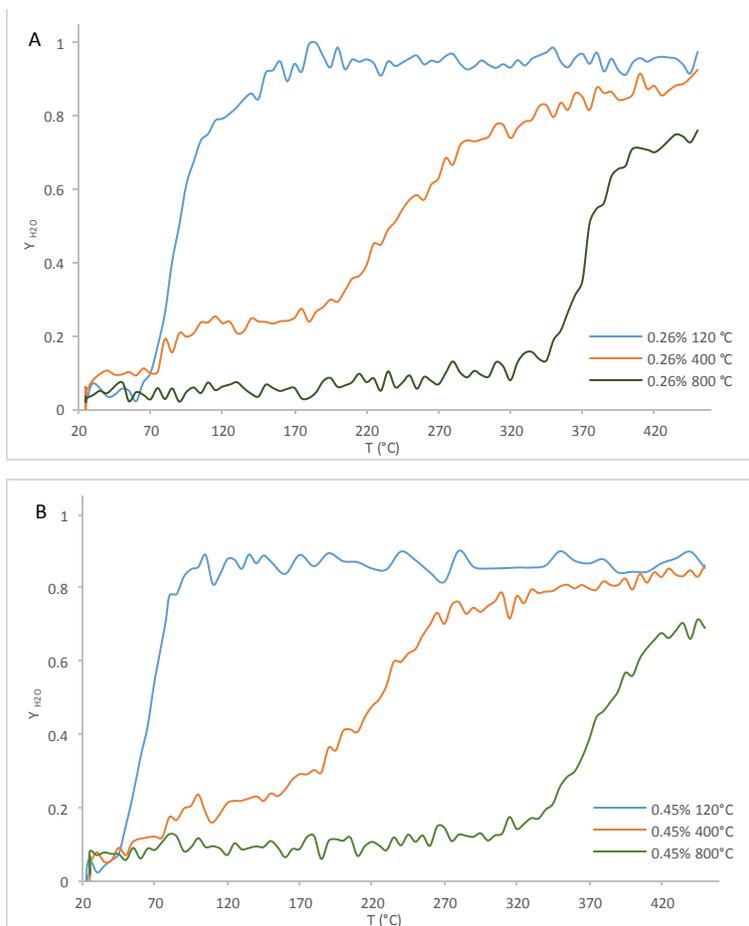


Figura 7.1.4. (A), (B) Gráficas del desprendimiento de H₂O durante la reacción de oxidación de CO con tres temperaturas distintas de calcinación (120, 400 y 800°C) para cada carga metálica usada.

La figura 7.1.5 confirma el comportamiento de pérdida de agua durante la reacción y no es por generación de ésta, sino es un proceso propiamente de secado, esto se pudo deducir por la comparación hecha con la curva de pérdida de humedad del TGA, del catalizador con una carga de oro de 0.46%.

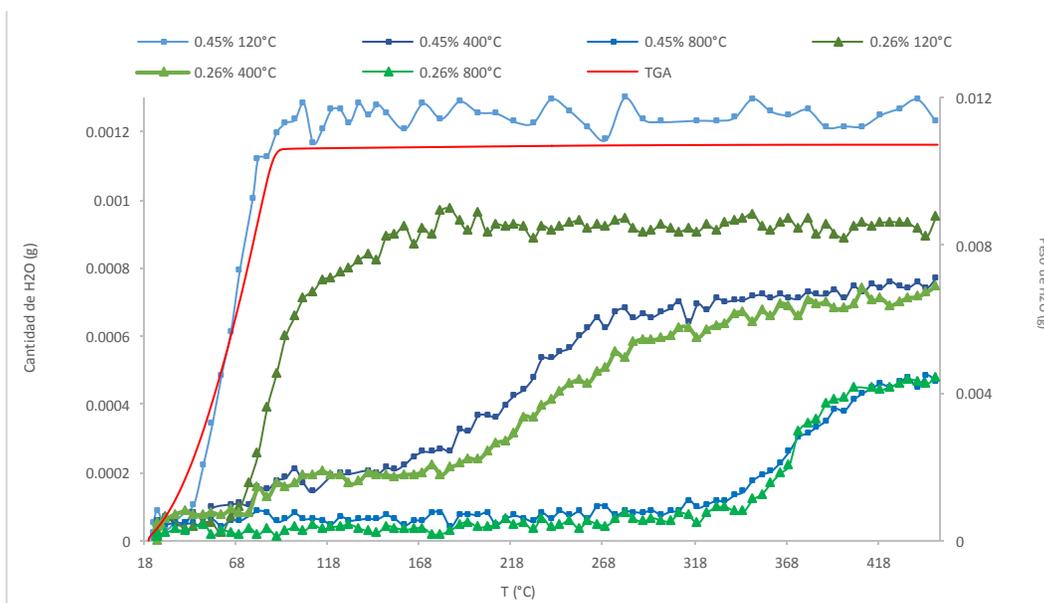


Figura 7.1.5. Gráficas del desprendimiento de H₂O durante la reacción de oxidación de CO para los seis catalizadores evaluados comparados con la línea roja que pertenece al análisis de TGA de 0.46% Au.

Las curvas de 0.45 y 0.26% Au tratadas térmicamente a 120°C muestran una tendencia similar a la curva de TGA, sin embargo los otros cuatro catalizadores no evidencian este comportamiento con un rápido desprendimiento de agua, aunque muestran una elevación desde el inicio de sus respectivas reacción de CO, pero las tendencias pueden deberse primeramente al hecho que tienden a tener menos agua cuando su temperatura de calcinación es mayor y los catalizadores muestran este comportamiento al tener menos agua que los dos catalizadores de secos a 120°C, una segunda causa de sus comportamientos de un ascenso menos pronunciado y alargado, con respecto a la temperatura, es posible que no se desprendan los OH hasta que no sean desplazados por el oxígeno que se continuo suministrando para la reacción.

Ahora se procedió a realizar el análisis UV-Vis sobre los seis catalizadores después de haber sido utilizados en la reacción de CO, la figura 7.1.6 muestra tres espectrogramas del PS, cada uno muestra al catalizador con 0.45% de Au soportado a tres distintas temperaturas de calcinación. El análisis consiste en observar el cambio de plasmón de superficie debido a la reacción de CO, el desplazamiento para los tres casos se muestra en el sentido de la intensidad de la reflectancia.

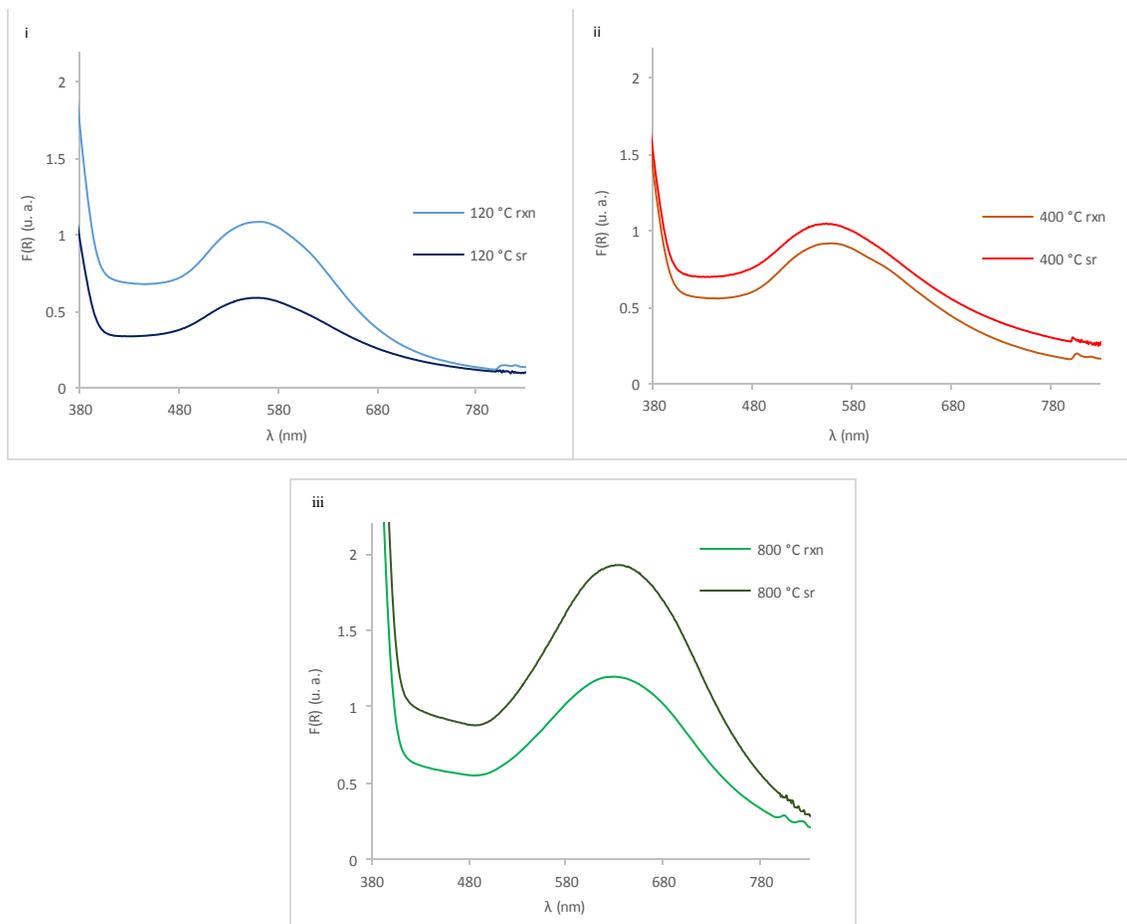


Figura 7.1.6. Espectrogramas antes y después de reacción para 0.45% Au a cada temperatura de calcinación (sr: sin reacción)

Comparando los tres espectrogramas no se encontró una tendencia que revelara un comportamiento específico de los catalizadores después de reacción, para los PS con tratamiento térmico de 120 y 800°C; aumenta $F(R)$ después de reacción, mientras tanto el catalizador calcinado a 400°C se reduce su plasmón.

Analizando de la misma forma los catalizadores con 0.26% Au que sometieron a reacción, tienen un comportamiento parecido, moviéndose la intensidad de $F(R)$ de forma vertical, comparando el mismo tratamiento térmico (Figura 7.1.7 (α), (β), (γ)), sin embargo no es semejante el aumento de la intensidad dado que los catalizadores con el tratamiento térmico a 120 y 400°C, se desplaza hacia arriba la respuesta de $F(R)$ después de reacción, pero el catalizador calcinado a 800°C baja su intensidad.

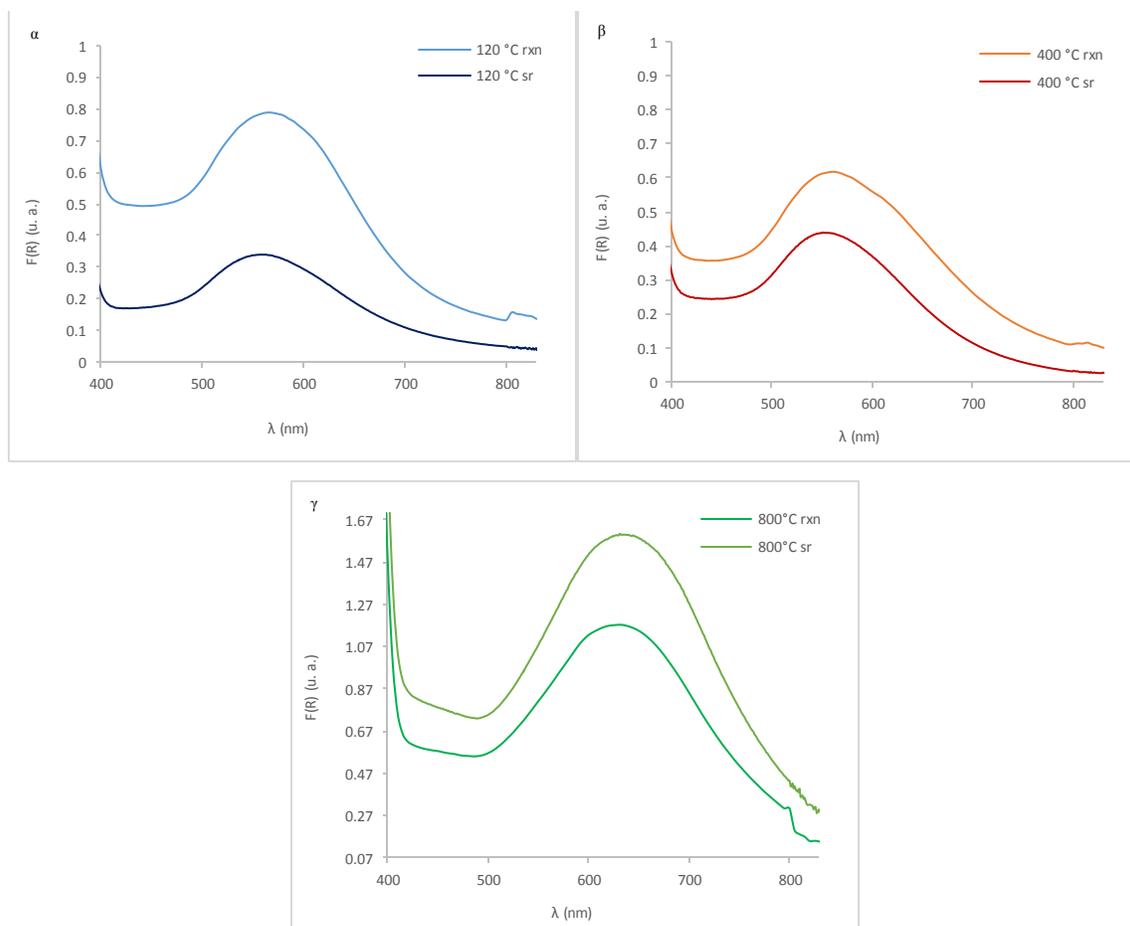


Figura 7.1.7. Espectrogramas antes y después de reacción para 0.26% Au para cada temperatura de calcinación (sr: sin reacción)

El significado que suba o baje la intensidad de $F(R)$, recordando que esta función es el inverso de la reflectancia difusa, que si aumenta la respuesta a la luz su inverso en el porcentaje de R el color debe disminuir (es más oscuro), si disminuye la intensidad de $F(R)$ su inverso en debe aumentar (el color es más claro), sin embargo al no tener un comportamiento por lo menos dos de los seis catalizadores evaluados con reacción de CO, que permita deducir una forma similar de actuar después de la reacción con un análisis con espectro Visible, entonces hay que buscar a otra región para buscar información.

En la figura 7.1.8 se tiene parte del espectro mediano infrarrojo, donde se identificó la banda característica del CO_2 , el estudio del MIR se hizo sobre el sólido durante el barrido UV-Vis-NIR-MIR, lo encontrado fue una serie de picos 2660 y 2750 nm [94] para cuatro de los seis catalizadores, los dos catalizadores que tuvieron esta señal fueron los calcinados a 800°C, aunque cuando la carga de oro es 0.26% no decae por completo la señal de dióxido de

carbono, pero puede estar combinada con un eco de la banda de agua que se localiza en 2734 nm, así a pesar de la complejidad de interpretar cuanto CO_2 puede estar absorbido en los catalizadores, se tiene una prueba que la reacción depende de la presencia de agua, que el CO_2 no se desprende hasta que no migra un OH y ocupa su lugar, antes de anticipar algunas teorías Hartura y colaboradores, también mencionan que esto ocurre siempre y cuando se haya formado COO^- en el sitio activo, permaneciendo adsorbido; de este modo se puede concluir porque aparece en la region MIR el dióxido de carbono en el catalizador después de reacción. La explicación que se puede dar al por que no aparece el CO_2 bien definido o simplemente desaparece su señal en los catalizadores calcinados a 800°C , es porque durante el sinterizado de las nanopartículas de oro se pierden las caras activas del cristal, quedando casi inactivo.

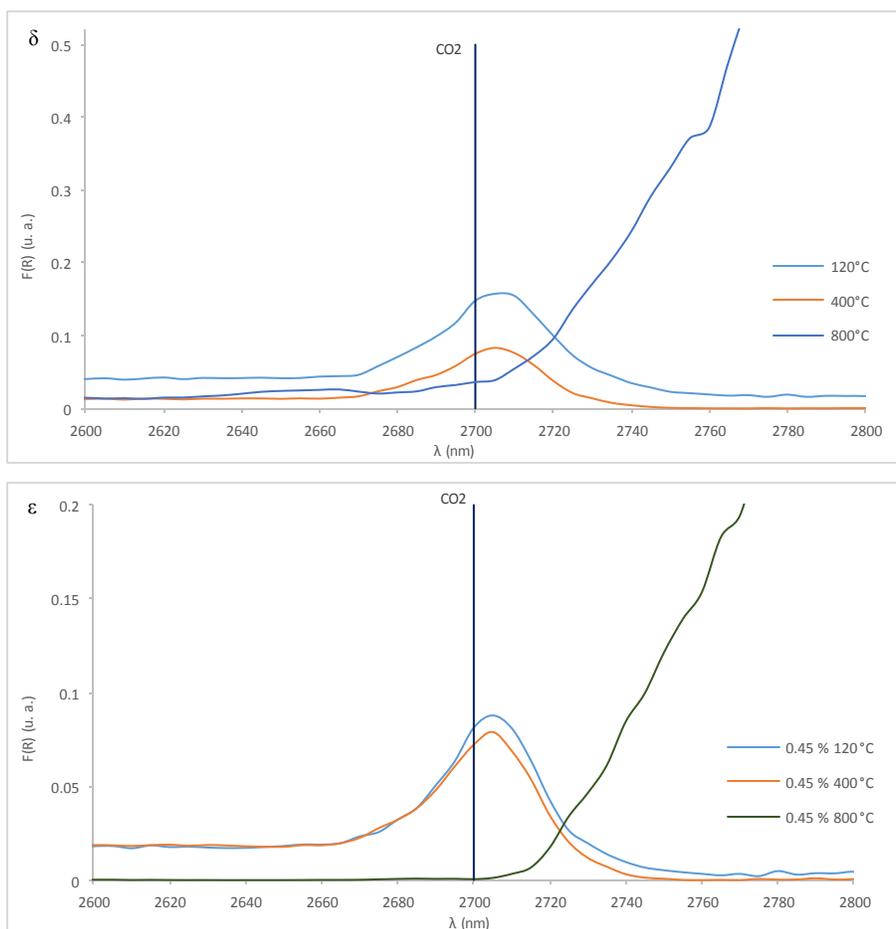


Figura 7.1.8. Espectrogramas de la región MIR después de reacción para 0.26 (δ) y 0.45% (ϵ) Au para cada temperatura de calcinación donde se ubicaron bandas de CO_2 .

Con respecto al análisis realizado sobre los espectros en otras regiones del espectro electromagnético, se considera también la región UV, donde se abordó con anterioridad los efectos que causa el H₂O sobre la energía de banda prohibida, para causar un aumento de esta energía si aumenta la cantidad de humedad en el catalizador. Si se tiene ahora COO⁻ ligado a la superficie de las nanopartículas de oro, la energía de banda debe ser afectada de algún modo.

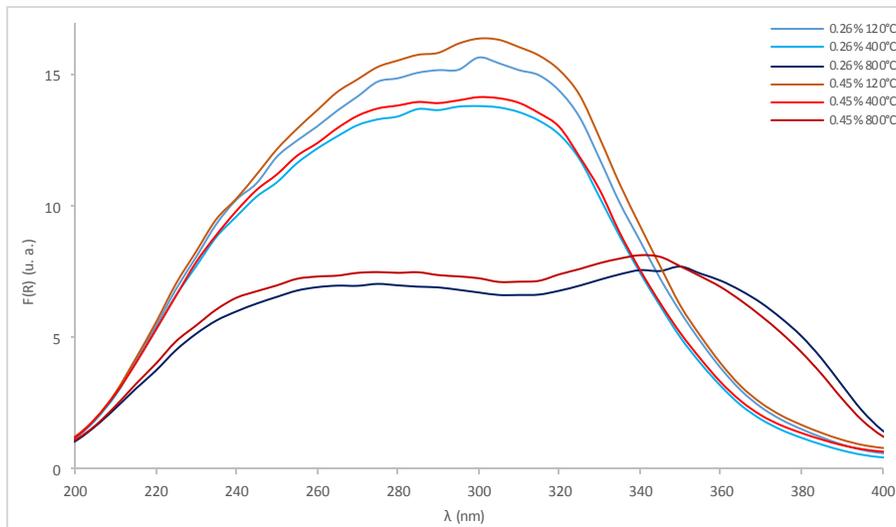


Figura 7.1.9. Espectrogramas de la región ultravioleta para los seis catalizadores evaluados en la reacción de oxidación de CO.

En la figura 7.1.9 se observan los espectrogramas de la región UV, en los cuales se espera obtener la energía de banda prohibida, con las transformaciones correspondientes; y antes de continuar, se puede dar una idea general del comportamiento de los seis catalizadores que a simple vista son muy similares entre sí, estando comparados con sus pares en el tratamiento térmico, esto quiere decir que no hay cambio considerable entre la carga metálica de 0.26 y 0.45% Au calcinados a 400°C.

Debido al hecho que las diferencias apenas son diferenciables en los espectrogramas (Figura 7.1.9), entonces se tratan los datos para transformar la longitud de onda en energía y la función F(R) de igual forma en una proporción de los electrones excitados por la radiación UV, a datos que permitan interpretar las mínimas diferencias que caracterizan a cada catalizador probado en la reacción.

Tabla 7.4 Comparación de la energía de banda prohibida antes y después de reacción, de los 6 catalizadores evaluados en la oxidación de CO.

	120°C		400°C		800°C	
	Sin reacción	Reacción	Sin reacción	Reacción	Sin reacción	Reacción
	E(eV)	E(eV)	E(eV)	E(eV)	E(eV)	E(eV)
0.26% Au	3.07	3.06	3.04	3.08	2.92	2.90
0.45% Au	3.05	3.07	3.01	3.07	2.89	2.91

De la tabla 7.4 se compararon los datos antes y después de reacción para ver los efectos que tiene la existencia de CO₂ aún ligado a las nanopartículas y una obvia presencia de agua, aunque pequeña por el efecto de elevación de temperatura durante la reacción, la tendencia no se muestra generalizada, sin embargo se puede decir que aumenta la energía por la presencia de COO⁻.

En conclusión se puede decir que el agua es importante para la reacción, así como el oxígeno, dado que los catalizadores tratados térmicamente a 120°C mostraron mejor conversión. Se mostró que no hay generación de H₂O, puesto que no hay fuente de hidrógeno, y su similitud con el comportamiento del TGA se interpreta que el desprendimiento de agua es debido a la exposición a la temperatura de la reacción. La energía de banda prohibida se ve afectada tanto por el agua como por dióxido de carbono adsorbidos en la superficie del catalizador, por otro lado si existe un desplazamiento del plasmón de superficie por efecto de reacción pero debería comprobarse con TEM si este aumento de la intensidad del plasmón es consecuencia de la sinterización de las nanopartículas de oro.

Capítulo 8

8.1 Discusión de Resultados

Los resultados obtenidos arrojan un poco de luz sobre el complejo problema que existe cuando a un catalizador se le somete a condiciones de temperatura extrema (800°C), este caso es muy específico, cuando la anatasa migra a rutilo, dos estructuras de TiO₂, la degradación estructural se observa en los difractogramas de XRD. Esto sin duda afecta el comportamiento del catalizador. Las condiciones de reacción permitieron tener seis reacciones, en las cuales se oxidó CO, la mayor conversión se da con los catalizadores que solo se encontraban secos a 120°C, con los espectrogramas del NIR se encontró que existía presencia de agua en el catalizador, donde se lograron definir las concentraciones existentes, dado que el NIR se observan las vibraciones de H₂O (1940 nm); la titania es hidrofílica por tanto los rastros de agua puede ser debidos a la presencia de humedad del ambiente que fue absorbida por la superficie del catalizador. La presencia de agua modifica los resultados pues los -OH ocupan sitios a los que se suelen fijar los iones de oxígeno. Una prueba que en altas temperaturas existe la desorción del agua, son las pruebas de TGA, donde se observa la gráfica de la derivada de la masa de catalizador con respecto a la temperatura tiene una rápida caída desde la temperatura ambiente hasta casi los 100°C; sin embargo, a pesar que se desacelera la pérdida de masa, continúa perdiéndose hasta la temperatura final de 800°C.

Pero sin duda, la presencia de humedad favorece la formación de CO₂, ya que para los catalizadores evaluados en el Capítulo 7, con cargas metálicas de 0.26 y 0.45 % de Au, con el tratamiento térmico a 120°C, esto significa que solo están secos, aún conteniendo agua estructural en sólido. Estos tuvieron las conversiones aproximadas al 96% de CO, en tanto los otros catalizadores con tratamientos térmicos de 400°C y 800°C, no llega más allá del 70% de conversión. Esto significa que la presencia de H₂O interviene en la reacción.

8.2 Conclusiones

Existe una relación efectiva entre el plasmón de superficie y su desplazamiento en las bandas de del UV-Vis, con el crecimiento del tamaño de cristales, mostrado en el XRD tanto para el rutilo como para el oro, también demostrando esto anteriormente (Capítulo 6) con las pruebas TEM, donde se observa que el tamaño con mayor número poblacional de nanopartículas se encuentra en 3 nm promedio, estas se obtuvieron con las condiciones a 120°C con una carga

metálica 0.47% de Au. Cuando se calcina este mismo catalizador a 400°C, las nanopartículas con mayor número se localizan con un diámetro promedio de 6nm. Otra consecuencia es la caída de la energía de brecha, al aumentar la concentración de oro soportado. Esto significa que existe un mejor desplazamiento de electrones. Sin embargo se ve interrumpido su tendencia decreciente energética debido a la presencia de agua, proveniente desde su síntesis, agregando el factor que después de reacción de oxidación de CO, parte del ion COO⁻ se queda adsorbido en la superficie del catalizador, específicamente en las nanopartículas de oro.

Las pruebas de UV-Vis demostraron que a pesar de no parecer que existirían cambios considerables a simple vista del cambio de color, un barrido con el espectrofotómetro de UV-Vis dió resultados favorables para mostrar que existen efectos de la reacción sobre el catalizador desplazando sus bandas de plasmón en sentido vertical de la intensidad inversa de la reflectancia. Esto significa que los colores se oscurecen no cambiando de color sino de tono.

Las pruebas aún no pueden ser concluyentes, porque las condiciones de medición, temperatura ambiente y humedad, ya que la hidrofilia del TiO₂ en su fase cristalina amorfa de anatasa, impide tener mediciones sin afectaciones climáticas. Parte del atractivo de las mediciones de UV-Vis para sólidos era realizar experimentos en condiciones estándar, sin embargo se demostró que para tener buenos resultados se tiene que condicionar las atmósfera circundante del porta muestra, en este caso sería mantener la presión atmosférica pero con temperatura controlada y un flujo de N₂ puro, evitando la entrada de humedad y oxígeno.

8.3 Perspectivas

Será necesario hacer más pruebas de reacción con los catalizadores de Au/TiO₂ con otras concentraciones de oro, a parte de las ya realizadas con 0.26 y 0.45% de oro, con una temperatura de secado de 120°C, para observar el comportamiento observado, esto es con mayor formación de CO₂, en comparación de temperaturas superiores a 200°C.

Una posibilidad más, es probar estos catalizadores aún estando húmedos, prácticamente como un lodo, esto es para observar la intervención por completo del agua como promotor o inhibidor de la reacción de oxidación de CO.

Las pruebas TEM serían necesarias para comprobar el crecimiento de las nanopartículas de oro después de reacción, el primer indicio que esto ocurre es el aumento de la intensidad de

la respuesta de $F(R)$ de las figuras 7.1.6 y 7.1.7, si es cierta la teoría con aumento del plasmón de superficie debe haber también aumento del tamaño de partícula, entonces se podría confirmar que por efectos combinados de reacción y térmicos existe el sinterizado del oro soportado.

Anexos

Anexo A

Absorción Atómica

La espectroscopía de absorción atómica es un método de química analítica que permite medir las concentraciones específicas de un material mezclado para determinar la variedad de elementos que lo componen. Este método fue utilizado por vez primera como una técnica analítica, y los principios subyacentes fueron establecidos en la segunda mitad del siglo XIX por Robert Wilhelm Bunsen y Gustav Robert Kirchhoff.

La forma moderna de la espectroscopía de absorción atómica fue desarrollada en gran parte durante la década de 1950 por un equipo de químicos australianos.

Atomización con llama

La muestra disuelta se inyecta en un atomizador de llama quedando nebulizada en un flujo de gas oxidante mezclado con el gas inflamable y se convierte en una llama donde se produce la atomización. Inicialmente es necesario obtener una disolución de la muestra, con peróxidos o por digestión ácida. Después se hace la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol sólido finamente fraccionado. Luego de la disociación estas moléculas producen un gas atómico.

Atomizadores de llama

Un fotómetro de llama utiliza propano o butano como gas de combustión. El flujo de gas oxidante forma un aerosol que se mezcla con el combustible y se pasa a través de una serie de deflectores para eliminar las gotas grandes. Como resultado, la mayor parte de la muestra se desvía a una cámara y es drenada a un contenedor. El gas oxidante, el aerosol y el combustible son quemados por un quemador donde la flama que pasa por una ranura. Estos quemadores proporcionan una llama estable y larga, estas propiedades aumentan la sensibilidad y la reproducibilidad.

Fuentes de radiación

Para la AA los métodos analíticos son muy específicos, puesto que las señales de absorción atómica son considerablemente estrechas entre 0.002 a 0.0005 nm, y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento.

Lámpara de cátodo hueco

Las lámparas de cátodo hueco (Hollow Cathode Lamp o HCL) fabricada con el mismo analito a determinar o una lámpara de Descarga sin Electrodo (Electrodeless Discharge Lamp o EDL)

Una lámpara de cátodo hueco es un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico cerrado herméticamente en un tubo de vidrio lleno con una mezcla de neón/argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está formado con el metal cuyo espectro se desea obtener. El filamento de dicho metal se excita con la corriente que pasa a través de él, y al regresar al estado basal emiten su radiación característica, los átomos metálicos se redepositaran difundándose hacia la superficie del cátodo o las paredes del vidrio.

Detectores

El dispositivo encargado para captar la señal óptica proveniente del monocromador es el detector, transformando la señal electrónica convirtiéndola en un valor legible. El fotomultiplicador es un tubo de vacío dotado de placas fotosensibles que reciben los fotones, convirtiéndolos en impulsos eléctricos y multiplica para lograr la suficiente intensidad eléctrica.

Interferencias

Las interferencias suceden cuando la absorción o emisión de una especie se sobrepone o aparece próxima a la señal de absorción o emisión del analito, de tal modo que la resolución del monocromador es imposible de separar. Las interferencias químicas existen cuando diversos procesos químicos ocurren durante la atomización alterando las características de absorción. Son raras las interferencias debidas al traslape de las líneas, debido a que las líneas de emisión del cátodo hueco son muy estrechas, estas interferencias se presentan usualmente a valores menores de 0.1 nm entre las dos líneas.

A.2 Diagrama de Pourbaix

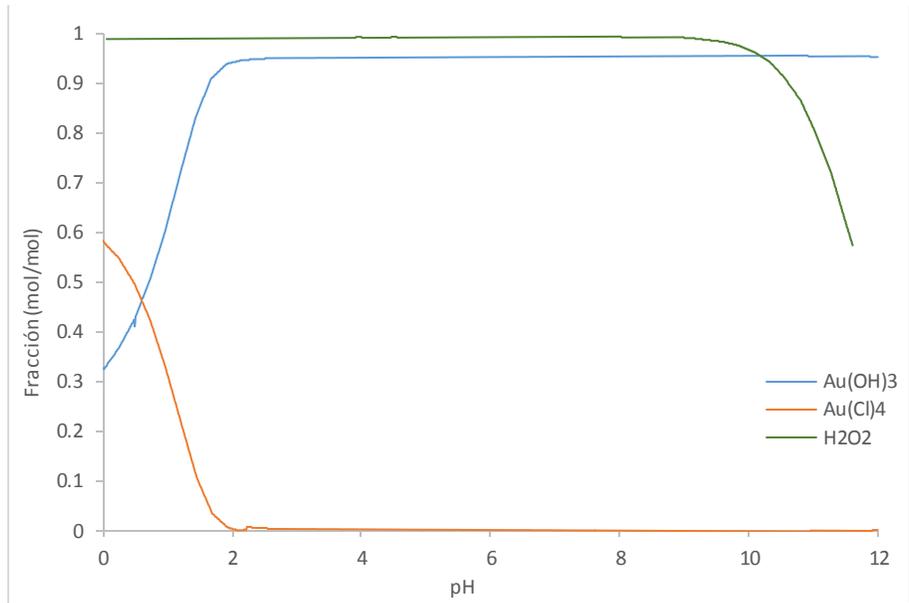


Figura A.2. Diagrama de Pourbaix para determinar las especies existentes en la solución acuosa de H₂AuCl₄, a través del proceso de neutralización y basificación.

El diagrama de Pourbaix es una herramienta gráfica, que permite determinar las especies iónicas presentes en una solución acuosa, para este caso la solución de ácido cloro áurico disuelto en agua y neutralizado con NaOH. El diagrama no se encuentra en los términos comunes (Eh vs. pH), estos se obtuvieron por el software MEDUSA que normalizo los datos de la simulación generando la gráfica en términos de mol/mol (Fracción vs. pH).

Anexo B

El proceso de medición de la reflectancia difusa, no está completo si no se tiene una configuración general de las ecuaciones que integran el algoritmo y la lista de datos necesarios para dar ubicación a cada color medido en el espectrómetro.

λ_i (nm)	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$	SI D65	$S(\lambda)*\gamma_{10}(\lambda)$	%R	X	Y	Z
390	3.77E-03	4.15E-04	1.85E-02	54.6482	54.64*x ₁	X ₁	54.64*x ₁₀ *x ₁	54.64*y ₁₀ *x ₁	54.64*z ₁₀ *x ₁
395	9.38E-03	1.06E-03	4.61E-02	68.7015	68.70*x ₂	X ₂	68.70*x ₁₀ *x ₂	68.70*y ₁₀ *x ₂	68.70*z ₁₀ *x ₂
⋮	⋮					⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮					⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
825	2.36E-06	9.42E-07	0.00E+00	58.8765	9.42E-07*x _{n-1}	X _{n-1}	2.36E-06*x ₁₀ *x _{n-1}	9.24E-07*y ₁₀ *x _{n-1}	0*z ₁₀ *x _{n-1}
830	1.76E-06	7.05E-07	0.00E+00	60.3125	7.05E-07*x _n	X _n	1.76E-06*x ₁₀ *x _n	7.05E-07*y ₁₀ *x _n	0*z ₁₀ *x _n

	$\Sigma(X_1+\dots+X_{830})$	$\Sigma(Y_1+\dots+Y_{830})$	$\Sigma(Z_1+\dots+Z_{830})$		$\Sigma(SY_1+\dots+SY_{830})$		$\Sigma(X_1+\dots+X_{830})$	$\Sigma(Y_1+\dots+Y_{830})$	$\Sigma(Z_1+\dots+Z_{830})$
--	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--	-------------------------------	--	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

$$k = \frac{100}{\Sigma(Sy_1+\dots+Sy_{830})} \quad (B1)$$

Anexo C

Precipitación-Deposición

El método de deposición-precipitación se desarrolló para proporcionar un precursor activo dispersado y homogéneo de alto contenido metálico. El método encuentra su utilidad cuando se aplican a la deposición de níquel o de cobre sobre alúmina o sílice.

La precipitación-deposición ocurre cuando un reactivo, convierte al precursor del catalizador en una forma insoluble, generándose lentamente en la solución. Cuando la nucleación se promueve primero, el precipitado se deposita sobre el soporte. La realización práctica exige que la velocidad de nucleación sea más alta en la superficie que en la mayor parte de la solución y conservando la homogeneidad de la solución total.

Esto es posible mediante la separación de los pasos de adición y reacción del agente de precipitación, usando la hidrólisis de una fuente de iones OH^- .

Un segundo procedimiento utiliza la inyección de un agente precipitador debajo de la superficie de la suspensión que contiene el soporte sólido y el compuesto precursor. En las condiciones de agitación vigorosa, una distribución rápida del precipitante se realiza y la precipitación se produce de manera homogénea. En el procedimiento de control electroquímico, el agente de precipitación se genera en el ánodo o al cátodo. El método electroquímico ofrece la ventaja de un control fino del pH y la valencia de los iones al ser un precipitado. La disolución anódica de un metal se puede combinar con su deposición-precipitación sobre un soporte suspendido. Las variantes de redox deposición-precipitación explotan el hecho de que reduce u oxida formas de varios metales insolubles. Un cambio de la oxidación estado se induce en una solución homogénea, lo que hace uso de un agente

redox; la forma insoluble se deposita preferentemente sobre el soporte de catalizador en suspensión.

Las técnicas mencionadas, impregnación humedad incipiente y deposición-precipitación son específicas para sistemas con débil interacción o sin interacción alguna entre precursores y soporte. El desarrollo de técnicas de caracterización de catalizadores durante diversas etapas de preparación ha demostrado, que este no es siempre el caso. Para los reactivos como algunas sales, cuanto mayor es la concentración en la solución, un pH bajo influye en la disolución del soporte, los cambios en la concentración de metal afectan la dispersión del mismo

La técnica de deposición-precipitación logra una alta dispersión y homogeneidad incluso con altas cargas de metales y se relaciona con interacciones del precursor del soporte. Se utiliza con éxito en sistemas donde los compuestos de interacción con el soporte tengan afinidad química, esto quiere decir que entre el precursor y el soporte debe existir una correspondencia que permite homogenizar la deposición por precipitación en la superficie.

En los casos discutidos, los pasos posteriores también juegan un papel importante durante la preparación del catalizador ya que pueden estar acompañadas por una profunda e irreversible transformación del catalizador. Cuando hay zonas con poca o ninguna interacción entre el precursor y el soporte y la etapa de lavado después de la impregnación no se utiliza, el resultado es que los iones de carga opuesta introducida con el componente principal permanecen en el catalizador y puede participar en procesos físico-químicos no deseados. Durante el secado, la redistribución de catalizador puede ocurrir dentro de la red de poros de apoyo. La calcinación se requiere generalmente con el fin de transformar la sal de metal en óxido, y esto es a veces acompañado de los enlaces químicos en el óxido/interfaz de soporte; la proporción depende de la carga y temperatura de calcinación. Si la activación del catalizador se lleva a cabo por reducción, el tamaño de las partículas metálicas depende del tamaño de los poros y sobre la medida de la interacción entre el óxido y el soporte.

Anexo D

Los rayos X son una técnica que comenzó a utilizarse para análisis de materiales, así como para estudios médicos, la técnica permite observar estructuras más allá de lo que se puede observar a simple vista, con longitudes de onda del espectro visible 380-750 nm. Ya que las longitudes de onda de los rayos X se encuentra 1×10^{-3} -10 nm, este rango permite configurar el entretejido de la estructura cristalina fundamental o celda unitaria.

Cuando iniciaron los estudios después del descubrimiento de los rayos X, así nombrados por no saber que eran por el propio descubridor W. C. Röntgen, el descubrimiento se dió cuando Röntgen estudiaba la fluorescencia producida por los rayos catódicos. Su utilidad se basaba en poder ver huesos a través de la piel, músculos y órganos (figura ccc). La imagen se obtiene debido a los fotones que atraviesan a la mayoría de los compuestos orgánicos.

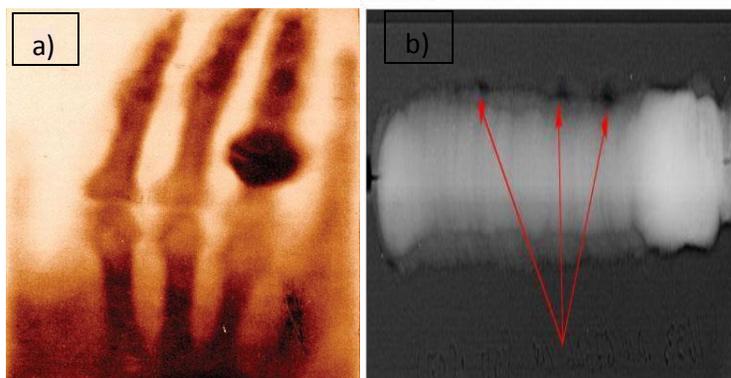


Figura 4.1.1. Radiografías de a) primer radiografía tomada a la mano de una mujer, realizado por el mismo
Por el contrario estructuras más densas como los huesos compuestos por calcio difractan al haz de fotones, una vez que difractados, los fotones se impactan sobre placas con un recubrimiento que fosforece ante el paso del haz dejando impresa una imagen o radiografía del objeto más denso que existe en el cuerpo analizado.

En lo descrito anteriormente se mencionó el termino difractar, cuando existe un choque elástico entre dos partículas, las dos conservan su energía inicial antes del choque, esta suposición permite pensar que los fotones simplemente chocan y rebotan de tal modo que su trayectoria solo se modifica, continuando su movimiento y velocidad, con un cambio de ángulo

D.2

Calculando s , que es el vector unitario del haz incidente y dispersivo, este puede obtenerse como una unidad escalar, el desarrollo completo y deducción está explicado en el capítulo 1 de Guinier [6], donde se pueden variar los ángulos de los vectores del haz de radiación que permite dejar la ecuación vectorial en términos del ángulo de difracción y la longitud de onda al que es sometida la muestra.

$$s = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{a} = ha^* \quad (4.1.2)$$

Así teniendo un ángulo θ determinada para el compuesto y el tamaño de λ del emisor de radiación, se calcula el vector recíproco para banda determinada, el cálculo de s permite obtener junto con las caras en unidades unitarias (hkl) para el ángulo determinado de la muestra, se calcula para las longitudes (abc),

$$V = a^2 * c \quad (4.1.3)$$

Anexo E

Sistema de un microscopio para TEM

Las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión son:

Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan o atraviesan el espécimen (dependiendo que tipo de microscopio electrónico es), creando una imagen aumentada.

Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.

Sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser un ordenador.

Anexo F

Tabla F.1 Relación de flujos de CO para su reacción de oxidación.

Autor	Relación de CO/O ₂	Flujo	% de Au depositado	Ref.
Soares, J., Morrall, P., Crossley, A., Harris, P. and Bowker, M.	1	21 ml/min	1-5	33
Kracke, P., Haas, T., Saltsburg, H. and Flytzani-Stephanopoulos, M.	20/1	----	0.65-1.3	36
Lin, S., Bollinger, M. and Vannice, M.	1	333 h ⁻¹	2.3	49
Fujitani, T., Nakamura, I. and Haruta, M.	10/2 Torr, 25/625 Torr	15,000 h ⁻¹	3.1	64

Bibliografía

1. Wyszecy G., Stiles W. S., *Color Science Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae*, 2th edition, John Wiley & Sons, Inc, 2000. Pág. 54, 55-56, 89-93, 725-735
2. Bond, G., Louis, C. and Thompson, D. (2006). *Catalysis by gold*. 1st ed. London: Imperial College Press.
3. Grazulis S., Chateigner D., Downs R. T., Yokochi, A. F. T., Quiros, M., Lutterotti, L., Manakova E., Butkus J., Moeck P. & Le Bail A., *Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures*, *J. Appl. Cryst.*, 2009, 42, 726-729.
4. Hulst, H. (1981). *Light scattering by small particles*. New York: Dover Publications.
5. Zhang, S., Li, L. and Kumar, A. (2009). *Materials characterization techniques*. Boca Raton: CRC Press.
6. Guinier, A. (1994). *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. New York: Dover.
7. Gates, B. and Knözinger, H. (2000). *Impact of surface science on catalysis*. San Diego: Academic Press.
8. Vo-Dinh, T. and Gauglitz, G. (2003). *Handbook of spectroscopy*. Weinheim: Wiley-VCH.
9. Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Hoboken, N.J.: Wiley.
10. Smith, J., Van Ness, H. and Abbott, M. (1997). *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*. 1st ed. México: McGraw-Hill.
11. Kumar, C. (2013). *UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization*. Berlin: Springer.

Artículos

12. Sinha, A., Seelan, S., Tsubota, S. and Haruta, M. (2004). Catalysis by Gold Nanoparticles: Epoxidation of Propene. *Topics in Catalysis*, 29(3/4), pp.95-102.

13. Qi, C., Okumura, M., Akita, T. and Haruta, M. (2004). Vapor-phase epoxidation of propylene using H₂/O₂ mixture over gold catalysts supported on non-porous and mesoporous titania-silica: effect of preparation conditions and pretreatments prior to reaction. *Applied Catalysis A: General*, 263(1), pp.19-26.
14. Taketoshi, A. and Haruta, M. (2014). Size- and Structure-specificity in Catalysis by Gold Clusters. *Chem. Lett.*, 43(4), pp.380-387.
15. Plyler, E., Blaine, L. and Tidwell, E. (1955). Infrared absorption and emission spectra of carbon monoxide in the region from 4 to 6 microns. *J. RES. NATL. BUR. STAN.*, 55(4), p.183.
16. Aiboushev, A., Astafiev, A., Sarkisov, O. and Nadochenko, V. (2011). Au/TiO₂ nanocomposites with high concentrated "hot spots" under near IR femtosecond pulsed excitation. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 291, p.012040.
17. Otsuka, M. (2004). Comparative particle size determination of phenacetin bulk powder by using Kubelka–Munk theory and principal component regression analysis based on near-infrared spectroscopy. *Powder Technology*, 141(3), pp.244-250.
18. Bull, C. (1991). Compensation for particle size effects in near infrared reflectance. *The Analyst*, 116(8), p.781.
19. Colmenares, J., Aramendía, M., Marinas, A., Marinas, J. and Urbano, F. (2006). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. *Applied Catalysis A: General*, 306, pp.120-127.
20. Klar, T., Perner, M., Grosse, S., von Plessen, G., Spirkl, W. and Feldmann, J. (1998). Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80(19), pp.4249-4252.
21. Ertl, G., Knözinger, H. and Weitkamp, J. (1997). *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim: VCH.
22. Stenzel, O. (n.d.). *Optical coatings*.
23. Richards, R. (2006). *Surface and nanomolecular catalysis*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis.
24. Lee, D., Rubner, M. and Cohen, R. (2006). All-Nanoparticle Thin-Film Coatings. *Nano Letters*, 6(10), pp.2305-2312.

25. Xu, H., Liu, L., Jia, N., Yang, J., Yan, M. and Jiang, Z. (2005). Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Films Modified with Gold Nanoparticles. *Chinese Journal of Chemistry*, 23(1), pp.18-22.
26. Wang, X., Dornom, T., Blackford, M. and Caruso, R. (2012). Solvothermal synthesis and photocatalytic application of porous Au/TiO₂ nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(23), p.11701.
27. Alvaro, M., Cojocaru, B., Ismail, A., Petrea, N., Ferrer, B., Harraz, F., Parvulescu, V. and Garcia, H. (2010). Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), pp.191-197.
28. Kowalska, E., Mahaney, O., Abe, R. and Ohtani, B. (2010). Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(10), p.2344.
29. Cai, Z., Xiong, Z., Lu, X. and Teng, J. (2014). In situ gold-loaded titania photonic crystals with enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*, 2(2), pp.545-553.
30. Kumar, V., Kr. Sharma, S., Sharma, T. and Singh, V. (1999). Band gap determination in thick films from reflectance measurements. *Optical Materials*, 12(1), pp.115-119.
31. Scanlon, D., Dunnill, C., Buckeridge, J., Shevlin, S., Logsdail, A., Woodley, S., Catlow, C., Powell, M., Palgrave, R., Parkin, I., Watson, G., Keal, T., Sherwood, P., Walsh, A. and Sokol, A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature Materials*, 12(9), pp.798-801.
32. Barmparis, G., Lodziana, Z., Lopez, N. and Remediakis, I. (2015). Nanoparticle shapes by using Wulff constructions and first-principles calculations. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6, pp.361-368.
33. Soares, J., Morrall, P., Crossley, A., Harris, P. and Bowker, M. (2003). Catalytic and noncatalytic CO oxidation on Au/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 219(1), pp.17-24.
34. Lopez, N. and Nørskov, J. (2002). Catalytic CO Oxidation by a Gold Nanoparticle: A Density Functional Study. *J. Am. Chem. Soc.*, 124(38), pp.11262-11263.

35. Dekkers, M., Lippits, M. and Nieuwenhuys, B. (1998). Resultados de la búsqueda de revistas - Cite This For Me. *Catalysis Letters*, 56(4), pp.195-197.
36. Kracke, P., Haas, T., Saltsburg, H. and Flytzani-Stephanopoulos, M. (2010). CO Oxidation on Unsupported Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 114(39), pp.16401-16407.
37. León, K., Mery, D., Pedreschi, F. and León, J. (2006). Color measurement in L*a*b* units from RGB digital images. *Food Research International*, 39(10), pp.1084-1091.
38. Cavalcante, P., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M. and Baldi, G. (2009). Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 80(2), pp.226-232.
39. Nafisah, S., Oktaviandi, A., Umar, A., Salleh, M., Balouch, A. and Md Saad, S. (2013). Deposition of Au/TiO₂ Nanocomposite on ITO Surface by Seed-Mediated Liquid Phase Deposition Method. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 431, p.012011.
40. Okazaki, K., Ichikawa, S., Maeda, Y., Haruta, M. and Kohyama, M. (2005). Electronic structures of Au supported on TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 291(1-2), pp.45-54.
41. Mihaylov, M., Fierro-Gonzalez, J., Knözinger, H., Gates, B. and Hadjiivanov, K. (2006). Formation of Nonclassical Carbonyls of Au³⁺ in Zeolite NaY: Characterization by Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15), pp.7695-7701.
42. Huang, X. and El-Sayed, M. (2010). Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of Advanced Research*, 1(1), pp.13-28.
43. Moreau, F., Bond, G. and Taylor, A. (2005). Gold on titania catalysts for the oxidation of carbon monoxide: control of pH during preparation with various gold contents. *Journal of Catalysis*, 231(1), pp.105-114.
44. Moreau, F. and Bond, G. (2006). Gold on titania catalysts, influence of some physicochemical parameters on the activity and stability for the oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, 302(1), pp.110-117.
45. Dluhy, R. and Cornell, D. (1985). In situ measurement of the infrared spectra of insoluble monolayers at the air-water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 89(15), pp.3195-3197.

46. Vargas, W. (2002). Inversion methods from Kubelka-Munk analysis. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 4(4), pp.452-456.
47. Tanaka, A., Sakaguchi, S., Hashimoto, K. and Kominami, H. (2013). Preparation of Au/TiO₂ with Metal Cocatalysts Exhibiting Strong Surface Plasmon Resonance Effective for Photoinduced Hydrogen Formation under Irradiation of Visible Light. *ACS Catal.*, 3(1), pp.79-85.
48. van der Zande, B., Böhmer, M., Fokkink, L. and Schönenberger, C. (2000). Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties. *Langmuir*, 16(2), pp.451-458.
49. Lin, S., Bollinger, M. and Vannice, M. (1993). Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 17(3-4), pp.245-262.
50. Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Huo, Y., Li, H. and Lu, Y. (2007). Mesoporous Au/TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(15), pp.4538-4539.
51. Lee, H. (1986). Method for computing the scene-illuminant chromaticity from specular highlights. *Journal of the Optical Society of America A*, 3(10), p.1694.
52. Murphy, A. (2006). Modified Kubelka–Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(16), pp.3571-3581.
53. Kreuter, J. (2007). Nanoparticles a historical perspective. *International Journal of Pharmaceutics*, 331(1), pp.1-10.
54. Haiss, W., Thanh, N., Aveyard, J. and Fernig, D. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11), pp.4215-4221.
55. Haruta, M. (1997). *Catalysis Surveys from Japan*, 1(1), pp.61-73.
56. Hao, F., Nehl, C., Hafner, J. and Nordlander, P. (2007). Plasmon Resonances of a Gold Nanostar. *Nano Letters*, 7(3), pp.729-732.
57. Wen, Y., Liu, B., Zeng, W. and Wang, Y. (2013). Plasmonic photocatalysis properties of Au nanoparticles precipitated anatase/rutile mixed TiO₂ nanotubes. *Nanoscale*, 5(20), p.9739.

58. Cronemeyer, D. (1952). Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals. *Phys. Rev.*, 87(5), pp.876-886.
59. Christy, A., Kvalheim, O. and Velapoldi, R. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, 9(1), pp.19-27.
60. Sá, J., Taylor, S., Daly, H., Goguet, A., Tiruvalam, R., He, Q., Kiely, C., Hutchings, G. and Hardacre, C. (2012). Redispersion of Gold Supported on Oxides. *ACS Catal.*, 2(4), pp.552-560.
61. Soltanmoradi, R., Wang, Q., Qiu, M., Popov, S. and Yan, M. (2015). Near-infrared light absorption and scattering based on a mono-layer of gold nanoparticles. *JEOS:RP*, 10.
62. Lassiter, J., Knight, M., Mirin, N. and Halas, N. (2009). Reshaping the Plasmonic Properties of an Individual Nanoparticle. *Nano Letters*, 9(12), pp.4326-4332.
63. Jain, P., Huang, X., El-Sayed, I. and El-Sayed, M. (2007). Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics*, 2(3), pp.107-118.
64. Fujitani, T., Nakamura, I. and Haruta, M. (2014). ChemInform Abstract: Role of Water in CO Oxidation on Gold Catalysts. *ChemInform*, 45(43), p.no-no.
65. Kimura, K., Naya, S., Jin-nouchi, Y. and Tada, H. (2012). TiO₂ Crystal Form-Dependence of the Au/TiO₂ Plasmon Photocatalyst's Activity. *J. Phys. Chem. C*, 116(12), pp.7111-7117.
66. Link, S. and El-Sayed, M. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), pp.4212-4217.
67. Brust, M., Bethell, D., Kiely, C. and Schiffrin, D. (1998). Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties. *Langmuir*, 14(19), pp.5425-5429.
68. Maeda, Y., Fujitani, T., Tsubota, S. and Haruta, M. (2004). Size and density of Au particles deposited on TiO₂(110)-(1×1) and cross-linked (1×2) surfaces. *Surface Science*, 562(1-3), pp.1-6.

69. Haruta, M. (1997). Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1), pp.153-166.
70. Nagano, T. and Nakashima, S. (1989). Study of colors and degrees of weathering of granitic rocks by visible diffuse reflectance spectroscopy. *Geochem. J.*, 23(2), pp.75-83.
71. Claus, P., Brückner, A., Mohr, C. and Hofmeister, H. (2000). Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(46), pp.11430-11439.
72. Egashira, M., Kawasumi, S., Kagawa, S. and Seiyama, T. (1978). Temperature Programmed Desorption Study of Water Adsorbed on Metal Oxides. I. Anatase and Rutile. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(11), pp.3144-3149.
73. Bamwenda, G., Tsubota, S., Nakamura, T. and Haruta, M. (1997). Resultados de la búsqueda de revistas - Cite This For Me. *Catalysis Letters*, 44(1/2), pp.83-87.
74. Viscarra Rossel, R., Walvoort, D., McBratney, A., Janik, L. and Skjemstad, J. (2006). Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. *Geoderma*, 131(1-2), pp.59-75.
75. Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W., Haekkinen, H., Barnett, R. and Landman, U. (2010). ChemInform Abstract: When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *ChemInform*, 31(8), p.no-no.
76. Sakurai, K. and Mizusawa, M. (2010). X-ray Diffraction Imaging of Anatase and Rutile. *Analytical Chemistry*, 82(9), pp.3519-3522.
77. Ashkarran, A. and Bayat, A. (2013). Surface plasmon resonance of metal nanostructures as a complementary technique for microscopic size measurement. *Int Nano Lett*, 3(1), p.50.
78. Heiligtag, F. and Niederberger, M. (2013). The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16(7-8), pp.262-271.
79. Noguez, C. (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, 111(10), pp.3806-3819.

80. Cuenya, B. (2010). ChemInform Abstract: Synthesis and Catalytic Properties of Metal Nanoparticles: Size, Shape, Support, Composition, and Oxidation State Effects. *ChemInform*, 41(32), p.no-no.
81. Barton, D., Shtein, M., Wilson, R., Soled, S. and Iglesia, E. (1999). Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(4), pp.630-640.
82. Nowak, M., Kauch, B. and Szperlich, P. (2009). Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 80(4), p.046107.
83. Li, J., Ishigaki, T. and Sun, X. (2007). Anatase, Brookite, and Rutile Nanocrystals via Redox Reactions under Mild Hydrothermal Conditions: Phase-Selective Synthesis and Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. C*, 111(13), pp.4969-4976.
84. Hanaor, D. and Sorrell, C. (2010). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, 46(4), pp.855-874.
85. Satoh, N., Nakashima, T. and Yamamoto, K. (2013). Metastability of anatase: size dependent and irreversible anatase-rutile phase transition in atomic-level precise titania. *Sci. Rep.*, 3.
86. Gao, J. and Min, X. (n.d.). Metal Nanoparticles of Various Shapes.
87. Eustis, S. and El-Sayed, M. (2006). Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *ChemInform*, 37(25).
88. Hervé, P. and Vandamme, L. (1994). General relation between refractive index and energy gap in semiconductors. *Infrared Physics & Technology*, 35(4), pp.609-615.
89. Vurgaftman, I., Meyer, J. and Ram-Mohan, L. (2001). Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *J. Appl. Phys.*, 89(11), p.5815.
90. Tersoff, J. (1984). Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B*, 30(8), pp.4874-4877.

91. Cardona, M., Shaklee, L. and Pollak, F. (1966). Electroreflectance at a semiconductor-electrolyte interface: Infrared measurements. *Physics Letters*, 23(1), pp.37-38.
92. Gal, D., Mastai, Y., Hodes, G. and Kronik, L. (1999). Band gap determination of semiconductor powders via surface photovoltage spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 86(10), p.5573.
93. Van Thiel, M., Becker, E. and Pimentel, G. (1957). Infrared Studies of Hydrogen Bonding of Water by the Matrix Isolation Technique. *The Journal of Chemical Physics*, 27(2), p.486.
94. Gerakines, P., Schutte, W., Greenberg, J. and van Dishoeck, E. (1995). The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. [online] Available at: <https://arxiv.org/pdf/astro-ph/9409076.pdf> [Accessed 31 Aug. 2016].

Sitios web

95. <http://www.energymedc.com/Color%20Therapy.htm> Copyright © 2009 Energy Medicine Center. All rights reserved. Site design: Joel S. Price
96. Burns, S. (2016). Chroma Documentation-Chroma 0.2.0 documentation. Chroma.readthedocs.io. Obtenido 16 de Mayo 2016, de <http://chroma.readthedocs.io/en/latest/>
97. Additive Color System. (2016). Facweb.cs.depaul.edu. Obtenida 16 de Mayo de 2016, de http://facweb.cs.depaul.edu/sgrais/color_additive%20system.htm
98. Color Hue. (2016). Facweb.cs.depaul.edu. Obtenida 17 de Mayo de 2016, de http://facweb.cs.depaul.edu/sgrais/color_wheel.htm
99. <http://recursostic.educacion.es/secundaria/edad/2esobiologia/2quincena4/imagenes/reflexion.jpg> usada 10/09/2016
100. http://1.bp.blogspot.com/_js6wgtUcfdQ/TLdzEXlpwCI/AAAAAAAAAOfY/Cu_vijSez2w/s1600/transiciones_espectro_de_rayos_X.png usada 20/09/2016

101. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Anatase-unit-cell-3D-balls.png>, por *Benjah-bmm27*, 00/07/2016
102. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Rutile#/media/File:Rutile-unit-cell-3D.png>, por *Benjah-bmm27*, 00/07/2016
103. Physicsclassroom.com. (2016). *Citar un sitio web - Cite This For Me*. [online] Available at: <http://www.physicsclassroom.com/Class/refln/u1311d6.gif> [Accessed 10 Jul. 2016].
104. Dba.med.sc.edu. (2016). *Citar un sitio web - Cite This For Me*. [online] Available at: http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/images/munsell_solid.gif [Accessed 8 Jul. 2016].
105. Lindbloom, B. (2016). *Colors Not Found In Nature - Page 2*. [online] Cambridgeincolour.com. Available at: <http://www.cambridgeincolour.com/forums/thread38773-2.htm> [Accessed 6 Nov. 2016].
106. Anon, (2016). [online] Available at: <http://www.itp.uni-hannover.de/~zawischa/ITP/whitelight.html> [Accessed 20 May 2016].
107. Quimica.laguia2000.com. (2016). *Catálisis Heterogénea | La Guía de Química*. [online] Available at: <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/catalisis-heterogenea#ixzz4PSvuzAKN> [Accessed 6 Sep. 2016].

Tesis

108. Hansen, T. (2006). *Sintering and Particle Dynamics in Supported Metal Catalysts*. Dobtorado. University of New Mexico & Technical University of Denmark.
109. Bookandpapergroupgathering.files.wordpress.com. (2016). *Citar un sitio web - Cite This For Me*. [online] Available at: <https://bookandpapergroupgathering.files.wordpress.com/2014/05/pigment-timeline.jpg> [Accessed 25 Nov. 2016].