

**EL SISTEMA Pt-Sn Y SU INTERACCION
CON DIFERENTES SOPORTES.**

Tobias Noel Nava Entzana

DOCTOR EN CIENCIAS

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Instituto Mexicano del Petróleo por medio del programa de Ingeniería Molecular por el apoyo proporcionado en el desarrollo de este trabajo.

Al Proyecto D.01234, y al FIES-98-31-III (D.00067).

Mi mas profundo reconocimiento a mi director de tesis Dr. Tomas Viveros García por la guía y asesoramiento de este trabajo.

A la Profesora Elisa Baggio-Saitovitch por haberme aceptado en su laboratorio para la realización de gran parte del trabajo experimental.

A mis compañeros del IMP que de una u otra forma contribuyeron en la realización de este trabajo no podría señalar a todos, sin embargo, quiero mencionar al Téc. Víctor Menéndez a la Téc. Rosa Iséla Conde, a la Téc. Marcelina Estrella y al Téc. Gabriel Pineda, por su valiosa contribución en la parte de la caracterización y análisis.

Finalmente, agradezco a los sinodales Dr. Todor Dimitrov, Dra. Elisa Baggio-Saitovitch, Dr. Pedro Bosch y Dr. Antonio de los Reyes, por el honor que me hacen de integrar este jurado.

CONTENIDO

	Página
CAPITULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II	5
2.1 ANTECEDENTES	5
2.1.1 Precursores	6
2.1.2 Métodos de preparación	6
2.1.3 Soportes	7
2.1.4 Técnicas empleadas	8
2.1.5 Modelos teóricos	11
2.1.6 Estudios por espectroscopía Mössbauer	11
2.2 Objetivo	13
2.3 Objetivos particulares	14
CAPITULO III	15
3 ASPECTOS FUNDAMENTALES	15
3.1 Espectroscopía Mössbauer	15
3.1.2 Efecto Mössbauer	16
3.1.3 Interacciones Hiperfinas	19
3.1.4 Corrimiento Isomérico	19
3.1.5 Desdoblamiento Cuadrupolar	22
3.1.6 Interacciones magnéticas Hiperfinas	27
3.1.7 Textura	31
3.2 Difracción de rayos X	32
3.2.1 El método de Rietveld	33
3.3 Reducción a temperatura programada	34
3.3.1 Termodinámica	35
3.3.2 Oxidos	35
3.4 Microscopía electrónica	39

	CAPITULO IV -----	41
	SECCION EXPERIMENTAL -----	41
4	CARACTERIZACION -----	41
4.1	Espectrómetro Mössbauer -----	41
4.2	Espectroscopía Mössbauer de estaño soportado -----	44
4.3	Difracción de rayos X de estaño soportado -----	44
4.4	Parámetros refinados por análisis Rietveld -----	45
4.5	Preparación de las muestras -----	45
4.6	Reducción a temperatura programada -----	46
4.7	Microscopía electrónica -----	46
4.8	Actividad catalítica -----	46
	CAPITULO V -----	47
	RESULTADOS -----	47
	SISTEMA Sn SOPORTADO -----	47
5.1	TPR -----	47
5.2	Difracción de rayos X -----	48
5.3	Parámetros Mössbauer de referencia para identificar al Sn ⁺⁴ , Sn ⁺² , y Sn ⁰ -	53
5.4	Espectroscopía Mössbauer -----	54
5.5	Discusión de resultados -----	61
5.6	Conclusiones -----	65
	CAPITULO VI -----	66
	RESULTADOS -----	66
	SISTEMA Pt-Sn SOPORTADO -----	66
6.1	Patrones de difracción de rayos X, muestras con 5 % Pt-5 % Sn -----	66
6.2	Patrones de difracción de rayos X, muestras con 1.5 % Pt-1.5 % Sn -----	72
6.3	Espectroscopía Mössbauer, muestras con 5 % Pt-5 % Sn -----	76
6.4	Espectroscopía Mössbauer, muestras con 1.5 % Pt-1.5 % Sn -----	84
6.5	Microscopía electrónica de barrido y de alta resolución -----	91
6.6	Actividad catalítica -----	99
6.7	Discusión de resultados -----	100
6.8	Conclusiones -----	118

Referencias	120
Apéndice A	124
Apéndice B	125
Nomenclatura usada	128

Resumen

Se realizó un estudio del sistema Pt-Sn y de estaño, soportados en alúmina, titania, magnesia y sílice, con el objeto de estimar la interacción del estaño con el platino soportado y el efecto del soporte sobre dichas interacciones, empleando como herramienta fundamental la espectroscopía Mössbauer. El estudio fue completado por difracción de rayos X, reducción a temperatura programada, microscopía electrónica de alta resolución y análisis Rietveld.

Con este objetivo se prepararon muestras bimetálicas con 5 % Pt-5 % Sn y 1.5 % Pt-1.5 % en peso de Sn, soportadas en alúmina, titania, magnesia y sílice y muestras monometálicas con 5 % de estaño en los mismos soportes. Las muestras bimetálicas fueron caracterizadas por espectroscopía Mössbauer a 12 K y 298 K y difracción de rayos X. Adicionalmente, las muestras Pt-Sn en TiO_2 fueron analizadas en difracción de rayos X usando el método Rietveld y por microscopía electrónica de alta resolución. Se realizaron experimentos de actividad catalítica, empleando la deshidrogenación de ciclohexano y usando las muestras bimetálicas de bajo contenido metálico. Las muestras de estaño soportado fueron caracterizadas por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada (TPR).

Para las muestras de estaño soportado, los resultados por TPR muestran las diferentes etapas de reducción del estaño en cada soporte. Los patrones de difracción de rayos X no muestran cambios aparentes entre el soporte, la muestra calcinada y la reducida en alúmina, titania y magnesia; sin embargo, en sílice se observa la presencia de SnO_2 y $\beta\text{-Sn}$ antes y después de la reducción respectivamente. Los resultados por espectroscopía Mössbauer muestran la presencia del SnO_2 después de la calcinación; mientras que después de la reducción se observa la presencia de SnO_2 y SnO. Las cantidades obtenidas de cada especie de estaño presente están en función del soporte utilizado.

Para las muestras Pt-Sn, los patrones de difracción de rayos X indican la presencia de Pt metálico y SnO_2 después de la calcinación; y después de la reducción se observa la presencia de aleaciones del tipo Pt_3Sn y PtSn. Por espectroscopía Mössbauer se observa que después de la calcinación se forma SnO_2 y después de la reducción se observa la presencia de SnO_2 , SnO, Sn^0 y aleaciones Pt_3Sn , PtSn, y PtSn_2 ; obteniéndose en mayor cantidad la aleación PtSn. Los parámetros Mössbauer del Pt-Sn en alúmina después de la reducción,

muestran que la interacción del Sn^{+2} con los iones más electronegativos de la alúmina modifican la estructura electrónica de la alúmina y del estaño. En el caso de las muestras soportadas en TiO_2 , los análisis por difracción de rayos X usando el método de Rietveld, por microscopía electrónica de alta resolución y por espectroscopía Mössbauer indican que el Pt metálico y el SnO_2 quedan encapsulados por una subcapa de TiO_x después de la reducción. Los parámetros Mössbauer y los patrones de difracción de rayos X indican que el Pt metálico y el SnO_2 se difunden en la red del MgO, formando un compuesto de magnesio. Las pruebas de actividad catalítica muestran una alta actividad para el sistema Pt-Sn en alúmina. La poca actividad obtenida y el alto contenido de aleaciones PtSn en sílice indican que las aleaciones PtSn aparentemente no son activas.

La reducibilidad del SnO_2 en los diferentes soportes es más fuerte en SiO_2 y aumenta en Al_2O_3 , TiO_2 y MgO; esta reducibilidad tiene un efecto en la actividad catalítica.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Antes del desarrollo de los catalizadores bimetálicos el catalizador que se usaba en la reformación catalítica consistía en platino soportado. Debido a las condiciones de operación como alta temperatura y estabilidad en la regeneración, el soporte usado fue alúmina, al cual se le adicionó un halógeno. Este catalizador proporcionaba alta actividad catalítica y selectividad por largos períodos de tiempo. La concentración de platino era menor del 1 %. La cantidad del halógeno adicionado fue ajustada para que la acidez de los componentes del catalizador fuera adecuada y obtener gasolina con alto octanaje.

La reformación catalítica con catalizador de platino con sus diferentes variantes (monometálico, bimetálico y polimetálico) representa uno de los procesos básicos en la industria del petróleo posterior a la segunda guerra mundial. Además, es uno de los primeros procesos utilizados a escala mundial con catalizadores bifuncionales, es decir, catalizadores que para su buena operación requieren la presencia de dos tipos de funciones catalíticas en su superficie. En el caso de la reformación catalítica, el catalizador debe poseer tanto sitios ácidos como metálicos.

Históricamente, la reformación catalítica ha sido un generador importante de hidrocarburos aromáticos, los cuales son, en parte, materia prima en la industria petroquímica, y por otra parte incrementan el octanaje de las gasolinas comerciales. La tendencia a la reducción del contenido de plomo en los combustibles para autos que se tuvo en la década de los 80's provocó un auge impresionante del proceso, ya que había una necesidad imperiosa de octanos por procesamiento. La reformación catalítica proporcionaba estos octanos y además un subproducto valioso y necesario: el hidrógeno. Si bien es cierto que la nueva política ecológica a la que se ven sujetas las compañías petroleras impone un aumento sustancial de los hidrocarburos aromáticos, también es cierto, que la industria petrolera a nivel mundial continúa construyendo este tipo de unidades, lo que demuestra que el proceso de reformación catalítica mantiene su posición estratégica dentro de las refinerías.

La aparición de los catalizadores bimetálicos (Pt-Re/Al₂O₃) para la reformación catalítica trajo un cambio de estrategia en los procesos industriales de reformación catalítica, ya que estos nuevos catalizadores presentan una alta resistencia a la desactivación por carbón, mayor estabilidad en la dispersión del metal y una capacidad superior de recuperación de sus propiedades después de la

regeneración, lo que permite que se recupere su máxima actividad para el inicio de cada nuevo ciclo de operación.

Los procesos semi-regenerativos con catalizador bimetálico, por lo general, usan como carga gasolina primaria o mezclas de esta gasolina con la proveniente de los procesos térmicos, con límites de destilación entre 343–474 K. No obstante, cualquiera que sea la alimentación, ésta debe hidratarse para eliminar compuestos organometálicos, de azufre, de nitrógeno, de oxígeno e insaturados. Los catalizadores con dos o más metales exigen niveles de contaminantes mucho más bajos que en el caso de los monometálicos.

El proceso semi-regenerativo Rheniforming (que apareció a principios de los 70's) fue diseñado especialmente para trabajar con catalizadores bimetálicos Pt-Re/Al₂O₃, los cuales están constituidos típicamente por 0.375 % en peso de cada metal, 1% de halógeno (Cl₂) y el resto Al₂O₃.

Las necesidades cada vez mayores de hidrocarburos aromáticos para la industria petroquímica, de mayor octanaje en las gasolinas debido a las restricciones legales en el uso del tetraetilo de plomo, y la capacidad de los catalizadores bimetálicos para recuperar su actividad catalítica después de ser regenerados, permitieron la aparición de los procesos con regeneración continua con catalizadores bimetálicos.

Las ventajas de este proceso aunadas a las de los catalizadores bimetálicos permiten obtener mayores rendimientos de gasolina de alto octano, mayor producción de H₂ por barril de materia prima procesada y un precio de octano más bajo.

Existen dos tipos de procesos de regeneración continua: El Platforming (reformación de nafta sobre catalizador de platino) de la UOP (Universal Oil Products) y el de aromatización del IFP (Instituto Francés del Petróleo).

En el proceso aromatización, el objetivo principal es obtener gasolina reformada con un alto contenido de aromáticos de la fracción BTX (benceno, tolueno, xileno). El proceso apareció en 1976, el catalizador es bimetálico del tipo Pt-Sn/Al₂O₃, el cual está dotado de propiedades especiales para resistir la atrición que se produce en el sistema de circulación del catalizador. El sistema consiste de cuatro reactores conectados en serie, el catalizador fresco entra en la parte superior del primer reactor, por gravedad lo recorre axialmente, cuando sale de él por la parte inferior, con la ayuda de una corriente rica en H₂, es transportado a la parte superior del segundo reactor y así sucesivamente hasta que abandona el cuarto reactor de donde se transporta al

sistema de regeneración. Este sistema funciona por lotes y en cada uno de estos no se regenera más del 5 % del catalizador.

El sistema Platforming de regeneración continua inicia su operación a escala industrial en 1971. En este proceso la sección de reacción de lecho móvil se encuentra acoplada a una sección de regeneración, ambas diseñadas para operación continua. La zona de reacción puede ser operada independientemente a la de regeneración. La sección puede ser diseñada para regenerar a una velocidad determinada.

El catalizador regenerado se recircula a la zona de reacción con lo que esencialmente se estará reformando con catalizador fresco, o sea con una alta actividad y alta selectividad. Otra ventaja adicional del proceso Platforming con regeneración continua (CCR) es que la sección de regeneración puede acoplarse fácilmente con posterioridad, si en un principio se optó por un platforming semiregenerativo.

Para ser regenerado el catalizador debe ser transferido de los reactores al regenerador. Lo anterior se logra por medio de un proceso intermitente de transferencia controlada por dos sistemas lógicos: uno para el catalizador gastado y otro para el regenerado. El sistema platforming consiste de tres reactores acoplados uno sobre otro, el catalizador a regenerar fluye por gravedad del fondo del último reactor a través de un colector hacia una tolva de almacenamiento y de allí a un elevador donde, por la acción de una corriente de nitrógeno, es transportado a una tolva de venteo situada en la parte superior de la torre de regeneración. El catalizador, nuevamente por gravedad baja del regenerador, el cual tiene un diseño similar al de los reactores, de ahí pasa a un colector en donde se realizan las adiciones del catalizador nuevo (de reposición). Por un sistema similar al utilizado para transportar el catalizador del fondo del reactor al domo de la torre de regeneración, el catalizador regenerado es transportado a la zona de reducción, sólo que en este caso, el gas de transporte es H_2 producido durante la reacción. Nuevamente, por gravedad el catalizador se desplaza por los reactores hasta llegar al fondo del último reactor y reiniciar el ciclo (1, 2) Las ventajas que presenta este catalizador es que se requieren bajas presiones de operación, se puede emplear en procesos de regeneración continua, presenta una alta estabilidad durante la reacción, incrementan la selectividad a productos de alto octanaje, disminuye la formación de carbón, comparada con los monometálicos

En el capítulo II de esta tesis se describen algunos antecedentes del sistema Pt-Sn en los últimos años. El capítulo III trata los aspectos fundamentales de la espectroscopía Mössbauer, la

difracción de rayos X y la reducción a temperatura programada. En el capítulo IV se describen los equipos utilizados para la caracterización del sistema catalítico. El capítulo V contiene los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada del estaño soportado en alúmina, titania, magnesia y sílice, estos resultados fueron publicados en las revistas *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *Hyperfine Interactions*. El capítulo VI contiene los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X del sistema Pt-Sn soportado en alúmina, titania, magnesia y sílice, con una concentración en peso de 1.5 % Sn-1.5 % Pt y 5 % Sn-5% Pt, estos resultados fueron enviados a la revista *Hyperfine Interactions*. En este mismo capítulo se tienen resultados de microscopía electrónica de barrido y de alta resolución del Pt-Sn soportado en titania con una concentración de 1.5 %.

CAPITULO II

2.1 ANTECEDENTES.

En los últimos años, se ha estudiado extensivamente el sistema Pt-Sn (3-7), debido a su amplio uso en los procesos de reformación y deshidrogenación catalítica de hidrocarburos, como se expuso en el capítulo anterior.

A pesar de la extensa investigación que se ha realizado sobre este catalizador para determinar la influencia del estaño en el catalizador Pt/Al₂O₃ queda aún sin una respuesta definitiva la función del estaño en la estructura y en la fase activa del catalizador.

De los estudios que se han reportado del sistema Pt-Sn, existen varias interpretaciones, las principales son:

- El estado de oxidación de los metales depende del soporte (Al₂O₃, SiO₂)
- En la formación de aleaciones PtSn, la mayoría de los investigadores coinciden en que el sistema es activo cuando la proporción es alrededor de 1:1 en alúmina.
- La fase activa es reportada como Pt-O-Sn⁺² y la formación de aleaciones Pt-Sn dispersadas en un porcentaje minoritario (menos del 1 %).
- El Sn se deposita en el soporte y modifica las propiedades de este soporte (Al₂O₃), provocando que el Pt se disperse haciendo más activo al catalizador.

Se ha reportado (8) que el estado de oxidación final del estaño Sn⁺⁴, Sn⁺², Sn⁰ y la cantidad de cada especie depende de la naturaleza del soporte, de los precursores metálicos empleados, del método de preparación empleado y del tratamiento térmico de la muestra.

Aunque el sistema Pt-Sn es usado ampliamente en los procesos de reformación catalítica de hidrocarburos, existe una gran controversia sobre el tipo de interacción entre estos dos metales. Se ha reportado (9-12) que el mejoramiento de la actividad catalítica se correlaciona con la formación de aleaciones del tipo PtSn. Si estas aleaciones están presentes se puede pensar que contribuyen a un efecto electrónico. Si las aleaciones no están presentes debe existir algún tipo de interacción entre estos dos metales, esta interacción puede ser a través del soporte. Entonces es importante entender la naturaleza de estas interacciones que pueden alterar el comportamiento del sistema catalítico.

Cuando tratamos de entender la naturaleza de la interacción entre estos dos metales, primero debemos entender cómo se comportan estos metales en el soporte y qué tipo de aleaciones pueden formarse. Las aleaciones que pueden formarse son PtSn, Pt₃Sn, PtSn₄, Pt₂Sn₃ (13).

Cuando dos metales como el platino y el estaño se combinan para formar aleaciones, existen tres escenarios posibles:

- Que ambos metales sean inactivos para una reacción en particular pero que la aleación sea activa.
- Que ambos metales sean activos pero que la aleación formada posea mayor actividad o diferente selectividad
- Que uno de los metales sea inactivo para una reacción específica.

2.1.1 Precursores

En un método de preparación industrial del Pt-Sn /Al₂O₃ el precursor del estaño es SnCl₄, el cual es adicionado durante la síntesis de la alúmina; el estaño es mezclado con nitrato de aluminio en medio básico (14). En las preparaciones no industriales, los precursores metálicos usados en la mayoría de los estudios realizados son H₂PtCl₆ · 6H₂O y SnCl₂ · 2H₂O para el platino y el estaño respectivamente. Para fines de investigación, se han utilizado otros precursores metálicos (15). Jordi et al. (16) usan SnCl₂ y un complejo de [PtCl₂(PPh₃)₂] como precursores metálicos en SiO₂ para la activación catalítica de CO₂. La influencia de este precursor de platino contrasta drásticamente con los precursores tradicionales, se observa que el comportamiento catalítico mejora, debido a que la dispersión del platino es mayor con estos precursores y el tamaño de cristal es menor comparado con el platino depositado con los precursores tradicionales. Sin embargo, el mejoramiento en la activación catalítica es atribuido a la formación de aleaciones PtSn. Narcis et al. (17), utilizan complejos organometálicos del tipo cis-[PtCl₂(PPh₃)₂], trans-[PtCl(OH)(PPh₃)₂] y cis-[PtCl(SnCl₃)(PPh₃)₂] como precursores metálicos y obtienen alta conversión en la hidroformilación de 1-penteno con este último precursor; el efecto es atribuido a una mayor dispersión de los metales y a un incremento en la fuerza de interacción entre el estaño y el soporte. En este estudio utilizan XPS para identificar los estados de oxidación del platino y del estaño. No obstante Lau y Wertheim (18) han establecido que el Sn⁺² y el Sn⁺⁴ no son distinguibles por esta técnica, con lo cual se tienen dudas sobre la información generada por esta técnica.

2.1.2 Métodos de preparación

Los métodos de preparación utilizados han sido la impregnación (19), el proceso sol-gel y el SMAD, Balakrishnan et al. (20) utilizan el proceso sol-gel como método de preparación y

encuentran que el grado de desactivación disminuye en la isomerización, hidrociclización e hidrogenación de n-hexano conforme aumenta la cantidad de estaño. Además, observan que la selectividad en la isomerización de n-hexano aumenta considerablemente, este efecto es atribuido a que durante la preparación por este método la interacción entre el platino y el estaño y entre estos metales con el soporte aumenta. Gómez et al. (21) también sintetizan por el método sol-gel, por adsorción de oxígeno y CO observan un aumento en la dispersión del platino; en este mismo estudio no observan la presencia de estaño por difracción de rayos X ni por microanálisis de rayos X por energía dispersiva (EDX). El efecto se lo atribuyen a que el estaño está dentro de la estructura de la alúmina. Yong-Xi et al. (8) utilizan un método especial de preparación denominado "solvated metal atom dispersion" (SMAD), que consiste en evaporar al estaño en la superficie del platino soportado en alúmina, el platino y el estaño están libres de óxido. El objetivo principal de utilizar este método es producir platino y estaño con una alta interacción (aleaciones PtSn) y bien dispersos. Estos autores reportan que cuando la cantidad de estaño es alta, éste forma capas en la superficie del platino y de la aleación PtSn e inhibe las propiedades catalíticas y cuando la cantidad de estaño es baja, el catalizador posee propiedades únicas cuando es comparado con los métodos tradicionales.

2. 1.3 Soportes

Para fines de investigación se han utilizado además de la Al_2O_3 otros soportes como SiO_2 (7, 22, 23), MgO (24, 25), y C (26, 27) para estudiar la interacción entre estos dos metales, además de que se han encontrado otras aplicaciones en diferentes reacciones catalíticas (26). Yong-Xi et al. (28), estudian el comportamiento del platino y estaño en sílice y en alúmina y observan que en el primer soporte, el estaño se reduce más fácilmente a la valencia cero que en alúmina; también observan que el β -Sn se forma fácilmente en SiO_2 cuando la cantidad de estaño adicionado es alta. El mismo comportamiento en la formación de aleaciones es observado por Meitzer et al. (29) y por Srinivasan et al. (30). En MgO se ha encontrado (25) que la interacción Pt-Sn es fuerte con este soporte y la formación de aleaciones es más difícil. En carbón activado, Román et al. (27) comparan dos tipos de carbón, uno puro y otro sometido a un proceso de oxidación con H_2O_2 antes de la impregnación de los metales. Estos autores observan la formación de aleaciones PtSn y una menor cantidad de especies $Pt-O-Sn^{+2}$ y Pt puro, observan que la actividad en la deshidrogenación de ciclohexano es mayor en el catalizador sometido a un proceso de oxidación previo. Este efecto es atribuido a que debido a la interacción de los átomos de oxígeno con la

superficie del soporte el Pt se deposita en la parte externa de la superficie del soporte; por lo que los reactantes son más fácilmente accesibles a los sitios del Pt. Fabio et al. (31) comparan la Al_2O_3 y el Nb_2O_5 como soportes y observan un comportamiento diferente; en alúmina existe un efecto de dilución del platino por la presencia del estaño, este efecto ocasiona una disminución en la deshidrogenación de ciclohexano a benceno, en Nb_2O_5 la presencia de estaño aumenta la deshidrogenación a benceno, los autores atribuyen este efecto a la presencia de aleaciones PtSn en Nb_2O_5 y a que la movilidad de los metales en Nb_2O_5 es mayor que en Al_2O_3 . Recientemente Margitfalvi et al. (32) han empleado zeolitas (mordenitas) y producen dos tipos de catalizadores en la isomerización de n-hexano. Cuando la relación Sn/Pt es baja se forman aleaciones PtSn. Sin embargo, el sistema es activo, pero cuando la relación Sn/Pt aumenta, se forman nanopartículas de aleación y ancladas en la superficie de la zeolita, se forman otras especies de estaño, ocasionando que la selectividad catalítica disminuya.

Aguilar et al. (33) reportaron la interacción de H_2 con Pt-Sn soportado en aluminato de zinc y observaron que después de la reducción cuando se tiene Sn en aluminato de zinc, la mayor parte del Sn pasa de Sn^{+4} a Sn^{+2} y para el caso del Pt en aluminato de zinc la mayor parte del Pt pasa de Pt^{+4} a Pt^0 y para el caso de Pt-Sn en aluminato de zinc, el Sn inhibe la interacción Pt- H_2 . A bajas concentraciones de Sn la dispersión de Pt aumenta probablemente debido a que el Sn evita que el Pt se sinterice. A concentraciones mayores de Sn se inhibe la quimisorción de H_2 en Pt probablemente debido a que se forman capas de Sn en Pt.

2.1.4 Técnicas empleadas

Una gran variedad de técnicas se ha empleado para la caracterización y determinación de la estructura cristalográfica del sistema Pt-Sn- Al_2O_3 . Gran parte de estas técnicas ha sido enfocada para determinar la formación de las aleaciones PtSn; y en un sentido más general, para entender el tipo de interacciones que existe entre el platino y el estaño

Lieske et al. (34) han encontrado por reducción a temperatura programada (TPR) que el estaño se encuentra como Sn^{+4} y Sn^{+2} después de calcinar muestras que contienen estaño soportado en alúmina y también probaron que en el sistema Pt-Sn, después de la reducción, la mayor cantidad se encuentra como Pt-Sn⁺²- Al_2O_3 , y que poca cantidad de estaño forma aleaciones con el platino. Los estudios realizados por Baronetti et al. (35) y De Miguel et al. (19) también por TPR han sido enfocados con el objetivo de demostrar la existencia de las aleaciones PtSn y éstas como la fase activa del sistema catalítico, Baronetti reporta en las reacciones de deshidrogenación de

ciclohexano y en la hidrogenólisis de ciclopentano, que el estaño se reduce a Sn^0 sólo cuando está presente el platino y cuando no está presente el estaño no se reduce a Sn^0 .

Los estudios realizados por espectroscopía electrónica de rayos X (XPS) realizados por Balakrishnan et al. (36) indican que después de la reducción en alúmina la mayor parte del estaño está como Sn^{+2} o Sn^{+4} ; y cuando los metales son soportados en SiO_2 la mayor parte del estaño se encuentra formando aleaciones con el platino. En los estudios realizados por Baronetti et al. (35) y Yong-Xi Li et al. (8) no se puede diferenciar el Sn^{+2} y el Sn^{+4} por esta técnica, ya que como se menciona en los párrafos anteriores, el Sn^{+2} y el Sn^{+4} no son distinguibles por esta técnica (18).

Los estudios por microscopía electrónica de transmisión (37) revelan la formación de aleaciones del tipo PtSn_2 , y no observan la formación de aleaciones PtSn en catalizadores preparados en una proporción $\text{Pt}:\text{Sn} = 1:3$ en una alúmina de alta área superficial; Srinivasan et al. (30) han reportado que el tipo de aleaciones que se forman depende del soporte y del área del soporte y de la relación entre el Pt y el Sn. Así, en un soporte de área superficial baja cuando la relación Sn/Pt es baja las aleaciones que se forman son Pt_3Sn y PtSn y Pt metálico en forma de cúmulos (clusters). Cuando la relación Sn/Pt es alta las aleaciones que se forman son PtSn , Pt_2Sn_3 y PtSn_4 . Cuando se forma este último y el β -Sn en una misma muestra son difíciles de diferenciar debido a que su estructura cristalográfica es muy similar. Handy et al. (38) comparan el comportamiento del Pt y del Sn en carbón y en alúmina y observan que antes de la reducción en carbón el estaño se encuentra como SnO_2 y reportan que la interacción entre el SnO_2 y el carbón es débil, después de la reducción observan aleaciones del tipo PtSn y PtSn_2 . En alúmina, una parte del estaño reacciona con la alúmina para formar un óxido metálico en la superficie y esta fase formada no es fácilmente reducible a un estado metálico.

Los estudios por EXAFS y XANES realizados por Caballero et al. (39) utilizando precursores organometálicos en la preparación y usando celdas de atmósfera controlada, observan que el Pt y el Sn soportado en alúmina se encuentran en una mayor parte formando aleaciones y una pequeña cantidad de Sn se encuentra en forma oxidada como Sn^{+2} ; estos autores definen al sistema como complejo, formado por SnO disperso en la superficie de la alúmina y Pt-Sn altamente dispersado, el sistema propuesto es Pt-O-Sn^{+2} en alúmina.

Los estudios realizados por EXAFS de El Abed et al. (40) utilizando precursores $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{SnCl}_6]$ no soportados, muestran que el complejo de platino se conserva aún después de secar a 120°C , pero algunos átomos de oxígeno aparecen en la esfera de coordinación del

estaño probablemente debido a la exposición al aire. Después de la calcinación, se forma platino metálico y después de la reducción se forman aleaciones PtSn. Cuando este sistema se soporta en alúmina, después del secado, aparecen algunos átomos de cloro en la esfera de coordinación del platino, además de los cuatro iones de amonio ligados; los vecinos del Sn muestran una reacción de sustitución de átomos de cloro por oxígenos del soporte; después de la reducción en H_2 se forman cúmulos de platino y aleaciones PtSn cuando la medición se hace en presencia de aire. El estaño está presente como metal cubierto por el óxido de estaño y en forma de aleaciones PtSn en la vecindad de los cúmulos de platino. Los alrededores del platino y del estaño después de la reducción se modifican ligeramente cuando las muestras se almacenan en condiciones no especiales, las interacciones Pt-Sn son inestables y pueden modificarse con tratamientos de reoxidación, que cambian las propiedades catalíticas.

La formulación del catalizador comercial parece indicar que el Sn se encuentra en la red de la alúmina o que el Sn se encuentra disperso en los cristales del Pt (9). Los estudios por difracción de rayos X, muestran que los parámetros de la celda del Pt puro no se modifican en el catalizador Pt-Sn/ Al_2O_3 preparado con un compuesto que contiene alúmina y estaño (14), Srinivasan et al. (41) proponen que después de la reducción se forma una fase de alúmina-estaño, sin embargo esta fase no ha sido identificada por rayos X.

En otros estudios por rayos X realizados por Srinivasan et al. (30) se observan que para una serie de catalizadores conteniendo 1 % Pt y variando la cantidad de Sn desde una relación 1:1 hasta 1:10, el platino y el estaño forman aleaciones del tipo PtSn en todas las muestras y cuando la proporción es 1:5 se forman aleaciones también PtSn en un catalizador soportado en SiO_2 de 800 m^2/g . En cambio la fase β -Sn se observa en catalizadores soportados en SiO_2 con la misma relación pero con un área de 340 m^2/g . En el estudio realizado por Kappenstein et al. (42) y usando precursores organometálicos en una relación 1:1 de Pt y Sn, estos autores observan la formación de aleaciones PtSn y Pt_3Sn en mayor cantidad.

En los estudios por microcalorimetría para investigar el efecto del Sn en las propiedades ácidas y básicas en la alúmina (43) se han realizado mediciones de los calores de adsorción de NH_3 y CO_2 para medir el número y la fuerza de sitios ácidos y básicos y se observa que la adición de SnO_2 y SnO a la γ - Al_2O_3 tiene efectos diferentes en las propiedades superficiales. El SnO_2 tiene un efecto tal que provoca la disminución del número de sitios ácidos fuertes e incrementa el número de sitios ácidos débiles de la alúmina. Sin embargo el SnO causa una disminución considerable de la

fuerza y el número de sitios ácidos, además de debilitar los sitios ácidos de Lewis asociados con los cationes de la alúmina, eliminando la basicidad del soporte, por lo que el SnO es efectivo para neutralizar las propiedades ácidas y básicas de la alúmina.

En los estudios por infrarrojo realizados por Palazov et al. (44) sobre Pt-Sn/ δ -Al₂O₃ se ha observado la adsorción de CO a temperatura ambiente, los resultados fueron obtenidos después de cubrir la superficie del catalizador con CO. Cuando se tiene sólo Pt en una concentración de 5 % con el soporte, se observa una banda a 2090 cm⁻¹. Esta banda es asignada al CO adsorbido en los sitios del Pt. Al agregar 2 % de Sn se observa un pico a 2060 cm⁻¹, al seguir agregando Sn hasta un 5 % (5 %Pt-5 %Sn) el pico se desplaza hasta 2053 cm⁻¹. Entonces el incremento en Sn corre la banda de adsorción a frecuencias menores; esto ha sido atribuido a una modificación electrónica de la superficie del Pt por el Sn. Una donación de electrones del Sn al Pt sugiere esta disminución de la frecuencia. Los cálculos cuánticos realizados por Jianyi et al. (23) combinados con los estudios por infrarrojo apoyan estos resultados. Sin embargo los estudios de Balakrishnan et al. (45) por infrarrojo no encuentran evidencia de una interacción electrónica entre el Pt y el Sn en el sistema reducido Pt-Sn/Al₂O₃.

2.1.5 Modelos Teóricos

El estudio teórico realizado por Castillo et al. (46) propone que en el catalizador Pt-Sn comercial la aleación no es la responsable del mejoramiento de la actividad del platino y que el Sn es un inhibidor catalítico del Pt. Sugiere que el Sn está relacionado principalmente con el soporte en vez del platino. Sus resultados teóricos muestran que las partículas de platino son activas, pero esta actividad mejora con la adición de Sn. Así, la ventaja de agregar Sn no es la formación de aleaciones PtSn, el Sn adicionado en la preparación va al soporte y el soporte es modificado, incrementando la acidez de la superficie, evitando el crecimiento de partículas grandes; este proceso incrementa por lo tanto la dispersión del metal activo.

2.1.6 Estudios por espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer ha sido usada para estudiar las interacciones, los procesos de oxidación y en reducción de metales soportados tales como: hierro, estaño, rutenio, europio, oro y platino, la sensibilidad de esta técnica la hace adecuada para este tipo de estudios (47- 52).

Se ha utilizado la espectroscopia Mössbauer como una evidencia de la formación de diferentes especies de estaño en forma oxidada y principalmente para identificar la formación de aleaciones; algunos trabajos se realizaron utilizando altas concentraciones de metal, los espectros resultantes

son complejos y con mucha incertidumbre acerca de la asignación de las diferentes especies de estaño tanto en las aleaciones como en el estaño en forma oxidada.

Los estudios realizados en este sistema por espectroscopía Mössbauer muestran cambios en el estado de oxidación del estaño, después de la reducción con hidrógeno, pero los anchos de los picos de las especies reducidas evitan una asignación de las diferentes especies de estaño (53, 54).

Encontrar evidencias de la formación de aleaciones PtSn en el sistema Pt-Sn en alúmina es aún un trabajo difícil. El espectro Mössbauer del estaño metálico está en 2.5 mm/s con respecto al $\text{CaSn}^{119\text{m}}\text{O}_3$, a medida que el estaño forma aleaciones con el platino el pico se corre a la izquierda, esta región se traslapa con la del Sn^{+2} después de la reducción, lo que hace complejo el análisis de las especies formadas y sobre todo el tipo de interacción producida.

En el estudio realizado por Kuznetsov et al. (53) en el intervalo de 77 a 298 K, reportan que el Pt-Sn en alúmina es un sistema multicomponente en el cual el estaño se encuentra como Sn^{+4} , Sn^{+2} , y Sn^0 interaccionando con el platino y con la alúmina. El platino de acuerdo con Kuznetsov et al. forma todo tipo de aleaciones con el estaño. En el estudio de espectroscopía Mössbauer realizado a temperatura ambiente por Yong-Xi et al. (8), utilizando el método de preparación SMAD, no se observa Sn^{+2} después de la reducción por espectroscopía Mössbauer. Weishen et al. (25) realizan un estudio por espectroscopía Mössbauer del Pt-Sn soportado en Al_2O_3 , MgO, C, y SiO_2 , en este estudio además de determinar los estados de oxidación de las especies de estaño por medio del corrimiento isomérico, determinan el área relativa de los espectros para medir la reducibilidad del PtSn con el soporte. Las mediciones las realizan a temperatura ambiente por lo que la fracción libre de retroceso (f) o factor Lamb-Mössbauer de las especies de estaño es diferente a esta temperatura. En el estudio realizado por Hobson et al. (54), los espectros son obtenidos en el intervalo de 77 a 298 K y se utiliza estaño enriquecido en la preparación; Hobson et al. determinan que el Pt se encuentra como PtO_2 y el Sn como SnO_2 después de la calcinación; después de la reducción el platino forma pequeñas partículas metálicas que son dispersadas por la presencia del SnO_2 , se produce una gran cantidad de SnO que interacciona con el soporte. Este modelo del sistema catalítico lo proponen con base en un análisis del corrimiento isomérico y del desdoblamiento cuadrupolar. Cortrigh et al. (5) estudian la interacción Pt-Sn en SiO_2 y observan que se forman aleaciones PtSn que inhiben la deshidrogenación de isobutano.

De lo anterior se observa que a pesar del extenso trabajo que se ha realizado en este sistema existen aún muchas controversias acerca del comportamiento y de la fase activa de este sistema catalítico. La ausencia de un estudio sistemático acerca de la estructura electrónica del sistema Pt-Sn nos motiva a realizar este trabajo. En este trabajo hemos estudiado el comportamiento electrónico del estaño y su interacción con el platino y la alúmina. Con el objetivo de entender el comportamiento del Pt-Sn, hemos seleccionado otros soportes además de la alúmina. El trabajo está dividido en dos etapas, en la primera se preparó estaño con una concentración de 5 % peso, en alúmina, titania, magnesia y sílice; en la segunda etapa se preparó Pt-Sn con una concentración de 1.5 y 5 %, soportado en los mismos soportes. De los estudios realizados por espectroscopía Mössbauer muy pocos se han realizado a baja temperatura con lo cual la información generada a temperatura ambiente es difícil de analizar y por tanto los resultados obtenidos son poco confiables. A diferencia de otros estudios en este trabajo hemos obtenido espectros Mössbauer a 12 K y a temperatura ambiente de catalizadores con una concentración de 5 % y 1.5 % peso de estaño

2.2 OBJETIVO

Con el objeto de entender el comportamiento del estaño soportado en alúmina, titania, magnesia y sílice, en este trabajo se utiliza la espectroscopía Mössbauer para estudiar los estados de oxidación, la estructura y el enlace del estaño, tanto en el estado oxidado como reducido. El estudio es complementado con difracción de rayos X, reducción a temperatura programada y microscopía electrónica de alta resolución

El objetivo de estudiar otros soportes diferentes a la alúmina está basado en reportes que mencionan que algunos óxidos básicos (55) tales como MgO, CaO, SrO, y BaO, usados como soportes, poseen actividad catalítica, y selectividad y en el caso del MgO cuando se mezcla con SiO₂ presenta sitios ácidos que son necesarios para la reformación catalítica.

Este trabajo tiene como finalidad estudiar el sistema Pt-Sn soportado con el objetivo de:

Estudiar la interacción del estaño con el platino soportado y el efecto del soporte sobre dichas interacciones, empleando como herramienta fundamental la espectroscopía Mössbauer.

2.3 OBJETIVOS PARTICULARES

Este trabajo tiene como objetivos particulares:

- Estudiar la interacción del Sn soportado en Al_2O_3 , TiO_2 , MgO y SiO_2 .
- Estudiar la interacción del estaño con el platino soportado y el efecto del soporte sobre dichas interacciones.
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores Pt-Sn en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno.
- Estudiar la correlación entre la actividad catalítica observada con las fases cristalinas presentes.
- Complementar el estudio utilizando otras técnicas como reducción a temperatura programada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución.

CAPITULO III

3. ASPECTOS FUNDAMENTALES

3.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

El efecto Mössbauer consiste en la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin retroceso. Este fenómeno evolucionó rápidamente a una técnica espectroscópica llamada *espectroscopia Mössbauer* por ser sensible a cambios de energía del orden de 10^{-8} eV, la cual puede proporcionar información única sobre el comportamiento nuclear y electrónico de los átomos en la materia. Aunque el efecto Mössbauer se inició en la física nuclear de bajas energías, es en química donde el efecto Mössbauer ha demostrado ser una técnica con gran potencial y novedad, debido al tipo de información obtenida, entre los cuales se puede citar: la medida de parámetros de óxido-reducción, fenómenos de covalencia, información sobre las simetrías locales y gradientes de campo eléctrico en estructuras cristalinas, información sobre el desequilibrio de electrones *p* y *d* en compuestos químicos, determinación de energías de separación entre distintos estados orbitales.

El elemento más comúnmente empleado para la aplicación del efecto Mössbauer es el fierro, debido a la baja energía del primer estado excitado, alto coeficiente de conversión interna y estrecho ancho de línea, que lo hacen muy adecuado para el análisis de energías del orden de los enlaces químicos de los compuestos que contienen este elemento. Se ha encontrado que alrededor de 92 isótopos de 45 elementos (entre ellos Sn, Ru, Re, Os, Ir, Pt, Au, etc) experimentan transiciones gamma sin retroceso en las condiciones adecuadas. Sin embargo no todos estos elementos se han utilizado en la práctica, ya que además de las características ya mencionadas, se debe tener un precursor de vida media convenientemente larga.

En espectroscopia Mössbauer se trabaja con distintos parámetros, los cuales se clasifican en la siguiente forma:

- Los parámetros que dependen de la dinámica de los núcleos emisores y absorbedores en sólidos, los cuales incluyen la probabilidad del efecto y su dependencia con la temperatura.
- Los parámetros hiperfinos conocidos como corrimiento isomérico (IS), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) y magnético (H) que dependen, respectivamente de la interacción de la carga Z_e , del momento cuadrupolar eléctrico Q y del momento magnético dipolar del núcleo, con campos eléctricos y magnéticos generados por los electrones y momentos extranucleares (del propio átomo o de la red) intercrystalinos e intermoleculares.

3.1.2 EFECTO MÖSSBAUER.

Para producir la absorción resonante de energía, se requiere una fuente de energía y un absorbedor. Suponiendo que el absorbedor sea el núcleo de ^{57}Fe presente en una muestra a ser estudiada, y además que los núcleos de ^{57}Fe estén en su estado fundamental en interacción con los nucleones, entonces este núcleo de ^{57}Fe puede sufrir una transición a su primer estado excitado (14.4 keV), a través de la absorción de un rayo gamma (fotón) que coincida con la energía de transición. Los fotones son producidos en la fuente radiactiva por decaimiento de un núcleo radiactivo, ^{57}Co en este caso, al estado excitado de ^{57}Fe el cual decae a su estado fundamental emitiendo rayos gamma de 14.4 keV y en su defecto rayos X o electrones por conversión interna. La distribución de energía de los fotones emitidos requeridos para la absorción es determinada por el tiempo de vida media del estado excitado y por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Específicamente, la línea de emisión o absorción tiene una forma Lorentziana o de Breit-Wigner en la cual la intensidad $I(E)$ depende de la energía E , y está dada por:

$$I(E) = [k \Gamma / 2\pi] [1 / (E - E_0)^2 + (\Gamma / 2)^2] \quad (3.1)$$

Donde Γ es el ancho a la altura media y es igual a 4.7×10^{-12} keV para el ^{57}Fe y k es la probabilidad de emisión / absorción sin retroceso desde la fuente).

El problema en observar la resonancia es que la emisión del rayo gamma causa un retroceso del núcleo (átomo). Las ecuaciones de conservación de momento y energía muestran que debido a este retroceso la energía del rayo gamma E_γ , no es igual a la energía de transición nuclear E_0 , sino a $E_0 - E_R$. La energía de retroceso E_R es:

$$E_R = E^2 / (2 m c^2) \quad (3.2)$$

Donde m es la masa del núcleo y c es la velocidad de la luz. Para ^{57}Fe , E_R es 2×10^{-6} keV. Entonces el rayo gamma emitido del núcleo libre estacionario tiene una energía cercana a 10^6 anchos de línea menor que E_0 , consecuentemente la energía del rayo gamma requerida para producir una absorción resonante por un núcleo libre estacionario debe tener un ancho de línea alrededor de 10^6 veces mayor. De la figura 3.1 podemos ver que la probabilidad de que un rayo gamma emitido tenga suficiente energía para producir absorción resonante es cero.

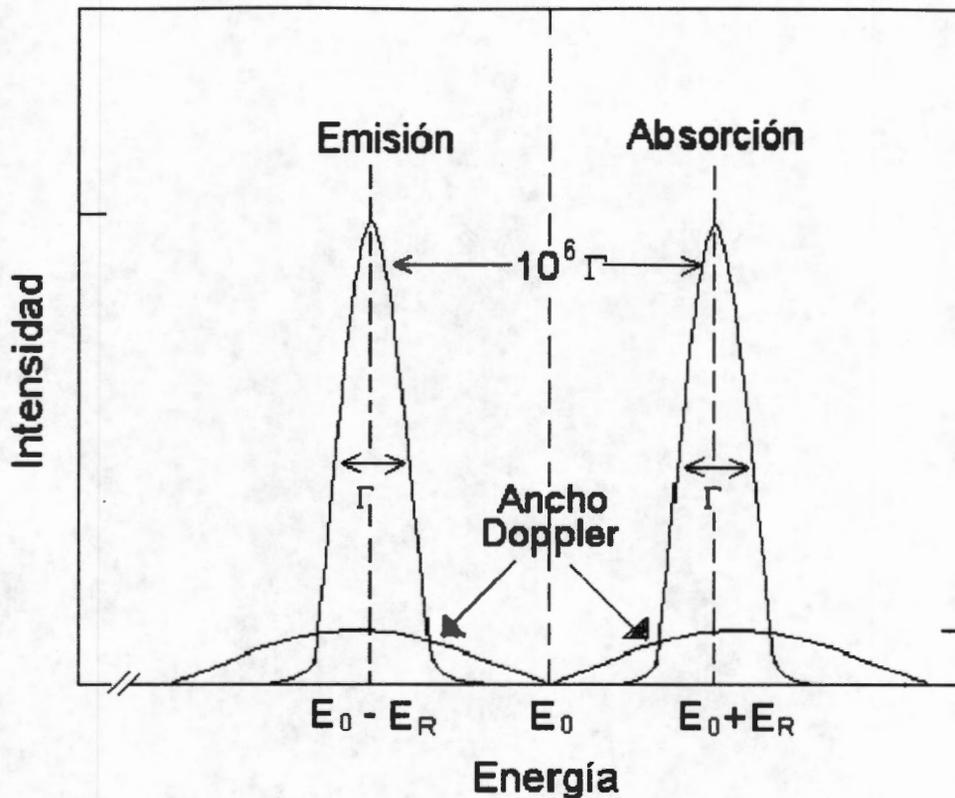


Figura 3.1 Líneas de emisión y absorción (^{57}Fe)

En el efecto Mössbauer básicamente el núcleo unido al sólido puede sufrir emisión y absorción sin retroceso. Un átomo en un sólido por analogía es como un rifle sobre un costal de arena. Si el momento del retroceso E/c es transferido totalmente al sólido o en el caso del rifle al costal de arena, m en la ecuación (3.2) aumenta (tomando la masa de todo el sólido) y E_R tienden a cero.

El concepto clásico de que el momento de retroceso debe ser transferido a una masa grande tiene validez pero una explicación completa del efecto Mössbauer requiere de la mecánica cuántica. Un cuanto de energía vibracional en un sólido es llamado fonón. Para que un rayo gamma este libre de retroceso durante la emisión o absorción, el estado final del sólido debe ser igual al estado inicial. Esto significa, que la energía interna permanece constante y no deben crearse ni destruirse fonones. Esto es también explicado por el modelo de Einstein para sólidos en los cuales los niveles de vibración están espaciados y sólo hay energías $n\hbar\omega_E$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) permitidas para el fonón.

De acuerdo con la mecánica cuántica la probabilidad f de que se produzca la absorción sin retroceso si la red está en su estado de vibración fundamental:

$$f = \exp[-E_R / \hbar \omega_E] \quad (3.3)$$

Donde f es conocida como el factor Lamb-Mössbauer, esta ecuación puede escribirse como:

$$f = \exp[-\langle x^2 \rangle E_\gamma^2 / (\hbar c)^2] \quad (3.4)$$

Donde $\langle x^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio del átomo Mössbauer.

Una característica importante en la formulación del modelo cuántico es que cuando se promedia la energía de retroceso E_R , en un número grande de eventos, siempre hay una contribución de esta energía y la distribución del ancho de energía para la absorción o emisión, muestra un ensanchamiento Doppler debido al movimiento vibracional de los átomos (56, 57). La consecuencia importante en la cuantización es que existe una probabilidad finita, de que durante la absorción o emisión el momento de retroceso sea transmitido al sólido como un todo y la energía interna del sólido permanezca constante. Esta probabilidad de retroceso libre se asocia cualitativamente con la fuerza de enlace del átomo Mössbauer a la red. Valores relativos del factor f pueden ser útiles y son obtenidos del *área espectral*.

Cuando se usa el modelo de Debye para aproximar el espectro del fonón de un sólido, la ecuación general de la fracción libre de retroceso está dada por:

$$f = \exp[-6E_R / k\theta_D [1/4 + (T/\theta_D)2 \int_0^{\theta_D/T} x dx / \exp(x) - 1]] \quad (3.5)$$

Donde θ_D es la temperatura de Debye, característica de la frecuencia de corte del espectro del fonón. Para altas y bajas temperaturas la ecuación anterior se simplifica a:

$$f(T \geq \theta_D/2) = \exp[-6E_R T / k\theta_D^2] \quad (3.6)$$

$$f(T \rightarrow 0) = \exp[-3E_R / 2k\theta_D] \quad (3.7)$$

El modelo para f muestra que existe un límite no mayor de 100 keV para E_γ y que se requieren bajas temperaturas para medir f cuando E_γ es grande o θ_D es baja. Estas restricciones limitan el número de elementos útiles para estudio por espectroscopía Mössbauer, ya que pocos isótopos tienen estados excitados con baja energía para medir la f a temperatura ambiente y temperaturas superiores.

3.1.3 INTERACCIONES HIPERFINAS

Un núcleo puede interactuar con campos eléctricos y magnéticos en la región del núcleo. El Hamiltoniano apropiado contiene un número de términos, que representan diferentes tipos de interacciones dependiendo de la multipolaridad de los momentos nucleares como también de los campos que están interactuando. El Hamiltoniano puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}(e0) + \mathcal{H}(M1) + \mathcal{H}(E2) + \dots \quad (3.8)$$

Donde \mathcal{H}_0 representa todos los términos del Hamiltoniano para el átomo excepto las interacciones hiperfinas que están siendo consideradas aquí. $\mathcal{H}(e0)$ representa la interacción monopolar eléctrica (Coulombiana) entre el núcleo y los electrones; $\mathcal{H}(M1)$ representa la interacción hiperfina dipolar magnética; y $\mathcal{H}(E2)$ se refiere a la interacción cuadrupolar eléctrica. Otros términos o interacciones son despreciables.

La interacción coulombiana $\mathcal{H}(e0)$ altera la separación del nivel de energía entre el estado fundamental y el estado excitado del núcleo, causando un ligero desplazamiento en la posición de la línea de resonancia observada sin aumentar la degeneración. Por esta razón es generalmente conocido como corrimiento isomérico (IS).

Las interacciones cuadrupolares eléctricas y magnéticas generan espectros con líneas múltiples y consecuentemente pueden proporcionar mucha información. Las tres interacciones pueden ser expresadas como el producto de un término nuclear, el cual es una constante para una transición dada y un término electrónico, el cual puede ser variado y relacionado con la química del absorbedor resonante que está siendo estudiado (58-60).

3.1.4 CORRIMIENTO ISOMERICO

Para muchos propósitos es adecuado considerar al núcleo como una carga puntual la cual tiene influencia en los electrones por medio del potencial de Coulomb. Sin embargo el núcleo tiene un volumen finito, y esto debe tomarse en cuenta cuando consideramos interacciones del tipo núcleo-electrón ya que una función de onda de un electrón s implica una densidad electrónica diferente de cero dentro del volumen nuclear. Los niveles de energía del núcleo son determinados por sus mecanismos internos e incluyen también la energía electrostática de interacción con los electrones que lo envuelven:

$$E_{e-n} = \int V_n(r) \rho_e(r) dt \quad (3.9)$$

Donde V_n es el potencial electrostático creado por el núcleo, $\rho_e = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ es la densidad de carga electrónica y $d\tau$ es un elemento de volumen. Suponiendo al núcleo como una carga puntual,

$$V_n^{\text{punto}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{Ze}{r} \quad (3.10)$$

Considerando al núcleo como una esfera uniformemente cargada de radio R , se tiene:

$$\begin{aligned} V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{3}{2R} - \frac{r^2}{2R^3} \right) \quad (r \leq R) \\ &= \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (r > R) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Estamos interesados en la corrección debida al radio finito del núcleo:

$$\begin{aligned} \Delta E &= -e \int [V_n^{\text{esfera}}(\mathbf{r}) - V_n^{\text{punto}}(\mathbf{r})] |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \\ &= -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R} \int_{r < R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{R^2} - \frac{R}{r} \right) |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau \end{aligned} \quad (3.12)$$

Como $\psi(\mathbf{r})$ varía muy poco en la región del núcleo, podemos sacarla de la integral y dejarla como $\psi_s(0)$ (solamente los electrones s contribuyen), integrando tenemos,

$$\Delta E = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi_s(0)|^2 \quad (3.13)$$

En el efecto Mössbauer la radiación gamma involucra dos estados nucleares para los cuales R^2 tiene valores diferentes. Denominando R_g y R_e como el radio nuclear en el estado fundamental y excitado, respectivamente, tenemos:

$$E_0 \equiv E_e - E_g = E_{00} + \frac{Ze^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) |\psi_s(0)|^2 \quad (3.14)$$

Donde E_{00} es la diferencia de energía puramente nuclear. El término correctivo en (3.13) no puede medirse experimentalmente. Por tanto, si las funciones de onda del átomo Mössbauer en la fuente $[\psi_s(0)_B]$ y en el absorbedor $[\psi_s(0)_A]$ fueran diferentes entre sí, entonces existiría una diferencia real entre E_0 (fuente) y E_0 (absorbedor):

$$\delta E = \frac{Ze}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_g^2) \left\{ |\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_B|^2 \right\} \quad (3.15)$$

La resonancia ocurrirá para una velocidad $\delta v = c(\delta E/E_0)$, que es el corrimiento isomérico ("isomer shift"). $|\psi_s(0)|^2$ no debe ser confundido con el número de electrones s en el medio

atómico. Representa la densidad electrónica s en el núcleo y como tal es afectada no solamente por la población de electrones s , sino también por los efectos de blindaje de los electrones p , d y f , por la covalencia, por la formación de ligandos, esto es el enlace químico del átomo. Si la diferencia $(R_e^2 - R_g^2)$ es positiva, un corrimiento isomérico positivo implica un aumento en la densidad electrónica s del núcleo de la fuente al absorbedor. Si $(R_e^2 - R_g^2)$ es negativo, el mismo desplazamiento significa una disminución en la densidad de electrones s . Todos los electrones de las capas $1s$, $2s$, $3s$, ... contribuyen con $|\psi_s(0)|^2$ pero en cantidades decrecientes cuando el número cuántico principal aumenta. Las capas internas no son afectadas significativamente por los enlaces químicos de manera que la principal influencia en los cambios del corrimiento isomérico está dado por los orbitales s más externos. El blindaje por los otros electrones realmente aumenta las funciones radiales- s y disminuye la densidad- s en el núcleo. Por ejemplo una configuración externa $3d^6 4s^1$ tendrá una densidad- s en el núcleo mayor que la configuración $3d^7 4s^1$; de la misma forma para $3s^2 3p^6 3d^5$ y $3s^2 3p^6 3d^6$ debido a la penetración de los orbitales $3d$ en los $3s$.

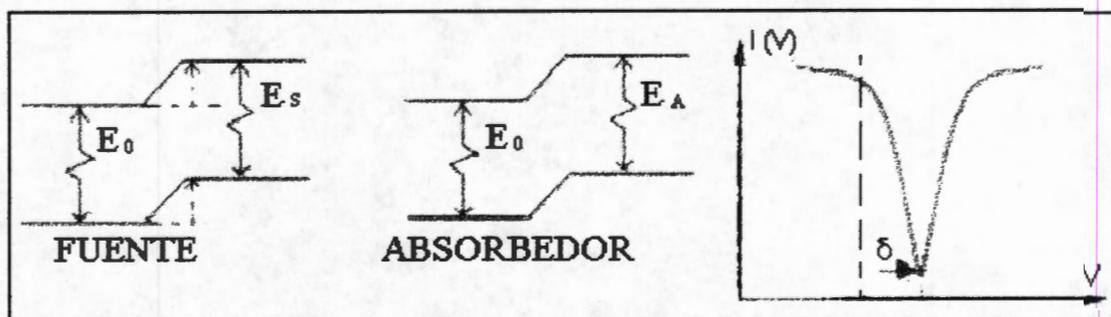


Figura 3.2 Representación del corrimiento isomérico.

De la discusión anterior vemos que el corrimiento isomérico proporciona información sobre las propiedades de los ligandos, de valencia, y del estado de oxidación del átomo Mössbauer, así como también de la electronegatividad y el número de ligantes coordinados.

3.1.5 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLEAR

La existencia de una interacción cuadrupolar eléctrica proporciona información importante sobre la estructura electrónica. La energía electrostática del sistema núcleo-electrones (Eq. 3.9) también puede ser escrita como:

$$E_{e-n} = \int V_e(\mathbf{r}) \rho_n(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.16)$$

Donde $V_e(\mathbf{r})$ es el potencial electrónico y $\rho_n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga nuclear. Expandiendo $V_e(\mathbf{r})$ para coordenadas de segundo orden, se tiene:

$$E_{e-n} = ZeV(0) + \sum_i V_i \int \rho_n x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho_n x_i x_j d\tau \quad (3.17)$$

$$(V_i = (\partial V / \partial x_i) \text{ y } V_{ij} = (\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j))$$

El primer término en (3.17) es una constante no significativa y el segundo término es cero. Siendo el tensor de gradiente de campo eléctrico, V_{ij} , real y simétrico es posible diagonalizarlo. Después de la diagonalización tenemos:

$$E_{e-n} = \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) x_i^2 d\tau \quad (3.18)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) (x_i^2 - \frac{1}{3} r^2) d\tau + \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} \int \rho_n(\mathbf{r}) r^2 d\tau$$

El último término en esta ecuación es el mismo que el segundo término de la ecuación (3.17), sólo que en forma más general, por tanto lo excluirémos. La interacción cuadrupolar es descrita por el término que queda en la ecuación (3.18). Se definen los elementos del *momento cuadrupolar* del núcleo como:

$$Q_i = \frac{1}{e} \int \rho_n(\mathbf{r}) (3x_i^2 - r^2) d\tau \quad (3.19)$$

Los Q_i se anulan si $\rho_n(\mathbf{r})$ tuviera simetría esférica, quiere decir que sólo los núcleos deformados poseen momento cuadrupolar.

Con la definición del momento de cuadrupolar del núcleo, la energía debida a la interacción cuadrupolar queda por tanto:

$$E_Q = \frac{1}{e} e (V_{xx} Q_x + V_{yy} Q_y + V_{zz} Q_z) \quad (3.20)$$

Si el potencial electrónico tuviera simetría esférica, o por lo menos cúbica, se tiene que $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$. Por otro lado, de (3.19) se puede ver que $Tr(Q_i) = 0$ y por tanto $E_Q = 0$. Los orbitales

atómicos del tipo s ($l=0$) no contribuyen a la interacción cuadrupolar por tener simetría esférica. Por otro lado las funciones de onda p, d, f , etc, se anulan en el origen.

En este contexto, aplicando la ecuación de Laplace

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (3.21)$$

Solamente dos parámetros independientes son necesarios para especificar el gradiente de campo eléctrico completamente. Los dos parámetros usualmente seleccionados son V_{zz} y un parámetro de asimetría definida como

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (3.22)$$

Se acostumbra definir el sistema de ejes del átomo resonante de manera que $V_{zz}=eq$ es el valor máximo de gradiente de campo y es llamado gradiente de campo eléctrico. Este sistema de ejes también es definido de forma que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y $0 \leq \eta \leq 1$.

En el tratamiento cuántico del problema tenemos:

$$Q_i = \int \psi^* \left[\sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \right] \psi d\tau \quad (3.23)$$

Donde la sumatoria en j se refiere a los Z protones contenidos en el núcleo. Esta expresión es interpretada como un operador Q_i^{op} . Las funciones de onda nucleares son auto estados de I^2 y de I_z (I =spin nuclear) : $\psi = |I, M\rangle$, como $M=I, I-1, \dots, -I$. El teorema de Wigner Eckart establece la equivalencia

$$Q_i^{op} = \sum_j (3x_{i,j}^2 - r_j^2) \Rightarrow A \cdot [3I_i^2 - I(I+1)] \quad (3.24)$$

donde A es una constante que depende de I pero no de M . El momento cuadrupolar del núcleo es definido como el valor medio de Q_i^{op} en el estado $|I, M=I\rangle$:

$$Q \equiv \langle I, I | Q_i^{op} | I, I \rangle = A \cdot I(2I-1) \quad (3.25)$$

quedando así la constante A determinada ($Q=0$ para $I=0$ o $1/2$). Regresando a (3.20) con estos resultados obtenemos el Hamiltoniano cuadrupolar

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{xx}I_x^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{zz}I_z^2) \quad (3.26)$$

introduciendo los parámetros η y eq llegamos a

$$\mathcal{H} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (3.27)$$

La interacción cuadrupolar rompe la degeneración del nivel nuclear, aunque no completamente, pues los estados con $|I, M\rangle$ y $|I, -M\rangle$ continúan con la misma energía.

La ausencia de simetría axial en el gradiente de campo eléctrico introduce elementos de matriz que no son diagonalizables. Las soluciones exactas de la ecuación secular para los autovalores de energía sólo pueden ser dados para $I = \frac{3}{2}$. Estos son

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

Para $I = \frac{1}{2}$ tiene sólo un nivel, pero para $I = \frac{3}{2}$ tiene dos autovalores distintos de energía (para el caso del ^{57}Fe y ^{119}Sn):

$$E_Q = \pm \frac{1}{4} e Q V_{zz} \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

La diferencia de energía entre estos dos subestados es (en el caso de EFG con simetría axial, $\eta = 0$):

$$\Delta E_Q = \frac{e Q V_{zz}}{2} \quad (3.30)$$

En un experimento Mössbauer las transiciones gamma son posibles entre el estado fundamental y ambos subestados $|I, \pm m_I\rangle$ de nivel $I=3/2$. Por tanto en un espectro Mössbauer, observamos dos líneas de resonancia de igual intensidad. La distancia Δ entre las dos líneas corresponde exactamente a la energía de desdoblamiento ΔE_Q . La cantidad observada Δ , es llamada desdoblamiento cuadrupolar. Las dos fuentes principales que contribuyen al EFG son las cargas de los iones distantes y los electrones en las capas incompletas del propio átomo.

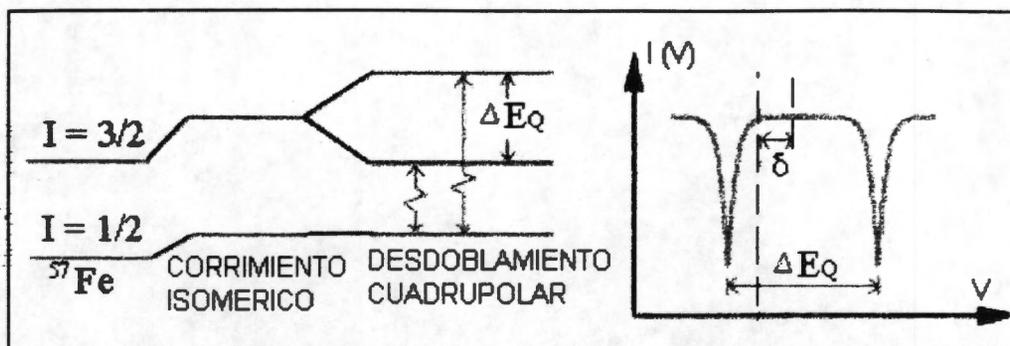


Figura 3.3 Representación del desdoblamiento cuadrupolar.

La magnitud de la interacción es un producto de dos factores, eQ es una constante nuclear del isótopo resonante, mientras que $eq=V_{zz}$ es función del entorno químico. Para una transición $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ no es posible determinar el signo de e^2qQ o la magnitud de η , sólo es posible medir la posición de las líneas. Este no es el caso para estados de spines nucleares mayores donde el signo de e^2qQ puede ser determinado.

Aún cuando la constante de acoplamiento cuadrupolar e^2qQ y el parámetro de asimetría η pueden ser determinados del espectro Mössbauer, es mucho más difícil relacionar estos parámetros con la estructura electrónica que los originan. Aun cuando se haya hecho referencia al signo del gradiente de campo eléctrico esta referencia es confusa ya que el gradiente de campo eléctrico es un tensor. Lo que realmente interesa es el signo de la componente principal, V_{zz} . Si el signo de Q es conocido, inmediatamente el signo de q es determinado. El signo observado de e^2qQ puede ser un factor importante en decidir el origen del gradiente de campo eléctrico.

El gradiente de campo eléctrico es la segunda derivada del potencial creado por las cargas externas alrededor del núcleo. Por lo tanto, se incluyen las contribuciones de los electrones de valencia del propio átomo y de los iones vecinos. Se acostumbra a considerarlos separadamente y escribir q como

$$\frac{V_{zz}}{e} = q = (1 - \mathfrak{R})q_{ion} + (1 - \gamma_{\infty})q_{red} \quad (3.31)$$

Donde \mathfrak{R} y γ_{∞} representan los efectos de blindaje y antiblindaje respectivamente del núcleo por los electrones internos.

El valor numérico de la componente principal del gradiente de campo eléctrico debido a una función de onda electrónica está dado por

$$V_{zz} = eq = -e \left\langle \psi \left| \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right| \psi \right\rangle \quad (3.32)$$

Una tabla de los valores apropiados para algunas funciones de onda está dado en la tabla 3.1. El valor de $\langle r^{-3} \rangle$ es el valor esperado de $1/r^3$ para una función apropiada, y se observa que un electrón $4p$, por ejemplo, dará un valor menor de q que un electrón $3p$ (debido al valor esperado de $1/r^3$); y que un electrón $3d$ dará también un valor menor que aquel que daría para el correspondiente electrón $3p$. Un electrón s tiene simetría esférica y da un gradiente de campo eléctrico nulo.

Tabla 3.1. Magnitud de q y η para varios orbitales atómicos.

Orbital	Q	η
p_z	$-\frac{4}{5} \langle r^{-3} \rangle$	0
p_x	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	-3
p_y	$+\frac{2}{5} \langle r^{-3} \rangle$	+3
$d_{x^2-y^2}$	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{z^2}	$-\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xy}	$+\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle$	0
d_{xz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	+3
d_{yz}	$-\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle$	-3

El término de la red q_{red} puede ser calculado similarmente como la suma de las contribuciones de las cargas individuales Z_i y puede ser escrito de la siguiente manera

$$q_{red} = \sum_i \frac{Z_i 3 \cos^2 \theta_i - 1}{r_i^3} \quad (3.33)$$

Generalmente el término de valencia es el que más contribuye al gradiente de campo eléctrico, a no ser que el ión tenga alta simetría intrínseca de un ión en el estado S tal como el $Fe^{+3} (d^5)$ de alto spin. En este último caso el término de red será dominante.

Por tanto del desdoblamiento cuadrupolar y del corrimiento isomérico podemos estudiar entre otras cosas, los cambios de estructura geométrica alrededor de los átomos Mössbauer, lo cual es de mucha importancia.

3.1.6 INTERACCIONES MAGNETICAS HIPERFINAS

Un núcleo atómico en el estado de energía E con un número cuántico de spin $I > 0$ posee un momento dipolar magnético μ diferente de cero y puede interactuar con un campo magnético H externo al núcleo cuya dirección define el eje principal z . La interacción es llamada interacción dipolar magnética o efecto Zeeman nuclear y puede ser descrita por el Hamiltoniano (58):

$$\mathcal{H} = -\mu \cdot H = -g\mu_N I \cdot H \quad (3.34)$$

donde μ_N es el magnetón nuclear de Bohr ($eh/2Mc$), e I es el spin nuclear, g es el factor nuclear [$g = \mu / (I\mu_N)$]. Al diagonalizar la matriz de perturbación de primer orden, se producen los autovalores de H como:

$$E_m = \frac{-\mu H m_I}{I} = -g\mu_N H m_I. \quad (3.35)$$

De (3.35) vemos que la interacción dipolar magnética desdobra un estado nuclear $|I\rangle$ en $2I+1$ subestados igualmente espaciados, cada uno de ellos siendo caracterizado por el número cuántico de spin nuclear magnético $m_I = I, I-1, \dots, -I$. Las transiciones gamma entre los subniveles del estado fundamental y los del estado excitado están sujetos a las reglas de transición. Para radiación dipolar magnética (como el ^{57}Fe) sólo las transiciones con $\Delta I, \Delta m = 0, \pm 1$ son permitidas, dando seis transiciones para el ^{57}Fe . En un experimento Mössbauer se observan seis líneas de resonancia, y el centroide puede ser desplazado de la velocidad cero por interacción monopolar eléctrica (IS).

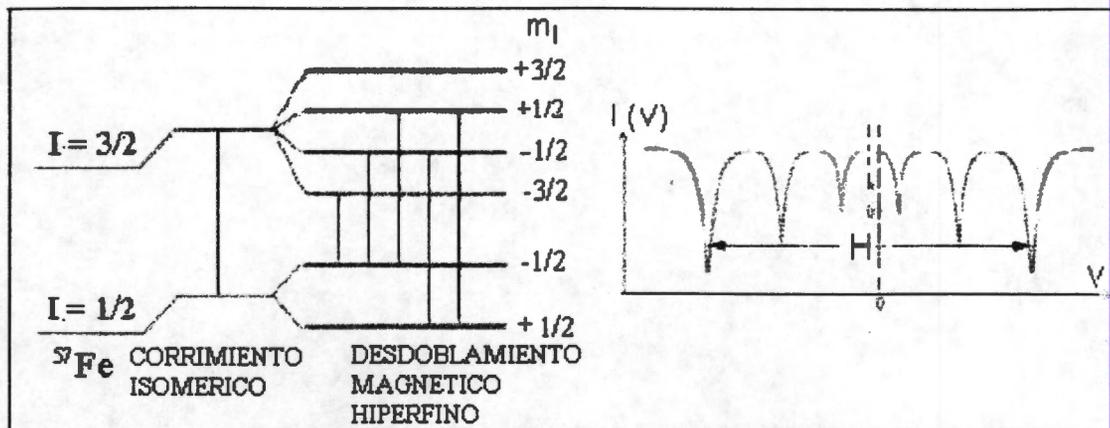


Figura 3.4 Representación del desdoblamiento magnético hiperfino.

El campo magnético en el núcleo puede ser escrito de varias formas, y una expresión general podría ser:

$$H = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_s + H_L + H_D \quad (3.36)$$

donde H_0 es el valor de campo magnético en el núcleo, generado por un imán externo. El término, $-DM$ es el campo diamagnetizante y su valor depende de una manera complicada de la forma del material, $\frac{4}{3}\pi M$ es el campo de Lorentz. Ambos campos son pequeños pero en materiales ferromagnéticos, los cuales tienen una magnetización que es esencialmente independiente del campo aplicado de magnitud moderada, pueden asumir valores considerables.

Los tres últimos términos son los más importantes y son campos internos, generados por los electrones del propio átomo próximos al núcleo. Para entender su origen, comenzaremos con la expresión general para la energía de interacción entre dos distribuciones de corrientes:

$$U_{max} = -\int (\mathbf{J} \cdot \mathbf{A}) d\tau \quad (3.37)$$

Donde \mathbf{A} es el vector potencial creado por el momento nuclear, y \mathbf{J} es la densidad electrónica de corriente. Esta última se compone de dos términos:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_e + \nabla \times \mathbf{M}_s = \rho(\mathbf{r})\mathbf{v} + \nabla \times \mathbf{M}_s \quad (3.38)$$

el primer término en (3.38) es la "corriente de transporte" asociada al movimiento orbital del electrón, y el segundo es la "corriente de magnetización" asociada al momento magnético del spin electrónico. El vector de potencial del momento nuclear es:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0 \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}}{4\pi r^3} \quad (3.39)$$

La energía correspondiente al término orbital (J_e) está dado por:

$$U_L = -\frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{1}{r^3} (\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\mathbf{p}}{m}\right) \rho(\mathbf{r}) d\tau = \frac{\mu_0 \boldsymbol{\mu}}{4\pi m} \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{r^3} \rho(\mathbf{r}) d\tau \quad (3.40)$$

siendo $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \hbar \mathbf{l}$ y la densidad de carga $\rho(\mathbf{r}) = -e|\psi(\mathbf{r})|^2$ (3.40) queda como

$$U_L = -\frac{\mu_0 e \hbar}{4\pi m} \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{l} \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{r^3} d\tau = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{l} \langle r^{-3} \rangle \quad (3.41)$$

μ_B es el magnetón de Bohr ($\mu_B = e \hbar / 2 m$, en Joule/Tesla).

Al aplicar el resultado anterior a un átomo o ion, es necesario sumar términos de este tipo para todos los electrones tomando en cuenta que la suma de los momentos angulares se anula para las capas cerradas. Esto es entonces sólo para los iones con capas incompletas.

$$U_L = -2 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \mu_B \boldsymbol{\mu} \cdot \langle \mathbf{L} \rangle \langle r^{-3} \rangle \quad (3.42)$$

donde $\langle r^{-3} \rangle$ sólo depende de la parte radial de las funciones de onda de las capas incompletas, que es la misma para todos sus electrones. En analogía con (3.34) se define el campo hiperfino orbital (gauss)

$$H_L = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle \mathbf{L} \rangle \quad (3.43)$$

donde $\langle \mathbf{L} \rangle$ es el valor esperado apropiado de los momentos angulares orbitales. Se observa que el término H_L es importante cuando el átomo tiene momento magnético orbital diferente de cero, en sólidos, frecuentemente se tiene $\langle \mathbf{L} \rangle \approx 0$ debido al efecto de congelamiento "quenching".

Ahora veamos la parte de energía correspondiente al término spin electrónico ($\nabla \times \mathbf{M}_s$). El momento magnético de spin de un electrón es $-2\mu_B \langle \mathbf{s} \rangle$ ($s_z = \pm \frac{1}{2}$), y se define la magnetización de spin como

$$\mathbf{M}_s(\mathbf{r}) = -2\mu_B |\psi(\mathbf{r})|^2 \langle \mathbf{s} \rangle \quad (3.44)$$

entonces la energía queda como

$$U_s = -\int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \mathbf{M}_s) d\tau = 2\mu_B \int \mathbf{A} \cdot (\nabla \times |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle) d\tau = 2\mu_B \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot |\psi|^2 \langle \mathbf{s} \rangle d\tau \quad (3.45)$$

derivando (3.39) tenemos

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\boldsymbol{\mu}}{r^5} \right] \quad (3.46)$$

que es el campo generado por un dipolo y el resultado se aplica sólo para $r \neq 0$. Para calcular la singularidad en el origen, que contribuye a la integral en (3.45), integramos $\nabla \times \mathbf{A}$ en una pequeña esfera alrededor del origen, y usando la relación

$$\int (\nabla \times \mathbf{A}) d\tau = \int (\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A}) d\sigma \quad \left(\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{r} \right) \quad (3.47)$$

de (3.39) tenemos

$$\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}}{r^2} - \frac{(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^4} \right] \quad (3.48)$$

Calculando la integral de superficie (3.47) resulta $\frac{\mu_0}{4\pi} \left(4\pi\boldsymbol{\mu} - \frac{4\pi}{3}\boldsymbol{\mu} \right) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu}$, de donde

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{8\pi}{3} \right) \boldsymbol{\mu} \delta(\mathbf{r}) \quad (3.49)$$

En el límite $r \rightarrow 0$ y de la ecuación (3.45) tenemos

$$U_s = \frac{\mu_0}{4\pi} \left\{ \frac{16\pi}{3} \mu_B |\psi(0)|^2 \langle \mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\mu} \rangle + 2\mu_B \int |\psi(\mathbf{r})|^2 \left[\frac{3(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r})(\langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \rangle)}{r^5} - \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau \right\} \quad (3.50)$$

El segundo término en (3.50) está asociado con el campo efectivo

$$H_D = -2\mu_B \int |\psi|^2 \left[\frac{3(\langle \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \rangle \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\langle \mathbf{s} \rangle}{r^3} \right] d\tau = -2\mu_B \langle 3\mathbf{r}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{r})r^{-5} - \mathbf{s}r^{-3} \rangle \quad (3.51)$$

y es el llamado término dipolar el cual surge de la interacción dipolar del núcleo con el momento de spin del átomo, y para el caso de una simetría axial está dado por

$$H_D = -2\mu_B \langle S \rangle \langle r^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.52)$$

donde θ es el ángulo entre el eje del spin y el eje principal. H_D es nulo para una capa llena, y de modo general si el sitio tuviera simetría cúbica para los elementos de transición, aún cuando podría ser grande para las tierras raras ya que L no se congela (quenched).

El primer término en (3.50) es el llamado término de *contacto de Fermi*, que está asociado con el campo magnético efectivo

$$H_s = -\frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \mathbf{s} \rangle |\psi(0)|^2 \quad (3.53)$$

Considerando el conjunto de los electrones del ion, y tomando $\langle s \rangle = \frac{1}{2} \hat{z}$, obtenemos

$$H_s = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_i \left[|\psi_{i\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{i\downarrow}(0)|^2 \right] \quad (3.54)$$

se observa que para este término sólo los electrones s contribuyen, por tener $\psi \neq 0$ en el origen. Su verdadero origen puede resultar del desapareamiento intrínseco de los verdaderos electrones s , o indirectamente como el resultado de los efectos de polarización sobre los orbitales s llenos. Esto puede suceder si el átomo tiene electrones no apareados en los orbitales d o f , o si está químicamente ligado a un átomo. Intuitivamente podemos ver que la interacción de un electrón d no apareado con los electrones s de spin paralelo será diferente de la interacción con aquellos electrones s con spin opuesto. El resultado es un ligero desbalance de la densidad de spin en el núcleo. En los casos de los metales, la polarización directa de los electrones de conducción puede ser importante.

Los términos H_s , H_L y H_D son del orden de 10^4 - 10^5 gauss y su suma es generalmente denominada como el campo magnético interno.

3.1.7 TEXTURA

Los efectos de orientación del cristal se reflejan en la dependencia angular de la interacción hiperfina. Las intensidades de las líneas relativas de un espectro Mössbauer en un modelo hiperfino de una muestra policristalina son influenciadas por la anisotropía vibracional de la red (efecto Goldanskii-Karyagin) y por orientaciones preferenciales (textura) de los spines o de los ejes de los gradientes de campo eléctrico. En materiales policristalinos es frecuentemente difícil diferenciar entre los dos efectos. La mayoría de los metales y aleaciones tienen estructuras cúbicas o al menos estructuras cristalográficas cúbicas, por tanto la resonancia de los rayos γ sin retroceso puede ser reconocida como isotrópica y el efecto Goldanskii-Karyagin puede ser despreciado. Por otro lado, las texturas u orientaciones preferenciales de los cristales en determinadas direcciones pueden ser muy pronunciadas. La textura es inducida accidentalmente, cuando se comprime el polvo para dar forma de disco al absorbedor. Esto puede ser evitado preparando absorbedores no orientados, para esto se muele la muestra con un polvo abrasivo como Al_2O_3 o vidrios de cuarzo.

3.2 DIFRACCION DE RAYOS X

El conocimiento de la estructura del catalizador es importante para entender los procesos químicos que ocurren en el catalizador, desde la preparación y durante todo el ciclo de vida.

En catálisis heterogénea los sitios activos usualmente están localizados en la superficie de los sólidos, sin embargo todo el volumen del sólido es importante ya que tiene una función importante debido a que muchas de las características del catalizador dependen de éste.

La difracción de rayos X es una de las técnicas principales para investigar todo el volumen del catalizador. Otras técnicas tales como RMN, EPR, EXAFS, proporcionan información local alrededor de un elemento en particular, XPS proporciona información de la estructura superficial.

La información de las técnicas anteriores es importante para determinar las características estructurales que gobiernan el comportamiento del catalizador.

Antes de 1970 la difracción de rayos X de monocristales había sido utilizada principalmente para el análisis de estructuras, mientras que la difracción de rayos X de polvos (DRX) era considerada como una técnica de menor importancia particularmente para refinamiento de estructuras.

En los últimos años con la evolución en las técnicas instrumentales y el uso de las computadoras, el uso de otro tipo de radiación (sincrotrón) y el desarrollo de métodos para el refinamiento de estructuras (análisis de Rietveld) ha hecho posible usar la difracción de rayos X de polvos para el análisis de estructuras. Esta evolución es importante debido a que un sólido en una reacción catalítica no se encuentra como cristal único.

Aspectos básicos.

Ley de Bragg.

La ley de Bragg (61, 62) es la ecuación básica de la difracción por cristales. Expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que puedan tener lugar los haces difractados. En un patrón de difracción de rayos X, se generan reflexiones cada una de éstas asociada a un plano de la red (índices de Miller h, k, l) en una posición angular (2θ), dependiendo de la distancia interplanar ($d(hkl)$) y con una longitud de onda del haz (λ). Lo anterior se expresa como:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta. \quad (3.55)$$

Donde:

n = es el orden de reflexión; es un número entero.

θ = Es el ángulo entre el plano del átomo y el haz incidente y reflejado.

El patrón de difracción contiene información estructural: la posición angular de las reflexiones esta relacionada con el tamaño y forma de la celda.

Los parámetros que se pueden obtener en un espectro de rayos X son:

- Dimensiones de una celda y simetría de la red.
- Coordenadas atómicas y parámetros térmicos.
- Porosidad.

En cuanto a las propiedades morfológicas:

- Tamaño de cristal.
- Cristalinidad.

3.2.1 EL METODO DE RIETVELD

Tradicionalmente la información contenida en un patrón de difracción de polvos ha sido utilizada con el objetivo de identificar las fases presentes.

A finales de los '60 un nuevo método para refinar cristales fue propuesto por Rietveld, basado en datos de difracción de neutrones. En los años '70 el método fue aceptado para neutrones y para rayos X.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento, es decir necesita un *modelo inicial* para comenzar el trabajo. El refinamiento comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende que la estructura ha sido *refinada* cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental (63, 64).

En el refinamiento por mínimos cuadrados se calcula el residuo S_y .

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (3.56)$$

Donde $w_i = 1/y_i$, y_i es la intensidad observada en el paso i , y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i .

La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{ci} . El problema es entonces encontrar los valores óptimos de todos los parámetros de manera que S_y adopte el mínimo posible.

La medición de un patrón de difracción de polvos completo, punto a punto en un intervalo angular amplio, tomando en consideración tanto las zonas con picos como las de puro fondo, da lugar a una colección de intensidades causadas físicamente por un conjunto de factores físicos, susceptibles de ser cuantificados. Los parámetros que pueden ser refinados son:

- Las coordenadas atómicas.
- Los parámetros de temperatura.
- Los parámetros de la celda: a , b , c
- El tamaño de cristal.
- Los factores de ocupación (sustitución)
- Las orientaciones preferenciales.

El espectro conforma una base de datos grande asociada a una cantidad también grande, aunque soluble, de incógnitas a determinar. El método de Rietveld consiste en resolver a la vez todas las incógnitas que permiten modelar satisfactoriamente el patrón de rayos X completo.

3.3 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA

La reducción a temperatura programada, es una técnica sensible, y se utiliza para medir el consumo de hidrógeno, en procesos de reducción, en función del aumento de temperatura a una velocidad de calentamiento programada (65, 66).

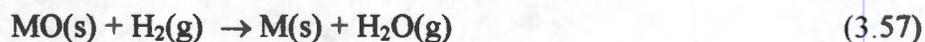
En principio permite distinguir la posible formación de diferentes especies superficiales, la reducibilidad del sólido respecto a la temperatura y el consumo de hidrógeno. Los experimentos de TPR se inician normalmente a temperatura ambiente con una velocidad constante de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ constante, haciendo pasar por el sólido una corriente de $5\%\text{H}_2 + 95\%\text{Ar}$. La señal cromatográfica del consumo de hidrógeno se envía a la unidad procesadora, integrándose las áreas de los picos y reportándose los micromoles de hidrógeno consumidos por gramo de sólido. Los sólidos son previamente tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío de $1 \times 10^{-6}\text{ mmHg}$.

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica aplicable a sistemas soportados y no soportados, es una técnica muy sensible que no depende de las propiedades específicas del material bajo estudio, y sólo depende de las especies en condiciones de ser reducibles. Los aspectos considerados son:

La termodinámica, la cinética y el mecanismo de reducción.

3.3.1 TERMODINAMICA

La reacción entre un óxido metálico MO y el hidrógeno para formar metal y vapor de agua puede representarse por la siguiente reacción:



El cambio de la energía libre (ΔG^0) para la reducción es negativo para un número de óxidos y para estos óxidos la reducción es termodinamicamente posible.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \log [P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}] \quad (3.58)$$

Sin embargo la reducción puede efectuarse aunque ΔG^0 sea positiva. En los experimentos de TPR el vapor de agua formado es extraído constantemente de la zona de reacción. Si la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ es disminuida considerablemente a temperaturas altas, es posible que el termino $RT \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2})$ pueda ser muy negativo para nulificar la ΔG^0 positiva. Esto hace posible obtener perfiles de TPR de óxidos metálicos a la temperatura reducción con un ΔG^0 positivo y bajo.

3.3.2 OXIDOS

Consideremos el proceso por el cual una esfera de óxido metálico es reducida, directamente al metal en un flujo de hidrógeno (ec. 3.1). Es común observar el grado de reducción, α , como una función del tiempo, t , para varias temperaturas y presiones de hidrógeno. Estos datos constituyen la cinética de la reducción la cual es interpretada en términos del mecanismo por el cual ocurre la reducción. Los datos han sido interpretados en términos del modelo de nucleación o el modelo del núcleo decreciente.

Nucleación.

Cuando el óxido y el hidrógeno entran en contacto, la reacción comienza y después de un cierto tiempo, t_1 , forma el primer núcleo sólido. Los iones oxígeno son removidos de la red por reducción, y cuando la concentración de las vacantes alcanza un cierto valor crítico son

eliminados y hay un rearrreglo de la red con la formación eventual de un núcleo metálico (66). La interfase de la reacción, la cual puede ser visualizada como la interfase entre el núcleo del metal y el óxido metálico, comienza a incrementarse rápidamente por dos procesos: el crecimiento del núcleo ya formado y la aparición de nuevos núcleos. Los iones oxígeno pueden ser removidos por difusión hacia dentro del hidrógeno en la interfase metal/óxido metálico o por difusión hacia fuera de los iones oxígeno del óxido metálico a la interfase metal/gas. En una cierta etapa de la reducción el núcleo del metal ha crecido en la superficie del óxido, de tal forma que empiezan a hacer contacto unos con otros. A partir de este momento comienza a disminuir la interfase de reacción debido al traslape del núcleo del metal y el consumo de los granos del óxido metálico. Este proceso continúa hasta que el óxido es reducido completamente al metal. La etapa final en la cual la interfase de reacción es contraída mientras la capa del metal crece, es equivalente al modelo de la esfera contraída.

En algunos casos como por ejemplo el óxido de níquel, los núcleos del metal formados son considerados a disociarse y activar el hidrógeno, entonces la reducción se dice que es autocatalítica.

La figura 3.5 ilustra este mecanismo de nucleación del cual se obtiene la grafica de α vs t y del máximo en $d\alpha/dt$ vs α . t_1 se obtiene el periodo de inducción (tiempo) antes de que la reacción empiece.

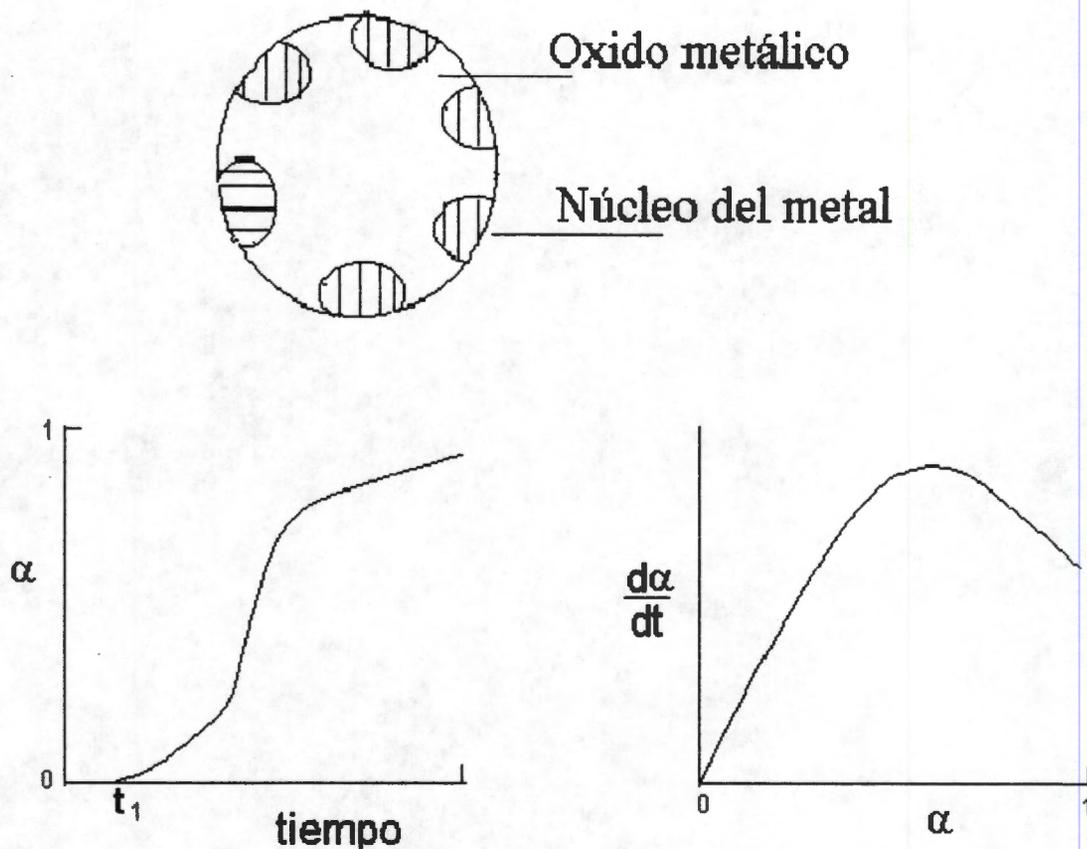


Figura 3.5 Reducción de un óxido metálico por un mecanismo de nucleación. α , es el grado de reducción.

El modelo del núcleo decreciente.

En muchos casos la interfase de reacción disminuye continuamente desde el comienzo de la reacción cuando ha alcanzado su máximo valor. Esto es comúnmente interpretado en términos de una rápida nucleación, la cual resulta de recubrir totalmente los granos del óxido con una capa delgada del producto en el primer instante de la reacción. La interfase de reacción disminuye mientras los granos del substrato son consumidos durante la reacción. La distinción entre la nucleación y el modelo del núcleo decreciente es artificial, en esta última la nucleación comienza muy rápido mientras que el mecanismo de nucleación termina esencialmente con un modelo del núcleo decreciente. Sin embargo, la diferencia está entre una interfase de reacción en la cual la

tasa de nucleación se incrementa en la etapa inicial del proceso de reducción y una interfase de reacción que se contrae durante el proceso de reducción.

La figura 3.6 muestra el modelo del núcleo decreciente con una continua disminución de la interfase metal / óxido metálico, del cual resulta la gráfica α vs t, y la tasa continua de disminución durante la reacción ($d\alpha/dt$ vs t)

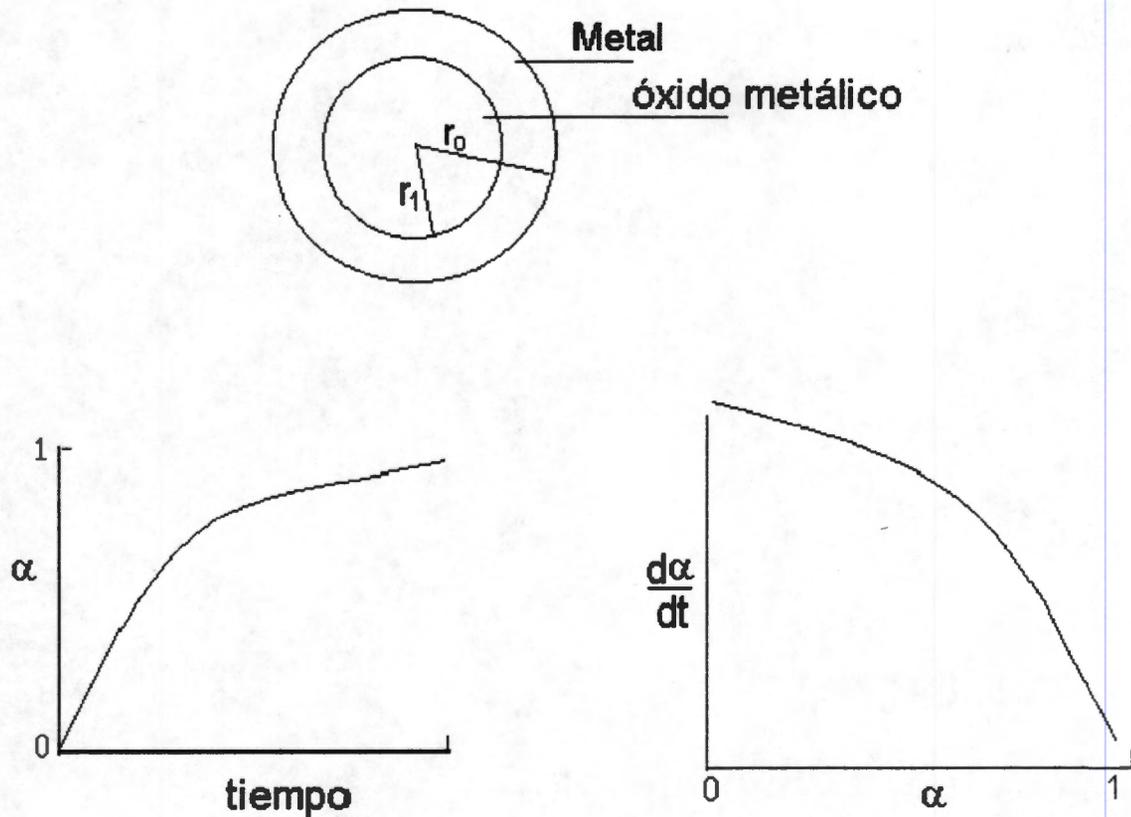


Figura 3.6 Reducción del óxido metálico para un mecanismo del núcleo decreciente. α , es el grado de reducción.

Oxidos soportados.

Los óxidos metálicos soportados en substratos inertes tales como la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 pueden mostrar diferente comportamiento de reducción comparado con los óxidos no soportados. La reducción puede esconder o promover interacciones dependiendo de la naturaleza del sistema óxido/soporte.

Esta interacción puede resultar en la formación de un compuesto metal-aluminato o metal-silicio identificable. Algunos autores (67, 68) han expresado que el resultado de esta interacción es la formación de una fracción del óxido del metal soportado con un estado de oxidación del metal mayor a su valor normal.

Los óxidos metálicos soportados pueden estar homogéneamente distribuidos en toda la superficie del soporte o existir como islas separados por el soporte. Las islas de los óxidos metálicos pueden llegar a reducirse de igual forma que los óxidos metálicos no soportados, en el cual el soporte puede actuar sólo como un agente dispersante y promover la reducción. En estas condiciones la cinética de reducción observada para el óxido soportado es de la misma forma que la de todo el volumen.

El concepto del núcleo decreciente puede ser inapropiado en el caso de un óxido metálico distribuido homogéneamente, entonces la reducción puede involucrar una nucleación instantánea en toda el área del óxido soportado.

Se sabe que los átomos del metal y los cristales tienen una movilidad en la superficie de los óxidos metálicos soportados, entonces en condiciones apropiadas la reducción de un óxido metálico soportado homogéneamente puede realizarse con iones del átomo individuales o reducirse en grupos, seguido por la difusión en la superficie para formar cristales los cuales pueden difundirse y combinarse para formar partículas de la fase reducida. Esta fase reducida puede tener un efecto autocatalítico en la reducción.

Los procesos de nucleación pueden ser ocultos por interacciones metal/soporte los cuales reducen la movilidad de los átomos del metal. Si esto sucede cualquier efecto autocatalítico de la fase reducida puede ser tapado (ocultado) si las especies de hidrógeno activado no tienen movilidad en la superficie del soporte a la temperatura de reducción.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

El microscopio electrónico es un instrumento que proporciona información sobre la estructura, la textura, la composición química, la orientación, la cristalinidad y la morfología.

Esta información proviene de las diferentes señales que se desprenden de la interacción del haz electrónico con la materia.

Las señales provenientes de los fotones, electrones y rayos X generados a partir de la interacción, pueden detectarse por medio de dispositivos adecuados (detectores), proporcionando una amplia

gama de parámetros físicos y químicos acerca del material observado (69). Los electrones primarios pueden transmitirse, difractarse o retrodispersarse, llevando consigo una información valiosa sobre el material bombardeado, los electrones secundarios son los que se arrancan del material y procesan una información valiosa sobre la superficie del material observado.

CAPITULO IV

SECCION EXPERIMENTAL

4. CARACTERIZACION

La caracterización de las muestras se realizó por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada. Este estudio se realizó en dos etapas, en la primera etapa se preparó Sn en Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , SiO_2 con una concentración de 5 % peso de estaño, estas muestras fueron analizadas por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada, esto se realizó en el Instituto Mexicano del Petróleo. En la segunda etapa se preparó Pt-Sn en los mismos soportes con una concentración de 5 % Sn-5 % Pt y 1.5 % Sn-1.5 % Pt, estas muestras fueron analizadas por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X, esto se realizó en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brasil.

4.1 ESPECTRÓMETRO MÖSSBAUER

Daremos aquí los principios básicos del funcionamiento del equipo Mössbauer utilizado para las muestras Pt-Sn soportado, estas pruebas se realizaron en el CBPF (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas). En el equipo se distinguen básicamente dos tipos de unidades de operación: A) Las unidades de control de energía y B) Las unidades de adquisición de datos.

A) Las unidades de control de energía son:

- 1) El transductor (Mössbauer velocity transducer, MVT-1000, Wissel).
- 2) Una unidad de manejo (Driving System, MR-260 o MR-250, Wissel, U-DRV).

B) Unidades de adquisición de datos:

- 1) Un detector proporcional (DP) y la fuente de alto voltaje (FAV).
- 2) Las unidades de amplificación de señales (PRE-AMP. y AMP.).
- 3) Dos analizadores monocanal (Single Channel Analyser, SCA 101, MWE), (SCH 1 y 2).
- 4) Analizador monocanal (System MBMCA 1). Este sistema está compuesto de: una unidad MC, que incluye un analizador PHA, un discriminador, un analizador multicanal MCA, un generador de funciones y una interfase IEEE 488.

La Fig. 4.1 muestra un esquema del espectrómetro Mössbauer utilizado en este trabajo. El funcionamiento básico del espectrómetro puede ser resumido de la siguiente manera: El transductor es la unidad que proporciona el movimiento oscilatorio a la fuente. El movimiento de la fuente es relativo al absorbedor y el efecto Doppler que acompaña la radiación de la

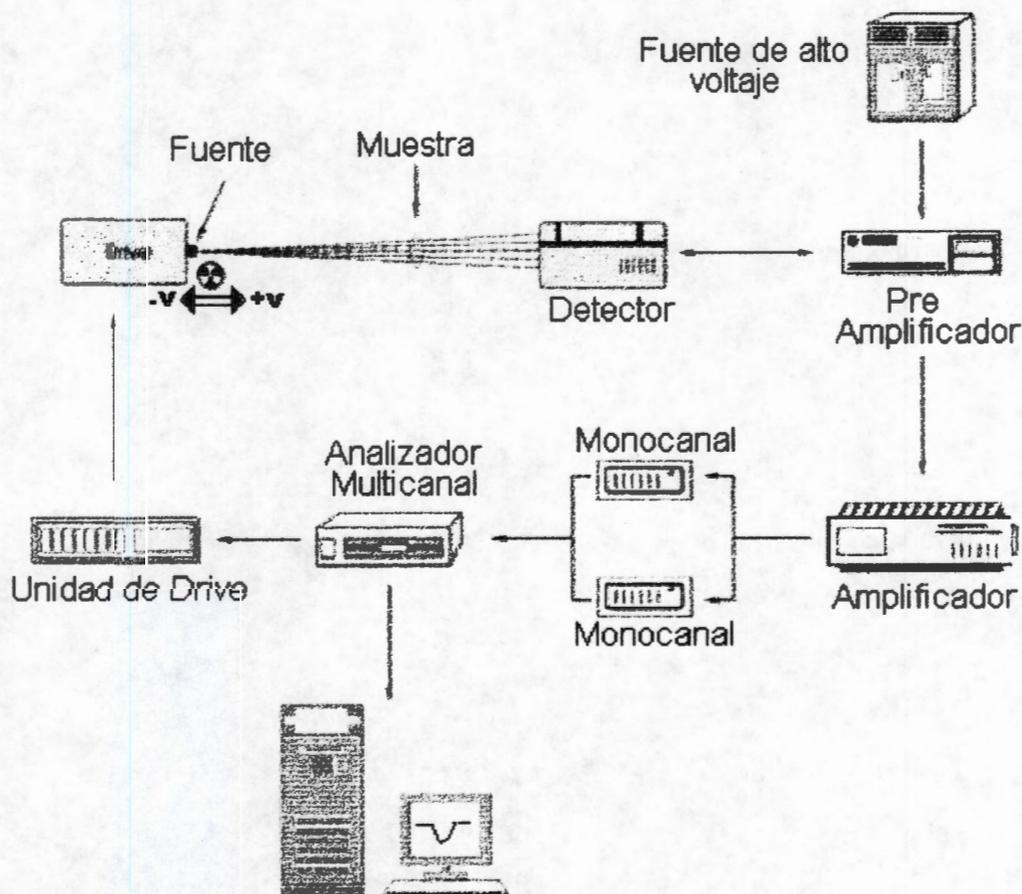


Figura 4.1 Diagrama del espectrómetro Mössbauer utilizado

fuente permite compensar los desplazamientos de los niveles de energía en los núcleos atómicos del absorbedor inducido por las interacciones hiperfinas. El transductor está compuesto por la bobina motora (BM) y por la bobina sensora (BS). La primera está alimentada por una tensión senoidal o triangular a través de la unidad de manejo (driving); esta última unidad, esta conectada al generador de funciones del MBMCA 1.

La bobina motora es responsable del movimiento del eje del transductor sobre el cual están la fuente y la bobina sensora. Las dos bobinas se encuentran dentro de un campo magnético permanente. Bajo estas condiciones, la bobina sensora detecta la corriente inducida en la bobina motora en movimiento. La corriente inducida es proporcional a la velocidad real de la fuente. Las dos señales (la señal senoidal y la señal de corriente) son comparadas, generando un "valor de error" que es minimizado por la unidad de driving, permitiendo de este modo el control de la velocidad de la fuente.

El MBMCA 1 recibe los pulsos provenientes de los dos analizadores monocanal los cuales, a través de un sistema de ventanas, seleccionan los pulsos correspondientes al rayo γ de 14.4 keV y su pico de escape formado en la mezcla del gas dentro del detector. Estos pulsos son almacenados por el analizador de 512 canales. El generador de funciones interno también proporciona un pulso cada vez que un ciclo de barrido es iniciado, de modo que este pulso abre el avance de los canales para que la velocidad máxima negativa (o positiva) coincida con el canal cero. Además de eso, la frecuencia de barrido de los canales debe coincidir con la frecuencia del transductor de tal forma que minimice la señal de error. Finalmente después de que el último canal es llamado, el analizador multicanal emite otro pulso que detiene el avance de los canales, volviendo a quedar como al inicio hasta que la secuencia vuelve a ser repetida.

La interfase IEEE 488 permite la conexión con la microcomputadora. Para tal efecto se dispone de "software", que incluye un programa para un rápido ajuste de datos. Este programa permite hacer una estimación rápida de los parámetros hiperfinos del espectro que pueden ser utilizados como valores iniciales al ajustar el espectro con programas más sofisticados.

El programa utilizado para el ajuste de los espectros Mössbauer del Sn-119 fue el *NORMOS* descrito por R.A. Brand (70). Hay dos versiones de este programa: el *NORMOS/SITE* que es para ajustar espectros formados de un cierto número discreto de subespectros; y el *NORMOS/DIST* que es para el caso de una distribución de desdoblamientos magnéticos hiperfinos o desdoblamientos cuadrupolares eléctricos. Los dos programas usan el método de mínimos cuadrados con el método Levenberg-Marquardt, para el ajuste de los espectros.

Para esta serie de muestras se utilizó un criostato de temperatura variable. El espectrómetro fue operado en modo transmisión, con una fuente radiactiva de 15 mCi (555 MBq) en una matriz de $\text{Ba}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, la temperatura de la fuente radiactiva se mantuvo en 295 K. Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente y a 12 K.

4.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ESTAÑO SOPORTADO.

Los espectros Mössbauer de la serie estaño soportado fueron obtenidos a temperatura ambiente, estas pruebas se realizaron en el IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) la marca del espectrómetro es Austin Science Associates modelo S-600. El espectrómetro fue operado en el modo aceleración constante, con una fuente radiactiva de 10 mCi (370 MBq) en una matriz de $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Para la detección de los 23.8 keV se utilizó un detector proporcional de Kr. Una placa de paladio de 0.05 mm fue colocada entre la fuente y el detector para filtrar los rayos X de 25.0 y 25.2 keV provenientes de la fuente radiactiva. El corrimiento isomérico es reportado con respecto al $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$.

Para el ajuste de los espectros de esta serie se utilizó el *NORMOS/SITE*. Este programa proporciona los parámetros IS, QS, y el campo magnético para el caso del hierro, el ancho de línea (FWHM) y el área relativa de cada fase ajustada (en % de área).

Las muestras fueron reducidas en hidrógeno (50 ml/min), incrementando la temperatura a $2^\circ/\text{min}$, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de reducción donde fue mantenida por 4 h. Para evitar el contacto de la muestra con el aire del medio ambiente, se construyó una celda de vidrio y cuarzo, en la cual las muestras fueron analizadas durante el tiempo que duró la medición.

4.3 DIFRACCION DE RAYOS X DE ESTAÑO SOPORTADO

Para la serie Sn soportado se utilizó un difractómetro Siemens de la serie D500 con tubo de cobre y un monocromador de haz secundario para obtener una radiación $K_{\alpha}= 1.5405$, operado con un voltaje de 35 keV y una corriente de 15 mA. El tamaño de cristal fue determinado utilizando la ecuación de Scherrer (61, 62).

Para la serie Pt-Sn / soporte se usó un difractómetro Rigaku, con un tubo de cobre y operado a 30 keV y 15 mA. El tamaño de cristal del sistema Pt-Sn en alúmina, magnesia y sílice fue evaluado utilizando la ecuación de Scherrer y para el Pt-Sn en titania el tamaño de cristal fue determinado por análisis Rietveld (64).

4.4 PARAMETROS REFINADOS POR ANALISIS RIETVELD.

El refinamiento del Sn y del Pt-Sn soportado en titania con una concentración de 5 %, se realizó utilizando el programa FULLPROF versión 1998 de J. Rodríguez-Carbajal (Laboratorio Leon Brillouin, CEA-CNRS, Saclay Francia).

La secuencia de refinamiento fue: el factor de escala (SF), el corrimiento de cero (Zero), los coeficientes de fondo (BACK), los parámetros de red (a, b, c), el factor de forma (Y), los factores de asimetría (Asy 1, Asy 2) y el factor de ocupación (Occ).

Los parámetros de ensanchamiento instrumental (U, V, W) se mantuvieron constantes (64), el perfil de los picos seleccionado fue el número 7, (Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt). El tamaño de cristal fue calculado usando la ecuación (71).

$$D = (180) (\lambda) / (\pi) (Y)$$

Donde: λ es el tipo de radiación utilizada ($K_{\alpha} = 1.5405$), Y es el factor de forma.

4.5 PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

El procedimiento seguido para la preparación fue por impregnación con un exceso de solución.

Los reactivos utilizados fueron:

γ -alúmina (Ketjen) -- 166 m²/g

Oxido de titanio (Hombitec) - 91 m²/g

Oxido de magnesio (Mallinckodt) - 170 m²/g

Oxido de silicio (Baker) - 200 m²/g

SnCl₂ · 2H₂O (Aldrich)

El solvente utilizado fue etanol absoluto (Merck)

Después de la impregnación las muestras fueron secadas 12 h a 393 K y calcinadas a 773 K por 4 h.

Para la preparación de las muestras de Pt-Sn se utilizó el mismo método y se utilizó otra marca de óxido de magnesio (Aldrich) - 167 m²/g

H₂PtCl₆ · 6H₂O (Strem Chemicals)

El sistema bimetalico fue preparado por impregnación secuencial en el que primero se adicionó el estaño, se dejó secar por 12 h a 393 K posteriormente se calcinó a 773 K, después se impregnó el platino y se realizó el mismo procedimiento de secado y calcinación. La reducción en hidrógeno de las muestras se realizó a 673 K, con una rampa de 2°/min. Después de la reducción se utilizó

una bolsa de plástico en atmósfera de argón para transferir la muestra de la celda de reducción al criostato.

4.6 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA

Los experimentos de TPR fueron realizados para las muestras de estaño soportado; el objetivo fue determinar las temperaturas de reducción a la cual se deberían reducir las muestras en los experimentos de Mössbauer.

En el proceso de pretratamiento se utilizó el siguiente procedimiento:

Las muestras fueron colocadas en una celda de cuarzo y tratadas en un flujo de helio de 2 l/h y fueron calentadas a una razón de 10 K/min, hasta una temperatura de 773 K, manteniéndola a esta temperatura por 1.5 h. Posteriormente las muestras fueron enfriadas a temperatura ambiente.

Los experimentos de TPR fueron realizados usando una mezcla de 5 % H₂/95% Ar, a una razón de calentamiento de 10 K/min.

4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Las imágenes de alta resolución se obtuvieron en un microscopio electrónico de la marca JEOL 2010 FX con una resolución puntual de 2.3 Å y de línea a línea de 1.4 Å. Para las imágenes de barrido se utilizó un microscopio PHILIPS XL 30 ESEM.

4.8 ACTIVIDAD CATALITICA.

Las pruebas de actividad catalítica para el sistema Pt-Sn soportado se llevaron a cabo para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno, la cual se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica. La alimentación al reactor consistió en una mezcla de 50 % mol de ciclohexano y 50 % mol de nitrógeno; el flujo total fue de 30 cm³/min y 0.1 g de catalizador. Antes de la reacción las muestras fueron reducidas a 673 K en un flujo de 30 cm³/min de hidrógeno por 2 h, después las muestras fueron enfriadas a la temperatura de reacción. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gas acoplado a un capilar de 60 m x 0.32 mm y un detector de ionización de flama.

CAPITULO V

RESULTADOS.

SISTEMA Sn SOPORTADO

En esta sección se muestran los resultados obtenidos por TPR, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente del sistema estaño soportado con una concentración de 5 % en peso.

5.1 TPR.

Los experimentos fueron realizados con el objetivo de investigar el comportamiento en la reducción del estaño en los diferentes soportes. La Figura 5.1 muestra las curvas de TPR obtenidas para cada uno de los soportes utilizados.

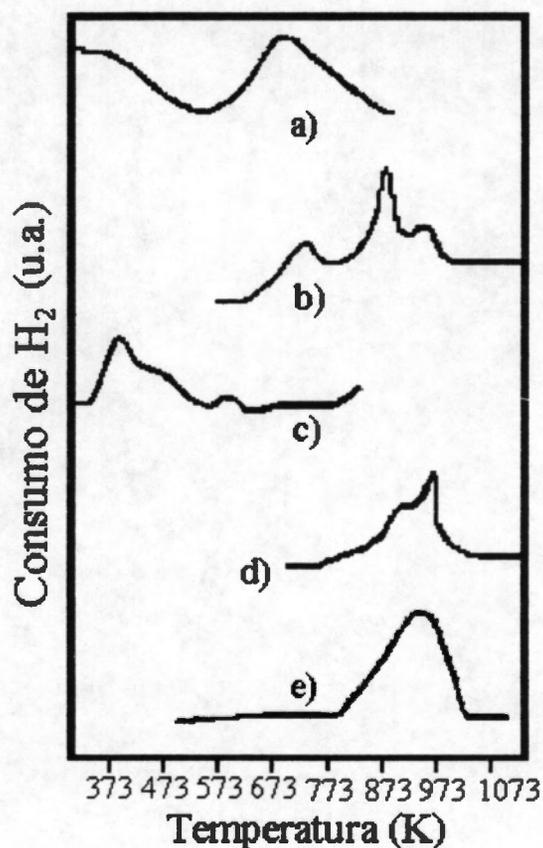


Figura 5.1 Patrones de reducción a temperatura programada de 5 % estaño; a) Sn en alúmina, b) Sn en titania, c) Sn en magnesia, d) Sn en sílice, e) SnO₂.

Las principales características son:

Los patrones de reducción son diferentes para cada muestra, mostrando una dependencia con el soporte. Varios picos son observados en cada curva, los cuales revelan las diferentes etapas de reducción del estaño: de Sn^{+4} a Sn^{+2} a Sn^0 . El pico principal está presente a diferentes temperaturas (tabla 5.4) como una función del soporte empleado. Para este caso la temperatura más baja corresponde al magnesio y aumenta en el siguiente orden: magnesia < alúmina < titania < sílice; es claro que el efecto del soporte facilita la reducción del SnO_2 a menor temperatura. El patrón de reducción del estaño en alúmina muestra dos picos diferentes el primero de baja intensidad a 573 K y el segundo a 680 K. El patrón del óxido de titanio muestra tres picos diferentes, el primero alrededor de 643 K, el segundo en 873 K y el tercero en 970 K. Para el óxido de magnesio se observan dos picos de reducción, uno alrededor de 400 K y el segundo en 580 K. El óxido de silicio presenta un pequeño hombro a 873 K y un pico a 980 K. El SnO_2 puro presenta un solo pico en 940 K.

5.2 DRX.

Los patrones de difracción de las muestras calcinadas y reducidas se muestran en las Figs 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5, los cuales indican que los patrones de difracción para las muestras soportadas en alúmina, titania y magnesia corresponden sólo al soporte. No hay picos indicando la presencia de óxido de estaño. Para el caso del estaño soportado en sílice, el difractograma muestra picos característicos de SnO_2 en $2\theta=26.5, 33.9, 38.0, 51.7, \text{ y } 65$.

La reducción de las muestras fue realizada a diferentes temperaturas, de acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos de TPR (Fig 5.1). Los patrones de difracción corresponden al soporte, excepto para el caso del óxido de silicio el cual indica la presencia de estaño metálico ($\beta\text{-Sn}$) en $2\theta= 30.7, 32.0, 43.9, 44.9, 55.5, 62.5, 63.7 \text{ y } 64.5$.

$\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5%)

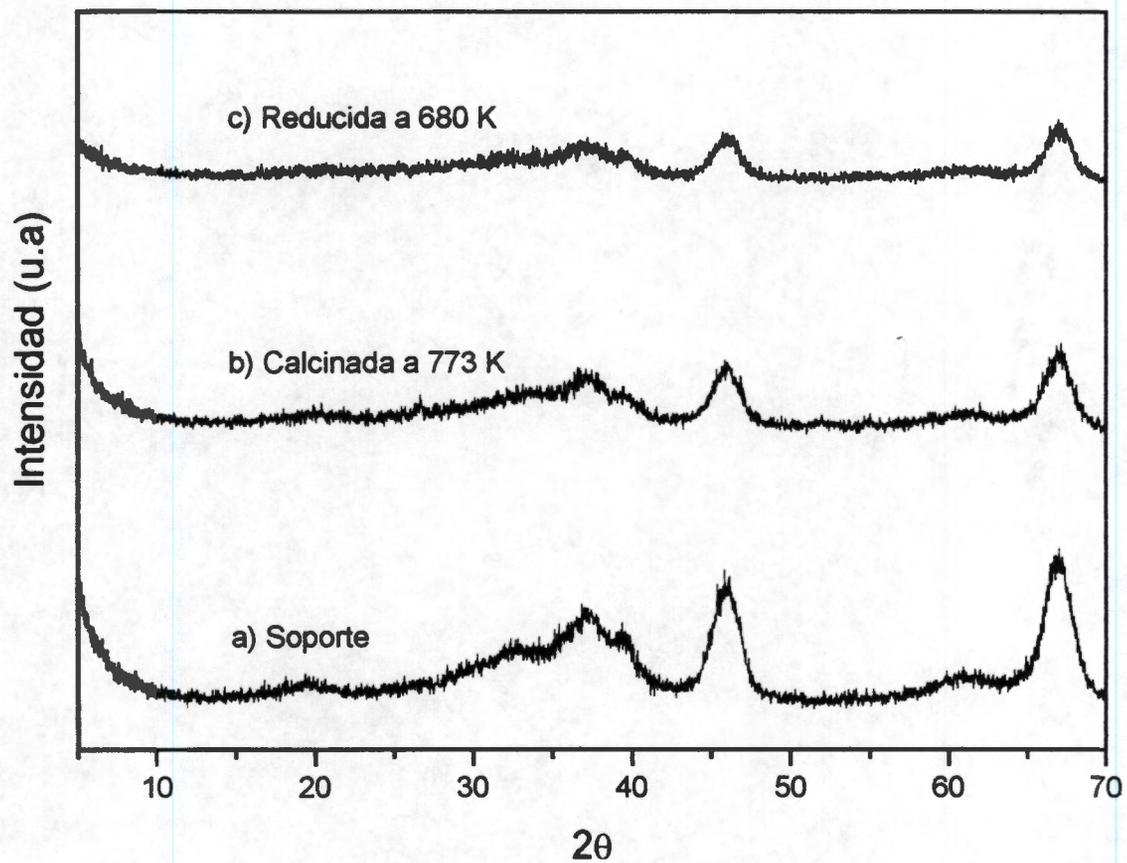


Figura 5.2 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Sn en alúmina; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada 773 K, c) Muestra reducida a 680 K.

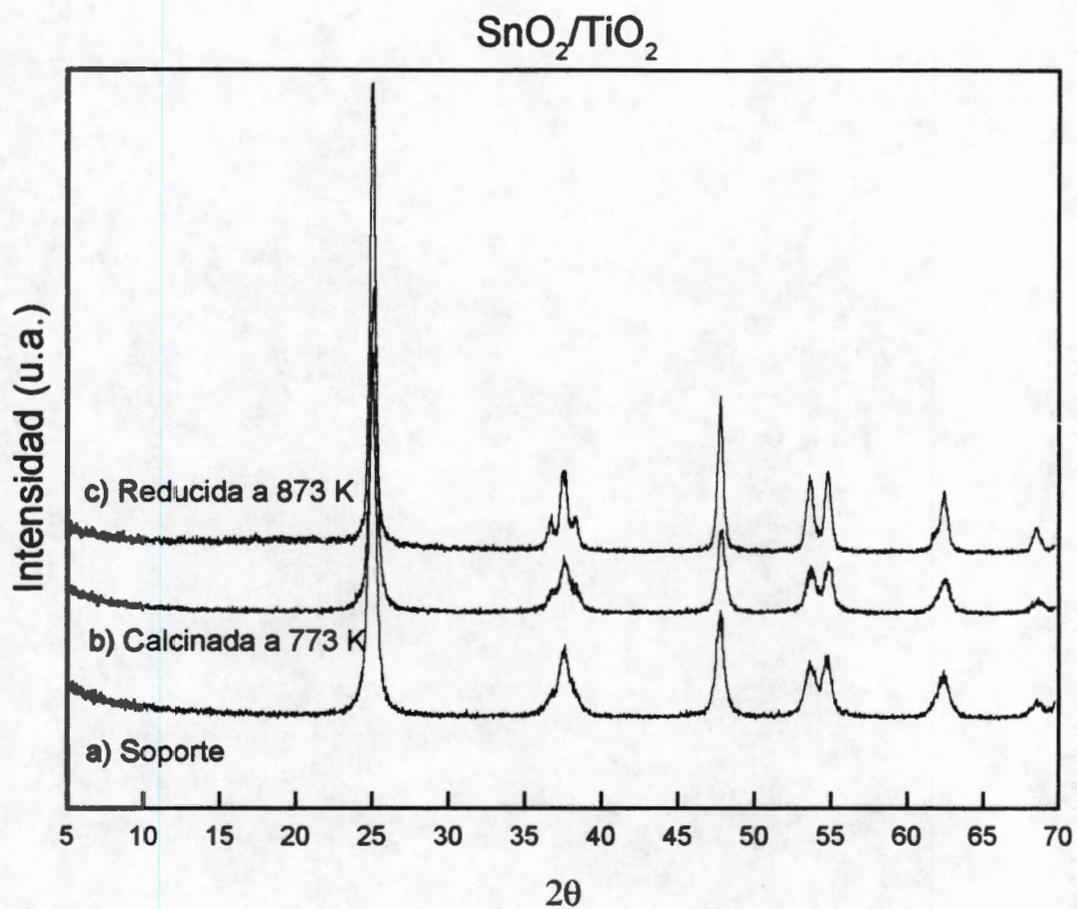


Figura 5.3 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Sn en titania; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 873 K

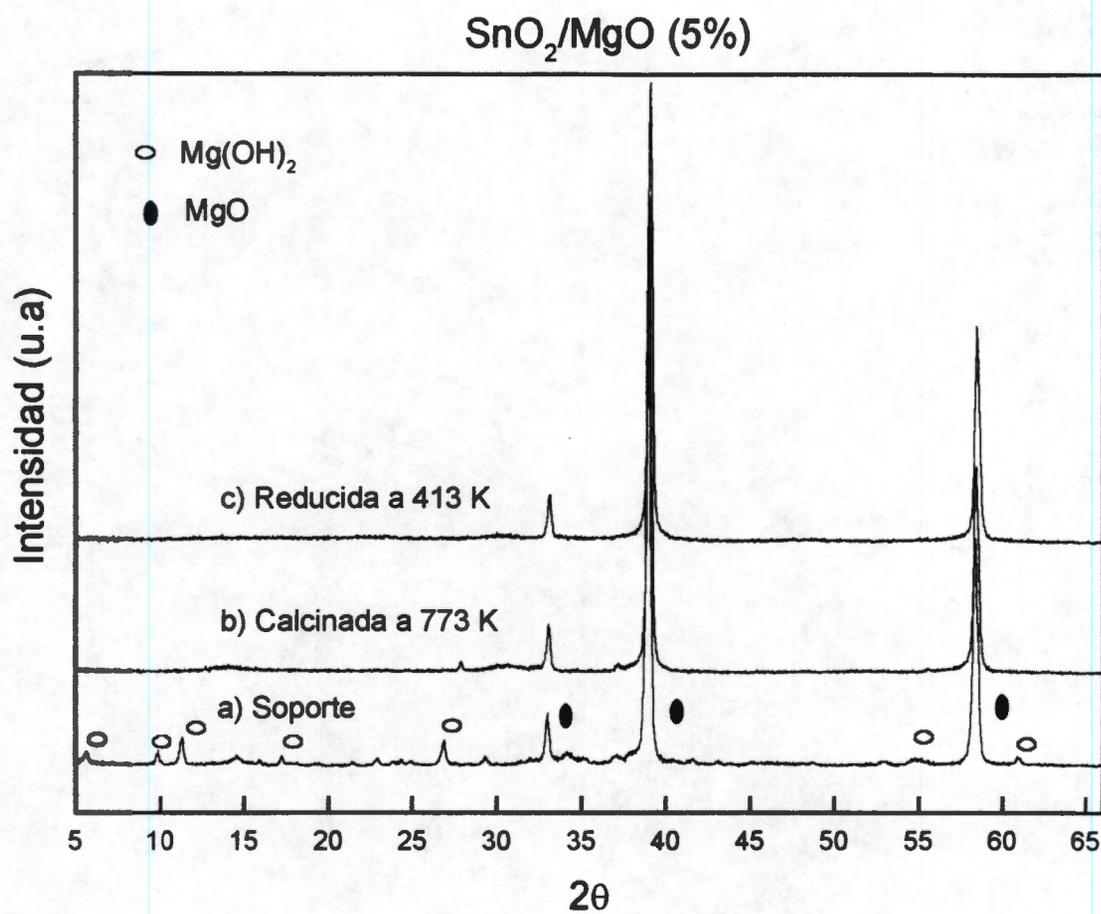


Figura 5.4 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Sn en magnesia; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K , c) Muestra reducida a 413 K.

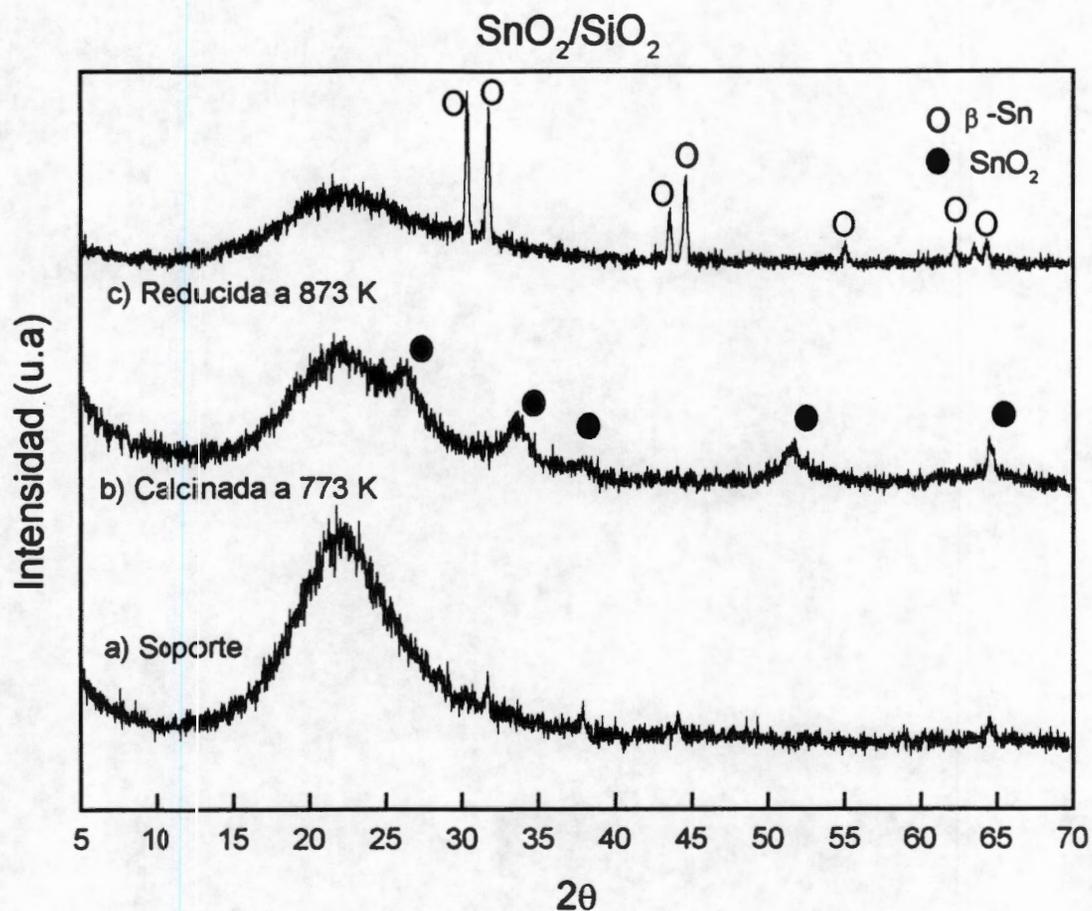


Figura 5.5 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Sn en sílice; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 873 K

El tamaño de partícula de los soportes y el del estaño metálico en sílice fue determinado usando la fórmula de Scherrer en varias reflexiones características. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla (5.1).

Tabla 5.1 Tamaño de cristal del TiO_2 , del MgO y del estaño.

MUESTRA	TiO_2	MgO^{**}	SnO_2^*	Sn^0^*
Rango de tamaño de partícula (Å)	113-194	405-543	47-63	523-683

* En sílice.

** La marca es Mallinckodt

5.3 PARAMETROS MÖSSBAUER DE REFERENCIA PARA IDENTIFICAR AL Sn^{+4} , Sn^{+2} , Y Sn^0

En la gráfica 5.6 y en la tabla 5.2 se muestran los espectros obtenidos a temperatura ambiente y los parámetros relacionados del SnO_2 , SnO , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sn^0 . Mediante los parámetros Mössbauer (IS, QS, FWHM) es posible distinguir los diferentes estados de oxidación de las especies de estaño (6, 26, 72). El IS del Sn^{+4} en forma oxidada o en forma de cloruros es menor de 1 mm/s; el IS del Sn^{+2} en forma oxidada o de cloruros está en el intervalo de 2.3 hasta 3.8 mm/s. El IS del estaño metálico es de 2.5 mm/s.

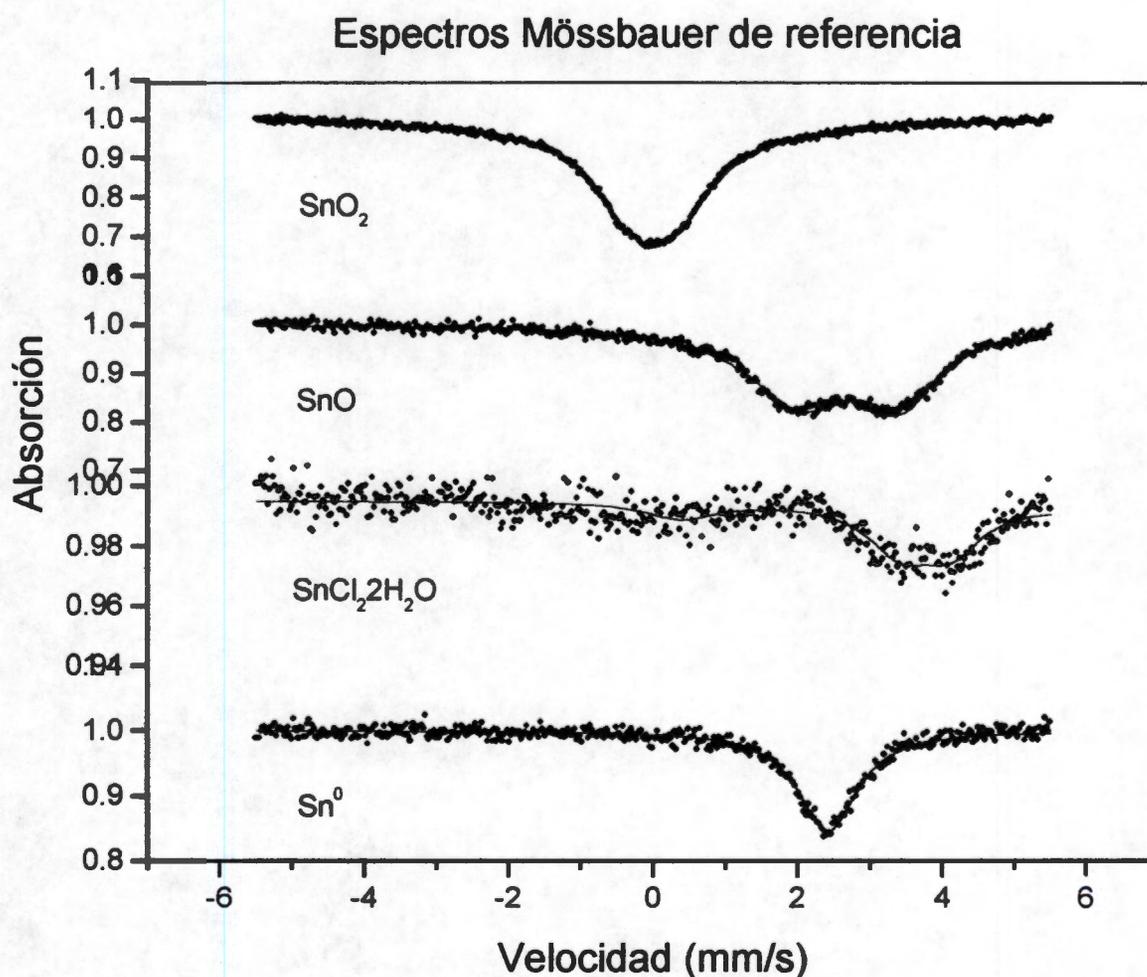


Figura 5.6 Espectros Mössbauer de referencia; a) SnO_2 , b) SnO , c) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d) Sn^0

Tabla 5.2 Parámetros Mössbauer de referencia.

MUESTRA	IS*(mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)
SnO ₂	0.030	0.610	1.200
SnO	2.700	1.500	1.200
SnCl ₂ 2H ₂ O	3.700	0.860	1.100
Sn ⁰	2.500	0.000	1.000

* con respecto al Ca ^{119m}SnO₂

5.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente de las muestras calcinadas y de las reducidas se muestran en las Figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 y los parámetros involucrados se muestran en las Tablas 5.3 y 5.4. Para las muestras calcinadas, cada espectro muestra un pico que puede ser deconvolucionado en un doblete. Cada muestra tiene un corrimiento isomérico y un desdoblamiento cuadrupolar diferente. Estos resultados indican que los estados de oxidación del estaño son similares a los del SnO₂ (IS = 0.03 mm/s, QS = 0.61 mm/s, FWHM = 1.20mm/s). Como todas las muestras tienen la misma concentración (5 % peso) y los espectros fueron analizados con el mismo tiempo (20 h), el área relativa obtenida de los picos depende del tipo de soporte, por lo cual la naturaleza del soporte tiene una función importante.

Para las muestras reducidas los espectros Mössbauer fueron obtenidos después de reducir las muestras a la temperatura máxima indicada por las curvas de TPR. Sin embargo, para el caso de la alúmina y de la titania se realizó una reducción intermedia (573 K para alúmina y 643 K para la titania).

Para el caso del óxido de estaño en alúmina calcinada Figura 5.7a, el corrimiento isomérico es similar al del SnO₂, sin embargo el desdoblamiento cuadrupolar aumenta a 0.67 mm/s. El incremento del desdoblamiento cuadrupolar indica una interacción entre SnO₂ y la alúmina.

El espectro Mössbauer (Fig 5.7b) de esta muestra reducida a 573 K consiste básicamente de dos dobletes debidos a la presencia de Sn⁺⁴ y Sn⁺². La cantidad obtenida de Sn⁺² es de 39.5 % (IS =2.91 mm/s, QS= 2.20 mm/s). Al continuar con el proceso de reducción de esta muestra a 680 K, la cantidad de Sn⁺² aumenta a 80 % (Figura 5.7c); de este espectro el pico de mayor área

corresponde al Sn^{+2} y el de menor área al Sn^{+4} . Los resultados anteriores indican que la reducibilidad del óxido de estaño en alúmina es alta.

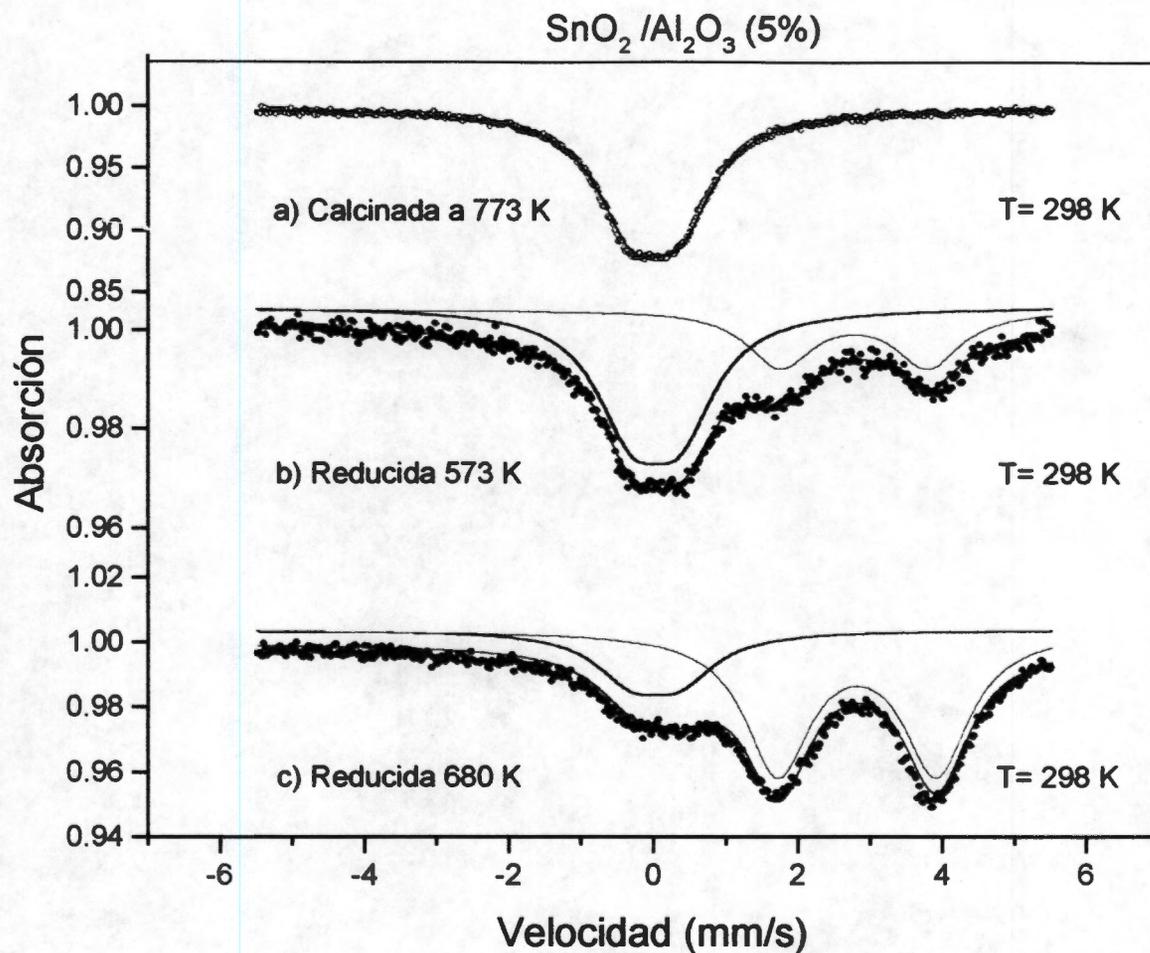


Figura 5.7 Espectros Mössbauer de 5 % Sn en alúmina a 298 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra parcialmente reducida a 573 K, c) Muestra reducida a 680 K.

Tabla 5.3 Parámetros Mössbauer de las muestras calcinadas

MUESTRA	IS(mm/s)	QS(mm/s)	FWHM(mm/s)
SnO ₂ /Al ₂ O ₃	0.040	0.670	1.200
SnO ₂ /TiO ₂	0.020	0.370	1.200
SnO ₂ /MgO	-0.070	0.620	1.200
SnO ₂ /SiO ₂	0.050	0.550	1.200

Tabla 5.4 Parámetros Mössbauer % Sn / soporte después de reducción

MUESTRA	T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area* (%)
SnO ₂ /Al ₂ O ₃	573	0.001	0.720	1.200	SnO ₂	60.5
		2.910	2.200	1.100	SnO	39.5
	680	0.000	0.700	1.200	SnO ₂	20.0
		2.880	2.300	1.100	SnO	80.0
SnO ₂ /TiO ₂	643	-0.020	0.390	1.200	SnO ₂	66.3
		2.970	1.660	1.100	SnO	33.7
	873	0.020	0.000	1.200	SnO ₂	20.0
		2.990	1.670	1.100	SnO	80.0
SnO ₂ /MgO	413	0.120	0.600	1.200	SnO ₂	94.5
		2.800	2.040	1.100	SnO	5.5
SnO ₂ /SiO ₂	873	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	100.0

* Area relativa, es la contribución de cada fase presente en el espectro.

Para el óxido de estaño soportado en titania y calcinado (Figura 5.8a) el pico tiene un IS = -0.02 mm/s y QS = 0.390 mm/s que es característico del SnO₂. La disminución del QS puede ser atribuido a que algunos átomos de Sn⁺⁴ han ocupado algunos sitios en la estructura de la titania o a un efecto de simetría del SnO₂ en titania. La figura 5.8b muestra el espectro Mössbauer del óxido de estaño en titanio parcialmente reducido a 643 K; el cual consiste de un doblete debido a la presencia del Sn⁺⁴ y un doblete debido al Sn⁺², y los parámetros Mössbauer de esta muestra (Tabla 5.4) indican que el 66.3 % de SnO₂ está presente a esta temperatura de reducción. Con el tratamiento de reducción a 873 K (Figura 5.8c) el contenido de Sn⁺² aumenta a 80 %. La reducción del SnO₂ en titania es alta a esa temperatura.

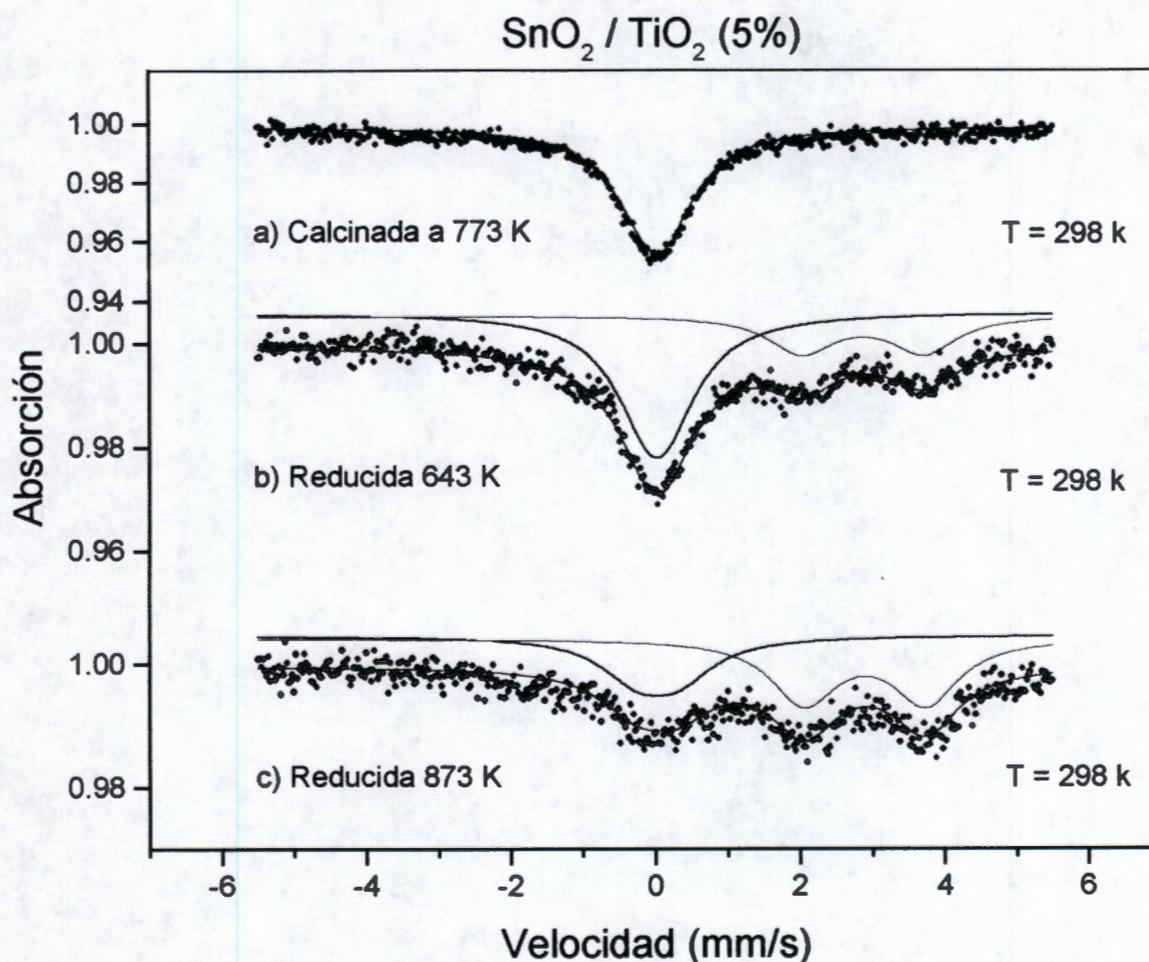


Figura 5.8 Espectros Mössbauer de 5 % Sn en titania a 298 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra parcialmente reducida a 643 K, c) Muestra reducida a 873 K.

El espectro de la muestra calcinada de estaño en magnesia (Figura 5.9a) es similar al del estaño en alúmina. Cuando la muestra de estaño en magnesia es reducida a 413 K (figura 5.9b) se observa que el IS del SnO_2 aumenta a 0.120 mm/s y se obtiene solamente el 5.5 % de SnO (IS=2.800 mm/s, QS= 2.040 mm/s) y una gran cantidad de SnO_2 permanece sin reducir, esto indica que la reducibilidad del metal con el soporte es baja. Un tratamiento a 613 K en hidrógeno de la muestra calcinada, no produce cambios en el espectro Mössbauer con respecto a la muestra reducida a 413 K.

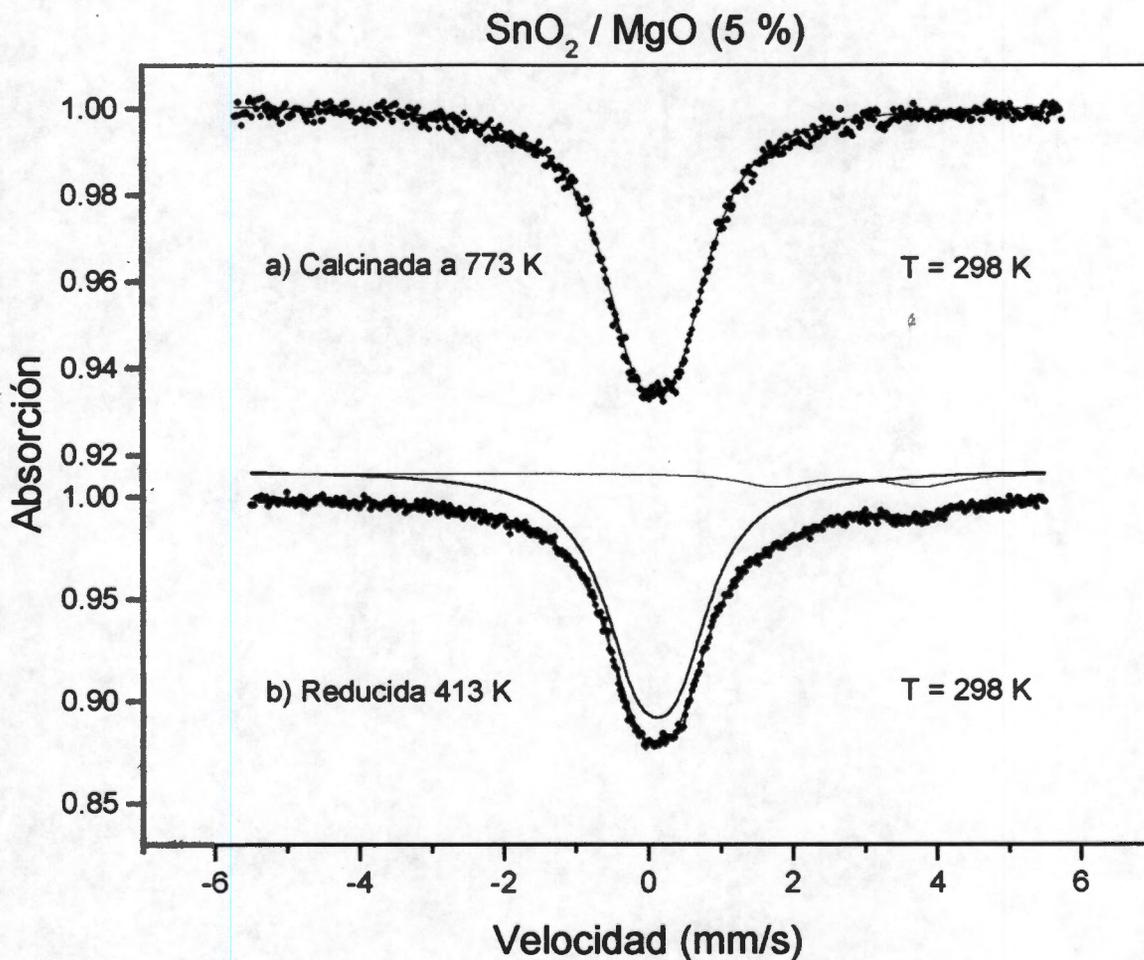


Figura 5.9 Espectros Mössbauer de 5 % Sn en magnesia a 298 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra reducida a 413 K.

El espectro Mössbauer de la muestra calcinada de estaño en sílice (Figura 5.10a) consiste de un pico de baja intensidad debido a la presencia de Sn^{+4} , este puede ser deconvolucionado en un doblete (FWHM es mayor que QS). La intensidad de este pico indica que el estaño está presente como SnO_2 en interacción débil con el soporte. La muestra reducida a 873 K (Figura 5.10b) produce un pico de baja intensidad asignado al estaño metálico ($\text{IS} = 2.50 \text{ mm/s}$). El hecho de que el pico del estaño metálico sea de baja intensidad, comparado con las otras muestras es debido a que la fracción libre de retroceso es muy baja (probabilidad de que se produzca el efecto Mössbauer). El factor de fracción libre (o Lamb-Mössbauer) es de 0.03 para el $\beta\text{-Sn}$, mientras que para el SnO_2 es 0.44 a temperatura ambiente (59), lo que es consistente con DRX.

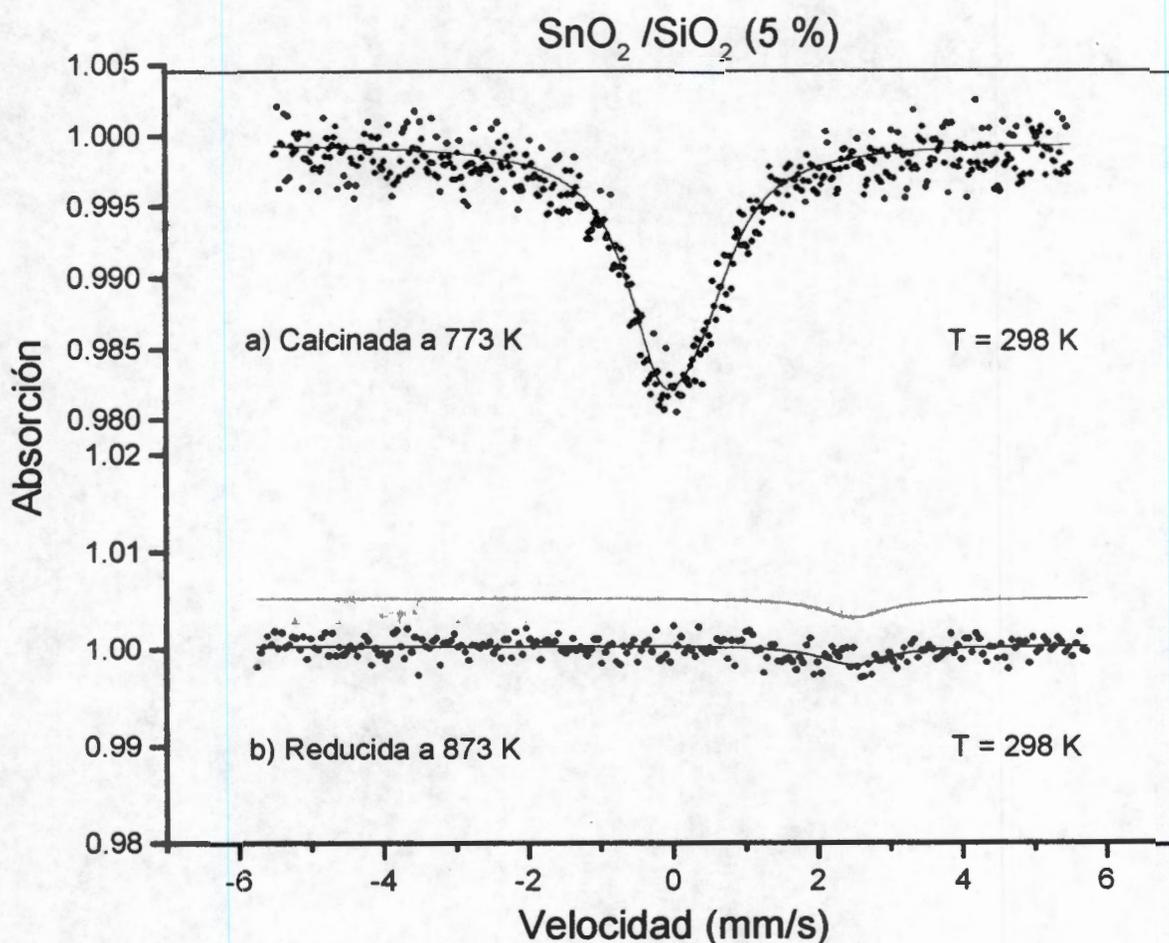


Figura 5.10 Espectros Mössbauer de 5 % Sn en sílice a 298 K; a) Muestra calcinada, b) Muestra reducida a 873 K.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Suzdalev, et al. (73) que estudió la interacción del SnO₂ soportado en silica gel y obtiene que para interacciones débiles el valor de la amplitud vibracional cuadrática media $\langle x^2 \rangle$ es grande. Que la intensidad del pico del estaño metálico sea pequeña, significa que el estaño metálico tiene mucha movilidad en el soporte, por lo que la interacción es muy débil. Este tipo de movilidad se refiere a las vibraciones como un todo en la superficie de la sílica. Las vibraciones de los átomos dentro de la estructura del β -Sn son despreciables.

5.5 DISCUSION DE RESULTADOS

Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de SnO_2 y de estaño metálico sólo en la sílice calcinada y después de la reducción. El hecho de que el SnO_2 no sea observado en alúmina, titania y magnesio antes y después de la reducción es debido a que el tamaño de partícula es pequeño (menor de 40 Å).

Los parámetros Mössbauer (IS, QS) del estaño después de la calcinación indican que el estaño se encuentra como SnO_2 en Al_2O_3 , TiO_2 y en SiO_2 , en MgO el aumento del área relativa indica que el estaño forma un compuesto con el Mg.

Para observar la formación de este compuesto, se preparó una solución con 30 % peso de Sn (partiendo de SnCl_2), y 70 % peso de MgO , el método usado fue por impregnación, la muestra fue secada a 393 K por 12 horas y calcinada a diferentes temperaturas. Los espectros de difracción de rayos X se muestran en la figura 5.11

Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de tres fases, la primera es asignada al Mg_2SnO_4 (JCPDS No. 24-723), la segunda al SnO_2 (JCPDS No. 41-1445) y la tercera al MgO , la intensidad del Mg_2SnO_4 se incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación.

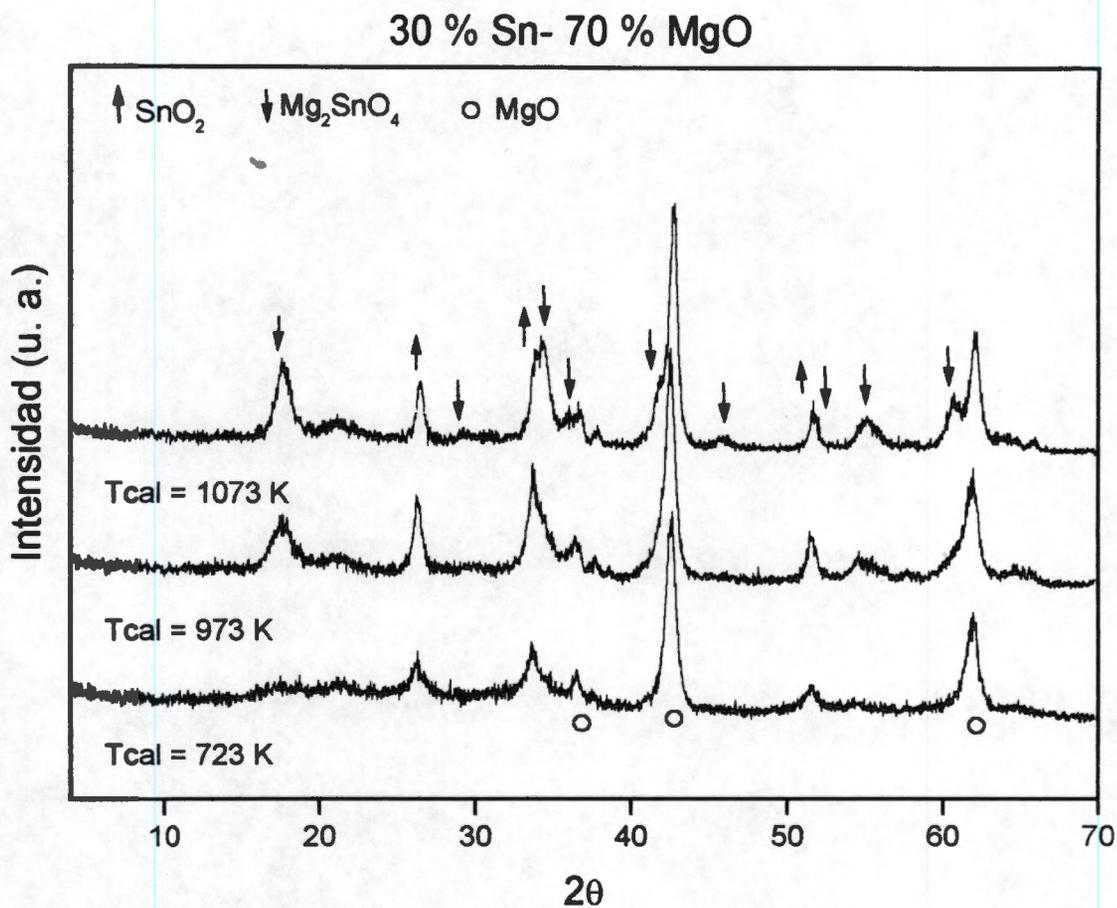


Figura 5.11 Patrón de difracción de rayos X de la muestra con 30 % Sn -70 % MgO, calcinada a: 723, 973 y 1073 K.

Después de la reducción el estaño se encuentra como SnO₂ y SnO en alúmina y titania, en magnesita como SnO₂, SnO y formando un compuesto de Mg₂SnO₄, en sílice el estaño se encuentra como β-Sn. La diferencia en las áreas relativas obtenidas para cada soporte es una medida de la reducibilidad del SnO₂ en el soporte. De acuerdo al porcentaje de cada especie de estaño de la tabla 5.4 la reducibilidad puede arreglarse en el siguiente orden: Sn/SiO₂ > Sn/Al₂O₃ > Sn/TiO₂ > Sn/MgO; la reducibilidad del SnO₂ en titania es mayor que en alúmina ya que se tiene que reducir a una temperatura mayor (873 K) en titania para tener el mismo grado de reducibilidad que en alúmina.

Los parámetros Mössbauer (IS, QS) obtenidos para el SnO después de la reducción en alúmina, magnesia y sílice son más grandes que el del SnO cristalino (IS = 2.70 mm/s, QS = 1.5 mm/s a 298 K), el incremento del IS indica un incremento en la densidad de electrones s en el núcleo, este aumento en la densidad electrónica ocasiona una mayor ionización del enlace entre el Sn^{+2} y el soporte (73). La combinación del aumento del QS y del IS para el SnO, indica que éste se encuentra en la superficie del soporte (74).

El aumento del IS del SnO_2 en la magnesia después de la reducción indica una mayor densidad de electrones s en el núcleo y por tanto un aumento en la interacción del SnO_2 con el MgO (74).

Los parámetros Mössbauer (IS, QS) del estaño en titania corresponden al del SnO_2 , sin embargo el QS del SnO_2 y del SnO antes y después de la reducción son menores que en los otros soportes. Esta disminución puede ser ocasionada por dos factores: el primero puede indicar que algunos átomos de Sn^{+4} han ocupado algunos sitios en la estructura del óxido de titanio, en este caso, los átomos de estaño en la superficie están más débilmente unidos que los átomos dentro de todo el volumen del sólido (75); el segundo factor es que la simetría del SnO_2 tiende a ser esférica debido a la presencia de los iones vecinos (anatasa).

Con el objeto de analizar cuál de estos dos factores es responsable de la disminución del QS, en titania, se realizó un estudio por análisis Rietveld para determinar si algunos átomos de Sn han ocupado sitios en la estructura de la titania.

Un análisis por Rietveld del óxido de estaño en óxido de titanio calcinado es el mostrado en la Figura 5.12 y tabla 6.19. Los parámetros obtenidos muestran cambios en los parámetros de red del óxido de titanio, el factor de ocupación disminuye de 0.125 a 0.117 indicando que el 6.4 % de los átomos de Sn^{+4} han ocupado sitios del Ti^{+4} , en la muestra calcinada. Después de la reducción el porcentaje de los átomos de Sn^{+4} sustituidos en la red de la titania es de 6.4 %, esto significa que después de la reducción no hay sustitución de Sn^{+4} en titania debido al tratamiento en hidrógeno. En el espectro reducido a 873 K, el pico del SnO_2 es ajustado mejor a un singulete, con un QS = 0.00 mm/s, lo cual significa que la simetría del SnO_2 es esférica después de la reducción a esta temperatura y que la sustitución de los átomos de Sn^{+4} en la red del Ti^{+4} tienen menor contribución en la disminución del QS que la presencia de los iones vecinos (TiO_2). La poca reducibilidad del SnO_2 a SnO, es un parámetro indicativo de este efecto. La disminución del QS indica que el TiO_2 tiende a encapsular al SnO_2 .

Los picos de difracción de rayos X de la fig 5.5c son intensos y el espectro Mössbauer de la fig 5.10b de SnO_2 en SiO_2 muestra una intensidad baja, esto significa que el $\beta\text{-Sn}$ se forma fácilmente y este $\beta\text{-Sn}$ tiene mucha movilidad en este soporte.

De la Figura 5.1 se observa que para estaño en alúmina sólo un pico de reducción es obtenido en 680 K, lo cual está bien correlacionado con los parámetros Mössbauer los cuales indican que después de la calcinación sólo se tiene SnO_2 . Estos resultados son diferentes a los obtenidos por Lieske et al. (34), que por TPR encuentra que el estaño se encuentra como Sn^{+2} y Sn^{+4} después de la calcinación usando 1.2 y 12 % en peso de estaño soportado en alúmina, en nuestro caso sólo Sn^{+4} es obtenido después de la calcinación.

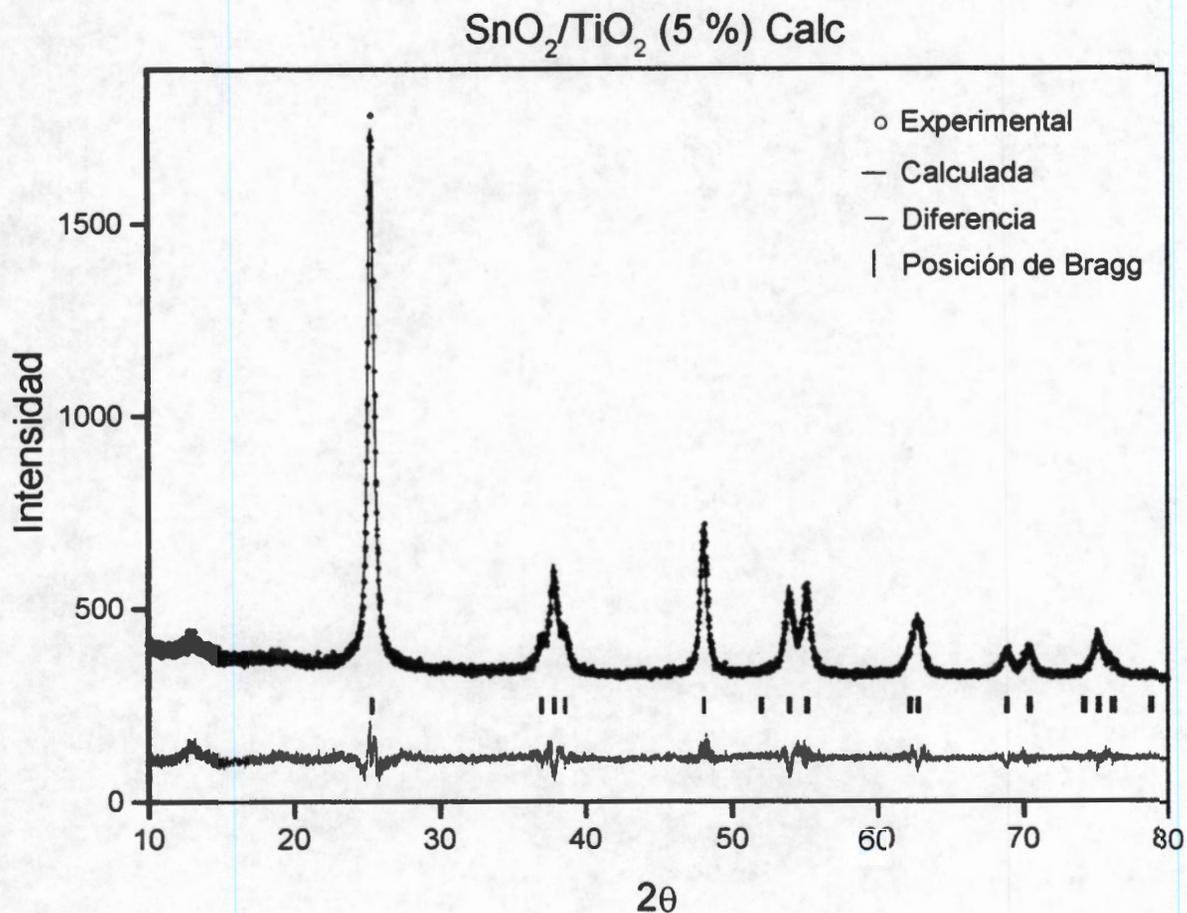


Figura 5.12 Patrón obtenido por análisis Rietveld de la muestra 5 % Sn en titania calcinada; la fase observada es sólo la del TiO_2 (anatasa).

5.6 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio se concluye que:

Los parámetros Mössbauer muestran que después de la calcinación el estaño está presente como SnO_2 en alúmina y el tipo de interacción es débil. En titania se debe reducir hasta 873 K para reducir la misma cantidad que en alúmina, por lo cual la interacción es más fuerte. En magnesio el estaño está presente como SnO_2 y forma un compuesto de Mg_2SnO_4 , el tipo de interacción es muy fuerte ya que no se reduce fácilmente. En sílice la interacción es muy débil ya que se reduce fácilmente a $\beta\text{-Sn}$.

El estado de oxidación y la cantidad relativa de cada especie de estaño antes y después de la reducción dependen de la naturaleza del soporte empleado, el cual influye en el tipo de interacciones que se establecen entre el estaño y el soporte.

Los resultados obtenidos por la espectroscopía Mössbauer indican que dos especies de estaño están presentes en alúmina y titania después de la reducción, estas son Sn^{+4} y Sn^{+2} . En magnesia se observa la reducción de Sn^{+4} a Sn^{+2} , mientras que en sílice, se observa Sn^{+4} y $\beta\text{-Sn}$. El aumento del IS del SnO_2 en la magnesia, indica un aumento en la interacción entre el SnO_2 y el MgO después de la reducción. La intensidad del pico de $\beta\text{-Sn}$ en SiO_2 en los espectros Mössbauer es baja y en los patrones de difracción de rayos X, la intensidad es alta y con un tamaño de cristal grande, esto significa que la amplitud vibracional cuadrática media $\langle x^2 \rangle$ es grande, por lo que el $\beta\text{-Sn}$ tiene mucha movilidad en el soporte y la reducibilidad en este soporte es alta.

La disminución del QS a 0.00 mm/s en el titanio indica que después de la reducción, el SnO_2 tiene una simetría esférica debida a la presencia del titanio; la disminución del QS del SnO_2 en la titania indica que el SnO_2 tiende a ser encapsulado por la titania, la sustitución de algunos átomos de Sn^{+4} tiene menor influencia en la disminución del QS.

Los análisis por Rietveld muestran cambios en los parámetros de la red del TiO_2 , indicando que algunos átomos de Sn^{+4} han ocupado algunos sitios del Ti^{+4} .

CAPITULO VI

RESULTADOS

SISTEMA Pt-Sn SOPORTADO

En esta sección se presentan los resultados para el sistema Pt-Sn soportado con un contenido de 5 y 1.5 % peso de los metales. Se exponen los estudios por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer a 12 y 298 K, así como los resultados de actividad catalítica para las muestras con 1.5 % peso Pt-1.5 % peso Sn en la deshidrogenación de ciclohexano a benceno.

6.1 PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X, MUESTRAS CON 5 % Pt-5 % Sn

Las figuras 6.1, 6.2, 6.3 y 6.4 muestran los patrones de difracción de rayos X de los soportes, de los catalizadores soportados calcinados y reducidos respectivamente. La figura 6.1a, corresponde a la γ -alúmina sola usada como soporte, después de la calcinación el espectro (figura 6.1b) muestra además de las reflexiones de la γ -alúmina los picos correspondientes al platino metálico. Las reflexiones del platino en $2\theta = 46.2$ y 67.5 se traslapan parcialmente con las reflexiones de la γ -alúmina. También se observan picos de baja intensidad en $2\theta = 26.6, 33.7$ y 51.7 debidos a la presencia del SnO_2 ; después del tratamiento con hidrógeno el espectro (figura 6.1c) muestra la presencia de aleaciones del tipo Pt_3Sn (JCPDS No. 35-1360) y PtSn (JCPDS No. 25-614); la intensidad de los picos del platino metálico disminuye y en $2\theta = 39.7$ y 46.2 se traslapan con los picos del Pt_3Sn . El tamaño de cristal de las fases obtenidas se muestra en las tablas 6.1 y 6.2

Tabla 6.1 Area superficial de los soportes y tamaño de cristal de la titania y de la magnesia.

SOPORTE	Área** (m^2/g)	Tamaño cristal (Å)
Al_2O_3	166	---
TiO_2	91	113-194
MgO^*	167	100-110
SiO_2	200	---

* Este MgO es de la marca Aldrich. ** según proveedor

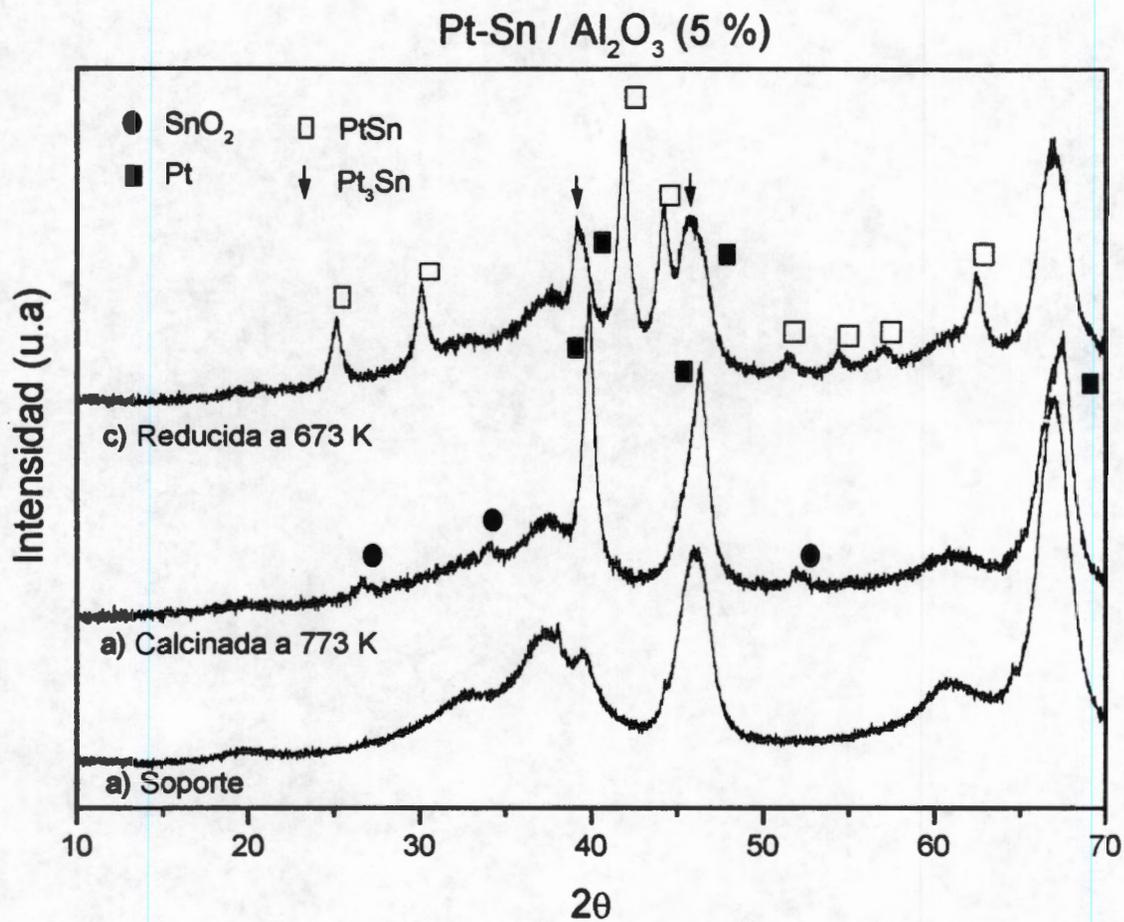


Figura 6.1 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Pt - 5 % Sn en alúmina: a) Soporte puro, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 6.2 Tamaño de cristal (Å) antes y después de la reducción

SOPORTE	MUESTRA CALCINADA		MUESTRA REDUCIDA			
	Pt	SnO ₂	Pt	PtSn	Pt ₃ Sn	PtSn ₂
Al ₂ O ₃	173	40-60	122	160-200	***	---
TiO ₂ *	395-728	355-764	230-546	95-669	183-387	---
TiO ₂	490*	750*	233*	495*	210*	---
MgO	510-820	---	430-533	---	---	---
SiO ₂	231-414	38-120	101-702	203-247	150-227	412-608

* Determinado por Rietveld *** No se calculó por estar traslapado

El patrón de la figura 6.2a, corresponde al del óxido de titanio (anatasa). El patrón de la muestra calcinada (figura 6.2b) muestra la presencia de dos fases adicionales, la del óxido de estaño y la del platino metálico. El espectro de difracción (figura 6.2c) después de la reducción muestra la formación de las aleaciones Pt₃Sn y PtSn, también se observa la presencia de platino metálico cuyas reflexiones son de muy baja intensidad.

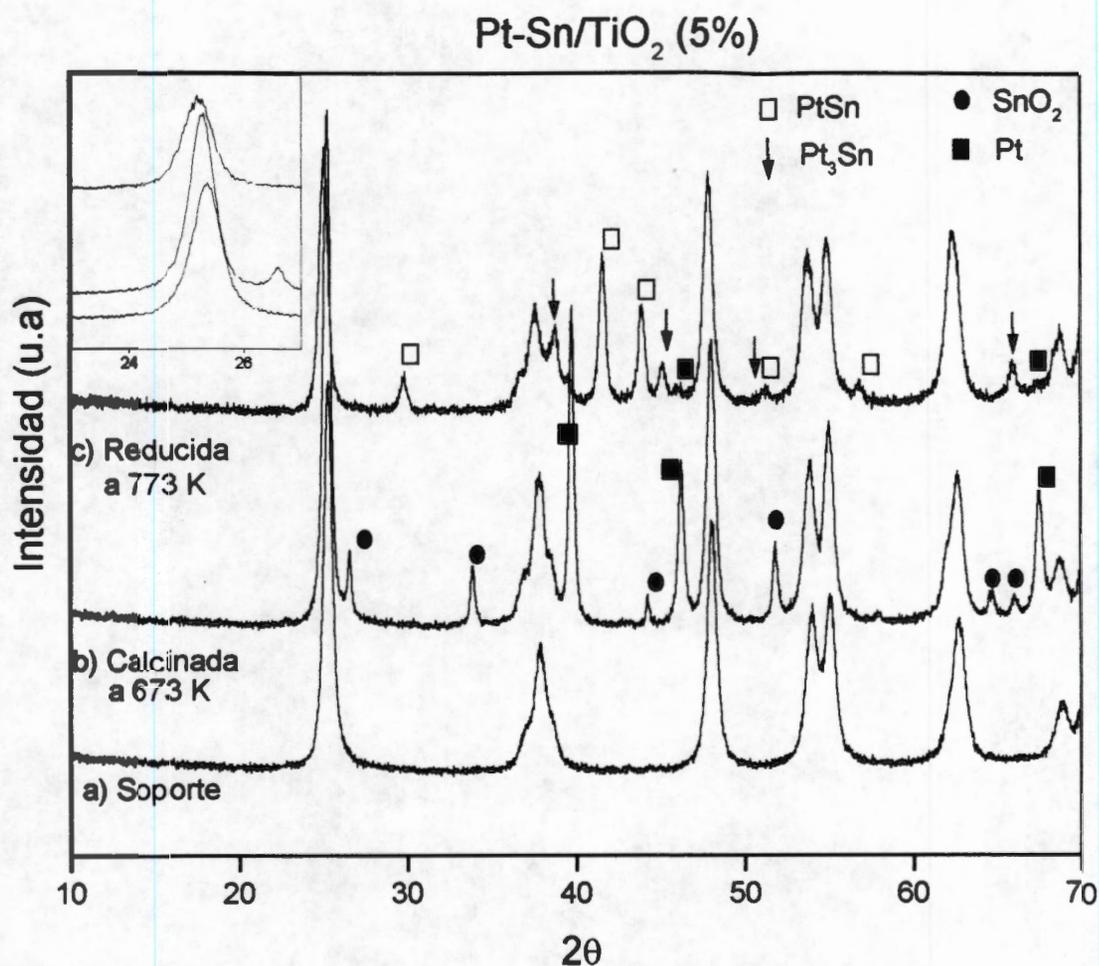


Figura 6.2 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Pt – 5 % Sn en titania; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

La figura 6.3a, muestra el patrón de difracción del MgO usado como soporte, el espectro muestra una fase adicional ($2\theta = 18.2, 37.7, 50.8$ y 58.5) correspondiente a la del $Mg(OH)_2$, el espectro 6.3b muestra que esta fase se transforma después de la calcinación a MgO; en el mismo espectro se observan tres picos de baja intensidad asignados al platino metálico. Después de la reducción el espectro (figura 6.3c) obtenido es similar al de la muestra calcinada, la intensidad de los picos de platino metálico es menor, también se observa un desplazamiento de los picos de MgO a valores mayores de 2θ .

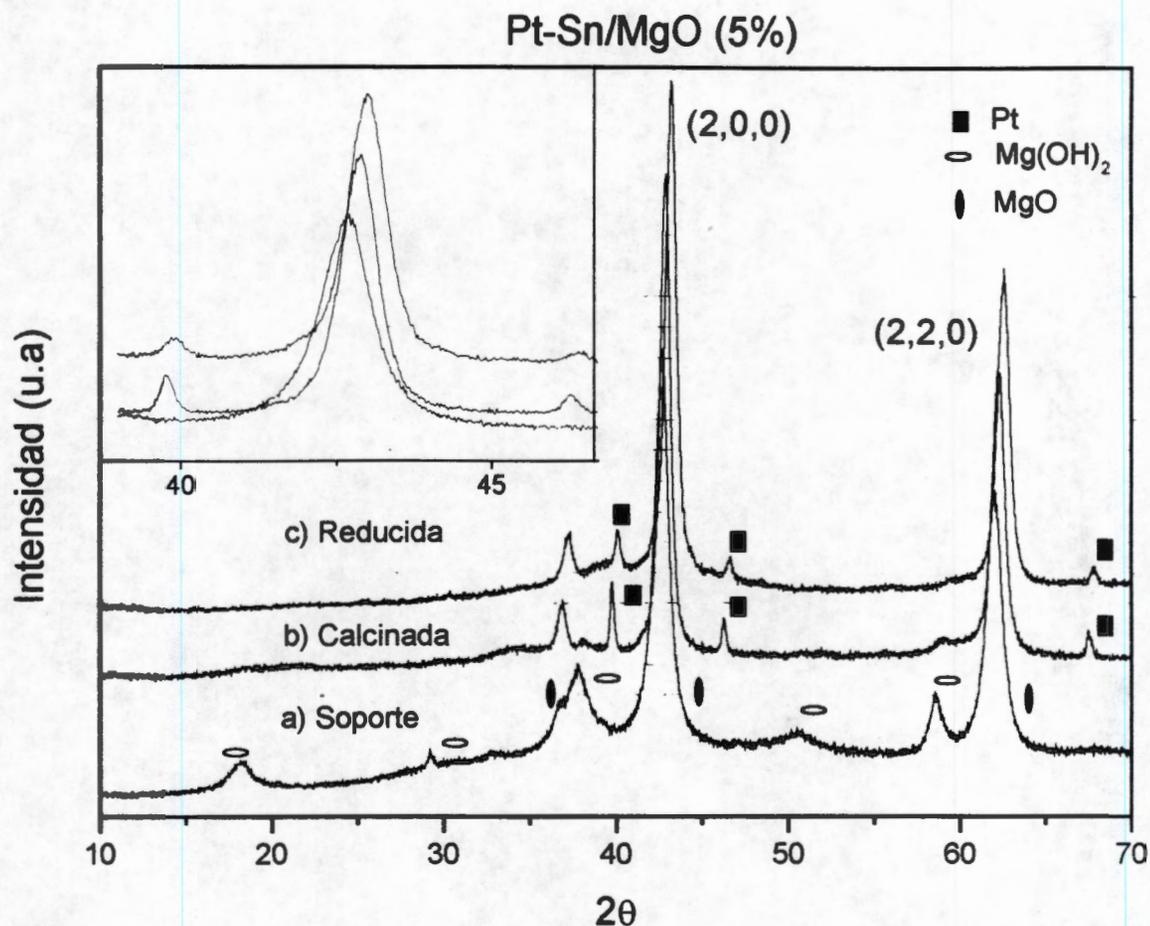


Figura 6.3 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Pt – 5 % Sn en magnesia; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida 673 K.

La figura 6.4a muestra el patrón de difracción de rayos X característico del SiO₂. Cuando el catalizador es calcinado, el espectro (figura 6.4b) muestra dos fases adicionales cuyos picos corresponden al SnO₂ y al platino metálico. Después de la reducción (figura 6.4c), los picos del platino metálico disminuyen considerablemente y se observa la formación de las aleaciones Pt₃Sn y PtSn, en este soporte además de las aleaciones anteriores se observa la formación del PtSn₂ (JCPDS No. 7-371).

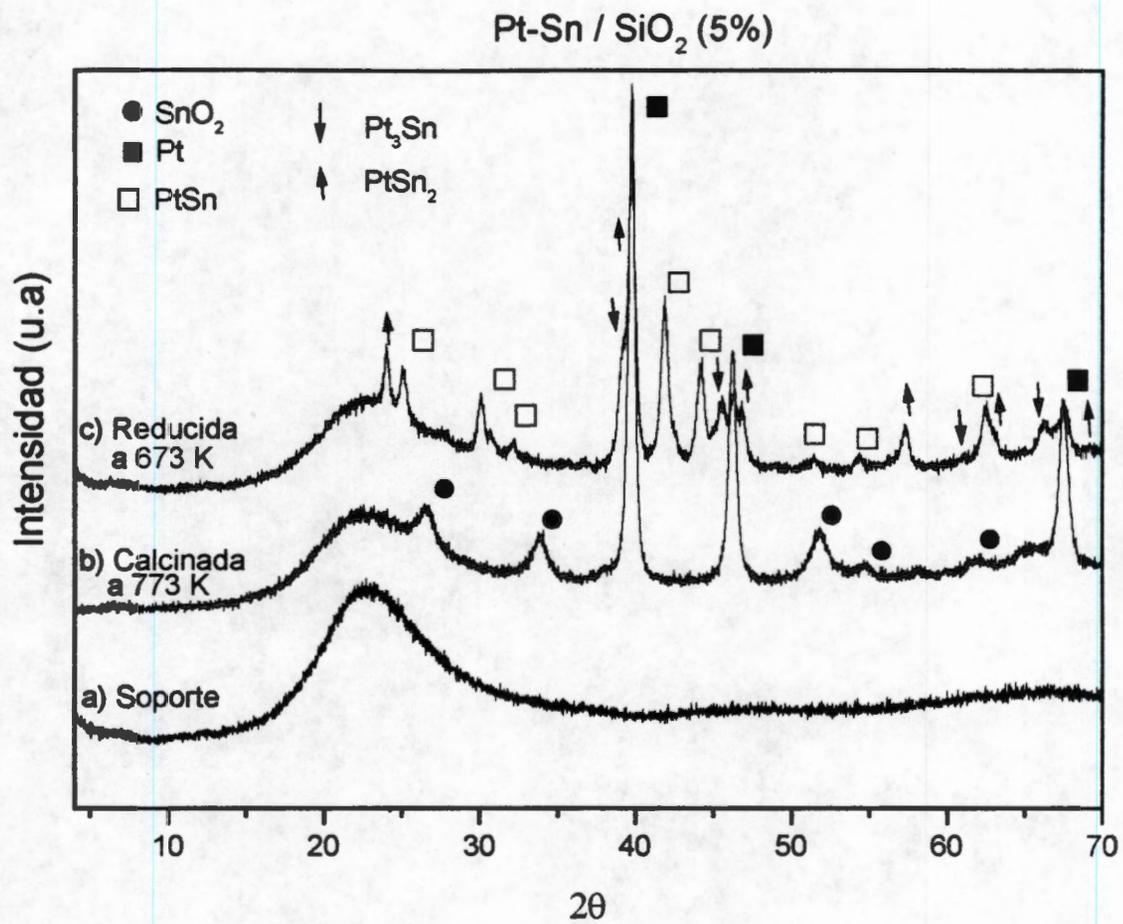


Figura 6.4 Patrón de difracción de rayos X de 5 % Pt – 5 % Sn en sílice; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673K.

6.2 PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X, MUESTRAS CON 1.5 % Pt-1.5 % Sn

Los patrones de difracción de rayos X en concentraciones de 1.5 % muestran algunos cambios: el patrón de difracción del Pt-Sn en alúmina (figura 6.5) muestra pocos cambios; los picos del platino metálico y de las aleaciones Pt_3Sn y $PtSn$ pueden observarse a esta concentración con menor intensidad.

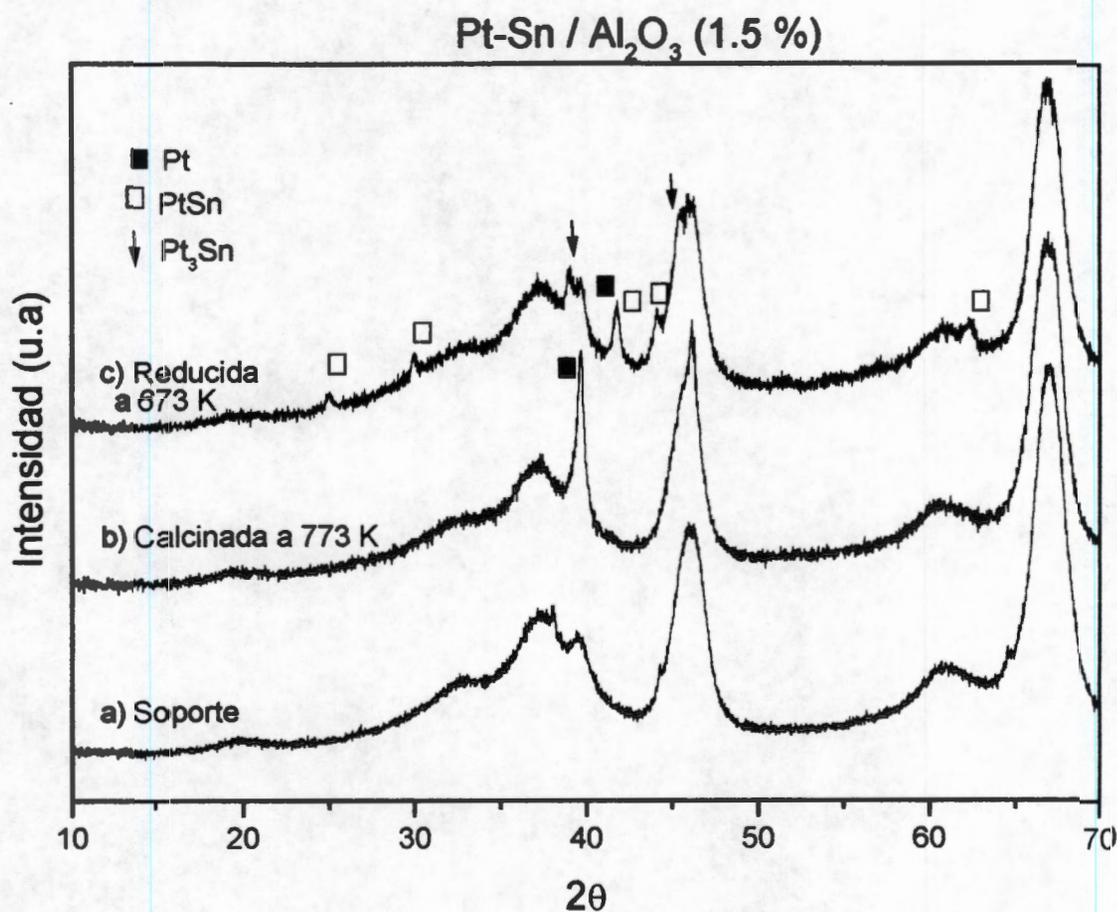


Figura 6.5 Patrón de difracción de rayos X de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en alúmina; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

El patrón de difracción del Pt-Sn en óxido de titanio (figura 6.6) no muestra cambios considerables entre el soporte, la muestra calcinada y reducida respectivamente, en la muestra calcinada sólo se observa la presencia de platino metálico, en la muestra reducida las reflexiones en $2\theta = 38.9^\circ$, 45.3° y 66.0° corresponden al Pt_3Sn , en $2\theta = 41.8^\circ$ corresponde al $PtSn$.

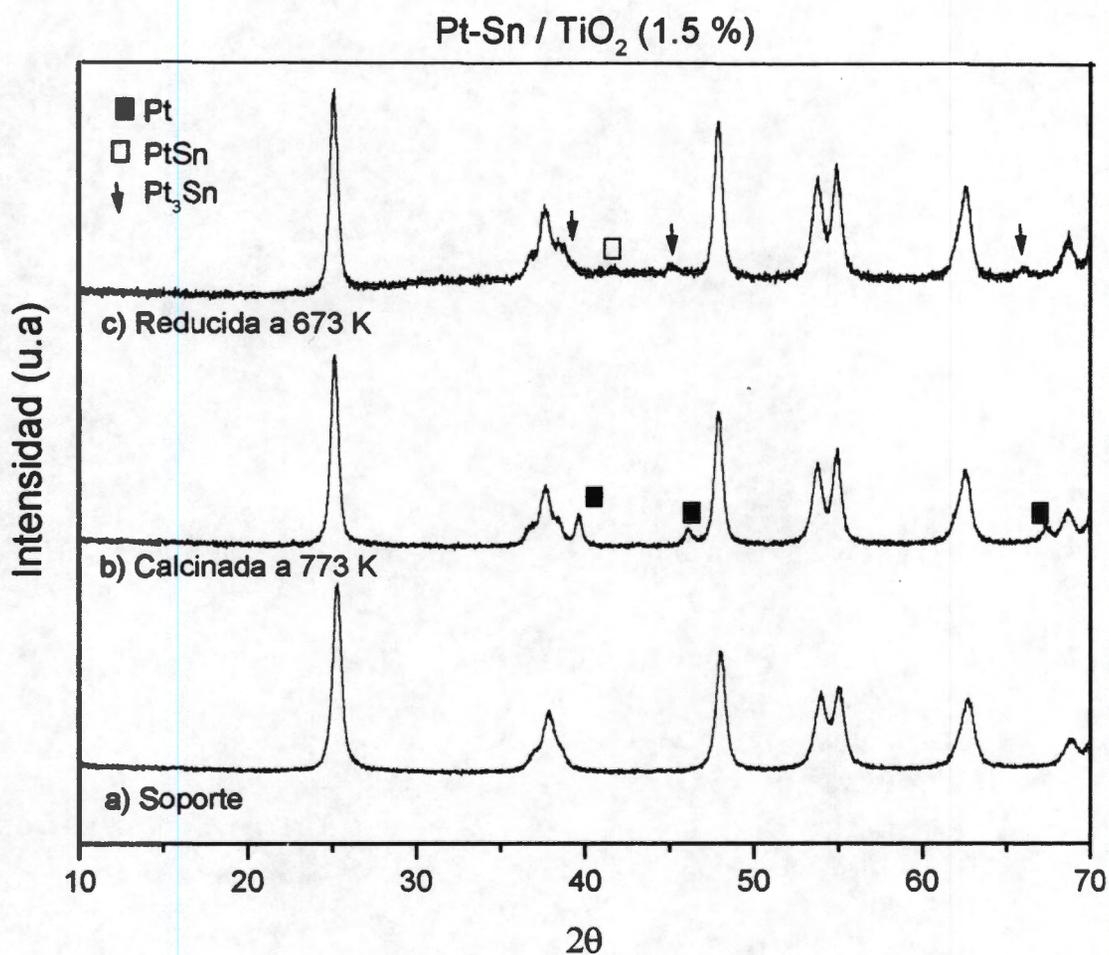


Figura 6.6 Patrón de difracción de rayos X de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en titania; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

El espectro de difracción del Pt-Sn en MgO sólo muestra la transformación de Mg(OH)₂ a MgO (figuras 6.7a y 6.7b), el tratamiento con hidrógeno no causa cambios apreciables en el espectro (figura 6.7c).

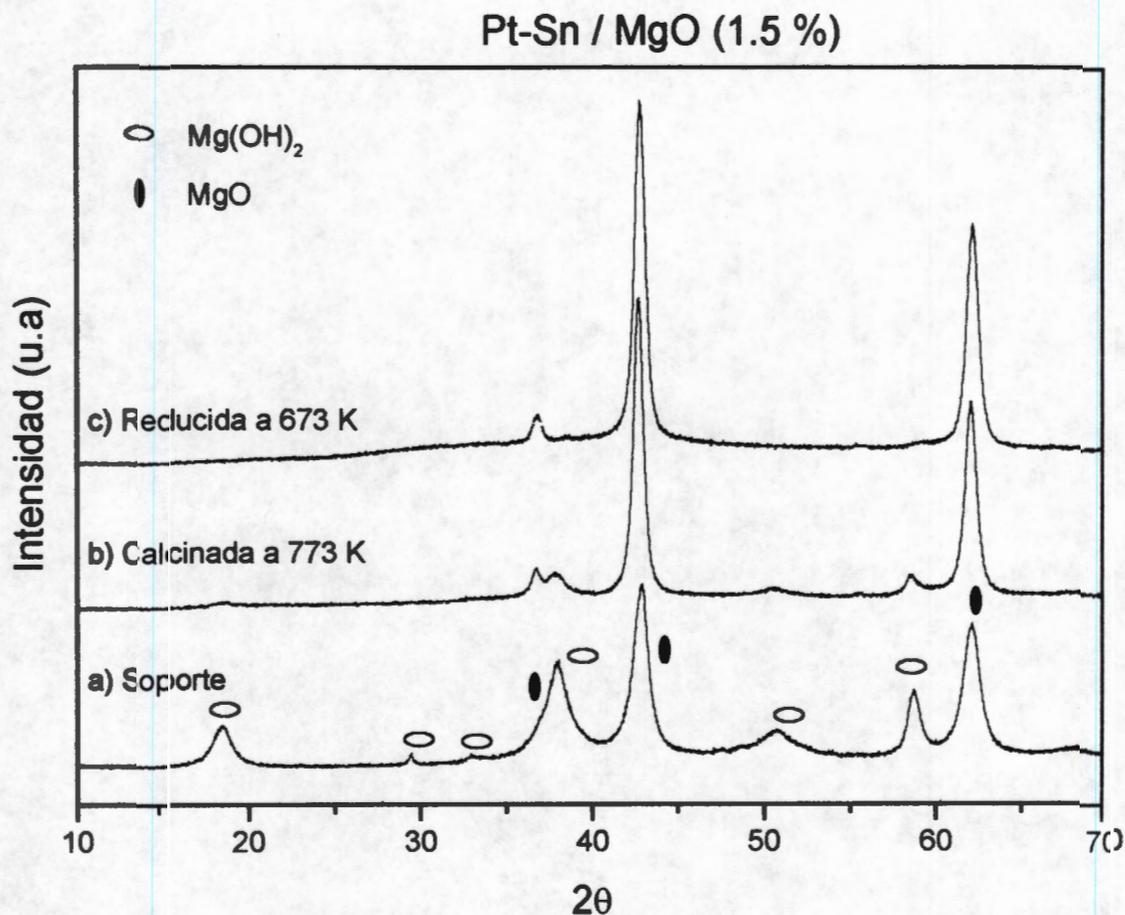


Figura 6.7 Patrón de difracción de rayos X de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en magnesia; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

El patrón de difracción del Pt-Sn en SiO₂ también muestra pocos cambios con respecto al de alta concentración, en la muestra calcinada se observa la presencia del SnO₂ y del platino metálico, después de la reducción estos picos de platino son de muy baja intensidad; también se observa la formación de las aleaciones Pt₃Sn y PtSn, el PtSn₂ no se observa a esta concentración.

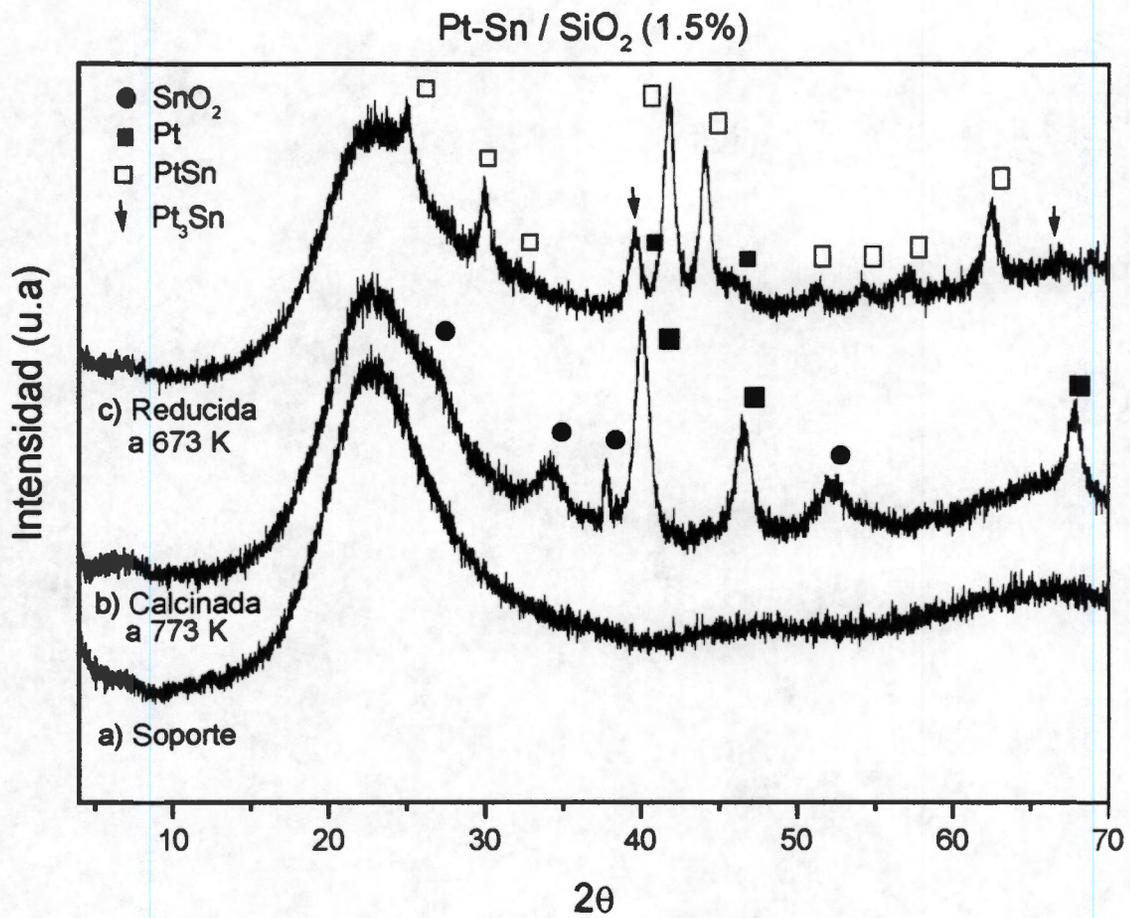


Figura 6.8 Patrón de difracción de rayos X de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en sílice; a) Soporte solo, b) Muestra calcinada a 773 K, c) Muestra reducida a 673 K.

6.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER, MUESTRAS CON 5 % Pt-5 % Sn

Los espectros Mössbauer de las muestras calcinadas y reducidas obtenidos a temperatura ambiente y a 12 K se muestran en las figuras 6.9, 6.10, 6.11 y 6.12 y los parámetros Mössbauer relacionados se muestran de la tabla 6.3 a la tabla 6.10. El ancho de línea (FWHM) de las diferentes especies de estaño fue mantenido constante. En el caso de las muestras calcinadas cada espectro fue deconvolucionado en un doblete, de los parámetros obtenidos se observa que el IS es similar al obtenido para el SnO₂ (IS= 0.03, QS=0.61, FWHM= 1.20 mm/s), mientras que el QS es diferente. Debido a que la concentración usada fue la misma en todas las muestras, el área espectral es un parámetro que puede ser utilizado para medir la reducibilidad entre el soporte y las diferentes especies de estaño.

El espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente de la muestra calcinada de Pt-Sn en alúmina se muestra en la figura 6.9a y consiste de un pico ancho con un IS= - 0.068 mm/s y un QS= 0.539 mm/s, el cual es asignado al SnO₂, la diferencia del QS se debe al medio en el que se encuentra soportado el SnO₂. El espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente de la muestra reducida a 723 K (figura 6.9b) consiste de 6 subespectros cuyas estructuras corresponden a Sn⁺⁴, Sn⁺² y Sn⁰. El primer pico de la izquierda con un IS= 0.135 mm/s y un QS = 0.543 mm/s corresponde al SnO₂, y de la tabla 6.4 se observa que el 36.6 % de esta fase está presente aún después de la reducción. La segunda línea de mayor intensidad, con un IS= 1.431 mm/s y QS= 0.000 mm/s corresponde a la aleación Pt₃Sn (79), la tercera línea con un IS = 1.699 mm/s y QS = 0.000 mm/s corresponde a la aleación PtSn, el cuarto pico con un IS = 2.110 mm/s y QS = 0.000 mm/s corresponde a la aleación PtSn₂, el quinto doblete de baja intensidad con un IS = 3.065 mm/s y QS= 1.930 mm/s corresponde al SnO. El último singulete con un IS= 2.500 mm/s y un QS= 0.00 mm/s es debido a la presencia del Sn⁰. La contribución espectral es diferente para cada especie de estaño (tabla 6.4).

El espectro Mössbauer a 12 K (figura 6.9c) muestra una disminución de la intensidad del PtSn y aumento en la intensidad del SnO cuya área relativa aumenta de 4.5 a 9.7 %. Esto se debe principalmente a que el factor Lamb-Mössbauer para el SnO es 0.14 a 300 K y 0.4 a 77 K.

También se observa un aumento del IS del SnO₂ (de 0.135 a 0.203 mm/s) en el espectro Mössbauer obtenido a 12 K. Esto se debe a la diferencia de temperatura a la que se toma el espectro de la muestra y es a lo que se le denomina "corrimiento isomérico de segundo orden."

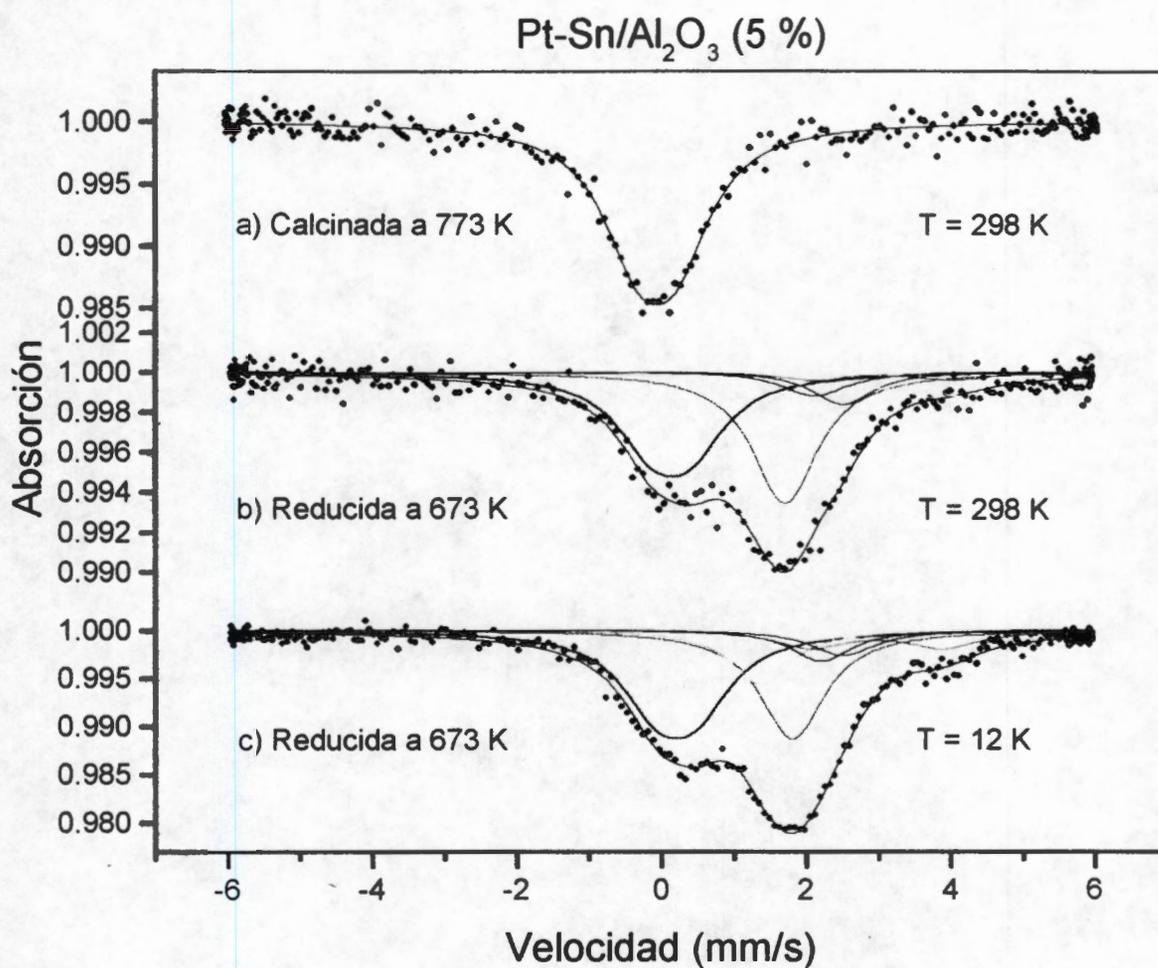


Figura 6.9 Espectros Mössbauer de 5 % Pt -5 % Sn en alúmina; a) Muestra calcinada a 773 K y tomado a 298 K, b) Muestra reducida a 673 K y tomado a 298 K, c) Muestra reducida a 673 K y tomado a 12 K.

Tabla 6.3 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5%Pt-5 % Sn / Al₂O₃ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	-0.068	0.539	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.4 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / Al₂O₃ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	0.137	0.543	1.200	SnO ₂	36.6
	1.431	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	9.2
	1.699	0.000	1.100	PtSn	35.0
	2.110	0.000	1.100	PtSn ₂	6.4
	3.065	1.930	1.200	SnO	4.5
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	8.3
12	0.203	0.547	1.200	SnO ₂	36.1
	1.360	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	12.6
	1.800	0.000	1.100	PtSn	27.6
	2.200	0.000	1.100	PtSn ₂	7.3
	2.972	1.830	1.200	SnO	9.7
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	6.7

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente del Pt-Sn en TiO₂ (figura 6.10a y tabla 6.5) calcinada, muestra una línea con un IS=-0.013 mm/s y QS= 0.410 mm/s, asignado al SnO₂. El valor del QS muestra una tendencia similar al del SnO₂ en TiO₂ (QS=0.370 mm/s). Después de la reducción el espectro (figura 6.10b y tabla 6.6) muestra 5 subespectros que al igual que Pt-Sn en alúmina corresponden al Sn⁺⁴, Sn⁺², y Sn⁰, se observa que la cantidad de SnO₂ remanente es mayor que en la alúmina y las aleaciones Pt₃Sn y PtSn producidas son menores; en este espectro no se observa PtSn₂.

El espectro Mössbauer tomado a 12 K (figura 6.10c) de esta muestra reducida, no presenta cambios aparentes, sólo un aumento en la intensidad del PtSn y una mejor resolución del espectro.

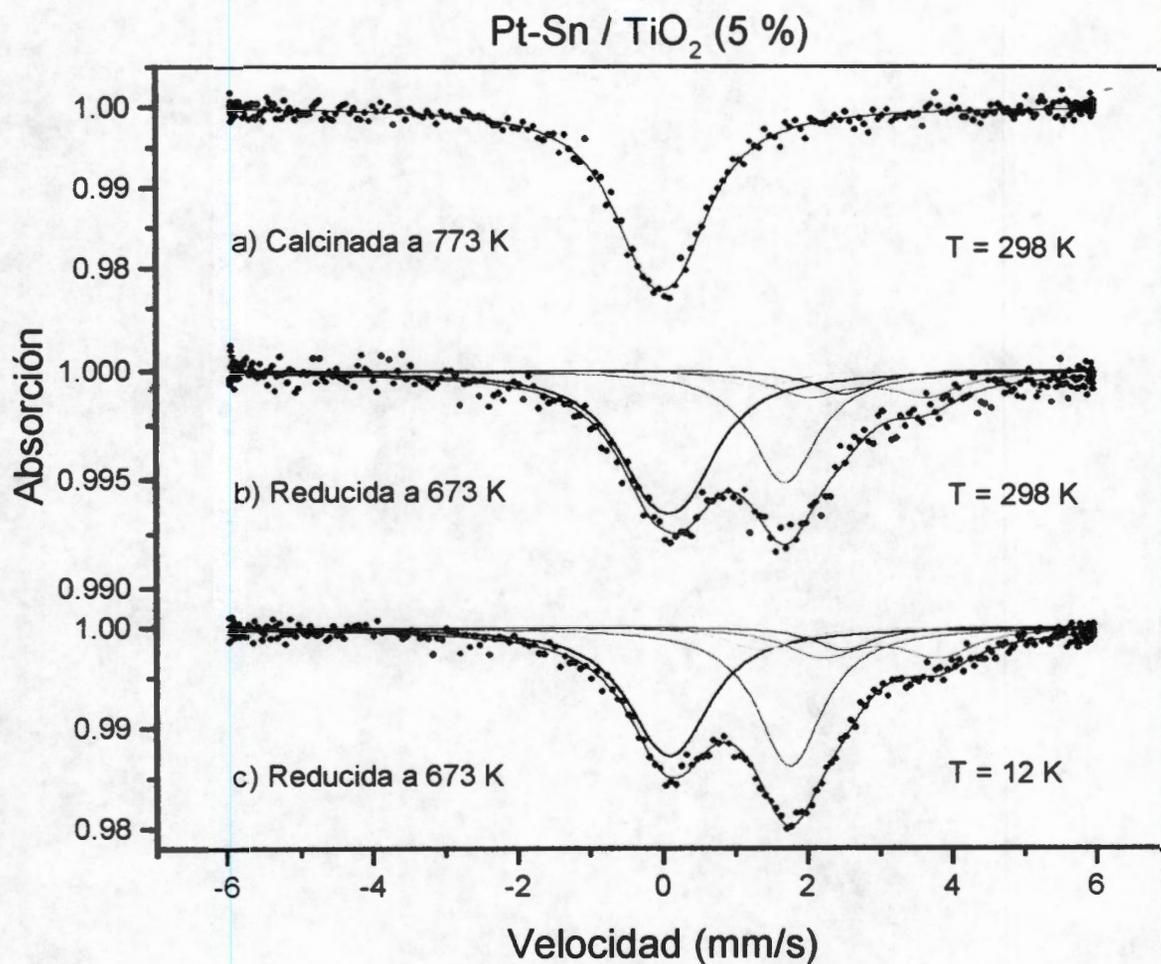


Figura 6.10 Espectros Mössbauer de 5 % Pt –5 % Sn en titania; a) Muestra calcinada a 773 K y tomado a 298 K, b) Muestra reducida a 673 K y tomado a 298 K, c) Muestra reducida a 673 K y tomado a 12 K.

Tabla 6.5 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / TiO₂ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	-0.013	0.410	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.6 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / TiO₂ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	0.069	0.497	1.200	SnO ₂	47.0
	1.327	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	4.5
	1.683	0.000	1.100	PtSn	29.0
	2.820	1.630	1.200	SnO	13.8
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	5.7
12	0.069	0.340	1.200	SnO ₂	38.0
	1.270	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	5.9
	1.748	0.000	1.100	PtSn	35.0
	2.990	1.620	1.200	SnO	15.5
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	5.6

El espectro Mössbauer a 298 K (figura 6.11a y tabla 6.7) del Pt-Sn en MgO calcinado muestra un pico ancho con un IS= 0.094 mm/s y un QS= 0.540 mm/s, estos parámetros son característicos del SnO₂. Después de la reducción, el espectro Mössbauer a temperatura ambiente (figura 6.11b) muestra 3 estructuras de estaño, la primera línea de mayor intensidad con un IS= 0.105 mm/s y QS= 0.519 mm/s es debida a la presencia de SnO₂ aún presente, la segunda línea de menor intensidad con un IS= 1.350 mm/s y QS= 0.000 mm/s es asignada a la aleación Pt₃Sn, la tercera línea con un IS = 2.100 mm/s corresponde a la aleación PtSn. De los valores del área relativa para el SnO₂ (84.2 %), se observa que el SnO₂ no es fácilmente reducible en MgO, también se observa un aumento de la intensidad del pico de la muestra calcinada a la muestra reducida, esto es indicativo de que el Sn probablemente se ha difundido en la red del Mg para formar un compuesto.

El espectro Mössbauer (figura 6.11c) a 12 K muestra también 3 estructuras de estaño; la del SnO₂, Pt₃Sn y PtSn. También se observa que el SnO₂ presenta al igual que en la alúmina un IS de segundo orden, debido a la diferencia de temperatura a la que se toma el espectro de la muestra.

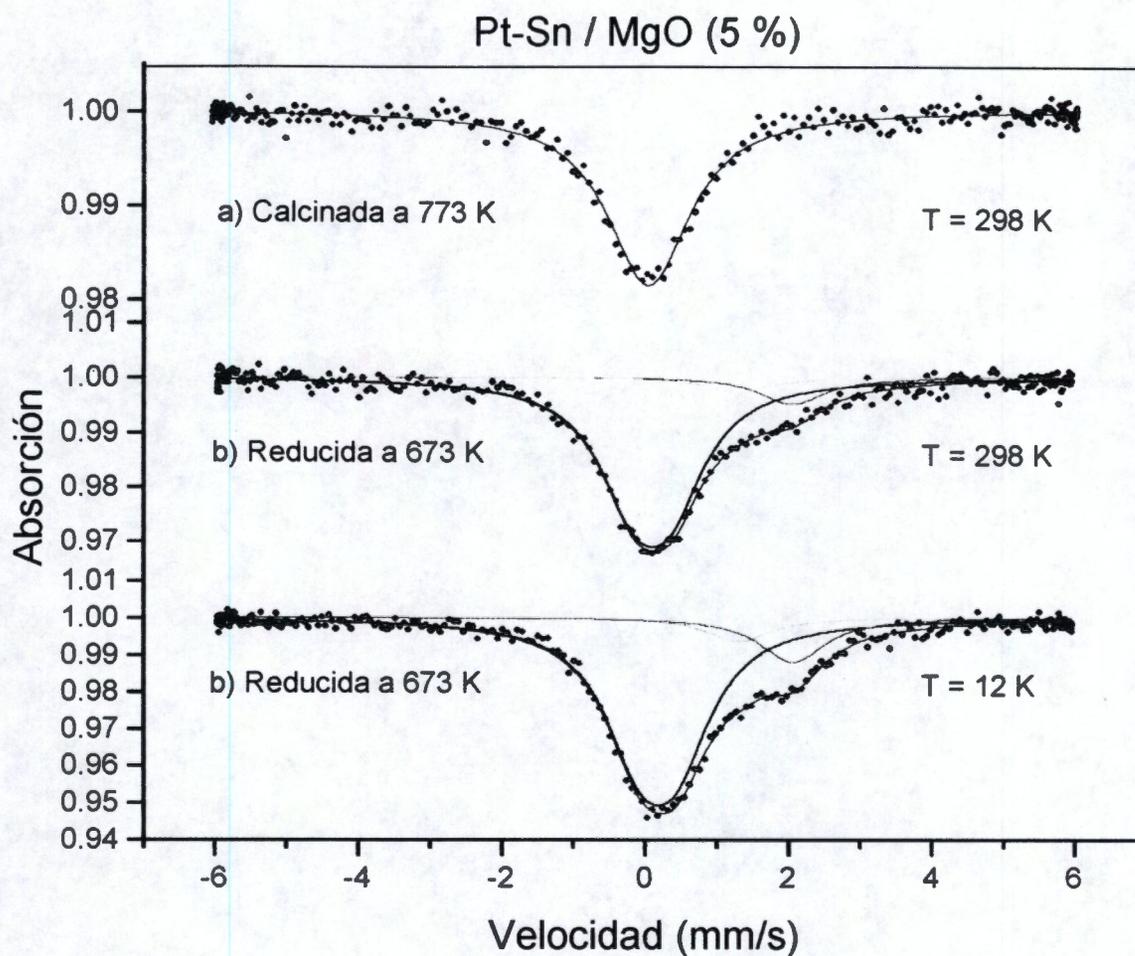


Figura 6.11 Espectros Mössbauer de 5 % Pt –5 % Sn en magnesia; a) Muestra calcinada a 773 K y tomado a 298 K, b) Muestra reducida a 673 K y tomada a 298 K, c) Muestra reducida a 673 K y tomado a 12 K.

Tabla 6.7 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / MgO calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.094	0.540	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.8 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / MgO reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	0.105	0.519	1.200	SnO ₂	84.2
	1.350	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	5.5
	2.100	0.000	1.100	PtSn	10.3
12	0.192	0.528	1.200	SnO ₂	78.4
	1.298	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	8.0
	2.028	0.000	1.100	PtSn	13.6

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente (figura 6.12a y tabla 6.9) del Pt-Sn en SiO₂ es similar a los otros espectros de las muestras calcinadas, el cual corresponde al SnO₂. Después de la reducción a 723 K el espectro obtenido a temperatura ambiente (figura 6.12b) fue deconvolucionado en 5 subespectros, la primera línea de baja intensidad con un IS= 0.03 mm/s y QS= 0.500 mm/s es debida a la presencia de SnO₂ aún presente, la segunda línea con un IS= 1.438 mm/s y QS= 0.000 mm/s es asignada a la aleación Pt₃Sn, la tercera línea con un IS = 1.869 mm/s y un QS = 0.000 mm/s corresponde a la aleación PtSn, la cuarta línea con un IS = 2.195 mm/s y un QS = 0.000 mm/s corresponde a la aleación PtSn₂, la última línea con un IS = 2.500 mm/s y un QS = 0.000 corresponde al Sn⁰. Es claro que la formación de aleaciones en este soporte es fácil, evidenciando una alta reducibilidad en este soporte.

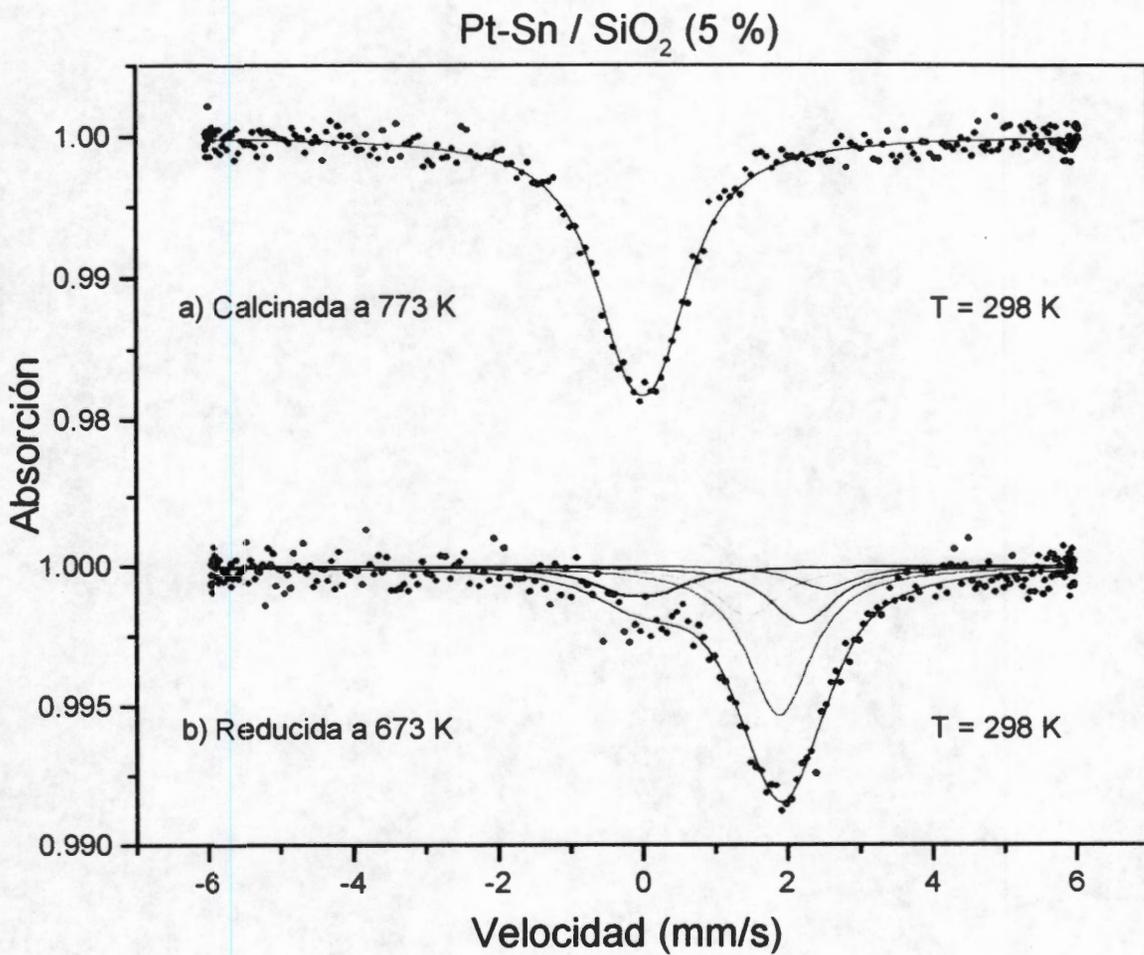


Figura 6.12 Espectros Mössbauer de 5 % Pt -5 % Sn en sílice a 298 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 6.9 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / SiO₂ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	-0.003	0.501	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.10 Parámetros Mössbauer de la muestra de 5 % Pt-5 % Sn / SiO₂ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	0.030	0.500	1.200	SnO ₂	12.3
	1.438	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	15.7
	1.869	0.000	1.100	PtSn	46.9
	2.195	0.000	1.100	PtSn ₂	18.2
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	6.9

6.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER, MUESTRAS CON 1.5 % Pt-1.5 % Sn.

Los espectros Mössbauer de las muestras con una concentración de 1.5 % peso Sn – 1.5 % peso Pt, fueron realizadas a 12 K debido a que a temperatura ambiente los espectros obtenidos no fueron lo suficientemente adecuados para su análisis. Los espectros de estos catalizadores se muestran en las figuras 6.13, 6.14, 6.15 y 6.16 y los parámetros involucrados se muestran en las tablas 6.11 a 6.18. Los estados de oxidación resultantes son similares a los obtenidos en alta concentración, sin embargo las áreas relativas son diferentes, evidenciando una menor reducibilidad entre el SnO₂ y el soporte.

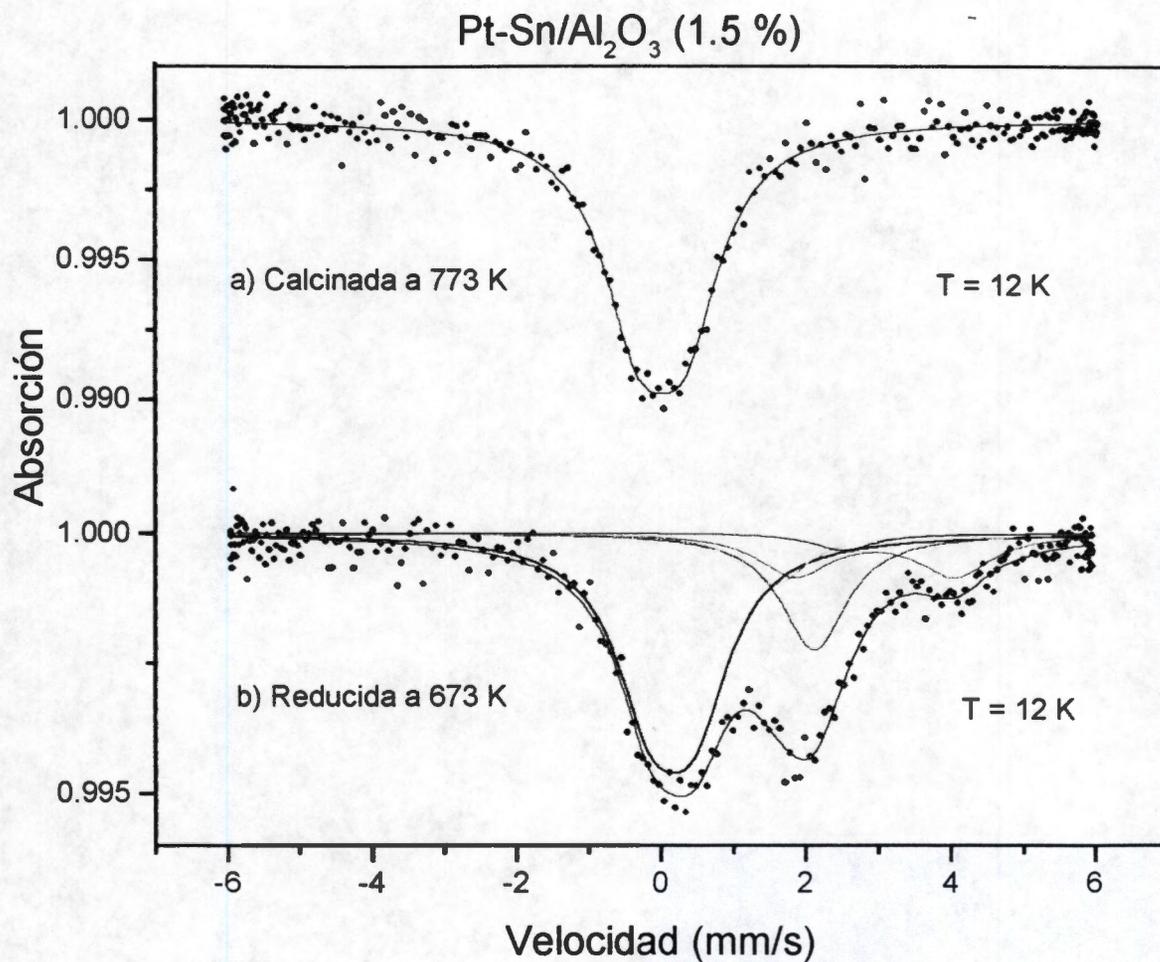


Figura 6.13 Espectros Mössbauer de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en alúmina tomados a 12 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 6.11 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / Al₂O₃ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	-0.001	0.650	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.12 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / Al₂O₃ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.159	0.601	1.200	SnO ₂	54.2
	1.550	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	8.6
	2.100	0.000	1.100	PtSn	19.4
	2.940	2.210	1.200	SnO	15.3
	2.500	0.000	1.000	Sn ⁰	2.5

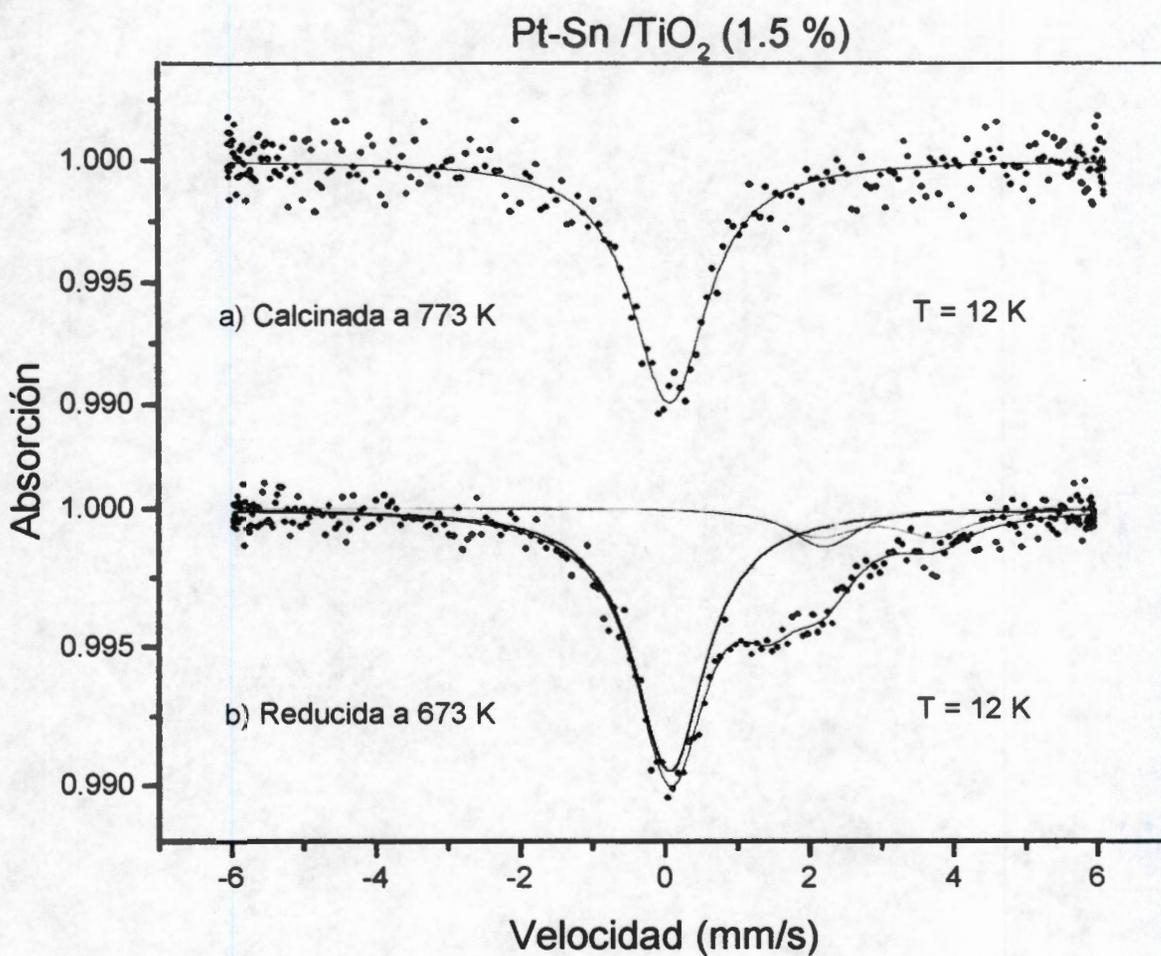


Figura 6.14 Espectros Mössbauer de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en titania tomados a 12 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 6.13 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / TiO₂ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.037	0.190	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.14 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / TiO₂ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.069	0.000	1.200	SnO ₂	63.4
	1.421	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	14.9
	2.189	0.000	1.100	PtSn	8.8
	2.919	1.588	1.200	SnO	12.9

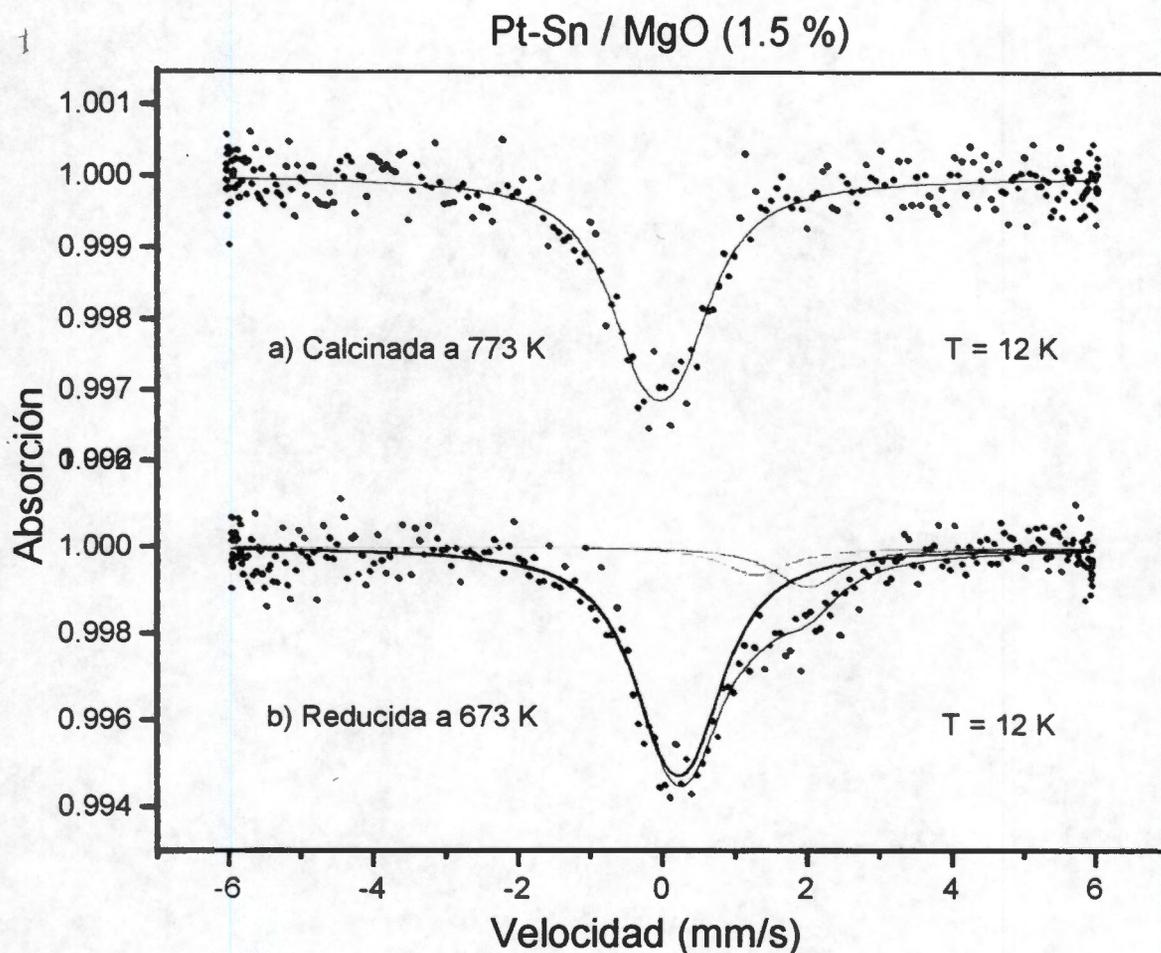


Figura 6.15 Espectros Mössbauer de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en magnesia a 12 K; a) Muestra calcinada a 773 K, b) Muestra reducida a 673 K.

Tabla 6.15 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / MgO calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.036	0.520	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.16 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / MgO reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.224	0.465	1.200	SnO ₂	80.4
	1.290	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	8.1
	2.000	0.000	1.100	PtSn	11.5

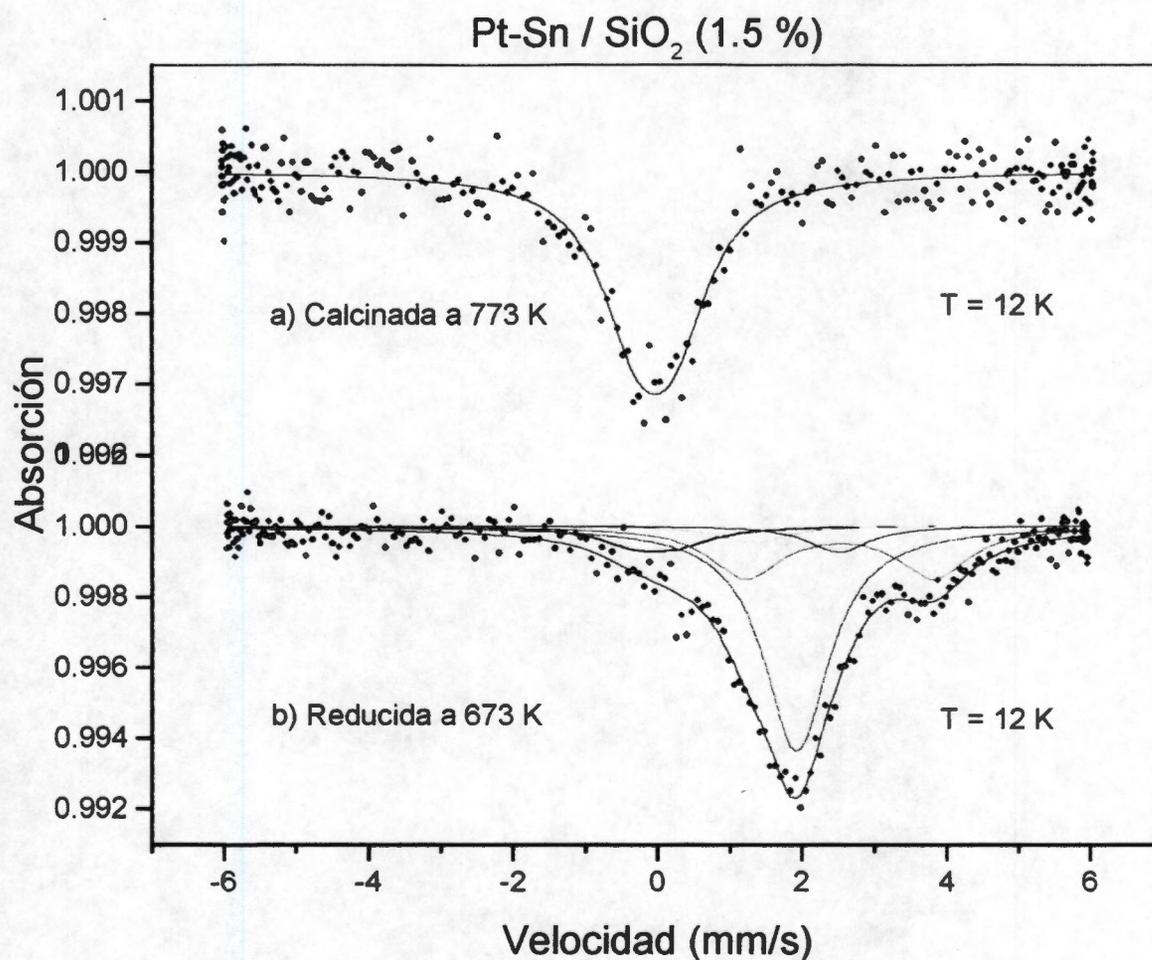


Figura 6.16 Espectros Mössbauer de 1.5 % Pt – 1.5 % Sn en sílice; a) Muestra calcinada y tomado a 298 K, b) Muestra reducida a 673 K y tomado a 12 K.

Tabla 6.17 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / SiO₂ calcinada

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
298	-0.039	0.512	1.200	SnO ₂	100.0

Tabla 6.18 Parámetros Mössbauer de la muestra de 1.5 % Pt-1.5 % Sn / SiO₂ reducida

T (°K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	FWHM (mm/s)	Especies de estaño	Area (%)
12	0.030	0.570	1.200	SnO ₂	8.9
	1.300	0.000	1.100	Pt ₃ Sn	4.3
	1.920	0.000	1.100	PtSn	54.9
	2.517	2.520	1.200	SnO	26.7
	2.500	0.000	1.100	Sn ⁰	5.2

6.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y DE ALTA RESOLUCION

El estudio de microscopía electrónica de barrido y de alta resolución se realizó sólo en la muestra de Pt-Sn con una concentración de 1.5 % soportado en TiO_2 , el objetivo de este estudio es analizar el comportamiento del Pt en el cual se presenta el efecto conocido como interacción fuerte metal-soporte (SMSI), que se observa después de la reducción en H_2 . Con este objetivo el estudio de microscopía sólo se realizó para Pt y TiO_2 después de la reducción, las otras fases que se formaron como PtSn y Pt_3Sn no se analizaron por esta técnica.

La figura 6.17 corresponde a una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido, en ella se observa la morfología de los cristales de TiO_2 . Esta imagen fue obtenida a baja amplificación por lo que se observa una gran cantidad de cristales de TiO_2 . Simultáneamente se llevó a cabo el análisis químico elemental por EDS en esta región, con el objeto de determinar la composición química de la misma. El análisis por EDS indica (figura 6.18) que la composición es 1.64 % de Pt y 1.35 % peso de Sn, la cual es muy similar a la propuesta en la preparación (1.5 % peso de los metales).

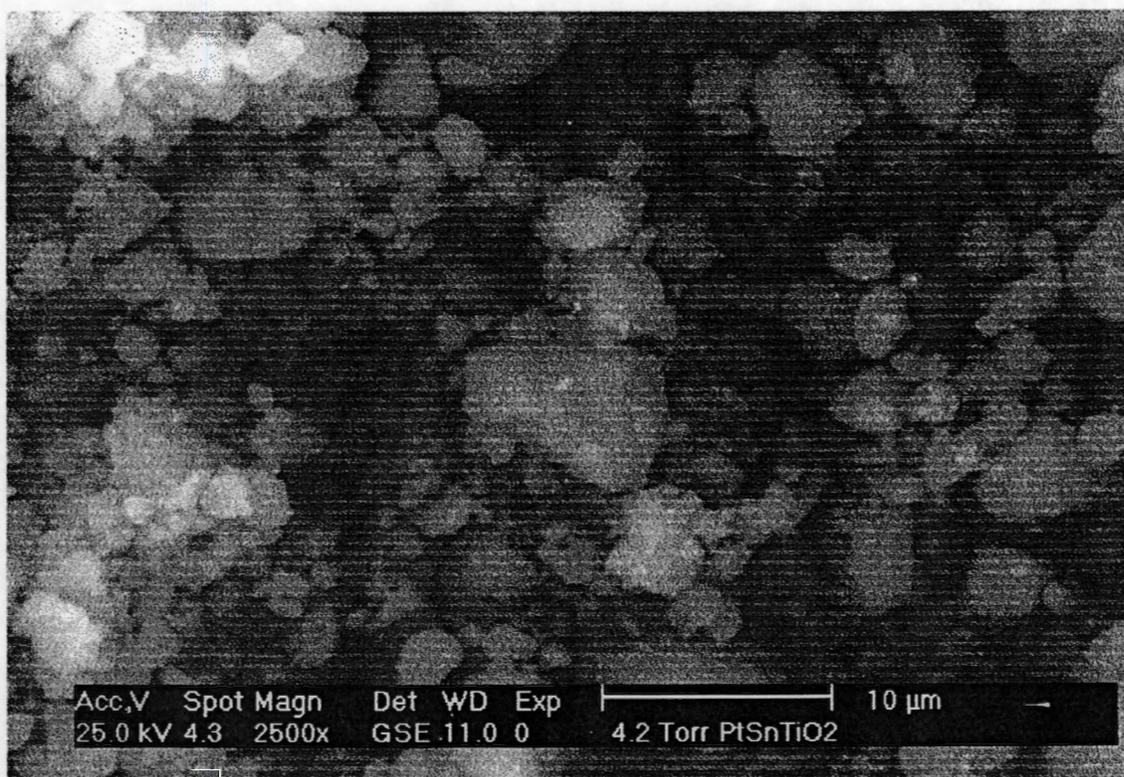


Figura 6.17 Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra 1.5 % Pt-1.5 % Sn en TiO_2 después de la reducción. Amplificación 2500x

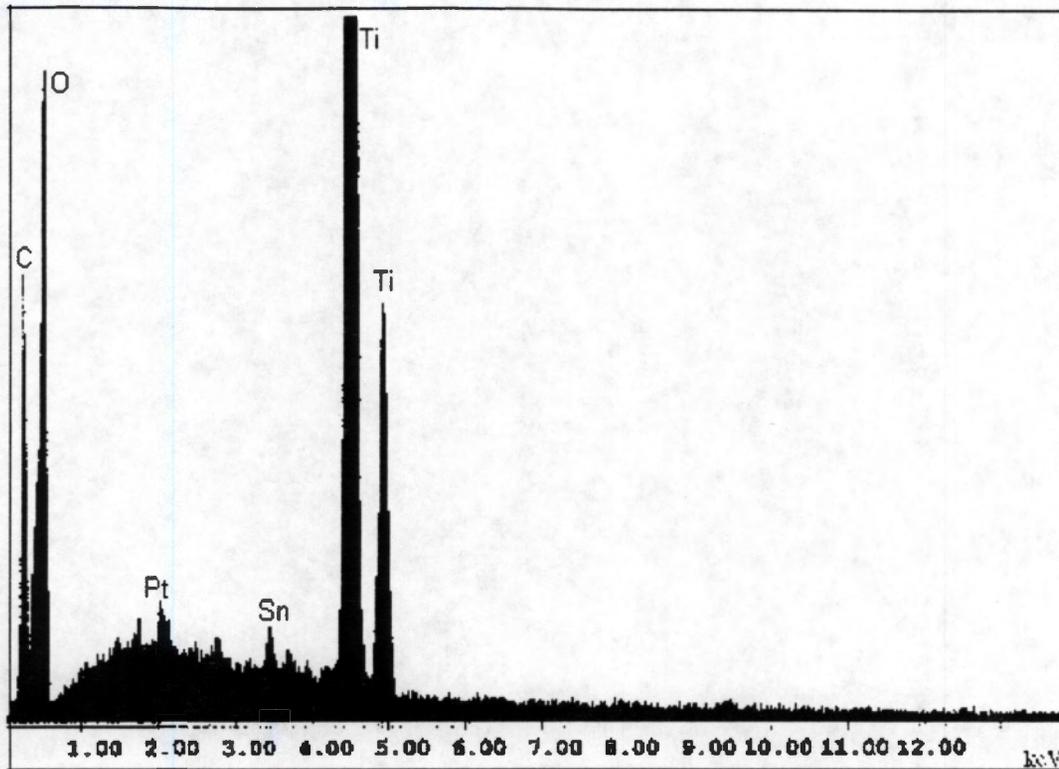


Figura 6.18 El análisis por EDS muestra que la composición es O-43.6 %, Pt-1.64 %, Sn-1.35 % y Ti-53 % peso. Muestra 1.5 % Pt-1.5% Sn soportada en TiO_2 reducida.

Por otro lado, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica en el mismo material. La figura 6.19 muestra la imagen de una partícula de platino metálico la cual está soportada sobre cristales de TiO_2 . La imagen de alta resolución de ésta partícula se presenta en la figura 6.20, las distancias interplanares medidas corresponden al plano Pt(111), en la frontera de la partícula de Pt (parte superior derecha) se observa que se pierde la periodicidad de la misma, las mediciones indican que se trata de la fase TiO_2 y una interfase amorfa asignada al TiO_x , la cual se observa de diferente contraste. El análisis por EDS de esta partícula de platino se muestra en la figura 6.22.

La imagen de alta resolución de la figura 6.21 corresponde a otra partícula típica de platino metálico, como lo demuestran las mediciones realizadas a una sección de la imagen de la partícula de Pt (imagen adjunta en la parte inferior); de la misma forma que en la imagen anterior, se observa la interfase amorfa asignada al TiO_x en la parte superior del cristal de Pt.

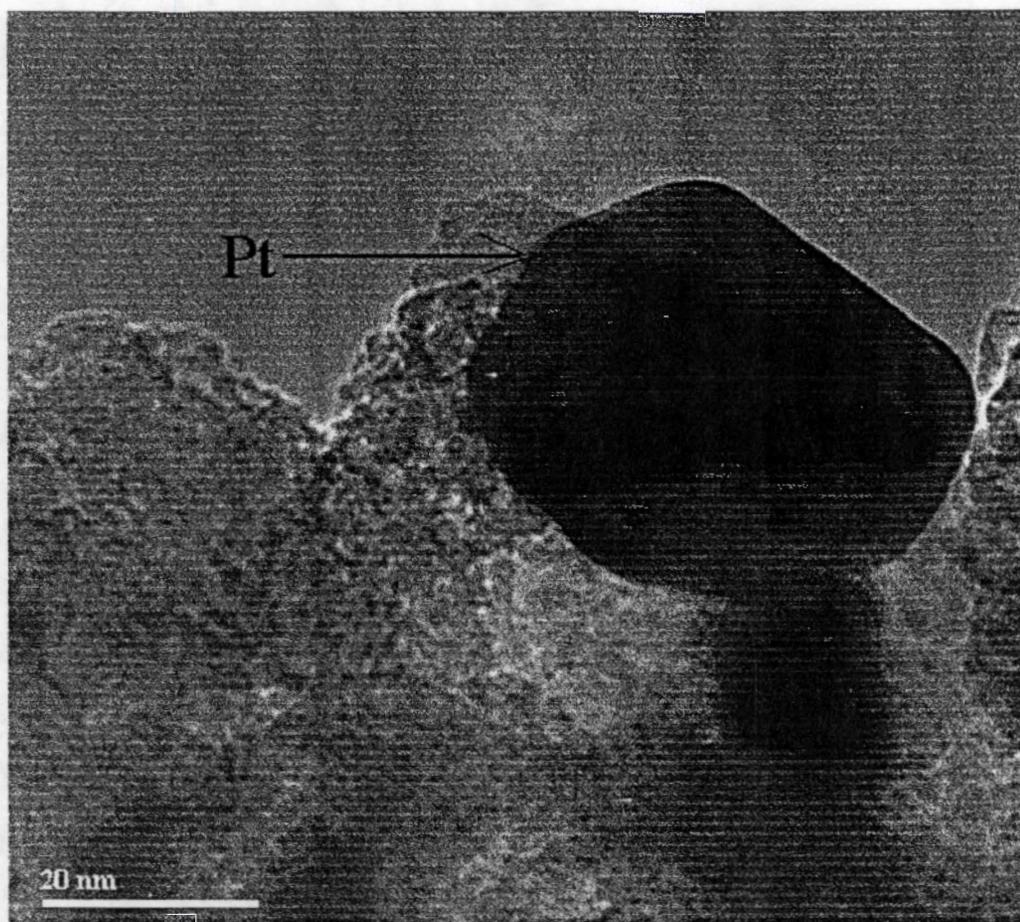


Figura 6.19 Imagen de una partícula de platino soportado en TiO_2 . Muestra 1.5 % Pt-1.5 % Sn reducida.

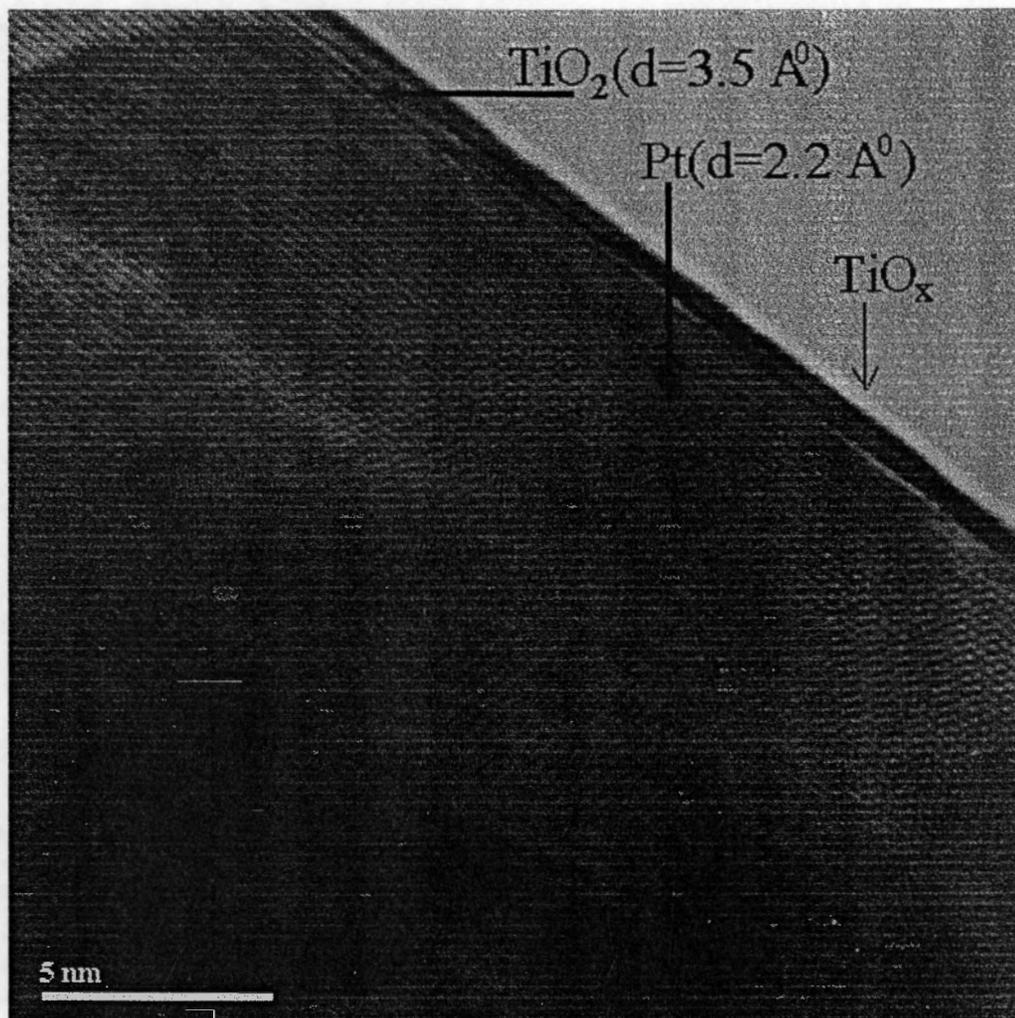


Figura 6.20 Imagen de alta resolución del platino metálico soportado en TiO_2 . En la parte superior derecha, la partícula se encuentra cubierta por TiO_2 y TiO_x .

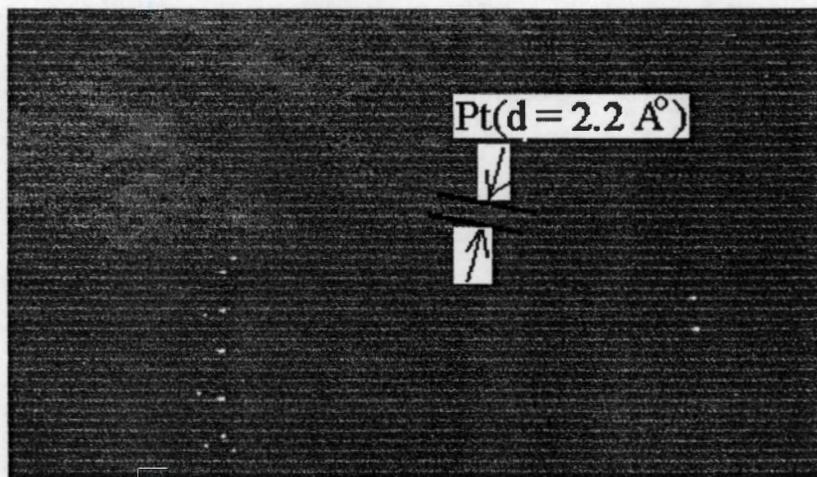
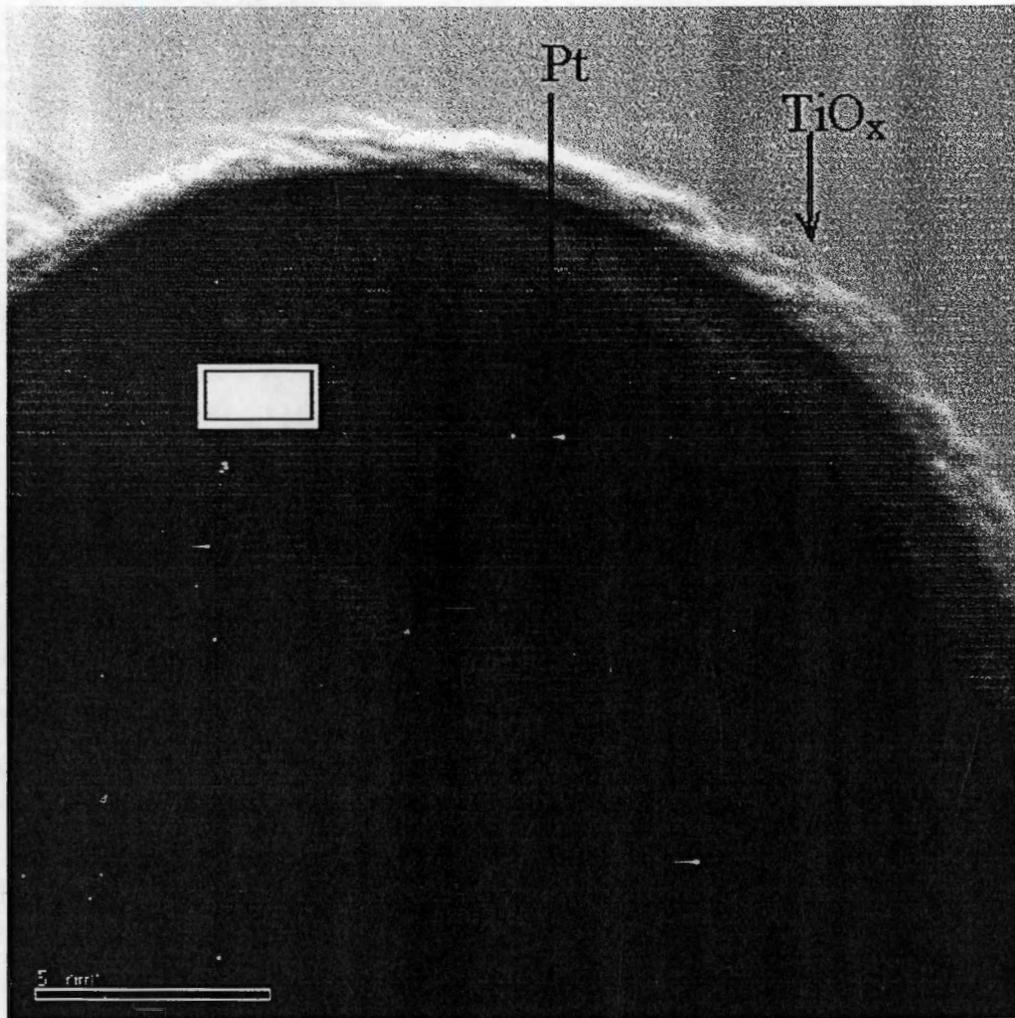


Figura 6.21 Imagen de alta resolución de otra partícula de platino. La imagen inferior corresponde a una ampliación recreada de la imagen superior. Muestra 1.5 % Pt-1.5% Sn soportada en TiO₂ reducida.

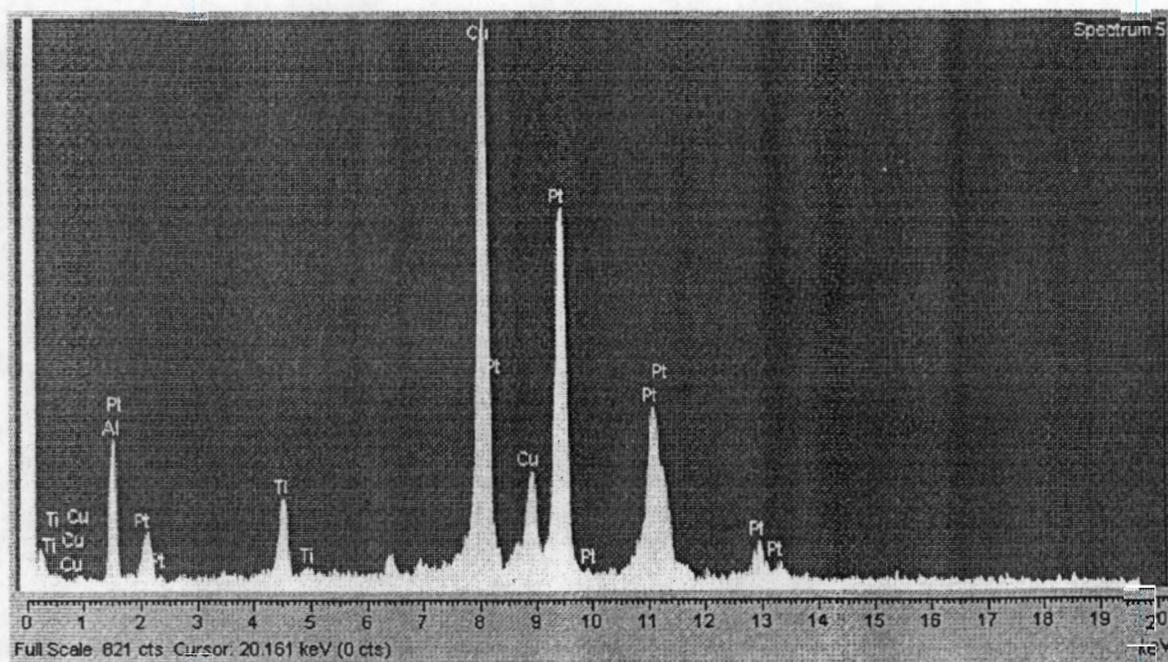


Figura 6.22 Análisis EDS del cristal de platino, TiO_2 y TiO_x . La señal de Ti proviene del TiO_2 TiO_x que rodean a la partícula de Pt. El análisis corresponde a la muestra 1.5 % Pt-1.5 % Sn soportada en TiO_2 reducida.

La figura 6.23 corresponde a una imagen de alta resolución donde se encuentran el titanio y el platino en contacto. En la parte superior derecha las distancias interplanares corresponden al plano (101) de la titania ($d = 3.52 \text{ \AA}$). En contacto con la titania se encuentra una zona con distancias interplanares menores que corresponden al platino metálico Pt(111), ($d = 2.2 \text{ \AA}$). Señalada con flechas se encuentra la frontera entre el Pt y una franja amorfa que es asignada al TiO_x .

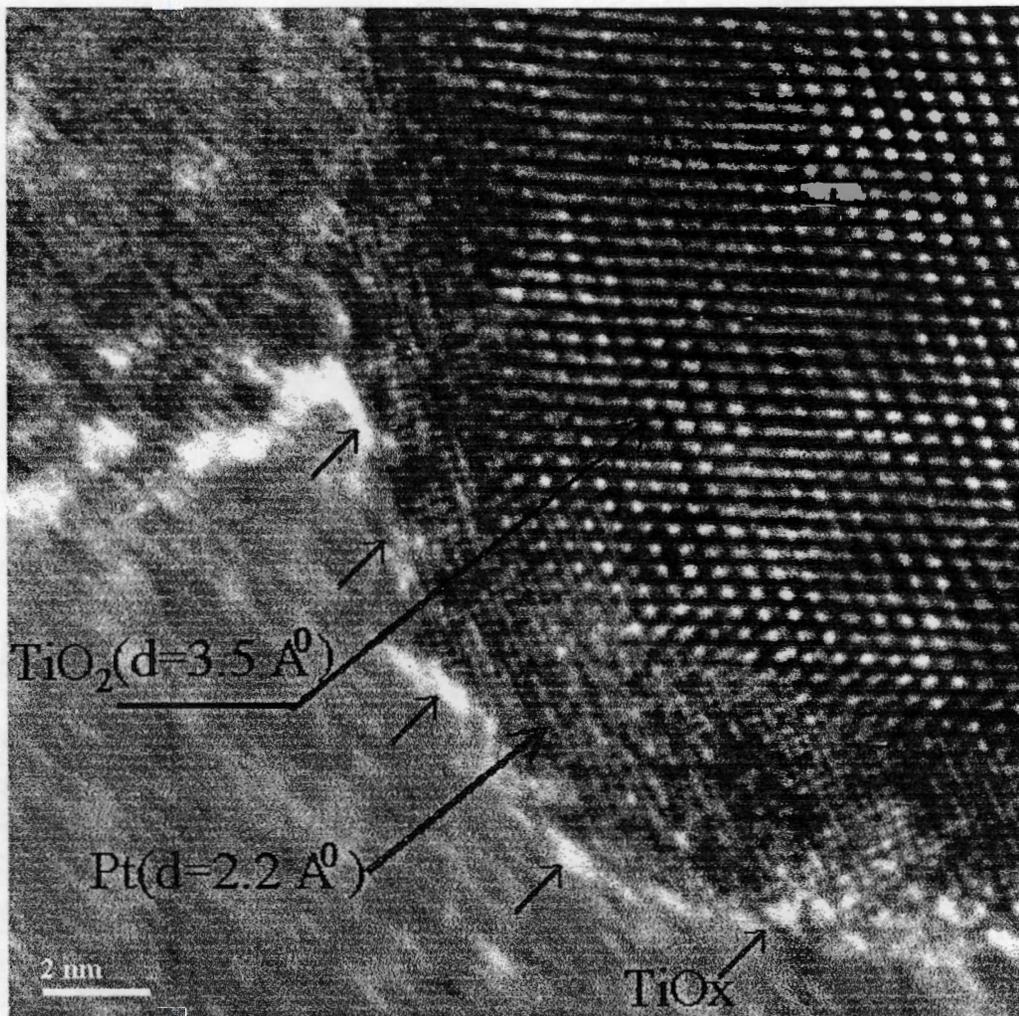


Figura 6.23 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución para el TiO_2 , Pt, y TiO_x . El análisis corresponde a la muestra 1.5 % Pt-1.5 % Sn soportada en TiO_2 reducida.

6.6 ACTIVIDAD CATALITICA

La figura 6.24, muestra la conversión de ciclohexano a benceno en función de la temperatura. La conversión a benceno se incrementa en el sistema Pt-Sn en alúmina con el aumento de la temperatura. En TiO_2 y en MgO prácticamente no se observa conversión a benceno y muy poca actividad en SiO_2

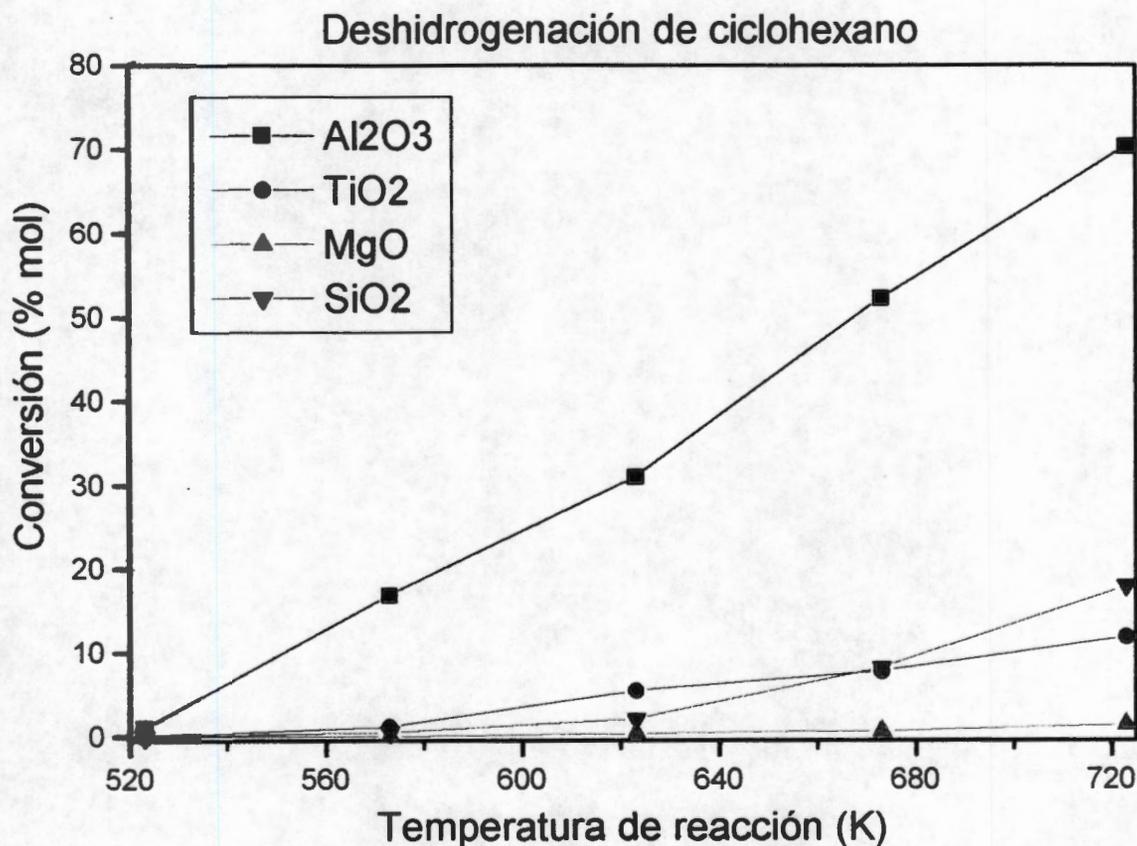


Figura 6.24 Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de la deshidrogenación de ciclohexano en el catalizador de 1.5 % Pt -5 % Sn.

6.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los espectros de difracción de rayos X muestran la presencia de SnO_2 en Al_2O_3 , TiO_2 , y SiO_2 en las muestras calcinadas con un tamaño promedio de cristal de 50, 560 y 80 Å respectivamente, en MgO no es observado debido a que el tamaño de cristal es pequeño o probablemente este formando un compuesto no cristalino. La intensidad de los picos es un parámetro indicativo de la dispersión de los metales en el soporte i.e. si la intensidad es pequeña el metal se encuentra bien disperso. En Al_2O_3 y en MgO el SnO_2 se encuentra bien disperso o como se mencionó antes probablemente este formando un compuesto no cristalino. El platino es observado en todos los soportes pero la intensidad en MgO es baja. Después de la reducción las aleaciones que se observan son PtSn , Pt_3Sn en alúmina y titania, en sílice, además del PtSn y Pt_3Sn se observa PtSn_2 en alta concentración, en baja concentración el PtSn_2 no se observa en sílice. El tamaño de cristal promedio de estas aleaciones varía desde 95 hasta 669 Å dependiendo del soporte. De acuerdo a la intensidad de los picos de difracción de rayos X, la aleación más importante que se forma es la de PtSn en todos los soportes, el orden y la cantidad en que se forman las aleaciones son $\text{PtSn} > \text{Pt}_3\text{Sn} > \text{PtSn}_2$. Las aleaciones PtSn se forman cuando la relación atómica Pt:Sn es 1:1. Los espectros Mössbauer muestran que el estaño se encuentra en 4 estados de oxidación, En las muestras calcinadas el Sn se encuentra como SnO_2 en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 , en MgO como SnO_2 y formando un compuesto con el magnesio. En las muestras reducidas el estaño se encuentra como SnO_2 , formando aleaciones del tipo PtSn , Pt_3Sn , PtSn_2 , como SnO , y como Sn^0 , la cantidad obtenida de cada especie de estaño depende del soporte.

El IS del SnO_2 en TiO_2 y en SiO_2 no cambia con el tratamiento en hidrógeno, esto significa que la densidad electrónica del SnO_2 residual no cambia con el proceso de reducción. En el caso de Al_2O_3 y MgO , el IS del SnO_2 se incrementa después de la reducción. El aumento del IS indica que la densidad de electrones s en el núcleo aumenta e indica un aumento en la covalencia entre el SnO_2 y el soporte. De acuerdo con las tablas 6.4, 6.6, 6.8 y 6.10 el porcentaje de aleaciones obtenidas en los soportes puede arreglarse de la siguiente manera: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$. Estos resultados indican que la reducibilidad del SnO_2 es más fácil en SiO_2 que en MgO .

Alúmina

El incremento del IS de -0.068 a 0.137 mm/s del SnO_2 en alúmina después de la reducción refleja un incremento en la covalencia entre el SnO_2 y la alúmina; después de la reducción se produce una alta dispersión del SnO_2 en la superficie de la alúmina. Los parámetros de $\text{IS}=3.065$ y $\text{QS}=1.930$ mm/s obtenidos para el SnO en alúmina son más grandes que el del SnO cristalino ($\text{IS}=2.620$ mm/s, $\text{QS}=1.50$ mm/s a 80 K). La interacción de los iones Sn^{+2} con los sitios de la alúmina incrementa el IS a 3.065 mm/s. El incremento del IS indica un incremento en la densidad de electrones s en el núcleo (ec.3.15). Esta densidad electrónica nuclear proviene casi exclusivamente y de forma directa de los electrones s e indirectamente de los electrones p y d . Es la disminución del efecto de apantallamiento (screening) de los electrones $5p$ sobre los electrones $5s$ lo que provocan el aumento de los electrones s en el núcleo, este incremento en la densidad electrónica ocasiona una mayor ionización del enlace.

El aumento del IS del SnO en Al_2O_3 con respecto al SnO cristalino indica un aumento en la ionización del Sn^{+2} , un rompimiento en la continuidad Sn-O , esto significa que el SnO se encuentra en la superficie de la alúmina.

El valor de $\text{QS}=1.930$ mm/s, proviene de la contribución de dos factores $q_t = q_{\text{lat}} + q_{\text{val}}$ (ec 3.31), donde q_{lat} es la contribución del campo eléctrico de los iones vecinos, en este caso es la alúmina; q_{val} es la contribución de los electrones de valencia, los dos factores tienen efecto opuesto. Para explicar este efecto tenemos:

$$q_{\text{SnO}} = q_{\text{lat}} - q_{\text{val}} = 1.500$$

$$q_{\text{SnO/Al}_2\text{O}_3} = q_{\text{lat}} - q_{\text{val}} = 1.930$$

En el primer caso de q_{lat} , la contribución es sólo debida a los electrones de valencia del Sn^{+2} y del oxígeno. La contribución de los electrones de valencia es sólo debida a los electrones p del Sn^{+2} , ya que los electrones s tienen simetría esférica y no contribuyen al gradiente de campo eléctrico. En el segundo caso, la contribución de los electrones p disminuye debido a que el IS aumenta (aumento ionización) por lo que la función de onda de los electrones p se aleja y su contribución al gradiente de campo eléctrico disminuye por lo que q_{lat} se vuelve significativa. De lo anterior se observa que la interacción de los iones Sn^{+2} con los iones más electronegativos de la alúmina

incrementan el QS a 1.930 mm/s. La presencia del SnO modifica la estructura electrónica de la alúmina. Este efecto es más evidente a baja concentración.

Titania

El patrón de rayos X del Pt-Sn en TiO_2 en el rango $2\theta = 20-30$ se muestra en la figura 6.2. Se observa un desplazamiento a valores menores de 2θ con respecto al TiO_2 puro, esto puede ser indicativo de que algunos iones de Sn^{+4} se encuentran en la red del TiO_2 , también se observa que el tamaño de cristal del SnO_2 es considerablemente más grande (560 Å es el promedio) que en los otros soportes y mayor que el del TiO_2 (113-194 Å). En el sistema SnO_2 soportado en titanio, el espectro de difracción de rayos X (fig. 5.3) no muestra la presencia de SnO_2 , aparentemente el SnO_2 se encuentra disperso en la titania. Al agregar Pt en este soporte ocasiona que el SnO_2 se sinterice fácilmente con un tamaño de cristal grande.

De la tabla 6.5 y 6.6 se observa una disminución del QS del SnO_2 en la muestra calcinada y en la reducida. Y al igual que en el sistema SnO_2 soportado, con el objeto de analizar qué factor es responsable de la disminución del QS, en titania, se realizó un estudio por análisis Rietveld del sistema Pt-Sn soportado y se determinó si algunos átomos de Sn han ocupado sitios en la estructura de la titania.

El refinamiento por análisis Rietveld del Pt-Sn en TiO_2 con una concentración de 5 y 1.5 % se muestra en las figuras 6.25, 6.26, 6.27 y 6.28. Los parámetros refinados indican que el 6.4 % y el 0.8 % de los átomos de Sn^{+4} se encuentran ocupando los sitios del Ti^{+4} después de la calcinación respectivamente, según la tabla 6.19

Pt-Sn / TiO₂ (5 %) Calcinada

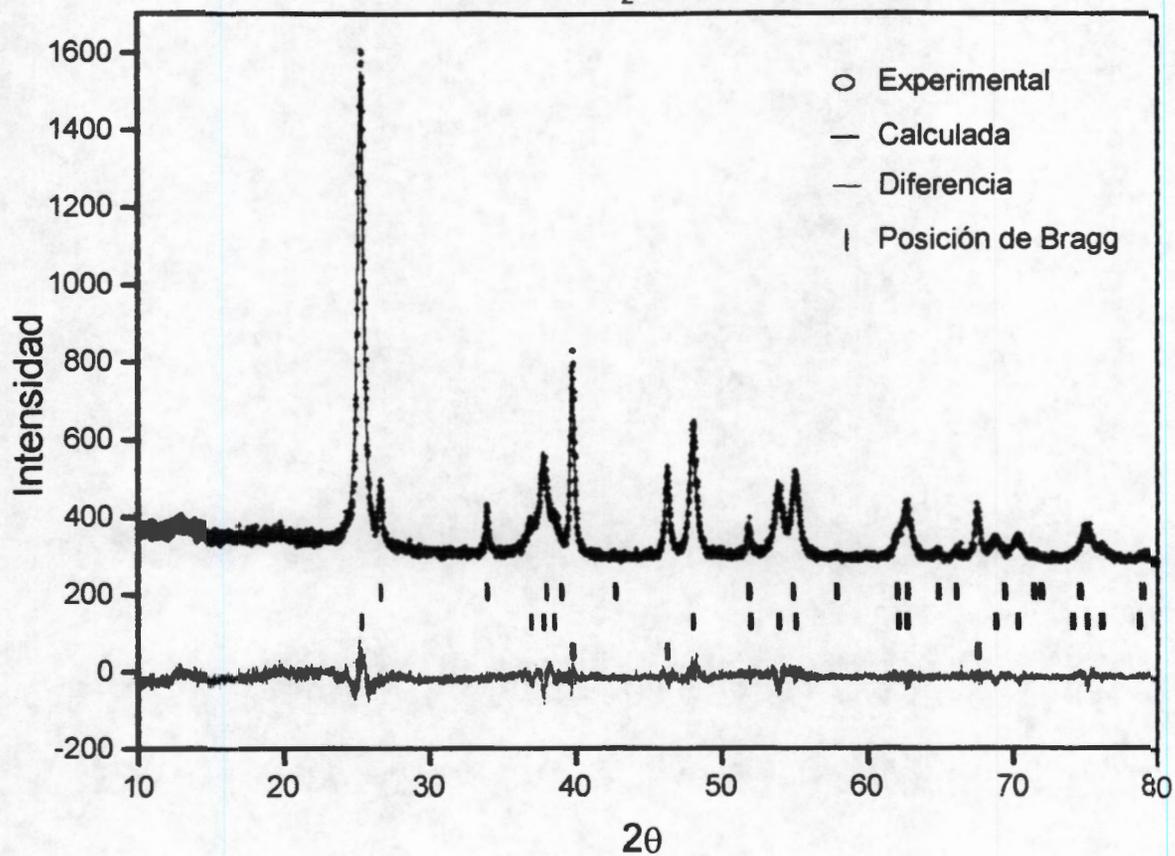


Figura 6.25 Patrón obtenido por análisis Rietveld de la muestra con 5 %Pt-5 % Sn en titania calcinada, las fases observadas: SnO₂, TiO₂ y Pt.

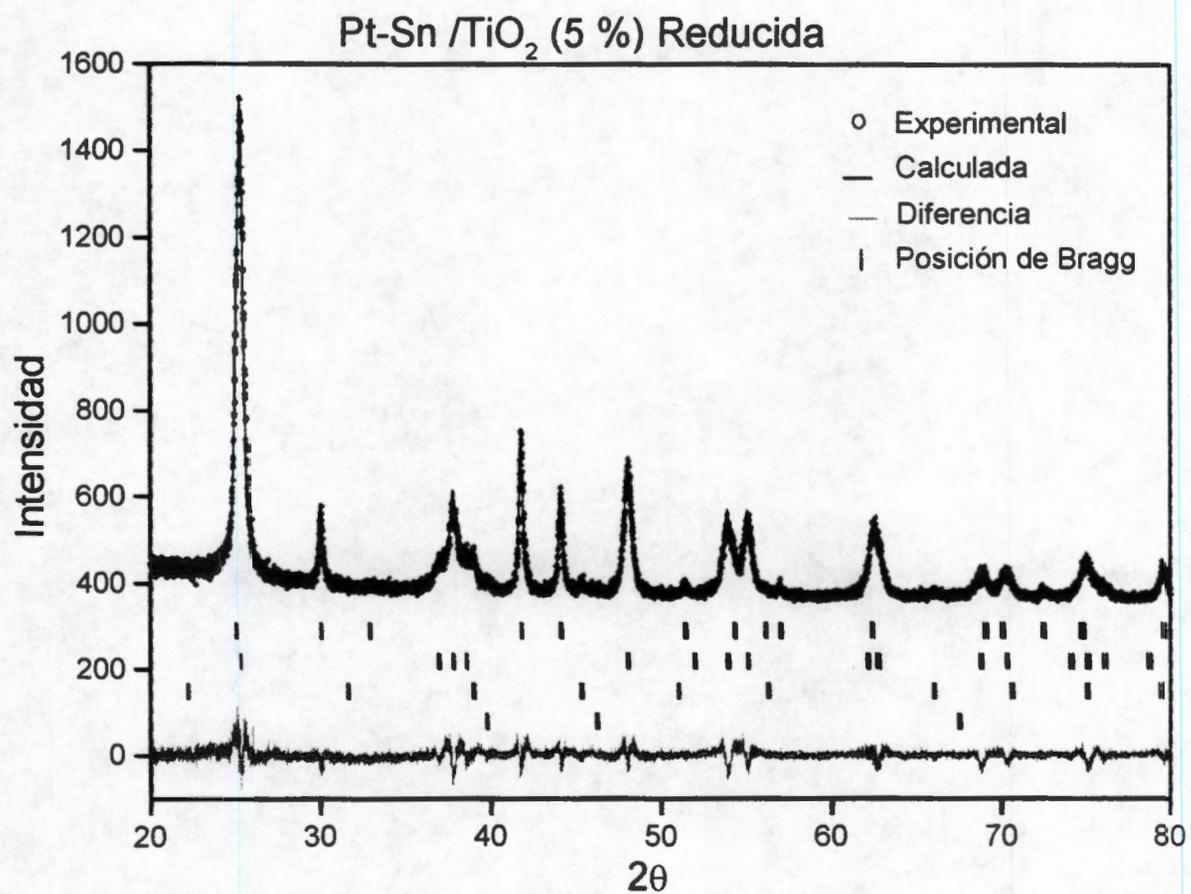


Figura 6.26 Patrón obtenido por análisis Rietveld de la muestra con 5 %Pt-5 % Sn en titania reducida, las fases observadas son: PtSn, Pt₃Sn, TiO₂ y Pt.

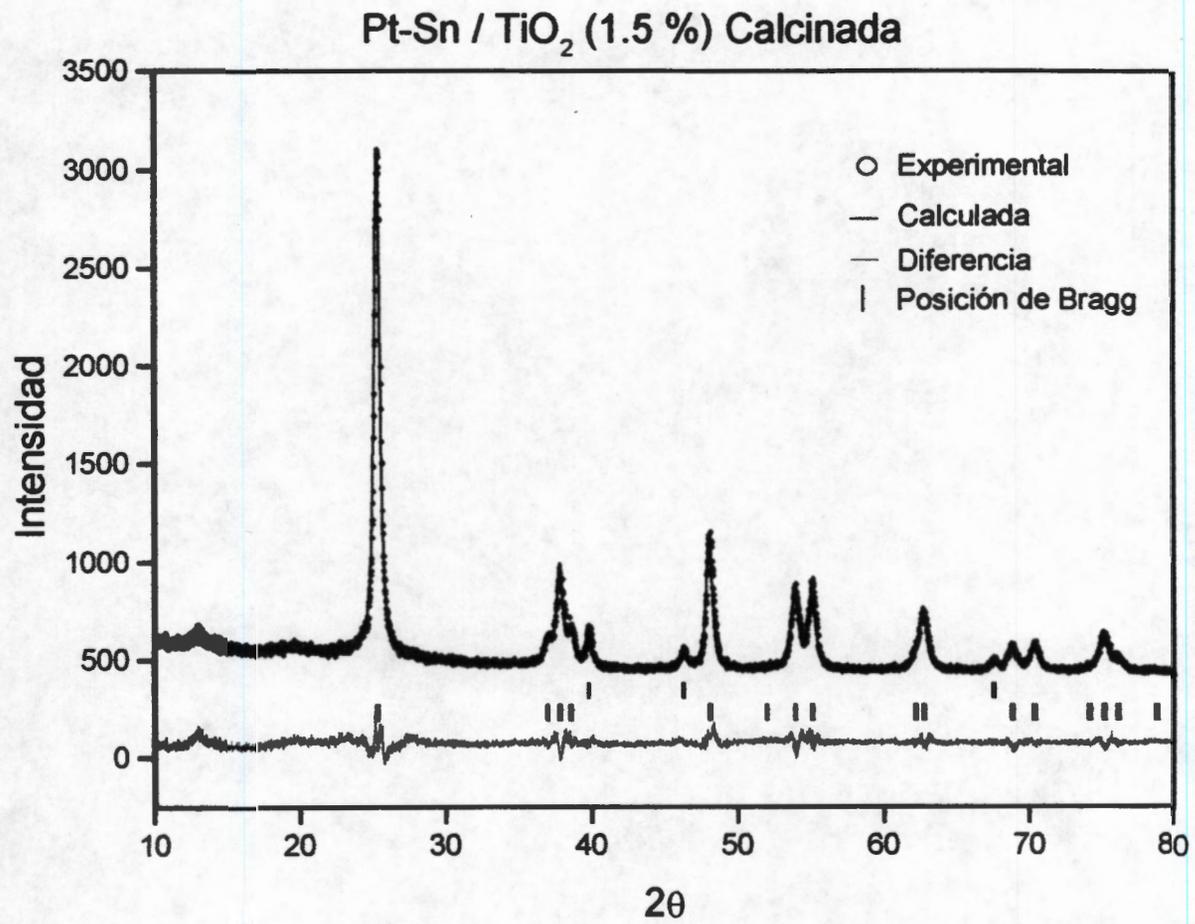


Figura 6.27 Patrón obtenido por análisis Rietveld de la muestra con 1.5 %Pt-1.5 % Sn en titania calcinada, las fases observadas son: TiO₂ y Pt.

Pt-Sn/TiO₂ (1.5 %) Red

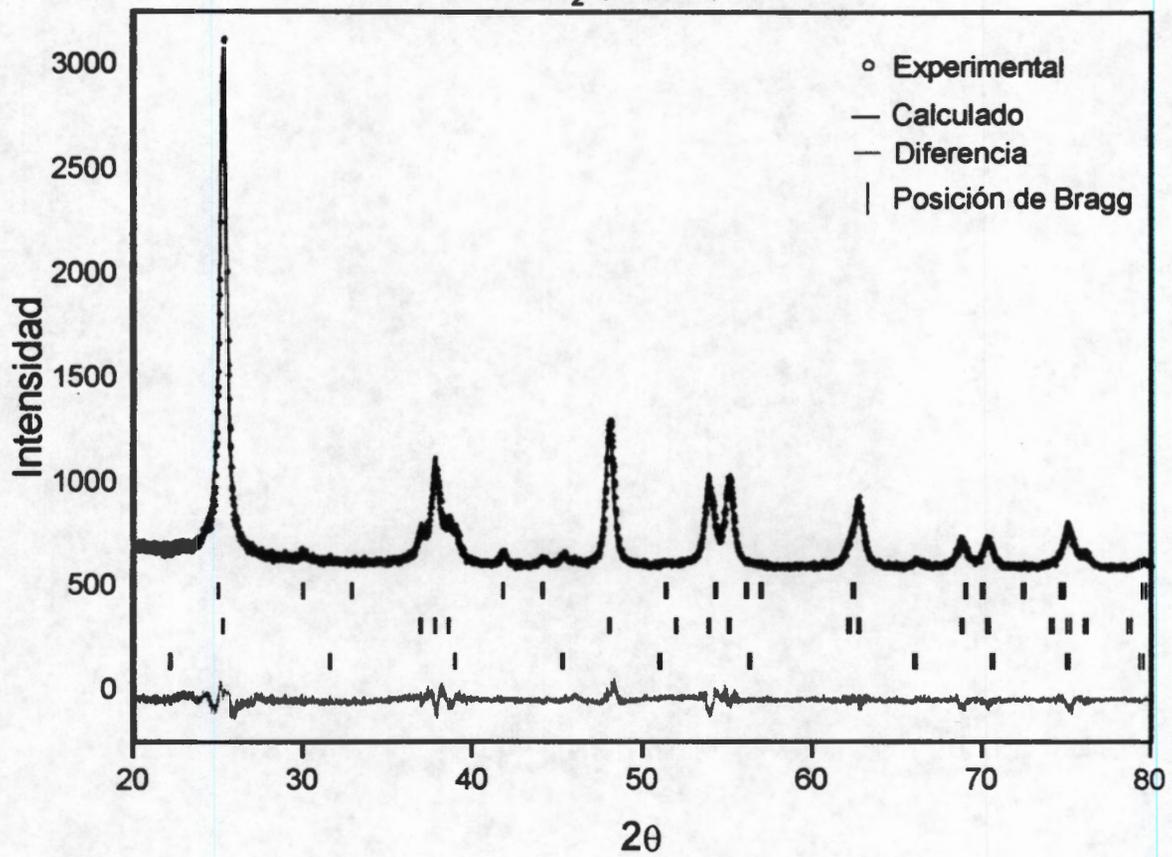


Figura 6.28 Patrón obtenido por análisis Rietveld de la muestra con 1.5 %Pt-1.5 % Sn en titania reducida, las fases observadas son: PtSn, Pt₃Sn y TiO₂.

Tabla 6.19 Parámetros de red del TiO₂ refinados.

Muestra	a (Å)	c (Å)	factor ocupación	% sust
		5 %		
Sn/TiO ₂ *	3.78273(0.00096)	9.50977(0.00256)	0.117(1)	6.4
Sn/TiO ₂ **	3.78315(0.00040)	9.50715(0.00106)	0.117(1)	6.4
Pt-Sn/TiO ₂ *	3.78586(0.00051)	9.51797(0.00149)	0.117(1)	6.4
Pt-Sn/TiO ₂ **	3.78473(0.00020)	9.51425(0.00067)	0.118(1)	5.6
		1.5 %		
Pt-Sn/TiO ₂ *	3.78284(0.00037)	9.50807(0.00097)	0.124(1)	0.8
Pt-Sn/TiO ₂ **	3.78283(0.00027)	9.51174(0.00072)	0.122(1)	2.4
TiO ₂ (puro)	3.78570(0.00104)	9.50188(0.00278)	0.12500	---

* Calcinados

** Reducido

Los parámetros Mössbauer muestran que el QS del SnO₂ en TiO₂ en las muestras calcinadas es menor (0.410 mm/s a temperatura ambiente) que el SnO₂ cristalino y el valor del QS disminuye progresivamente con la concentración de estaño (QS = 0.190 mm/s en la muestra calcinada con 1.5 %). Este efecto también se observa en el SnO₂ (QS = 0.370 mm/s) sin platino en titanio en la muestra calcinada. El campo eléctrico está dado por: $q_t = q_{lat} - q_{val}$; entonces la contribución del campo eléctrico de los iones vecinos (q_{lat} del TiO₂) se ha incrementado, mientras el campo eléctrico de los electrones de valencia (q_{val}) se mantiene constante (no cambia el IS del SnO₂ después de la calcinación), este efecto se hace más evidente en las muestras reducidas. El hecho de que el QS sea pequeño indica que la simetría del Sn⁺⁴ es esférica (la contribución q_{lat} se ha incrementado), debido a la presencia de los iones vecinos (en este caso el TiO₂). El valor de QS = 0.00 mm/s en la muestra reducida con una concentración de 1.5 % indica que el SnO₂ está dentro de la estructura del TiO₂.

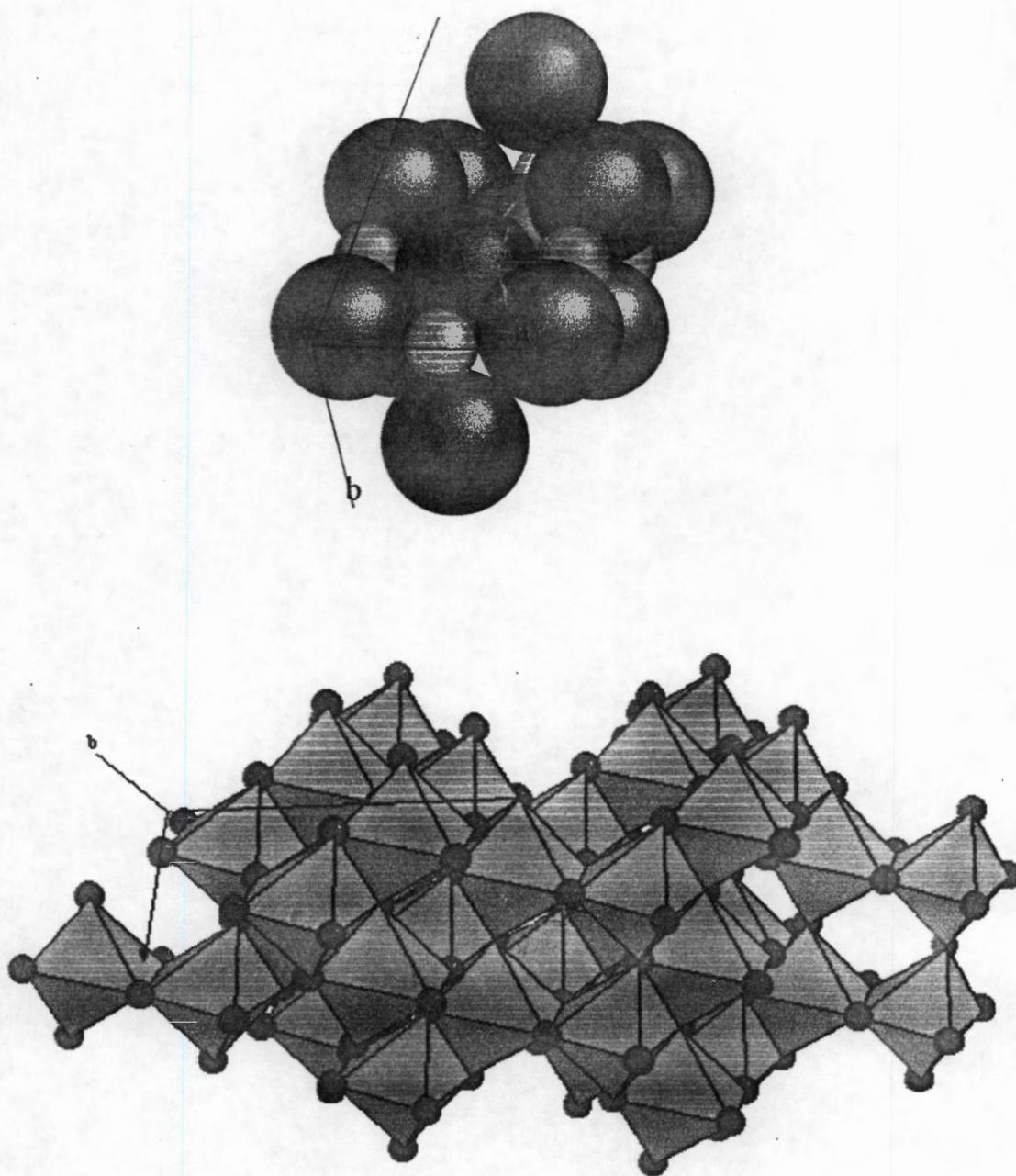


Figura 6.29 En la parte superior se muestra la celda unitaria de TiO_2 , un átomo de Ti^{+4} rodeado por 4 oxígenos y en la parte inferior se muestra la estructura cristalografica de la anatasa en octaedros, las distancia Ti-O es aproximadamente de 1.91 a 1.95 Å

Después de la calcinación existen dos efectos en este sistema: el primero es la sustitución de Sn^{+4} en algunos sitios del Ti^{+4} , esto es manifestado por análisis Rietveld y tiene poca contribución en la disminución del QS. El segundo efecto es que la simetría del SnO_2 tiende a ser simétrica o esférica debido a la presencia del TiO_2 , esto se manifiesta por la disminución del QS. Después de la reducción se ha reportado (76, 77) que el TiO_2 también se reduce formando una capa de TiO_x y tiende a encapsular a los metales (Pt y Sn).

Existen algunos trabajos (78-80) en los que algunos metales como Fe, Pd, y Pt, son encapsulados por el TiO_2 (este efecto se observa en anatasa, sin embargo F. Pesty et al. (78), lo observa en rutilo), el comportamiento es atribuido a la química del estado sólido entre el metal y el soporte, el cual lleva a la formación de un subóxido y posteriormente a la difusión de este subóxido a la superficie del metal, bloqueando la superficie activa del metal. Este efecto es conocido como interacción fuerte metal-soporte (SMSI) y ha sido observado en metales nobles del grupo VIII en TiO_2 después de que los metales son calentados en vacío, o calentados en una atmósfera reductora.

Sin embargo, en los trabajos reportados en TiO_2 el encapsulamiento de los metales se manifiesta después de la reducción y de acuerdo con los cuadrupolos obtenidos (QS = 0.370 mm/s, 0.410 mm/s y 0.190 mm/s) en estas muestras el encapsulamiento se inicia después de la calcinación, una capa delgada de TiO_x se forma alrededor del SnO_2 , en el proceso de reducción se incrementa la capa formada alrededor del SnO_2 , como se manifiesta en el QS = 0.00 mm/s para el SnO_2 en la muestra reducida de baja concentración.

El encapsulamiento de los metales ha sido estudiado extensivamente (81) y uno de los sistemas que más ha sido analizado es el sistema Pt en TiO_2 (82). En los trabajos realizados por Abhaya et al. (83, 84) por microscopía electrónica de alta resolución, la evidencia del encapsulamiento se manifiesta por la formación de una capa amorfa alrededor del platino; a esta capa que se forma después del tratamiento de reducción a alta temperatura él la define como una capa amorfa difícil de analizar por espectroscopia dispersiva de energía (EDS) en el microscopio electrónico de transmisión, ya que el soporte también contribuye a la señal final obtenida. Esta capa es atribuida a la presencia de una subcapa de TiO_x alrededor del platino después de la reducción.

En la muestra preparada en este trabajo la formación de esta subcapa amorfa de TiO_x se observa en las imágenes de alta resolución de las figuras 6.20 y 6.21. Las imágenes muestran una franja de diferente contraste alrededor de la partícula de platino.

La imagen de la figura 6.23, muestra que existe un contacto entre el platino y la titania, esto ocasiona que los sitios del platino sean bloqueados, lo que ocasiona la baja actividad catalítica observada (Figura 6.24).

El modelo que proponemos es:

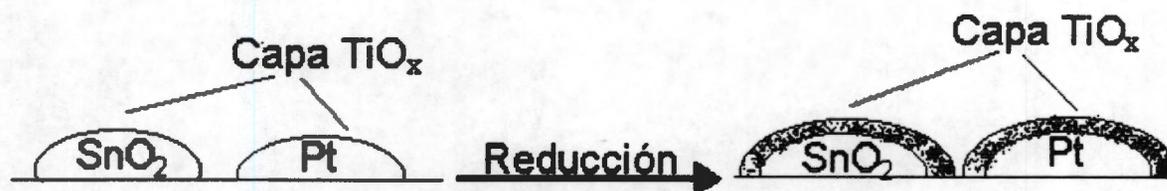


Figura 6.30 formación de una capa de TiO_x después de la reducción

En este modelo el encapsulamiento del estaño y del platino se inicia después de calcinación con la formación de una capa delgada de TiO_x, después de la reducción se forma una subcapa de TiO_x alrededor del SnO₂ y del Pt, esto ocasiona poca interacción entre el Pt y el SnO₂, el efecto también se observa en las muestras de baja concentración, en las cuales sólo se produce 14.9 % de Pt₃Sn y 8.8 % de PtSn (tabla 6.14).

El platino es encapsulado en forma de islas por una subcapa de TiO_x. El efecto es atribuido a que la energía libre de superficie del Pt, Fe, Rh, Ni, y Pd es de 2.7, 2.9, 2.8, 2.4 y 2.0 J/m² respectivamente (en estos metales se ha encontrado que son encapsulados por el TiO₂) mientras que las energías libres de superficie del Au y del Cu son 1.6 y 1.9 J/m², respectivamente y en estos dos metales se ha encontrado que no son encapsulados, por lo que al parecer la energía superficial umbral para ser encapsulados es alrededor de 2.0 J/m².

Las pruebas de actividad catalítica para la deshidrogenación de ciclohexano a benceno indican que prácticamente no existe actividad catalítica, lo que confirma que el platino está encapsulado por el TiO₂.

Magnesia

El patrón de rayos X de Pt-Sn/MgO con una concentración de 5 % (figura 6.3) en el rango de $2\theta = 40-45$, muestra un progresivo desplazamiento de la reflexión en 42.84 del MgO en la muestra calcinada y en la reducida con respecto al patrón del soporte. Las reflexiones del platino metálico en la muestra calcinada no presentan desplazamientos, sólo una disminución de la intensidad y del tamaño promedio del cristal.

Los espectros Mössbauer muestran un incremento del área relativa y un aumento del IS después de la calcinación y la reducción respectivamente. El aumento del área relativa indica que se ha formado una nueva fase de estaño.

Los resultados de espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X, indican que después de la reducción tanto el SnO_2 como el Pt metálico se han difundido para formar un compuesto con el MgO (Mg_2SnO_4 y Mg_2PtO_4 respectivamente). Para observar el efecto de difusión, se preparó una solución con 30 % peso de Sn (partiendo de SnCl_2), 30 % peso de Pt (partiendo de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La solución anterior se impregnó en 40 % peso de MgO, la muestra fue secada a 3193 K por 12 horas y calcinada a diferentes temperaturas. Los espectros de difracción de rayos X se muestran en la figura 6.31.

Los patrones de difracción de rayos X muestran la presencia de cinco fases, la primera es asignada al Mg_2SnO_4 (JCPDS No. 24-723), la segunda al Mg_2PtO_4 (JCPDS No. 22-1153), la tercera al SnO_2 (JCPDS No. 41-1445), la cuarta al MgO y la quinta al Pt (JCPDS No. 4-3072), la intensidad del Mg_2SnO_4 y del Mg_2PtO_4 se incrementa con el aumento de la temperatura de calcinación.

30 % Pt-30 % Sn- 40 % MgO

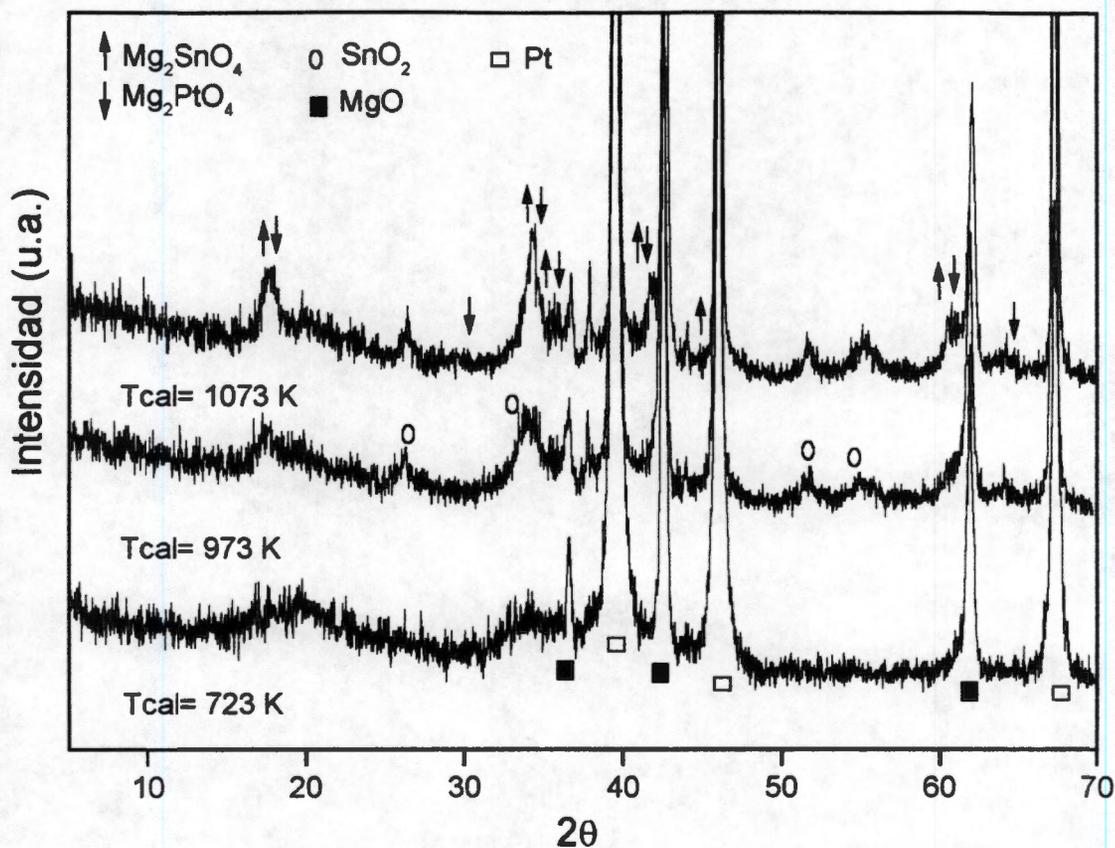


Figura 6.31 Patrón de difracción de rayos X de la muestra con 30 % Pt, 30 % Sn, 60 % MgO, calcinada a: 723, 973 y 1073 K.

El modelo propuesto se muestra en la siguiente figura:

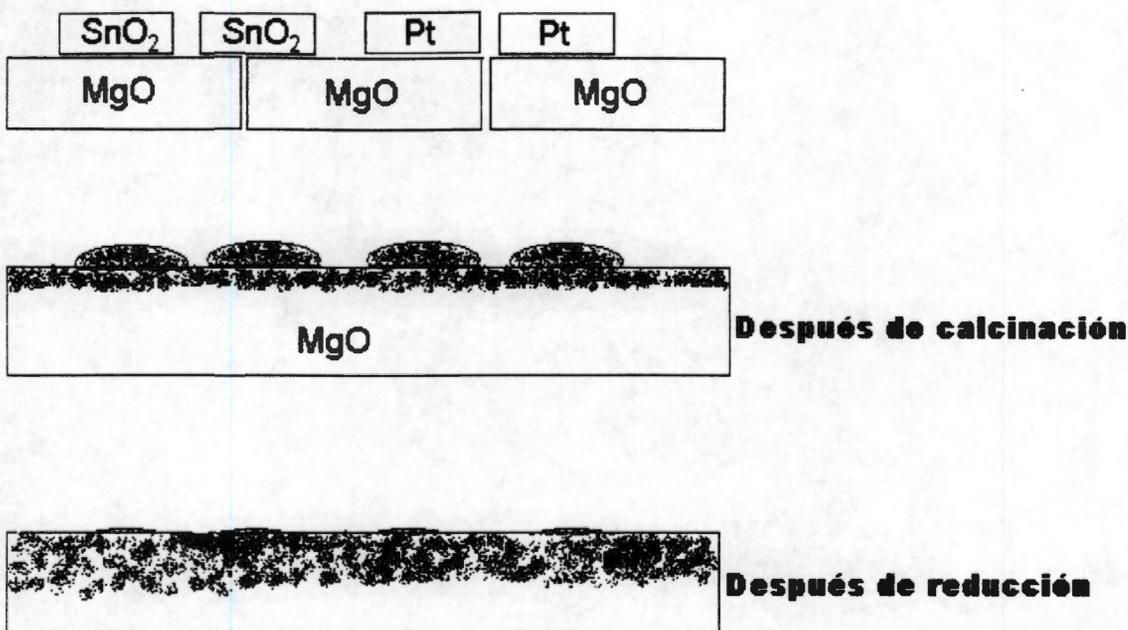


Figura 6. 32 Proceso de difusión del SnO₂ y del Pt.

En el modelo propuesto, después de que el SnCl₂ y el Pt son impregnados; el SnCl₂ se transforma a SnO₂ con el proceso de calcinación y es en esta etapa cuando el SnO₂ y el Pt inician la difusión a la red del MgO. Después de la reducción la mayor parte del SnO₂ y del Pt se han difundido a la red del MgO.

La ausencia de actividad catalítica observada en MgO es evidentemente debido al efecto de difusión de los metales, sin embargo Llorca et al. (24) han encontrado alta selectividad en la deshidrogenación de isobutano a isobuteno en MgO utilizando precursores organometálicos del tipo cis-[PtCl(SnCl₃)(PPh₃)₂] y cis-[PtCl₂(PPh₃)₂] en la preparación. Observan que la presencia de estaño mejora las propiedades catalíticas del sistema y reportan que este mejoramiento es debido a la formación de aleaciones PtSn altamente dispersas en MgO. Con los precursores que están usando, los autores probablemente están evitando la difusión de los metales a la red del MgO, sin embargo debido a las técnicas que están empleando existen dudas acerca de la identificación de la

fase activa del catalizador. En el presente estudio las aleaciones aparentemente no son la fase activa.

Sílice

Los espectros Mössbauer del Pt-Sn en SiO₂ indican que el Pt y el Sn forman aleaciones fácilmente. La cantidad de aleación PtSn formada es mayor que en los otros soportes.

De los parámetros Mössbauer obtenidos en la aleación Pt₃Sn, PtSn, PtSn₂, se observa una diferencia en los corrimientos isoméricos, el valor reportado (72) para todo tipo de aleaciones PtSn esta entre 1.00 - 2.50 mm/s. Una disminución del corrimiento isomérico con respecto al estaño metálico (IS = 2.500 mm/s) indica una densidad de electrones-s menor que el estaño metálico. Si el átomo de estaño está disuelto en un solvente metálico que tiene un número menor de electrones-s de valencia por átomo que el estaño metálico, entonces habrá una reducción en la densidad de electrones-s de valencia en el núcleo de estaño con un consecuente decremento en el IS. El IS en este caso es una función de la dilución de los electrones-s de valencia por lo que el IS cambia con la concentración de estaño; que aumente el IS significa que la muestra es más rica en estaño y viceversa.

En el mismo estudio realizado por Llorca et al. de Pt-Sn en MgO, también observan alta actividad en la deshidrogenación de isobutano a isobuteno con precursores organometálicos soportados en SiO₂, y como se mencionó en los párrafos anteriores el efecto se lo atribuyen a que se forman aleaciones PtSn con tamaños de cristal promedio de 120 Å altamente dispersos.

La poca actividad observada en este trabajo para muestras en SiO₂ (conversión de 18 % a 723 K) se debe a la presencia de platino metálico con un tamaño de cristal de 101 a 702 Å aún presente después de la reducción en SiO₂, esto se manifiesta por los espectros de difracción de rayos X en las figuras 6.4 y 6.8 respectivamente; los picos en $2\theta = 39.7$ y 46.2 corresponden al platino metálico, las aleaciones producidas en SiO₂ tienen un tamaño de cristal de 203-247 Å para el PtSn, 150-227 Å para el Pt₃Sn y 412-608 Å para el PtSn₂. Comparando el tamaño de cristal obtenido en este trabajo con el obtenido por Llorca et al. que es alrededor de 120 Å, la diferencia en la actividad catalítica puede deberse al tamaño de cristal. Las técnicas que emplean Llorca et al. para identificar estas aleaciones son difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, espectroscopía electrónica para análisis químicos (XPS) y dispersión de electrones por rayos X.

En este punto existe una diferencia, aunque las aleaciones obtenidas en este trabajo tienen un tamaño de cristal mayor y por lo tanto no están altamente dispersas, sin embargo la actividad catalítica que se debería obtener en SiO_2 debería ser muy cercana a las obtenidas por Llorca. De acuerdo a nuestros resultados las aleaciones aparentemente no parecen ser responsables de la actividad catalítica.

Es importante observar que en los catalizadores preparados en este trabajo no se obtiene Pt en forma de óxido (PtO , PtO_2) después de la calcinación. En los catalizadores preparados por Srinivasam et al. (13, 30, 41) con una concentración mayor de 1 %, ellos al igual que en este trabajo también obtienen Pt metálico después de la calcinación. Esto es atribuido a que la presencia del SnO_2 con una concentración mayor de 1 % provoca que el Pt se sinterice fácilmente, produciendo Pt metálico con un tamaño de cristal grande.

Comportamiento de funcionamiento propuesto para el sistema Pt-Sn/ Al_2O_3

De los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y actividad catalítica se propone el siguiente comportamiento de funcionamiento del sistema Pt-Sn/ Al_2O_3 :

Cuando la concentración del Pt y del Sn disminuye de 5 % a 1.5 %, la cantidad de aleaciones obtenidas disminuye. Después de la calcinación el estaño está como SnO_2 disperso en la alúmina, esto se manifiesta por los picos de baja intensidad observados por DRX y por los parámetros Mössbauer del SnO_2 . El platino se encuentra como platino metálico; el tamaño de cristal es relativamente grande. Los cuadrupolos indican que no existe algún tipo de interacción entre el platino y el estaño (muestras calcinadas de Sn/ Al_2O_3 y Pt-Sn/ Al_2O_3).

Después de la reducción el tamaño de cristal del Pt se reduce; se producen las cuatro especies de estaño; Sn^{+4} , Sn^{+2} , Sn^0 , y PtSn, en la superficie de la alúmina. Una gran cantidad de estaño no produce aleaciones y está como Sn^{+2} y como Sn^{+4} principalmente mientras que el Sn^{+2} interacciona con los iones más electronegativos de la alúmina.

El modelo del comportamiento propuesto por Hobson et al. (54) en el estudio realizado por espectroscopía Mössbauer y TPR es similar al propuesto en este trabajo, algunas diferencias son: ellos obtienen PtO_2 después de la calcinación, el cual está unido a la superficie de la alúmina por una capa de SnO_2 , después de la reducción observan que una gran cantidad de SnO_2 se reduce a SnO e interacciona fuertemente con el soporte, sin embargo obtienen dos tipos de SnO de un

espectro tomado a temperatura ambiente (el factor Debye Waller a temperatura ambiente del SnO es 0.14) uno al que denominan Sn-O-Al (IS=3.22 mm/s, QS=1.85mm/s) que es el que interacciona fuertemente con la alúmina y otro SnO (IS=4.0 mm/s, QS= 1.35 mm/s) en la superficie del soporte, el valor del IS es muy grande comparado con el del SnO (el del SnCl₂ = 3.7 mm/s, QS = 0.80 mm/s). Ellos concluyen que el tipo de aleación formada depende de la cantidad de Pt y Sn y que esta relación de la aleación formada debe ser óptima ya que esta aleación en el proceso es inestable y el estaño puede oxidarse fácilmente lo que ocasionaría que el platino se sinterice, aumentando su tamaño de cristal y se desactive el catalizador.

En este modelo de comportamiento propuesto por Hobson, las aleaciones PtSn formadas son inestables y el Sn de la aleación PtSn puede oxidarse.

En el modelo del comportamiento propuesto en este trabajo las aleaciones son estables ya que después de la reducción si el Pt-Sn /Al₂O₃ es expuesto al aire las aleaciones son estables, según la siguiente gráfica:

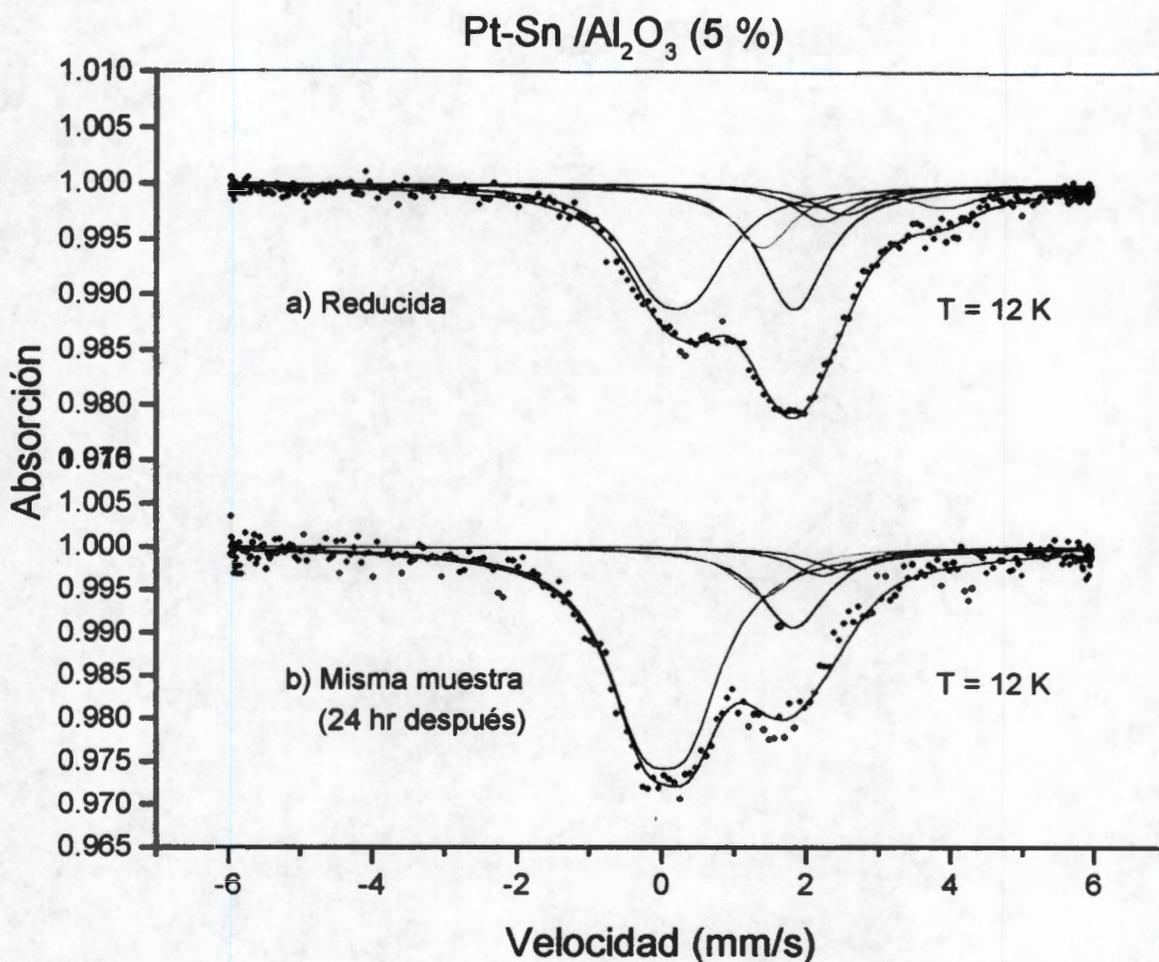


Figura 6.33 Espectros Mössbauer de 5 % Pt -5 % Sn en alúmina a 12 K; a) Reducida a 673 K, en atmósfera controlada, b) Reducida a 673 K y tomado después de 24 de estar expuesta en aire.

Las especies que tienden a desaparecer en presencia de aire son el SnO y el Sn⁰ y se transforman en SnO₂ (aumento de la intensidad de la línea), el porcentaje de absorción de las aleaciones permanece constante.

Los resultados obtenidos en este trabajo son un poco diferentes con los obtenidos por otros investigadores. En la mayoría de los trabajos la fase activa del catalizador es atribuida a la formación de aleaciones PtSn. En este trabajo observamos que las aleaciones pueden ser inactivas en el catalizador; con las técnicas empleadas en este estudio la única interacción que observamos entre el platino y el estaño es la formación de aleaciones. La adición de estaño modifica las propiedades electrónicas de la alúmina.

6.8 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en este estudio se concluye que:

El estado de oxidación y la cantidad relativa obtenida de cada especie de estaño antes y después de la reducción dependen de la naturaleza del soporte, el cual influye en el tipo de interacciones que se llevan a cabo entre el Pt y el Sn y entre los metales con el soporte.

Los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores con alta concentración muestran la presencia de SnO₂ en alúmina, titanio, y silicio. El platino metálico es observado en todas las muestras después de la calcinación con diferente tamaño de cristal; la baja intensidad en los picos del platino remanente en magnesio indica que se encuentra bien disperso. Después de la reducción se observan aleaciones Pt₃Sn y PtSn en alúmina y titanio; en sílice se obtienen aleaciones Pt₃Sn, PtSn y PtSn₂.

A baja concentración los patrones de rayos X, muestran sólo la presencia de platino metálico y de la aleación Pt₃Sn y PtSn en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂ antes y después de la reducción respectivamente, en magnesio no se observa la presencia de los metales antes y después de reducción.

Los resultados por espectroscopía Mössbauer muestran que después de la calcinación el estaño se encuentra como SnO₂ en alúmina, titania y sílice, en magnesia como SnO₂ y formando un compuesto con el magnesio

Después de la reducción el estaño se encuentra como SnO₂, SnO, Sn⁰ y formando aleaciones (Pt₃Sn, PtSn, PtSn₂) en alúmina, titanio y silicio; en magnesio se encuentra como SnO₂ y formando aleaciones Pt₃Sn y PtSn, es evidente que la aleación principal que se forma en todos los soportes es PtSn. A baja concentración no se forma PtSn₂

De acuerdo al área relativa obtenida la reducibilidad entre el SnO₂ y los soportes se puede arreglar de la siguiente manera:



Esta reducibilidad disminuye cuando las concentraciones de platino y estaño disminuyen ya que el contenido de SnO₂ obtenido después de la reducción es mayor que en concentración alta; la cantidad de aleaciones formadas disminuyen al disminuir la concentración de los metales.

Los parámetros Mössbauer del SnO indican que se forma en la superficie de la alúmina, titanio y silicio. La presencia de SnO en la superficie de la alúmina modifica sus propiedades electrónicas. La disminución del QS en SnO₂ en TiO₂ indican que el SnO₂ es parcialmente encapsulado por el TiO₂ después de la calcinación; este efecto se incrementa después de la reducción donde una capa

formada de TiO_x aumenta alrededor del SnO_2 ; el $QS = 0.00$ del SnO_2 en titanio a baja concentración indica que el SnO_2 se encuentra encapsulado dentro de la titania. Esto es confirmado por los análisis de microscopía electrónica de alta resolución

Los análisis Rietveld del SnO_2 en titanio indican una sustitución de los iones Sn^{+4} en algunos sitios del titanio y el grado de sustitución depende de la concentración, esta sustitución tiene poca influencia en la disminución del QS.

Los resultados de difracción de rayos X y los de la espectroscopía Mössbauer indican que existe una difusión de los metales con el tratamiento de temperatura en magnesio, formando compuestos de Mg_2SnO_4 y Mg_2PtO_4 .

La presencia del estaño en el sistema Pt-Sn en SiO_2 tiene el efecto de completar las capas parcialmente llenas del platino (5d), y aparentemente tiene un efecto negativo en la actividad catalítica.

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y actividad catalítica, se propone un modelo del comportamiento Pt-Sn en alúmina, en el cual existe un efecto electrónico entre el Sn^{+2} y la alúmina, la cual modifica sus propiedades electrónicas. Estos resultados muestran que el estado de oxidación del Sn en el cual el sistema puede ser activo en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno es el Sn^{+2}

De los resultados obtenidos observamos que la única interacción que existe entre el platino y el estaño es después de la reducción en la cual se forman aleaciones.

Los objetivos planteados al principio de este trabajo han sido respondidos, sin embargo nuevas preguntas surgen ahora, como por ejemplo determinar o correlacionar los parámetros Mössbauer con las propiedades electrónicas de la alúmina; esto se determina realizando estudios simultáneos de espectroscopía Mössbauer con estudios de infrarrojo. Otro punto sería estudiar este sistema utilizando otros precursores de los metales, usar otros métodos de preparación.

REFERENCIAS

- 1.- L. M. Rodríguez, T. Viveros, M. Sánchez R. Revista del IMIQ, año XXXVIII, vol 3-4 Marzo-Abril 1997.
- 2.- J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, New York, 1980.
- 3.- L. C. de Menorval, A. Chaqroune, B. Coq and F. Figueras, Journal Chemical Society, Faraday Trans 93 (20) (1997) 3715.
- 4.- L. D. Sharma, M. Kumar, A. K. Saxena, D. S. Rawat, T. S. Prasada Rao, Applied Catalysis A: General 168 (1998) 251.
- 5.- R. D. Cortright, J. M. Hill, J. A. Dumesic, Catalysis Today 55 (2000) 213.
- 6.- T. Inoue, K. Tomishige, Y. Iwasawa, Journal Chemical Society, Faraday Trans 92 (3) (1996) 461.
- 7.- A. Borgna, S. M. Stagg, D. E. Resasco, Journal Physical Chemistry B 102 (1998) 5077.
- 8.- Y.-X. Li, K. J. Klabunde, Journal of Catalysis 126 (1990) 173.
- 9.- R. Srinivasan, B. H. Davis, Platinum Metals Review 36 (3) (1992) 151.
- 10.- S. Gussow, D. C. Spence, E. A. White, "Dehydrogenation links LPG to more octanes", Oil Gas Journal 78 (49) (1980) 96.
- 11.- P. R. Pujado, B. V. Vora, "Make C3-C4 olefins selectively", Hydrocarbon Process, March 1990 (1990) 65.
- 12.- R. Srinivasan, B. H. Davis, Journal Molecular Catalysis 88 (1994) 343.
- 13.- R. Srinivasan, R. Sharma, S. Su, B. H. Davis, Catalysis Today 21 (1994) 83.
- 14.- G. J. Antos, A. Heights, UOP, US Patent 3, 929 (1929) 683.
- 15.- P. Ramírez, J. L. G. Fierro, G. Muller, J. Sales, N. Homs, Catalysis letters 14 (1992) 45.
- 16.- L. Jordi, P. Ramírez, J. L. G. Fierro, S. Joaquim, N. Homs, Journal of Catalysis 156 (1995) 139.
- 17.- N. Homs, C. Núria, M. Guillermo, S. Joaquim, P. Ramírez, J. L. G. Fierro, Journal Molecular Catalysis 74 (1992) 401.
- 18.- C. Lau, G. Wertheim, Journal Vacuum Technology 15 (1987) 622.
- 19.- S. R. Miguel, G. T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scelza, Applied Catalysis 45 (1988) 61.
- 20.- K. Balakrishnar, R. D. González, Langmuir 10 (1994) 2487.
- 21.- R. Gomez, V. Bertin, P. Bosch, T. Lopez, P. Del Angel, I. Shifter, Catalysis Letters 21 (1993) 309.

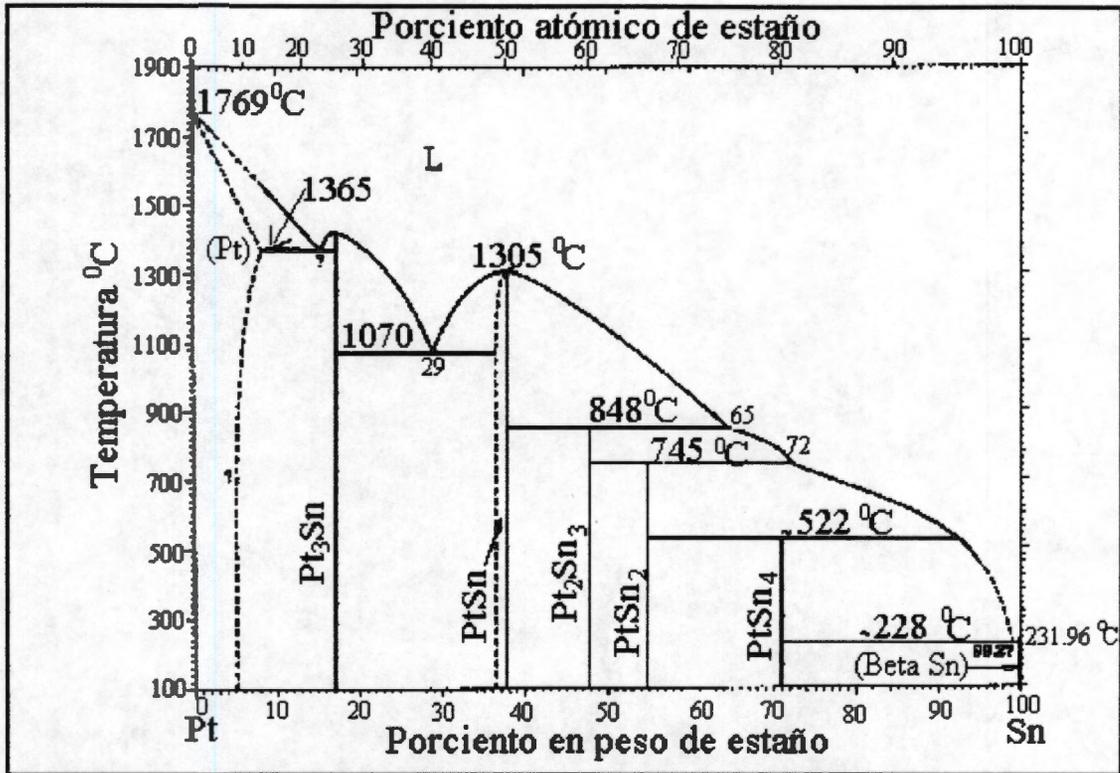
- 22.- J. M. Hill, R. D. Cortright, J. A. Dumesic, *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 9.
- 23.- S. Jianyi, J. M. Hill, R. M. Watwe, B. E. Spiewak, J. A. Dumesic, *Journal Physical Chemistry B* 103 (1999) 3923.
- 24.- J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro, P. Ramirez, *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 77.
- 25.- Y. Weishen, L. Liwu, F. Yining, Z. Jingling, *Catalysis Letters* 12 (1992) 267.
- 26.- A. A. Erhan, M. A. F. Madalena, J. L. Figueiredo, *Catalysis Today* 62 (2000) 337.
- 27.- M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, S. de Miguel, O. A. Scelza, *Langmuir* 16 (3) (2000) 1123.
- 28.- Y.-X. Li, K. J. Klabunde, B. H. Davis, *Journal of Catalysis* 128 (1991) 1.
- 29.- G. Meitzner, G. H. Via, F. W. Lytle, S. C. Fung, J. H. Sinfelt, *Journal Physical Chemistry* 22 (1988) 2295.
- 30.- R. Srinivasan, B. H. Davis, *Applied Catalysis A: General* 87 (1992) 45.
- 31.- F. B. Passos, D. A. G. Aranda, M. Schmal, *Catalysis Today* 57 (2000) 283.
- 32.- J. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedús, S. Góbolos, A. Vértés, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 209.
- 33.- G. Aguilar, M. A. Valenzuela, P. Salas, H. Armendariz, P. Bosch, G. Del Toro, R. Silva, V. Bertin, S. Castillo, R. Solis, I. Schifter, *Applied Catalysis A: General* 127 (1995) 65.
- 34.- H. Lieske, J. Volter, *Journal of Catalysis* 90 (1984) 96.
- 35.- G. T. Baronetti, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro, *Applied Catalysis* 21 (1986) 109.
- 36.- K. Balakrishnan, J. Schwank, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 287.
- 37.- R. Srinivasan, L. Rice, B. H. Davis, *Journal of Catalysis* 129 (1991) 257.
- 38.- B. E. Handy, J. A. Dumesic, R. D. Sherwood, T. K. Baker, *Journal of Catalysis* 124 (1990) 160.
- 39.- A. Caballero, H. Dexpert, B. Didillon, F. Lepeltier, O. Clause, J. Lynch, *Journal Physical Chemistry* 97 (1993) 11283.
- 40.- A. E. Abed, S. E. Qebbaj, M. Guerin, C. Kappenstein, H. Dexpert, F. Villain, *Journal Chemical Physics* 94 (1997) 54.
- 41.- R. Srinivasan, R. J. De Angelis, B. H. Davis, *Catalysis Letters* 4 (1990) 303.
- 42.- C. Kappenstein, M. Guérin, K. Lázár, K. Matusek, Z. Paál, *Journal Chemical Society, Faraday Trans* 94 (16) (1998) 2463.

- 43.- J. Shen, R. D. Cortright, Y. Chen, J. A. Dumesic, *Catalysis Letters* 26 (1994) 247.
- 44.- A. Palazov, C. Bonev, D. Shopov, G. Leitz, A. Sarkany, J. Volter, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 249.
- 45.- K. Balakrishnan, J. Schwank, *Journal Catalysis* 138 (1992) 2487.
- 46.- S. Castillo, E. Poulain, V. Bertin, A. Cruz, *International Journal Quantum Chemistry, Quantum Chemistry Symposium* 29 (1995) 207.
- 47.- L. Stievano, S. Calogero, F. E. Wagner, S. Galvano, C. Milone, *Journal Physical Chemistry B* 103 (1999) 9545.
- 48.- C. A. Clausen, M. L. Good, *Journal of Catalysis* 38 (1975) 92.
- 49.- N. R. Philip, W. N. Delgass, *Journal of Catalysis* 33 (1974) 219.
- 50.- W. N. Delgass, M. Boudart, G. Parravano, *Journal Physical Chemistry* 72 (1968) 3563.
- 51.- F. M. Mulden, T. A. Steglink, R. C. Thiele, L. J. de Jongh, G. Schmlid, *Letters to Nature* 367 (1994) 716.
- 52.- G. Connell, J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 216.
- 53.- V. I. Kuznetsov, A. S. Belyi, E. N. Yurchenko, M. D. Smolikov, M. T. Protasova, E. V. Zatulokina, V. K. Duplyakin, *Journal of Catalysis* 99 (1986) 159.
- 54.- M. C. Hobson, Jr. S. L. Goresh, G. P. Khare, *Journal of Catalysis* 142 (1993) 641.
- 55.- H. Kawakami, S. Yoshida, *Journal Chemistry Society Faraday Trans. 2* (80), (1984) 921.
- 56.- J. A. Dumesic, H. Topsoe, *Advances in Catalysis* Vol. 26 (1976).
- 57.- G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect, Principles and applications*, Academic Press. New York 1964.
- 58.- V. I. Goldanskii, Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1968.
- 59.- U. Gonser, *Topics in Applied Physics, Mössbauer Spectroscopy*, (Springer-Verlag, 1975).
- 60.- N. N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd. London, 1971).
- 61.- H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, NY, 1974.
- 62.- L. V. Azaroff, *Elements of X-ray crystallography*, McGraw Hill London, 1968.
- 63.- G. Perego, *Catalysis Today* 41 (1998) 251.
- 64.- R. Carbajal, *Journal of Physics B* 192 (1993) 55.
- 65.- N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones, *Catalysis Reviews Science* 24 (2) (1982) 233.

- 66.- J. Haber, *Journal of the Less-Common Metals* 54 (1977) 243.
- 67.- N. I. Li'Chenko, *Russ, Chemical Reviews* 41 (1972) 47.
- 68.- M. Bulens, *Angewandte Chemie*, tl 13 (1976).
- 69.- D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, N. Y. 1996.
- 70.- R. A. Brand, *Nucl. Instr. And Meth. B28* (1987) 398. *Normos Mössbauer Fitting Program*.
R. A. Brand, Wissenschaftlich Elektronik GmbH. Würmstr. 8. D-8130 Starnberg 3. Germany.
- 71.- L. Fuentes, *Introducción al método de Rietveld*, Soc. Mexicana de Cristalografía 2000.
- 72.- J. S. Charlton, M. Cordey-Hayes, I. R. Harris, *Journal of the Less-Common Metals* 20 (1970) 105.
- 73.- I. P. Suzdalev, A. S. Plachinda, E. F. Makarov, *Soviet Physics, JETP* 26 (1968) 897.
- 74.- N. N. Greenwood, *Chemical Britain* 3 (1967) 56.
- 75.- C. H. Bartholomew, M. Boudart, *Journal of Catalysis* 29 (1973) 278.
- 76.- Y. Gao, Y. Liang, S. A. Chambers, *Surface Science* 365 (1996) 638.
- 77.- S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, *Journal of the American Chemical Society* 100:1/ January 4 (1978) 170.
- 78.- F. Pesty, H. P. Steinruck, T. E. Madey, *Surface Science* 339 (1995) 83.
- 79.- C. M. Lu, Y. M. Lin, I. Wang, *Applied Catalysis A: General* 198 (2000) 223.
- 80.- J. A. Horsley, *Journal of the American Chemical Society* 101:11/ May 23 (1979) 2870.
- 81.- W. Teunissen, F. de Groot, J. Geus, O. Stephan, M. Tence, C. Colliex, *Journal of Catalysis* 204 (2001) 169.
- 82.- R. Vanselow, M. Mundscha, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 426.
- 83.- K. D. Abhaya, *Topics in Catalysis* 13 (2000) 131.
- 84.- K. D. Abhaya, D. J. Smith, *Catalysis Reviews Science and Engineering* 34 (1 & 2) (1992) 129.

APÉNDICE A

Diagrama de fases del sistema Pt-Sn



APÉNDICE B

$$\text{Velocidad de reacción} = [F / V] [P_{\text{vap}} / P] [T_a / T_{\text{op}}] [1 / m] X \text{ ----- b-1}$$

Donde:

F = alimentación del reactivo; 0.5 ml / seg.

V = volumen C N; 22400 mml.

P_{vap} = Presión de vapor del reactivo a la temperatura de entrada (50 C) del reactor; 285 mmHg.

T_a = temperatura absoluta 273 K

T_{op} = Temperatura de operación; (523---723 K).

m = Masa catalizador; 0.1 gr.

X = Conversión; mol

Sustituyendo valores tenemos:

$$F = [0.5 / 22400][285 / 760] [273 / T_{\text{op}}] [1 / 0.1] X$$

$$\text{Velocidad de reacción} = 0.02285 [1 / T_{\text{op}}] [X] \quad [\text{mol}] [1 / \text{seg}] [1 / \text{gr}]$$

$$\text{Velocidad por área} = [0.5 / 22400][285 / 760] [273 / T_{\text{op}}] [1 / \text{área catal}] X$$

$$= 0.002285 [1 / T_{\text{op}}] [X] \quad [\text{mol}] [1 / \text{seg}] [1 / \text{área}]$$

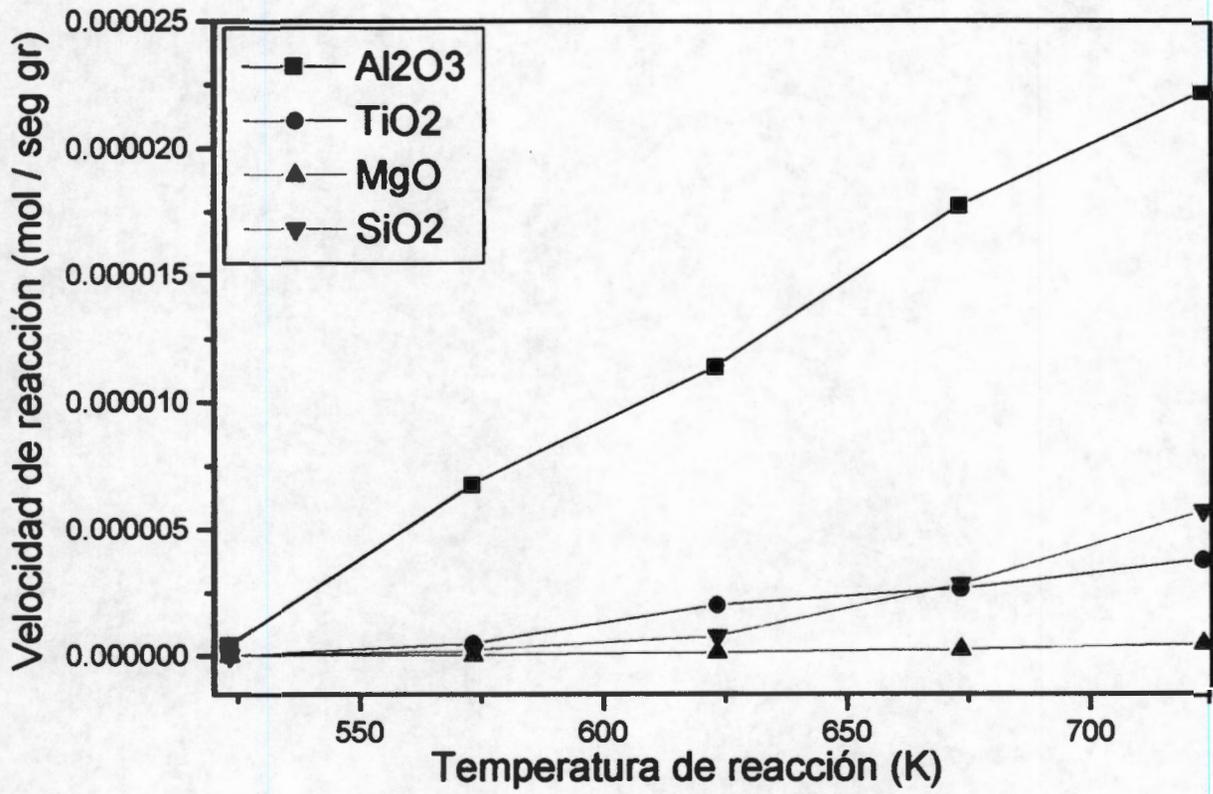


Figura B1. Evolución de la velocidad de reacción en la deshidrogenación de ciclohexano con respecto a la temperatura.

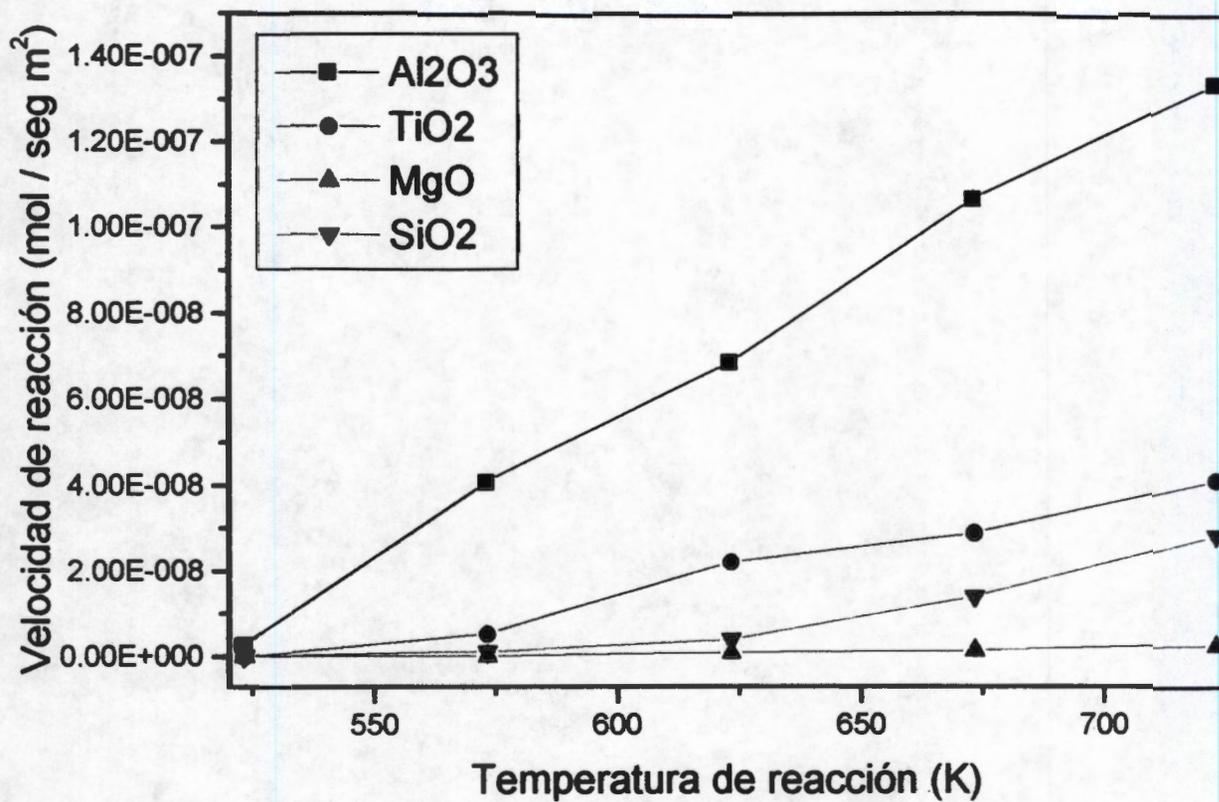


Figura B2. Evolución de la velocidad de reacción en la deshidrogenación de ciclohexano con respecto a la temperatura.

NOMENCLATURA USADA

A	Area relativa (%)
A	Potencial creado por el momento nuclear
c	Velocidad de la luz
$d\tau$	Elemento de volumen
ΔE_Q	Desdoblamiento cuadrupolar
ρ_e	Densidad de carga electrónica
E	Energía
E_0	Energía de transición en ausencia de interacción hiperfina
E_R	Energía de retroceso
eV	Electrón Volt.
f	Fracción libre de retroceso
Γ	Ancho natural de línea
γ_∞	Factor de antiblindaje de Sternheimer
\mathcal{H}	Hamiltoniano
$\mathcal{H}(e0)$	Interacción coulombiana
$\mathcal{H}(M_1)$	Interacción dipolar magnética hiperfina
$\mathcal{H}(E_2)$	Interacción cuadrupolar eléctrica
H	Campo magnético
H_S	Campo magnético debido a la densidad de spines en el núcleo (contacto de Fermi)
H_L	Campo magnético hiperfino orbital
H_D	Campo magnético debido al spin de electrón fuera del núcleo
$\hbar = h / 2\pi$	Constante de Planck
IS, δ	Corrimiento isomérico
I	Intensidad de la línea
L	Spin nuclear
J	Densidad de corriente eléctrica
J_e	Corriente de transporte asociada al movimiento orbital del electrón.

m	Masa nuclear
m_I	Número cuántico de spin nuclear magnético
η	Factor de asimetría
Q	Cuadrúpulo eléctrico
R	Radio nuclear
$R_{e, g}$	Radio del estado excitado y del estado base
\mathfrak{R}	Factor de blindaje de Sternheimer
$\langle r^{-3} \rangle$	Valor esperado de $1/r^3$
T	Temperatura absoluta
θ_D	Temperatura de Debye
∇V	Gradiente de campo eléctrico
V_n	Potencial electrostático creado por el núcleo
v	Velocidad
Ψ	Función de onda
μ	Momento de dipolo magnético nuclear
μ_N	Magnetón nuclear de Bohr ($eh/2Mc$),
μ_B	Magnetón de Bohr ($\mu_B = e\hbar / 2 m$, en Joule/Tesla).
ω_E	Frecuencia de Einstein
$\langle x^2 \rangle$	Desplazamiento cuadrático medio
Z	Número del protón

*
ESTA
TESIS
SE IMPRIMIO EN
CENTRO DE COPIADO
P L A N E T A
AV. INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
NUM. 1911, COL. LINDAVISTA MEXICO, D.F.
TEL. 55 86 92 95
*