



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA - DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**Estructura de Compuestos Tipo Hidrotalcita
durante la síntesis de catalizadores Au/CTH
y su actividad en la oxidación de CO**

Tesis que presenta:
IQ Nicolás Morales Vega
Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor

Dr. Sergio Antonio Gómez Torres

Posgrado

Maestría en Ingeniería Química

Enero 2012



**Estructura de Compuestos Tipo Hidrotalcita durante
la Síntesis de Catalizadores Au/CTH y su Actividad
en la Oxidación de CO**

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE
“MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA”

P R E S E N T A:

IQI NICOLÁS MORALES VEGA

ASESOR: DR. SERGIO ANTONIO GÓMEZ TORRES

MÉXICO D.F., ENERO 2012

AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Autónoma
Metropolitana - Iztapalapa por brindarme
un espacio en sus instalaciones durante el
periodo de mi maestría.*

*Al Laboratorio de Catálisis por
brindarme el material necesario y un área
para llevar a cabo lo presentado en ese
trabajo.*

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado, el cual me permitió poder enfocarme sin preocupaciones en este proyecto.

A Alfonso, Pablo, Joaquín, María Eugenia, Isidro y todos los demás miembros del laboratorio, por el apoyo tanto técnico como personal que me brindaron durante mi estancia en la escuela.

A Hirepan, Memo, Lety, Gloria, Israel, Gus, Aza, Toño y mis demás compañeros y conocidos en la UAMI. A cada uno en específico por compartir en menor o mayor medida su compañía y apoyo en los buenos momentos, y en los no tan buenos también.

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita y al Dr. Hugo Ávila Paredes por haberme brindado una parte de su tiempo y por todas las observaciones y consejos para hacer de esté un mejor trabajo.

A la Dra. Silvia Patricia Paredes, por mantenerse siempre amigable y nunca perder su elocuencia y buen sentido del humor. Por su apoyo tanto en los buenos y malos momentos durante esta maestría y por las múltiples revisiones hechas a este trabajo.

Al Dr. Sergio Antonio Gómez Torres por ser una persona con virtudes y conocimientos que lograron llevar a cabo este trabajo a buen término en el menor tiempo posible. En verdad se lo agradezco.

A mi pequeñuela, Raquel, porque como te he dicho, desde que te conocí provocaste una reacción inusual en mí, y al compartir tu tiempo conmigo estos años siempre intentas que sea una mejor persona. Por quererme tanto, espero haber podido regresar un poquito de ese cariño que me tienes.

A mis hermanos, Roberto, Víctor y Cynthia, ya que con su apoyo continuo y sus palabras de aliento los últimos dos años tuve la habilidad de avanzar cada vez más, siempre un paso a la vez y no detenerme con los problemas que hay día con día.

*Finalmente, a las dos personas más importantes en esta lista, a mis papas, **Nicolás Morales Técotl y María de los Ángeles Vega Porcayo**, porque desde que nací tuvieron fe en mi, y a pesar de que en un sin número de ocasiones he fallado, aún siguen apoyándome y nunca he perdido su amor, comprensión, cariño y fe.*

A todos los mencionados aquí, y a los que por falta de una memoria mas ágil no mencione, se que están y han estado ahí, solo les digo.

MUCHAS GRACIAS!!!

ÍNDICE

RESUMEN	1
GENERALIDADES	
1.1 Oxidación catalítica de CO	3
1.2 Oxidación selectiva de CO	6
1.3 Oxidación selectiva de CO sobre catalizadores de Au	8
1.4 Oxidación catalítica y selectiva de CO con Compuestos tipo Hidrotalcita	9
1.5 Compuestos Tipo Hidrotalcita: Arcillas	12
1.5.1 Compuestos Tipo Hidrotalcita	13
PROPUESTA DE TRABAJO	15
OBJETIVOS	16
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Síntesis de materiales	17
2.1.1 Síntesis de CTH – Mg/Al	17
2.1.2 Síntesis de catalizadores Au / CTH	19
2.2 Reacciones de Oxidación de CO	21
2.2.1 Reacción de oxidación de CO estándar	21
2.2.2 Reacción de Oxidación selectiva de CO	23
2.2.3 Prueba de desactivación del catalizador	24

2.3	Identificación de Muestras del Trabajo Experimental	24
2.4	Condiciones de reacción de la oxidación de CO	26
2.5	Equipos de Trabajo	29
2.5.1	Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.5.2	Análisis Termogravimétrico (ATG)	29
2.5.3	Microscopía electrónica de Transmisión (MET) con contraste Z	29
2.5.4	Cromatografía de Gases	30
2.5.5	Espectroscopía Ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)	30
2.5.6	Equipo de Irradiación Ultrasónica	30

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1	Comparación de soportes sintetizados	31
3.1.1	Efecto del tiempo de irradiación y relación Mg/Al	33
3.1.2	Temperatura de Calcinación	41
3.1.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	45
3.2	Reacción de oxidación y oxidación selectiva de CO	47
3.2.1	Comparación de relación Mg/Al	47
3.2.1.1	Condiciones de reacción, catalizadores y patrones de conversión	47

3.2.2 Comparación de cantidad de Au	50
3.2.2.1 Condiciones de reacción, catalizadores y patrones de conversión	50
3.2.2.2 Difracción de Rayos X	55
3.2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear	59
3.2.2.4 Espectroscopía UV-Visible de Reflectancia Difusa	61
3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	63
3.2.3 Modificación de condiciones de reacción	66
3.2.3.1 Temperatura de calcinación del catalizador	66
3.2.3.2 Concentración de hidrógeno en la mezcla de reacción	69
3.2.3.3 Oxidación normal contra oxidación selectiva	71
3.2.3.4 Relación F/W	74
3.2.3.5 Prueba de temperatura de reacción	75
3.2.3.6 Prueba de desactivación	82
CONCLUSIONES	84
PERSPECTIVAS A FUTURO	86
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÉNDICES	95

RESUMEN

Este trabajo presenta el estudio de catalizadores de oro (Au) soportado en Compuestos Tipo Hidrotalcita (CTH) y evaluados en la oxidación catalítica y selectiva de CO. Los resultados muestran que la estructura del soporte es determinante en la actividad. Así, los parámetros clave para obtener una buena conversión con estos catalizadores son: i) contenidos de Au menor que 1 % en peso; ii) pretratamiento del catalizador a 300 °C en flujo de mezcla reactiva, lo cual modifica el catalizador inicial a una mezcla de Au/MgO-Al₂O₃ que es activa y estable para la oxidación en varios ciclos de reacción y largos periodos de tiempo; iii) al tener mayor concentración de H₂ disminuye la temperatura a la que se alcanza la mayor conversión durante la oxidación selectiva. El efecto de la modificación estructural del soporte de CTH a una mezcla de óxidos mixtos, no ha sido estudiado en los trabajos reportados para catalizadores Au/CTH hasta el momento.

Se sintetizaron CTH con relaciones molares Mg²⁺/Al³⁺ de 2 y 3 por el método de coprecipitación asistida por irradiación ultrasónica; se utilizó el anión nitrato como componente interlamilar. Los CTH más cristalinos se obtuvieron al aplicar 10 min de irradiación y los más estables al usar la relación Mg²⁺/Al³⁺ de 3. Después de calcinar los CTH con Mg²⁺/Al³⁺ hasta 800 °C, los resultados de DRX indican que la estructura de un CTH se destruye a 500 °C. A partir de los CTH calcinados a 500 °C se sintetizaron tres series de catalizadores, es decir, Au soportado en una mezcla MgO y Al₂O₃.

La primer serie de catalizadores se sintetizó por intercambio aniónico directo (DAE, en inglés) con 2 % en peso de Au variando la relación Mg²⁺/Al³⁺ del soporte; esto con el fin de investigar el efecto de esta relación en la actividad catalítica. Se encontró que durante la síntesis de los catalizadores se reconstruyó la estructura laminar de CTH, y que la relación Mg²⁺/Al³⁺ no tiene efecto en la oxidación de CO, pero si la temperatura de pretratamiento del catalizador.

La segunda serie se sintetizó por deposición-precipitación (DP) de Au usando el CTH con Mg²⁺/Al³⁺ de 3 calcinado a 500 °C. Para investigar el efecto del contenido de Au se realizaron dos ciclos de reacción hasta 400 °C, independientemente del contenido de Au. Durante el primer ciclo, el catalizador cambio su estructura pasando de CTH a una mezcla de MgO y Al₂O₃, comprobado por DRX y RMN de Al²⁷. Durante el segundo ciclo los

GENERALIDADES

1.1 Oxidación catalítica de CO

La contaminación atmosférica tiene efectos negativos en la salud de los seres vivos en todo el planeta, lo cual modifica en gran medida el desarrollo de las especies de los ecosistemas y provoca cambios en el clima y fenómenos poco usuales, como inundaciones. El calentamiento global y la destrucción de la capa de ozono también son una consecuencia de esto. Como resultado, estos fenómenos tienen un gran impacto en todo el mundo.

Dentro de la gama de compuestos que provocan esta contaminación, el monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro, inflamable y altamente tóxico que se produce por la combustión incompleta de combustibles fósiles como gas natural o gasolina entre otros. Los automóviles con motor de combustión interna son una de las principales fuentes de emisión de CO (Hunter y col., 2000; Cabtre y col., 2004), además de chimeneas, calentadores de gas y estufas también pueden producirlo si no funcionan de manera correcta.

Si se respira, aunque sea en moderadas cantidades, puede causar la muerte por envenenamiento en pocos minutos porque sustituye al oxígeno en la sangre, esto se debe a que la afinidad de la hemoglobina con el CO es mayor que a O₂. Personas con enfermedades del corazón, pulmones o con anemia son más sensibles al respirar CO. Las cantidades recomendadas por la Organización Mundial de la Salud para el CO son: 86 ppm en un periodo no mayor a 15 min o 50 ppm por no más de 30 min (Hunter y col., 2000).

Con el fin de disminuir la cantidad de CO en los procesos donde éste se genera, se lleva a cabo el estudio de la oxidación catalítica de CO. El proceso no catalítico requiere temperaturas desde 700 °C para llevarse a cabo por lo que es importante el desarrollo de catalizadores para poder reducir esta temperatura de reacción lo más posible.

En los primeros estudios que se llevaron a cabo para esta reacción se usaron catalizadores de Pt (Hori y col., 1975) y posteriormente óxidos de Mn y Cu (Haruta y col., 1987) y con $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ (Haruta y col., 1987). En el caso del primer catalizador no se permite la presencia de agua en la reacción ya que esta disminuye notablemente la actividad mientras que en el segundo caso, el catalizador solo es activo en presencia de vapor de agua a 60 °C.

Al analizar al oro (Au) como un metal noble, hasta mediados de los años ochenta se consideraba que este era un metal con baja actividad, y solo era usado para formar aleaciones con metales nobles, como ejemplo aumentando la selectividad en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos como el ciclohexano (Bond, 1972). Esto se debe a que el Au adsorbe débilmente H_2 y O_2 (Bond, 1972). También se encontró que el Pt en aleaciones con Au adsorbe CO (Stephan y col., 1976).

También se han reportado estudios en la síntesis de catalizadores de Au soportados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 y NiO (Haruta y col., 1987). Los resultados de este estudio muestran que la oxidación completa de CO ocurre incluso a -70°C, debido a la alta dispersión de Au en el soporte, así como a la interacción de las partículas de Au con óxidos semiconductores de Fe, Co y Ni (Haruta y col., 1989). Además, el tamaño de partícula influye en la actividad catalítica del Au, a menor tamaño mayor actividad catalítica en la oxidación de CO. También se muestra que el método de coprecipitación permite lograr tamaños de partícula entre 3 y 8 nm (Haruta y col., 1987), con alta estabilidad térmica y sin contaminación por el cloro contenido en el ácido cloroáurico (HAuCl_3) precursor (Haruta y col., 1989).

Por otra parte (Valden y col., 1998) mencionan que los cambios en la estructura electrónica del Au son la principal razón de su alta actividad en la oxidación de CO. Estos cambios de estructura electrónica se deben al efecto que tiene el tamaño de partícula (Buffet y col., 1976).

Estudios con Au/ZrO₂ tratados con H₂ a 500 °C (Knell y col., 1992) muestran una alta actividad inicial, pero después de 20 min ocurre una desactivación. Este proceso depende de la relación de alimentación CO:O₂. Las investigaciones realizadas por Lin y col. (1993) en catalizadores de Au/TiO₂ y Au/SiO₂ revelan la participación del oxígeno de la red de TiO₂ en la oxidación de CO, lo puede sugerir que el Au promueve la formación de vacancias de oxígeno en la superficie de TiO₂, modificando las propiedades del soporte, lo que incrementa la adsorción de CO.

Schubert y col. (2001) propusieron dos categorías para los soportes: “inertes”, como SiO₂, MgO y Al₂O₃, los cuales provocan que los catalizadores sean menos activos aun con una alta dispersión del metal, y que la actividad catalítica tenga dependencia con el tamaño de partícula de la fase activa, tomando lugar la adsorción de O₂ directamente sobre las partículas metálicas. Los soportes “reducibles”, como Fe₂O₃ y TiO₂ disminuyen la dependencia de la actividad con respecto al tamaño de partícula y pueden proveer de oxígeno la reacción. Esto contrasta con lo mencionado por Haruta, quien asegura que la alta actividad catalítica depende de la interacción metal-soporte y a la alta dispersión del metal (Tsubota y col., 1995).

Fierro-González y col. (2004) han mostrado que la actividad en la oxidación de CO depende de la relación Au metálico a catiónico (Guzmán y col., 2005), y que estas especies son activas en la reacción de desplazamiento de gas de agua (water gas shift) (Fu y col., 2003).

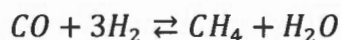
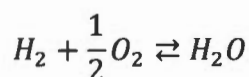
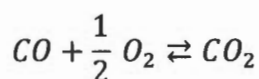
En general, la actividad de los catalizadores de Au depende del método de preparación, del tamaño de partícula, del soporte y de la relación entre especies de Au catiónico y metálico. A pesar de esto, los catalizadores reportados son activos a bajas temperatura en la oxidación de CO, por lo cual pueden usarse en la oxidación de CO ambiente.

Otro proceso importante dentro de la oxidación catalizada de CO es el proceso de oxidación selectiva, el cual indica un proceso donde ocurren en paralelo la oxidación de CO con H₂. Este se detalla en la siguiente sección.

1.2 Oxidación selectiva de CO

La oxidación selectiva de CO es un proceso donde se lleva a cabo la oxidación de CO y de H₂ de manera simultánea. Un aplicación muy importante de este grupo de reacciones es la generación de las corrientes de H₂ limpias que se utilizan en las celdas de combustible usadas para producir energía eléctrica de manera alternativa. Un bosquejo de este grupo de celdas y los gases utilizados se presenta en el Apéndice A.

. La oxidación selectiva de CO involucra las reacciones siguientes:



Al igual que con la oxidación de CO individual, este proceso también se lleva a cabo de manera catalítica para reducir la temperatura de reacción. Los estudios hechos durante los noventa, en los que se han evaluado catalizadores con metales nobles como Ru, Pd y Pt soportados en Al₂O₃ (Oh y col., 1993), con una mezcla con 85 % de H₂, 900 ppm de CO y 800 ppm de O₂, reportan que la actividad catalítica en la oxidación de CO entre 100 y 200 °C alcanza 100 % de conversión en estos materiales en ausencia de CO₂ y H₂O.

Igarashi y col. (1997) evaluaron catalizadores de Pt soportado en Al₂O₃ y en zeolitas tipo A, X y mordenita. Sus estudios indican que la conversión a CO₂ se incrementa con la concentración de O₂ a 200 °C. La actividad sigue el siguiente orden: Pt-mordenita > Pt-X > Pt-Al₂O₃ > Pt-A. La conversión máxima fue 79 % en Pt/modernita sin embargo, la selectividad hacia el CO₂ disminuye en un 50 % al aumentar la concentración de O₂ en todos los catalizadores.

Se han empleado también otros soportes como carbón activado (Özkara y col., 2003), el cual tiene una conversión de 40 %, pero logra alta selectividad en la formación de CO_2 .

Por otro lado Kahlich y col. (1997) con un catalizador $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observaron que la temperatura de ignición de la oxidación de CO disminuyó 30 °C con la presencia de H_2 . Estos estudios también fueron realizados en ausencia de CO_2 y H_2O , se observó que la metanación es nula entre 150 y 250 °C.

Kim y col. ((2002) utilizaron $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, logrando 100 % de conversión y 50 % de selectividad a 250 °C, en ausencia de CO_2 . Además encontraron que la concentración de H_2 (10-50 %) y de H_2O (0-15 %), no afecta la actividad catalítica en el material.

El encontrar nuevos catalizadores para mejorar la conversión/selectividad en la reacción de oxidación de CO llevó a Schubert y col. (2001) a investigar materiales bimetálicos, empleando $\text{Pt-Sn/Carbón Vulcan XC72}$. La selectividad que obtuvieron fue 85 % mayor a la del catalizador convencional de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la cual es de 35 %. La velocidad de oxidación de CO fue 2 órdenes de magnitud mayor a la de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Otro catalizador bimetálico fue el de Pt-Fe/mordenita (Igarashi y col, 1997). Los autores lograron obtener 100 % de conversión y selectividad entre 100 y 200 °C en ausencia de CO_2 y H_2O . Al adicionar 20 % de H_2O , observaron que la conversión y la selectividad son 100 % entre 150 y 200 °C. Además se lograron mantener la conversión y selectividad al adicionar 25% de CO_2 en el mismo intervalo de temperatura a una velocidad espacial de 80000 h^{-1} .

La evaluación de catalizadores Rh/SiO_2 con NbO_4 como promotor en ausencia de CO_2 y H_2O (Ito y col., 2000) muestran un incremento en la actividad hasta siete veces mayor entre 120 y 150 °C, debido a la adición de NbO_4 , ya que este disocia al CO.

Los catalizadores de Au en diferentes soportes han mostrado buenos resultados en la oxidación selectiva de CO en los últimos años. El estudio de estos se detalla en la siguiente sección.

1.3 Oxidación selectiva de CO sobre catalizadores de Au

Después de 10 años de haberse descubierto que el Au es activo en la oxidación de CO, durante la década de los noventa. [Torres-Sánchez y col. \(1997\)](#) del grupo de Haruta estudiaron la oxidación selectiva de CO sobre un catalizador de Au/MnO. Los primeros estudios cinéticos los realizó [Kahlich y col. \(1999\)](#) con una relación de exceso de oxígeno igual a 2 ($\lambda = 2 \frac{[O_2]}{[CO]} = 2$) y con Au/ α -Fe₂O₃. Además, estos autores reportan una conversión de 99 % y una selectividad de 65 %, en ausencia de CO₂ y H₂O.

Estudios en catalizadores de Au/ γ -Al₂O₃ ([Bethke y col., 2000](#)) muestran una selectividad mayor a 50%, y una actividad de menos del 40 % de conversión a 100 °C. Esto se debe a una fuerte dependencia de la actividad con el tamaño de partícula.

Los estudios realizados muestran que los soportes como Fe₂O₃ presentan buena conversión y selectividad pero rápida desactivación, mientras que otros como α -Al₂O₃ tienen buena estabilidad pero muy poca actividad catalítica. La actividad y selectividad decrece en el siguiente orden: Co₃O₄ > Mg(OH)₂ > MgO > α -Fe₂O₃ > γ -Al₂O₃ > Ni₂O₃ > TiO₂ > SnO₂ ([Schubert y col., 2001](#)).

Grisel y col. (2001) mencionan que las partículas metálicas pequeñas de Au en MO_x/ γ -Al₂O₃ (M=Mg o Mn) son las especies activas para la oxidación de CO, debido a que estas adsorben CO y activan al oxígeno cercano a la interfase metal-soporte vía la presencia de vacancias de oxígeno o grupos OH en la superficie del soporte. La adición de MgO, MnO o FeO_x en catalizadores Au/ γ -Al₂O₃ ([Grisel y col., 2002](#)) permite una alta dispersión de las partículas de Au y estabilidad térmica que incrementa la actividad catalítica y la selectividad a baja temperatura.

La selección del soporte es uno de los factores más importante al llevar a cabo la oxidación de CO, ya que existen pruebas (Rossignol y col., 2005) de que algunos soportes como CeO₂, TiO₂ y ZrO₂ participan de manera directa en la oxidación de CO. El catalizador 5 % Au/ α -Fe₂O₃ tiene una conversión mayor a 99.5 % y una selectividad mayor a 50 % a 80 °C, en presencia de 22 % de CO₂ y 10 % de H₂O, aunque en este caso la actividad catalítica depende fuertemente del pretratamiento del catalizador. Esto se ha relacionado con la reducción de especies catiónicas de Au, por tanto, las nanopartículas responsables en la actividad del catalizador son las formadas después del pretratamiento.

En general, los catalizadores de Au presentan una alta actividad y selectividad en ausencia de CO₂ y H₂O, y su actividad máxima se logra a temperaturas mayores a 125°C. Esto depende de factores como: el tamaño de partícula, la adición de promotores, el método de preparación, la elección del soporte, los pretratamientos y la presencia de cationes y nanopartículas de Au. Ya que los compuestos tipo hidrotalcita son materiales en los cuales se pueden controlar propiedades texturales, como el área superficial modificando los parámetros del método de síntesis, y también cuentan con una alta área superficial, se llevó a cabo el estudio de CTH como soportes para catalizadores Au/CTH en la oxidación de CO.

1.4 Oxidación catalítica y selectiva de CO con Compuestos tipo Hidrotalcita

El método de deposición precipitación desarrollado por Haruta se ha aplicado en gran medida a la preparación de catalizadores de Au para oxidación de CO. En este procedimiento el punto isoeléctrico del soporte es de gran importancia para la impregnación de las especies de Au. La superficie de un óxido de un metal de transición está cargada debido a su carácter anfotérico y la disociación del grupo OH en el mismo. Las cargas positivas y negativas en la superficie se compensan entre sí en el punto isoeléctrico. Si el pH de la solución es menor que el pH del punto isoeléctrico, la superficie se carga positivamente y se produce una adsorción de aniones, y si el pH de la solución es mayor que el del punto isoeléctrico, la superficie

se carga negativamente y se lleva a cabo una adsorción de cationes solamente. Los óxidos con un punto isoeléctrico cercano a 7, incluyendo a CeO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 se han usado como soportes para obtener catalizadores activos, mientras que los soportes ácidos como SiO_2 , la hidrotalcita o el MgO no se usan comúnmente debido a que el punto isoeléctrico de estos es mayor a 7. Recientemente [Ivanova y col. \(2004\)](#), desarrollaron el método de intercambio aniónico directo para preparar catalizadores de Au activos soportados en alúmina para la oxidación de CO. El estudio con Compuestos tipo Hidrotalcita (CTH) para esta reacción comenzó en 2005. El primer trabajo fue reportado por [Dobrosz y col. \(2005\)](#), los cuales utilizaron CTH Al/Mg sintetizados por el método de coprecipitación y tratamiento hidrotérmico en autoclave para la obtención de materiales tipo hidrotalcita. Se utilizaron dos métodos de síntesis para los catalizadores Au/CTH: el método de deposición-precipitación ([Haruta y col., 1987](#)) e intercambio aniónico directo (DAE) ([Ivanova y col., 2004](#)), con 2 y 5 % en peso de Au. Los autores reportan conversión completa de CO a 300°C por el método DAE, y por el método DP a la misma temperatura se tiene una conversión que oscila entre el 40 y el 75 %, dependiendo del agente precipitante. Este efecto se debe a la cantidad de Au y la de los iones Cl^- remanentes en los catalizadores después de la síntesis. La cantidad de Au difiere ya que el pH utilizado en cada método es diferente, y dependiendo de éste se producen diferentes especies de Au en la mezcla; algunas de estas especies tienden a precipitarse y otras no ([Chang y col., 1998](#); [Ivanova y col., 2006](#)). En el método DP se utiliza un agente básico (NaOH , urea), mientras que en el método DAE el pH de la mezcla de síntesis depende únicamente del CTH suspendido y la cantidad de ácido cloroáurico usado. La cantidad de Cl remanente depende de los lavados que se hagan posteriormente al catalizador.

[Ching-Tu Chang y col. \(2007\)](#) reportan varios catalizadores: 2 % Au/CTH sintetizados por deposición-precipitación e intercambio aniónico directo. El catalizador óptimo obtenido presenta una conversión de 100 % a 60 °C. Dentro de su estudio encontraron que mejora la conversión de CO al tener una relación Mg/Al

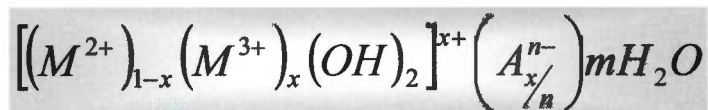
del CTH menor, siendo el óptimo el que tiene la relación igual a 2. Esto se debe a que la basicidad del catalizador aumenta con la cantidad de magnesio en la muestra, y como consecuencia se produce una pérdida mayor de Au en el catalizador, debido a las especies generadas a pH mayores a 7 de Au tienden a precipitarse (Ivanova y col., 2006).

El efecto en la oxidación selectiva de CO es similar, ya que está reportado que la actividad de los catalizadores Au /CTH con 2 % en peso de Au siguen la misma tendencia en el proceso (Ching-Tu Chang y col., 2009), en este caso, la interacción del CO no se ve afectada por la presencia del H₂, más aun, esto conlleva a que se formen más grupos hidroxilos en el medio que permiten una adsorción del H₂O generada durante la reacción en el soporte mayor, lo cual produce una mayor actividad sin un tratamiento previo a la reacción.

El uso de CTH para la oxidación tanto catalítica como selectiva de CO ha sido poco estudiado y como estos materiales son de naturaleza básica y con características como estructura laminar y efecto memoria (los cuales se detallan en la sección 1.5), resulta interesante estudiar el efecto de estas propiedades en la oxidación.

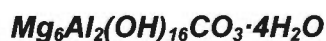
1.5 Compuestos Tipo Hidrotalcita

Los Compuestos tipo Hidrotalcita o Hidróxidos Laminares Dobles, son compuestos en donde el espacio interlaminar que presentan como característica particular está compensado por iones con carga negativa. Las arcillas aniónicas tienen de manera general la siguiente fórmula química semidesarrollada (Trifiro y Vaccari, 1996):



donde M^{2+} y M^{3+} representan metales di y trivalentes respectivamente; A^{n-} , un anión de carga n ; x , la relación metálica molar $x = \left[\frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}} \right]$ en el intervalo de 0.20 a 0.33; y m , el número de moléculas de agua

Los compuestos que presentan esta fórmula han recibido diferentes nombres con el paso del tiempo como hidróxidos de doble lámina, compuestos tipo hidrotalcita e hidrotalcitas, este último por ser el mineral natural más conocido y abundante de este grupo. De manera específica la hidrotalcita es un compuesto formado por una mezcla hidroxicarbonatada de aluminio y magnesio, descubierta en Suecia en 1842. Los primeros estudios de su estructura fueron efectuados por Manasse (Cavani y col., 1991) en Italia, estableciendo la fórmula química:



Casi al mismo tiempo se encontró otra mezcla hidroxicarbonatada de Mg^{2+} y Fe^{3+} llamada piroaurita. Este material recibió este nombre debido a la coloración dorada que se produce cuando se calienta, su fórmula química es $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, por lo que presenta una estructura similar a la hidrotalcita. Por medio de Espectroscopía de Rayos X, Aminoff y Broomé (Trifiro y Vaccari, 1996),

analizaron minerales que al contar con una estructura similar a la mostrada, en la actualidad se les conoce como compuestos tipo hidrotalcita (CTH).

1.5.1 Composición y estructura

Una explicación sencilla del proceso de formación de CTH es tomar como base la estructura del hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, el cual es un mineral compuesto por celdas octaédricas con átomos de Mg^{2+} en su centro, coordinados hexaédricamente con grupos OH^- situados en los vértices del octaedro, formando así una capa infinita (Rives, 2002) (Figura 1.1). Estas capas están dispuestas unas sobre otras y están unidas mediante enlaces de hidrógeno formando así una estructura cristalina compacta.

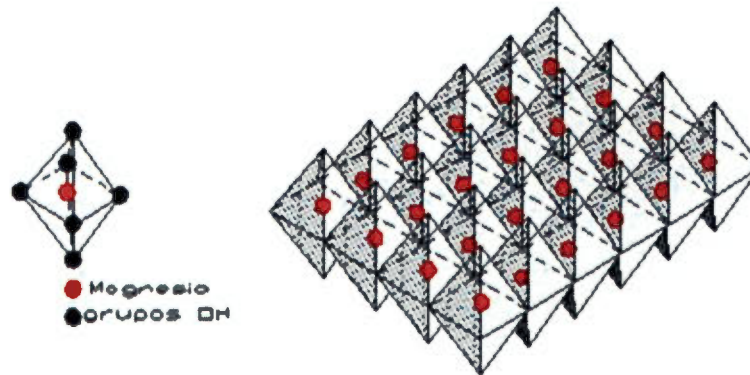


Figura 1.1 Representación de una capa de brucita, $Mg(OH)_2$.

Cuando un ión Mg^{2+} es sustituido isomórficamente por un ión trivalente con un radio iónico similar, como Al^{3+} en el caso de la hidrotalcita, se genera una descompensación en la estabilidad de las cargas que inmediatamente se balancea con aniones que son muy afines a estos compuestos, como el CO_3^{2-} , los cuales se depositan en los espacios interlaminares (Figura 1.2). En este caso también suelen depositarse moléculas de agua en el interior de las mismas.

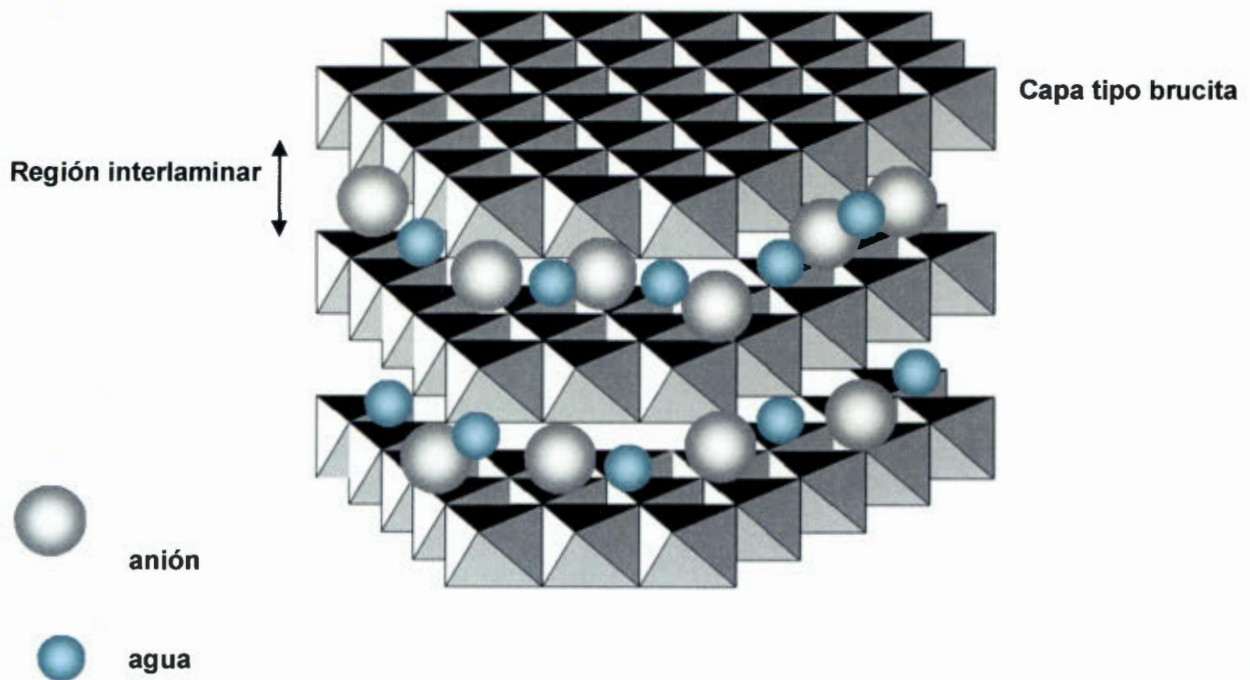


Figura 1.2 Representación de la estructura de un compuesto tipo hidrotalcita.

Las propiedades, aplicaciones y métodos de síntesis de compuestos tipo hidrotalcita aparecen en el apéndice B.

PROPUESTA DE TRABAJO

En general, el cambio del método de síntesis de catalizadores propuesto por Ivanova desarrollado en 2004 (sección 1.4) permite el análisis de materiales como los CTH, poco usados con anterioridad en la oxidación catalítica de CO, ya que estructuralmente estos compuestos están relacionados de manera natural con el MgO, el cual se ha usado en esta reacción con buenos resultados.

De los soportes Au/CTH reportados en bibliografía, aun se tiene aspectos por estudiar como son diferentes porcentajes en peso de Au o un estudio específico de las propiedades del soporte (como son la relación metálica molar o el tipo de estructura cristalina del mismo; sección 1.5).

Se propone entonces la síntesis de catalizadores Au/CTH por los métodos DP y DAE, modificando en estos: anión interlaminar nitrato, la relación Mg/Al, tiempo de irradiación ultrasónica, cantidad de Au impregnado y menor a 2 % en peso. Posteriormente se lleva a cabo la oxidación y oxidación selectiva de CO a diferentes condiciones de reacción.

La información no reportada en bibliografía incluida en este trabajo es:

- Uso de aniones interlaminares nitrato en los CTH sintetizados por irradiación ultrasónica.
- Diferentes relaciones Mg/Al para los soportes CTH –Óxidos Mixtos.
- Cantidad de Au menor a 2 % en peso en los catalizadores.
- Análisis de temperatura de calcinación del catalizador.
- Modificación de la relación F/W para la oxidación selectiva de CO.
- Relación (Cambio de estructura CTH→MgO - Actividad en oxidación de CO).

OBJETIVOS

General

Estudiar los procesos de oxidación y oxidación selectiva de CO catalizada por compuestos tipo hidrotalcita (CTH) impregnados con Au, con el fin de obtener una alta actividad al modificar las características del soporte, la cantidad de Au impregnado en el mismo, así como las condiciones de reacción.

Particulares

- Sintetizar catalizadores Au/CTH con diferentes relaciones Mg/Al y cantidades de Au para modificar el carácter básico de los soportes y tener materiales con diferente actividad catalítica respectivamente, para así identificar el efecto que tienen estos factores en la reacción de oxidación de CO.
- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación del catalizador Au/CTH para identificar el efecto que produce en la oxidación.
- Analizar las modificaciones que ocurren en los catalizadores debido a la reacción por medio de técnicas de caracterización como son: RMN, Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, microscopía electrónica de transmisión.
- Introducir hidrógeno en la mezcla de reacción para analizar el efecto del catalizador durante la oxidación y oxidación selectiva de CO.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de materiales

En esta sección se presentan los métodos de síntesis de los soportes CTH para la síntesis de los catalizadores, así como la síntesis de los mismos por diferentes métodos.

2.1.1 Síntesis de CTH - Mg/Al

Se preparó una disolución 0.45 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %) y 0.2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99 %) con agua destilada. Esta solución se mantuvo en agitación constante por 3 min. Posteriormente, se adicionó una solución de NaOH (Aldrich, 97 %) 1 M para la formación de un precipitado. Este proceso se llevó a cabo a pH de 10 y en atmósfera de N_2 . El precipitado resultante, se sometió a irradiación de ultrasonido a una frecuencia de 40 kHz por 10 o 60 minutos a 70 °C. Después de esto, se adicionó 1 L de agua destilada y se agitó la mezcla 5 min y se dejó reposar hasta observar la separación de las fases. La fase sólida se separó por decantación y se adicionó nuevamente 1 L de agua destilada y se separó la fase sólida. Este procedimiento se repitió hasta que ya no se observó la separación de fases. El sólido resultante se secó a 70 °C. Los CTH sintetizados cuentan con relaciones metálicas molares $x = \frac{\text{Al}^{3+}}{\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}} = 0.25$ y 0.33. En la Figura 2.1 se representa el procedimiento de preparación de los CTH con precursores nitrato de magnesio y nitrato de aluminio por el proceso sol-gel con irradiación de ultrasonido.

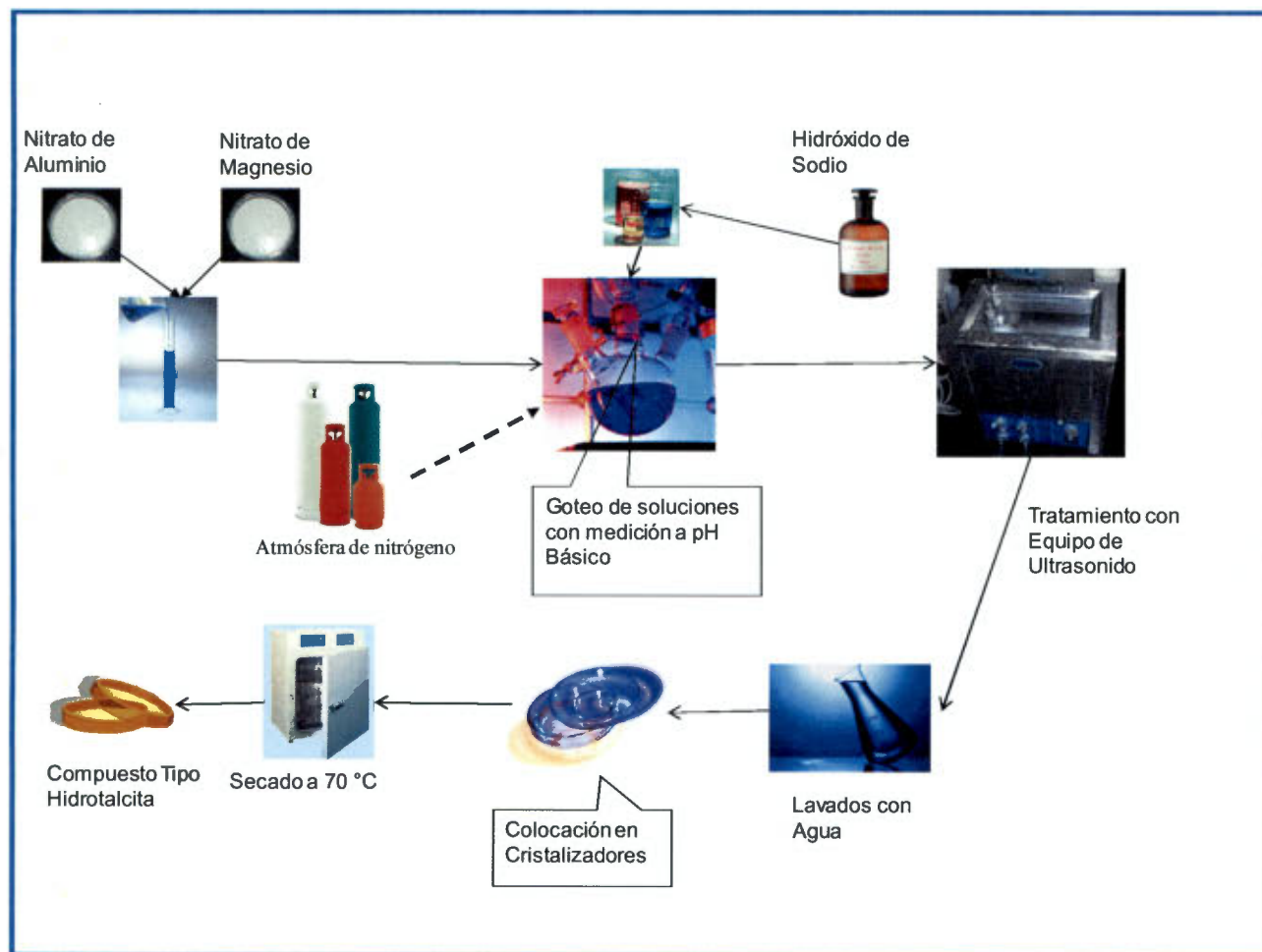


Figura 2.1 Síntesis de un Compuesto Tipo Hidrotalcita con irradiación de Ultrasonido

Los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados y la nomenclatura asignada se presentan en la Tabla 2.1.

2.1.2 Síntesis de catalizadores Au/CTH

Para la obtención de un Catalizador Au/CTH con diferentes porcentajes de Au, se empleó CTH nitrado. Este se calcinó a diferentes temperaturas (Tabla 2.2) en atmósfera de N_2 por 18 horas.

El CTH nitrado calcinado se mezcló con 100 mL de agua desionizada y se dejó en agitación constante durante 5 min a temperatura ambiente.

Se prepararon soluciones de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (Aldrich Chemistry al 99.9 %) a concentraciones de 10^{-3} y $2.5 \cdot 10^{-3}$ M.

Se llevaron a cabo dos procedimientos, ambos a 70 °C.

- i) Deposición-Precipitación: Se mantuvo en agitación el CTH y se adicionó por goteo la solución de ácido cloro áurico a razón de 1 mL/min.
- ii) Intercambio aniónico directo: La solución de ácido cloro áurico se puso en agitación y la suspensión de CTH se agregó por goteo.

Para ambos métodos:

Una vez terminado el goteo, la mezcla de síntesis se dejó en añejamiento una hora. Después se filtró y el sólido resultante se lavó con agua desionizada, usando diez veces la cantidad de líquido usado en la síntesis. Finalmente las muestras se secaron a 100°C con aire y se tamizaron con una malla 100 mesh.

Todas las soluciones remanentes, así como los catalizadores y la solución de ácido cloro áurico se analizaron por medio de absorción atómica para cuantificar la cantidad de Au en las mismas y verificar así el balance de masa para el oro.

En la Figura 2.2 se representa el procedimiento de preparación de los catalizadores Au/CTH sintetizados por el método de intercambio aniónico directo.

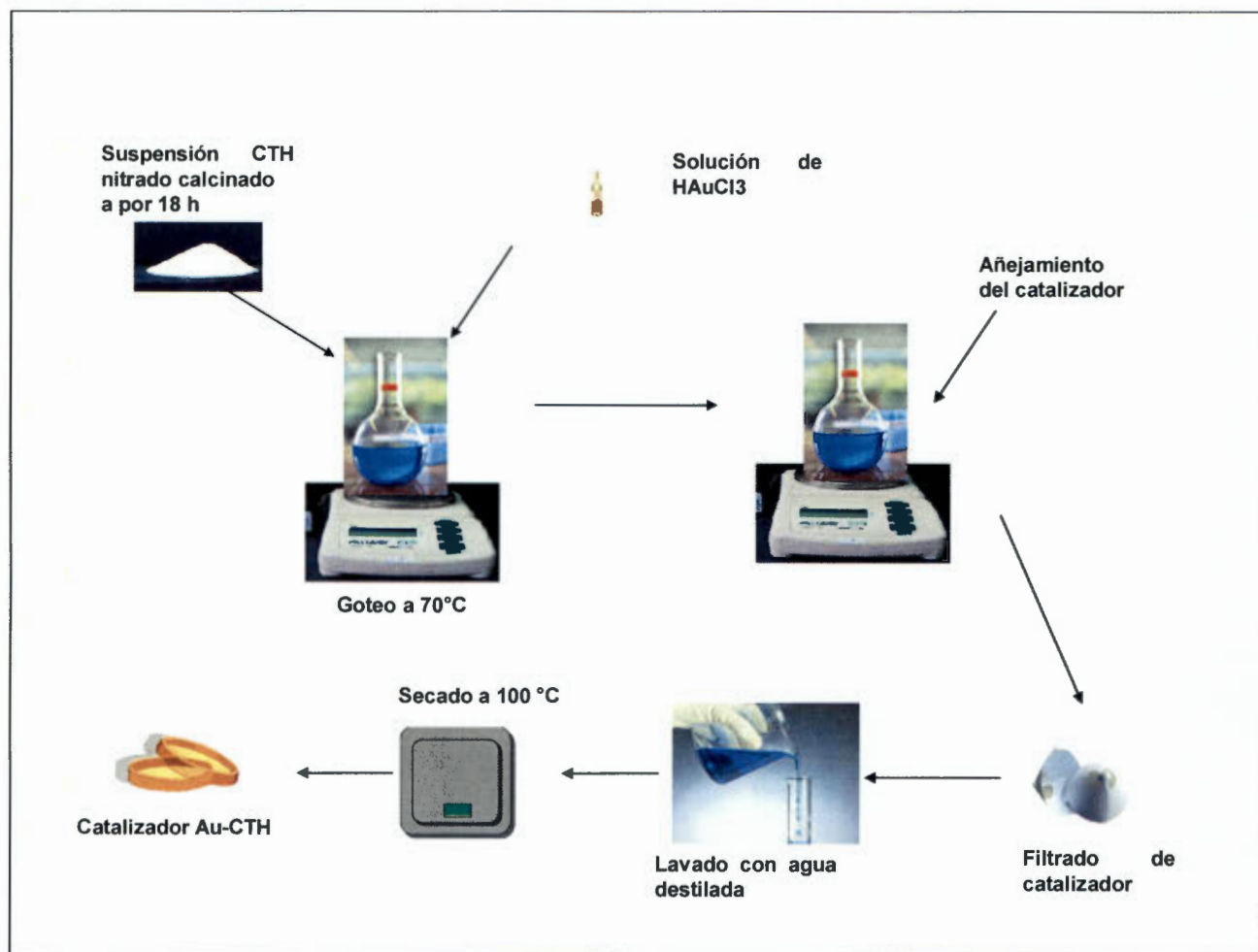


Figura 2.2 Síntesis de Catalizadores Au/CTH

El listado de los CTH calcinados se presenta en la Tabla 2.2 y el de los catalizadores en la Tabla 2.3.

2.2 Reacciones de Oxidación de CO

Durante el desarrollo experimental se llevaron a cabo oxidaciones estándar y oxidaciones selectivas de CO, se presentan ambos procedimientos a continuación.

2.2.1 Reacción de Oxidación de CO Estándar

Para llevar a cabo la reacción de oxidación se calcinó a diferentes temperaturas el catalizador de acuerdo al experimento y después se cargó éste en un reactor tubular de vidrio de 50 cm de largo y 3 mm de diámetro interno.

Los flujos de gases de reacción se calibraron y el controlador de temperatura, las concentraciones de los reactivos y el flujo de los mismos, así como la masa de catalizador (relación F/W) se definió para cada experimento de manera individual. Estos datos se presentan en la sección 2.4. La rapidez de calentamiento se mantuvo a 3 °C/min en todos los experimentos.

Se hizo fluir por medio de un bypass la mezcla de reacción a un cromatógrafo de gases para determinar la composición de ésta, para luego introducirse al reactor para llevar a cabo la reacción de oxidación. Se tomaron cromatogramas de la mezcla de manera continua al salir del reactor para determinar la conversión del CO.

En la Figura 2.3 se representa el procedimiento de para llevar a cabo la oxidación de CO.

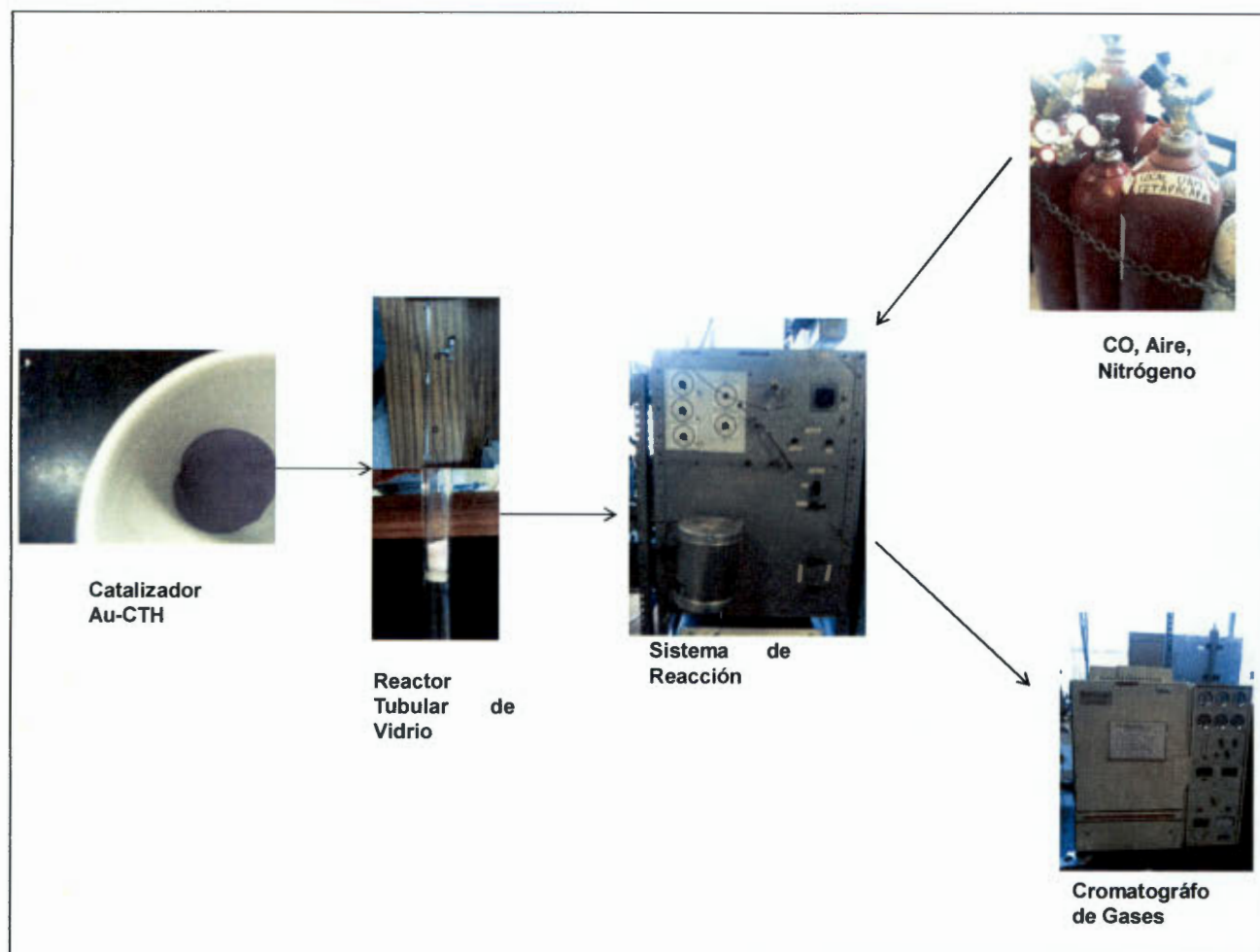


Figura 2.3 Reacción de Oxidación de CO

2.2.2 Reacción de Oxidación selectiva de CO

Se siguió el mismo procedimiento que en la sección 2.2.1, adicionando a la mezcla de reacción hidrógeno en dos concentraciones diferentes para el análisis de resultados.

En la Figura 2.4 se representa el procedimiento para llevar a cabo la oxidación selectiva de CO.

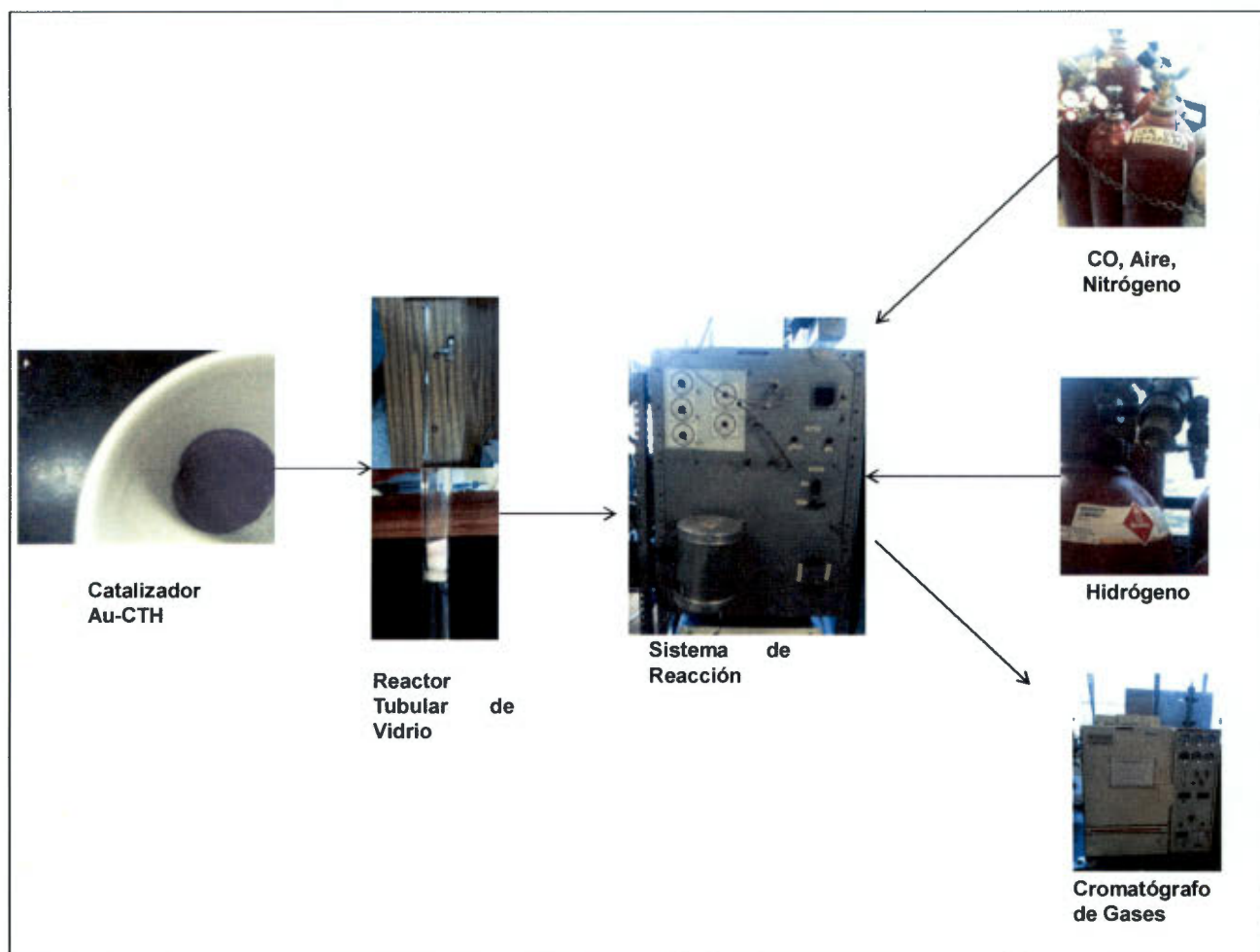


Figura 2.4 Reacción de Oxidación Selectiva de CO

2.2.3 Prueba de desactivación del catalizador

Para llevar a cabo la prueba de desactivación se siguió el mismo procedimiento de las pruebas anteriores. Después de llegar a la temperatura de reacción elegida se tomaron cromatogramas del efluente del reactor en intervalos de 60 minutos aproximadamente.

Para todos los experimentos se utilizó helio de alta pureza como gas acarreador para el cromatógrafo de gases. En el Apéndice D se presentan cromatogramas de gases representativos de las muestras tomadas durante la experimentación.

2.3 Identificación de Muestras del Trabajo Experimental

Los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados en el trabajo se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Identificación de Compuestos Tipo Hidrotalcita

Clave	Relación Mg/Al	Tiempo de irradiación (min)
Al/Mg0.25-10	3	10
Al/Mg0.25-60	3	60
Al/Mg0.33-10	2	10
Al/Mg0.33-60	2	60

En la tabla aparecen la relación metálica molar Mg/Al y el tiempo de irradiación ultrasónica con el que se sintetizó cada material en cuestión. Los sufijos 0.25 y 0.33 en las claves de las muestras corresponden a la relación molar Al/ (Al+Mg) de cada compuesto.

Los catalizadores CTH calcinados se presentan en la Tabla 2.2. La relación Mg/Al elegida fue 3 y el tiempo de irradiación 10 minutos.

Tabla 2.2 Identificación de CTH calcinados

Clave	Temperatura de calcinación de CTH (°C)
CTHD300	300
CTHD500	500
CTHD600	600
CTHD800	800

Los catalizadores Au/CTH sintetizados a partir de CTH se presentan en la Tabla 2.3, se utilizó el compuesto tipo hidrotalcita calcinado a 500 °C para la síntesis de los catalizadores.

Tabla 2.3 Identificación de Catalizadores Au/CTH

Clave	% en peso de Au
1.80Au0.25-60	1.80 ± 0.05
2.10Au0.33-10	2.10 ± 0.05
2.10Au0.33-10	2.10 ± 0.05
1.00Au0.25-10	1.00 ± 0.05
0.60Au0.25-10	0.60 ± 0.05
0.45Au0.25-10	0.45 ± 0.05

2.4 Condiciones de reacción de la oxidación de CO

En las tablas que se presentan a continuación aparecen las condiciones de reacción para todos los experimentos llevados a cabo en el trabajo. La nomenclatura usada es la siguiente:

F.- Flujo volumétrico total de reactivos (mL/min)

X_{CO} .- Fracción mol de CO en la mezcla de alimentación

X_{O_2} .- Fracción mol de O_2 en la mezcla de alimentación

X_{H_2} .- Fracción mol de H_2 en la mezcla de alimentación

W.- Masa de catalizador en el reactor (mg)

F/W.-Relación Flujo de reactivos sobre masa de catalizador (mL/g h)

T.- Rango de temperatura de reacción ($^{\circ}C$)

t.- Tiempo de reacción (h)

Las columnas que aparecen en color indican los cambios para cada experimento

Tabla 2.4 Condiciones de reacción para comparación de relación Mg/Al

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T ($^{\circ}C$)
50	0.01 ± 0.002	0.01 ± 0.002	0.000	100 ± 2	30,000	25-200

Tabla 2.5 Condiciones de reacción segundo lote

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T ($^{\circ}C$)
100	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.007 ± 0.002	200 ± 2	30,000	25-400

Tabla 2.6 Condiciones de reacción para prueba de temperatura calcinación

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)
100	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.000	200 ± 2	30,000	25-400

Tabla 2.7 Condiciones de reacción para prueba de concentración de H_2

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)
100	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.000 y 0.007 ± 0.002	200 ± 2	30,000	25-400

Tabla 2.8 Condiciones de reacción para prueba de oxidación selectiva

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)
100	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.007 y 0.500 ± 0.002	200 ± 2	30,000	25-400

Tabla 2.9 Condiciones de reacción para prueba relación F/W

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)
100	0.020 ± 0.002	0.020 ± 0.002	0.500 ± 0.002	50 ± 2 , 100 ± 2 y 200 ± 2	120,000; 60,000 y 30,000	25-400

Tabla 2.10 Condiciones de reacción para prueba Temperatura de Reacción

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)
100	0.020 ± 0.02	0.020 ± 0.02	0.500 ± 0.02	100 ± 2	60,000	25- 200, 300, 400

Tabla 2.11 Condiciones de reacción para prueba de desactivación

F (mL/min)	X_{CO}	X_{O_2}	X_{H_2}	W (mg)	F/W (mL/g h)	T (°C)	t (h)
100	0.020 ± 0.02	0.020 ± 0.02	0.500 ± 0.02	100 ± 2	60,000	118	125

2.5 Equipos de Trabajo

Para el análisis de las muestras sintetizadas se usaron los siguientes equipos:

2.5.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Se empleó un Difractómetro Siemens D-500, con ánodo de cobalto y monocromador de haz difractado. Los compuestos obtenidos se identificaron utilizando el fichero JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

2.5.2 Análisis térmico gravimétrico (ATG)

Los análisis termogravimétricos de las muestras sintetizadas se realizaron en un TGA 51 TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, el cual opera en atmósfera inerte de N₂. Las muestras se calentaron a una velocidad de 1 °C/min, de 25 a 1000 °C.

2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) con contraste Z

Con la MET se determinó en uno de los catalizadores sintetizados el tamaño promedio de partícula de Au, por medio del método de contraste Z, el cual permite obtener una imagen con diferentes niveles de contraste que depende del número atómico Z del material presente en la imagen.

Para la utilización del MET, los catalizadores CTH fueron previamente homogeneizados y pulverizados en un mortero de ágata. Posteriormente las muestras fueron mezcladas de manera individual con alcohol isopropílico e introducidas en una cámara de ultrasonido Cole Parmer 889 durante 20 minutos a temperatura ambiente. Se tomó una pequeña alícuota de cada mezcla y se dispersó de manera independiente en rejillas de cobre de 300 mesh, recubierta cada una por colodión y carbono.

Las muestras se estudiaron en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JSM-6300, con voltaje de 5 kV y potencia de 220 W.

2.5.4 Cromatografía de Gases

El cromatógrafo Shimadzu GC-12A cuenta con una columna empacada 5-A y otra con Porapak Q y un detector de conductividad térmica. Se llevó a cabo el análisis de cromatografía de gases del efluente por medio de un sistema de alimentación conectado directamente al equipo de reacción. Este sistema manual se controla por una válvula de 6 vías a través de un loop el cual almacena la mezcla para introducirla posteriormente a la columna en un periodo de 10 segundos.

2.5.5 Espectroscopia ultravioleta visible de reflectancia difusa (DR UV-Vis)

Los análisis de reflectancia difusa se llevaron a cabo en un espectrofotómetro, CARY/5E de Varian, equipado con una celda de reflectancia Difusa (Harrick Scientific). Las mediciones de cada espectro se realizaron a 200 nm/min, desde 3300 hasta 200 nm, utilizando una masa de 50 mg, para conocer de manera cualitativa la existencia de nanopartículas metálicas de oro en los catalizadores.

2.5.6 Equipo de irradiación ultrasónica

Se usó para irradiar las muestras un equipo NEYO 300 Ultrasonik Modelo Ultrasonik 3QT P/N 94-92-009A REV J con una potencia de 110 W a máxima potencia y modo de desgasificación.

La medición del tiempo de irradiación se llevó a cabo por medio del control de tiempo del equipo y por medio de un cronómetro manual.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Comparación de Soportes sintetizados

El método de síntesis asistido por ultrasonido se efectuó como una alternativa eficiente y económica a los métodos directos de síntesis (precipitación y sol-gel) en autoclave para la obtención de CTH Al-Mg (Morales-Vega, 2009). Con base en trabajos previos (Sato y col., 1986; Ramos, 1997 y Olguín y col., 1998) se decidió utilizar como precursor sales nitradas de Al y Mg, como material de partida susceptible a reconstruirse cuando está calcinado.

El difractograma de Rayos X presentado en la Figura 3.1 corresponde a una muestra de un CTH sintetizado vía ultrasonido Al/Mg-NO₃, con la relación Mg/Al = 3, el cual se usa como compuesto base para comparar CTH con otra combinación de metales o aniones interlaminares, debido a que tiene la misma relación Mg/Al que una hidrotalcita.

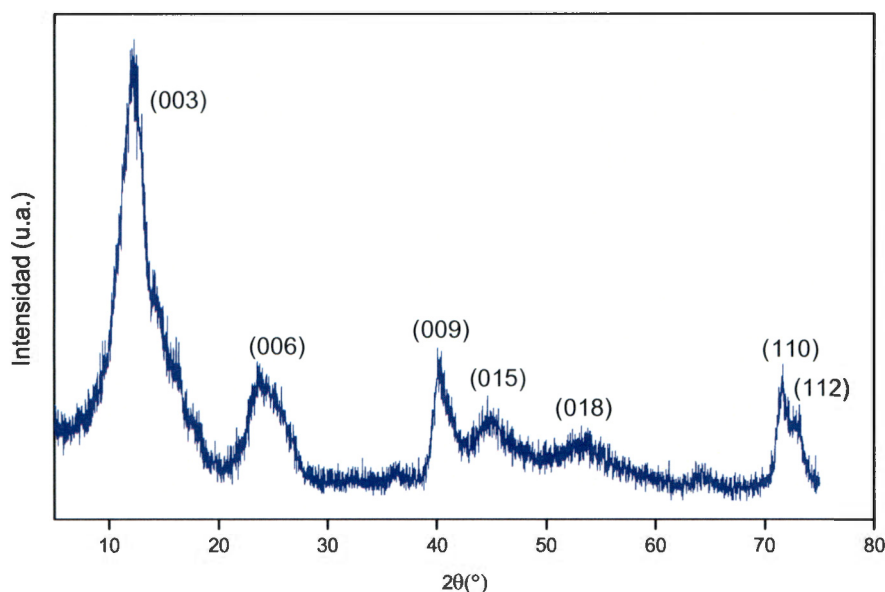


Figura 3.1 Difractograma de Rayos X de un CTH

Puede observarse que la muestra de CTH que aparece en la Figura 3.1 corresponde a un CTH libre de impurezas, según la tarjeta 22-0700 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la librería del difractor de Rayos X, la cual corresponde a un CTH con anión de compensación carbonato ya que aparecen las mismas señales cristalográficas.

Definido el tipo de precursor además se estudiaron algunos aspectos, los cuales son un factor significativo en las características finales del material obtenido. Los parámetros considerados fueron:

- 1) Tiempo de Irradiación ultrasónica y relación Mg/Al
- 2) Temperatura de calcinación

3.1.1 Efecto del tiempo de irradiación y relación Mg/Al

Con el fin de estudiar cómo se modifica la estructura cristalina de las muestras sintetizadas a medida que se varía el tiempo de irradiación, se efectuó la síntesis a tiempos de irradiación de 10 y 60 minutos, además de comparar la estructura cristalina sin irradiar (0 minutos).

En la Figura 3.2 se presenta un difractograma de rayos X de una mezcla de sales nitradas de Al y Mg sin estar sometidas a irradiación ultrasónica o algún otro tratamiento.

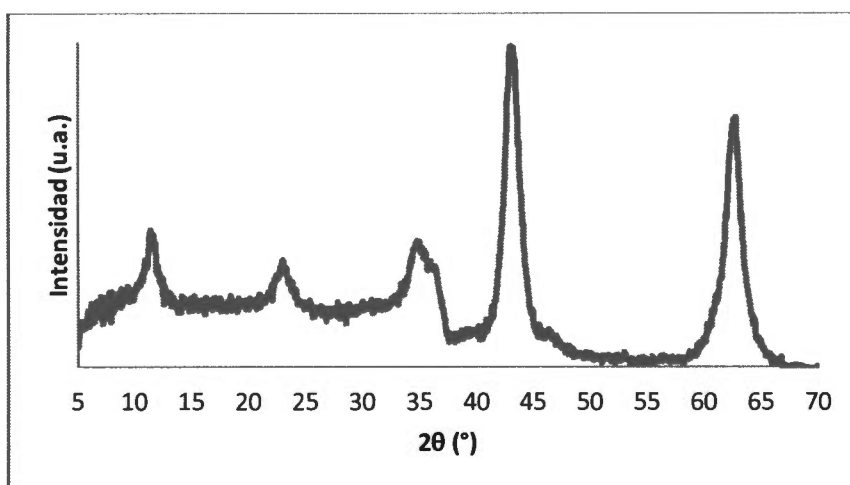


Figura 3.2 Compuesto tipo Hidrotalcita sin irradiar (Morales-Vega, 2009)

Se aprecia en la Figura 3.2 que no aparecen las reflexiones características para un CTH y en su lugar aparecen señales para el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en 43° y 63° y para el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Esto indica que para obtener la estructura laminar deseada, similar a la de la Figura 3.1, es necesario que se lleve un tratamiento (autoclave, microondas, ultrasonido) a la mezcla de las sales precursoras.

En el caso de los compuestos tipo hidrotalcita sintetizados por irradiación ultrasónica, se comparó el ordenamiento cristalino entre ellos, relacionando las intensidades (parámetro denominado aquí como h), y el ancho a media altura

(parámetro w) de las señales de los difractogramas de rayos X, así como de las distancias interlaminares (parámetro d , calculado a partir de la ley de Bragg) de cada uno.

La Figura 3.3 nos muestra los espectros obtenidos a partir de dos muestras sintetizadas con relación Mg/Al igual a 3 y las señales normalizadas de los parámetros h , w y d . Las señales que aparecen en la Figura 3.3a indican la presencia de los planos del cristal de CTH igual a los que existen en una hidrotalcita pura, lo cual infiere una síntesis correcta tanto a tiempos cortos hasta una hora de irradiación en este caso. Sin embargo aunque la estructura CTH existe, la cristalinidad del material como se observa es diferente.

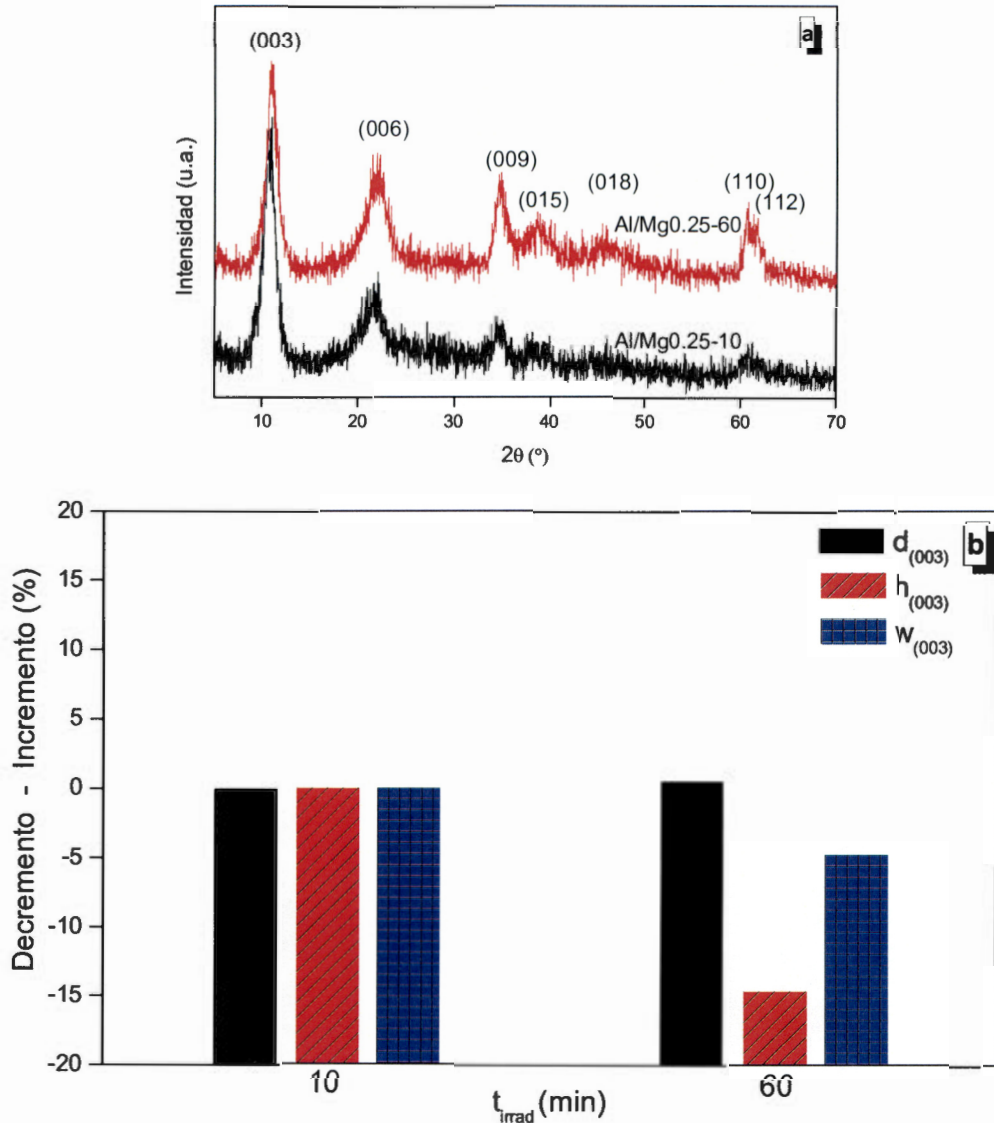


Figura 3.3 a) Difractogramas de rayos X para muestras sintetizadas a 10 y 60 min de irradiación ultrasónica, relación Mg/Al = 3 b) Comparación de la distancia interlaminar, altura y ancho del pico (003). Datos normalizados contra la muestra Al/Mg0.25-10

Podemos observar que la muestra irradiada a 60 minutos tiene un ordenamiento cristalográfico menor; esto se debe a que la altura de la señal 003 se reduce alrededor de un 15 % con respecto a la de 10 min. A pesar de que el ancho

del pico a media altura también disminuye con el tiempo, esta reducción es pequeña para considerar un aumento significativo en el orden, mas no así en el tamaño de partícula. Este cambio puede además relacionarse con el muy ligero aumento de la distancia interlaminar al mantener las ondas sónicas en la mezcla de síntesis hasta 60 minutos de irradiación.

La Figura 3.4 presenta la misma comparación para muestras sintetizadas con relación Mg/Al igual a 2.

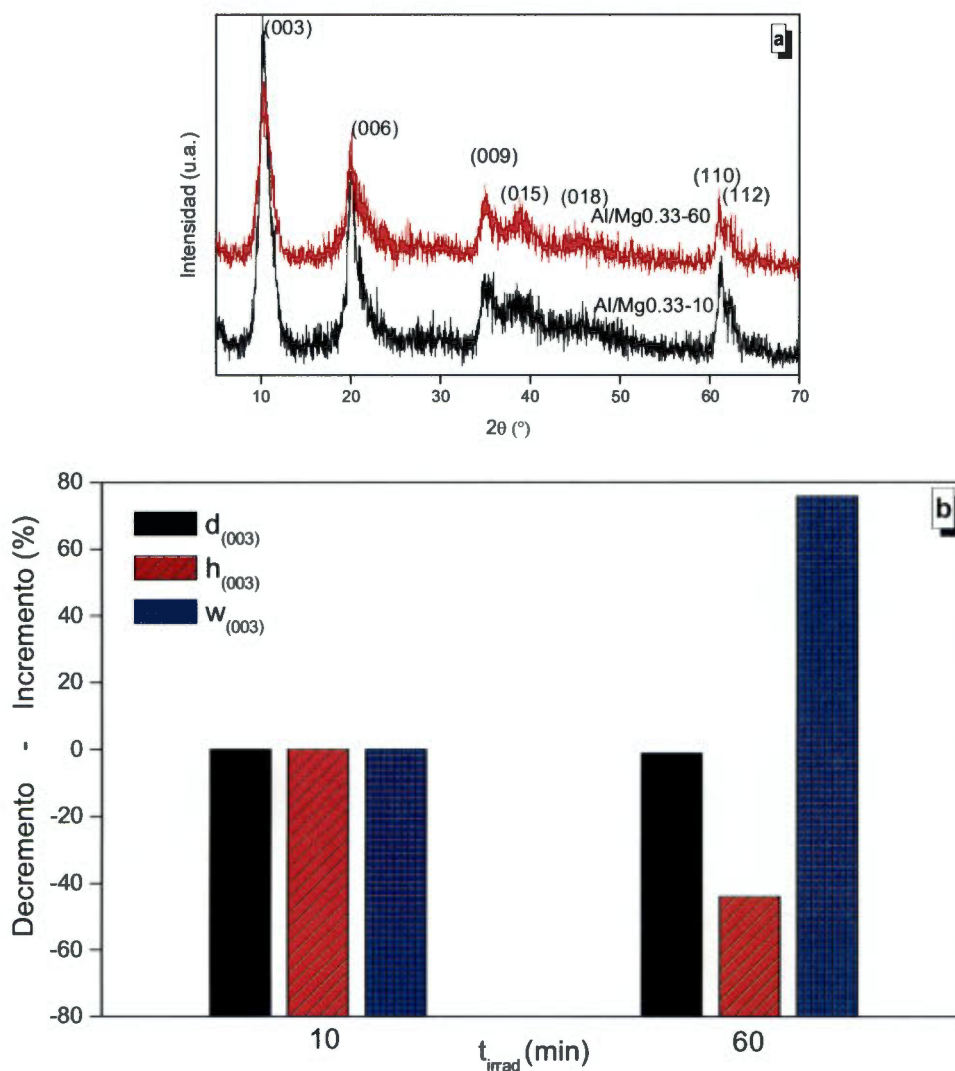


Figura 3.4 a) Difractogramas de rayos X para muestras sintetizadas a 10 y 60 min de irradiación ultrasónica, relación Mg/Al = 2 b) Comparación de la distancia interlamilar, altura y ancho del pico (003). Datos normalizados contra la muestra Al/Mg0.33-10

En el caso de las muestras con una relación Mg/Al igual a 2, se obtiene de manera correcta la estructura CTH. Además, la muestra irradiada a 10 minutos es

más ordenada que la irradiada a 60, esto se observa al comprar las relaciones de d , h y w en la figura 3.4b, donde la distancia interlaminar es prácticamente la misma, pero la reducción de la repetición de la celda cristalina se reduce hasta en un 70 % al continuar el tratamiento ultrasónico. En comparación con la Figura 3.3, se observa que el cambio de h y w no tiene una tendencia al modificar la relación Mg/Al.

La Figura 3.5 presenta la comparación de muestras sintetizadas a 10 min de irradiación con relaciones Mg/Al igual a 2 y 3.

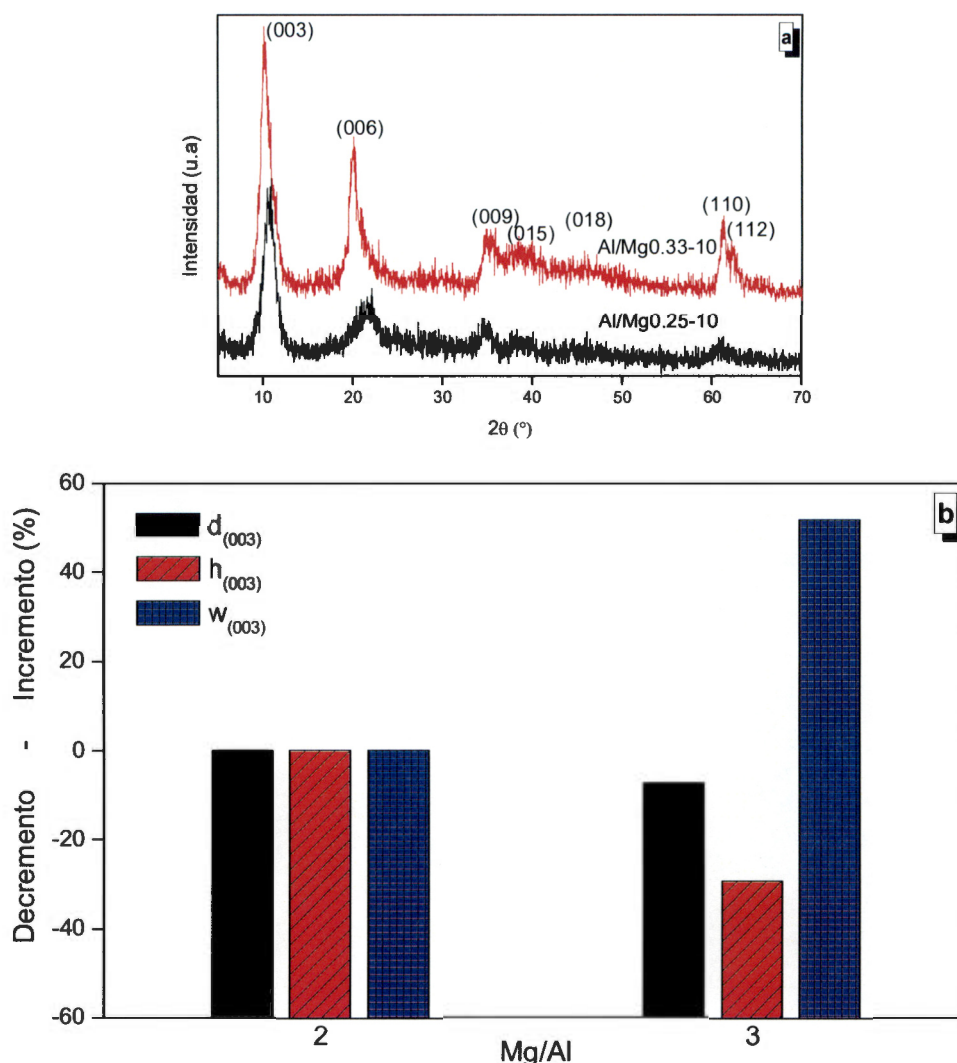


Figura 3.5 a) Difractogramas de Rayos X para muestras con relación Mg/Al igual a 2 y 3, tiempo de irradiación ultrasónica igual a 10 min b) Comparación de la distancia interlamilar, altura y ancho del pico (003). Datos normalizados contra la muestra Al/Mg0.33-10

Al comparar las relaciones Mg/Al por medio de los difractogramas en la Figura 3.5a, es claro que a pesar de que ambas muestras tienen las señales características de una hidrotalcita pura, la muestra con una relación Mg/Al igual a 2 cuenta con señales más pronunciadas y más definidas que la relación Mg/Al igual a 3. Estas

resultan ser 30 % más altas y 53 % más delgadas (Figura 3.5b). Ya que la altura de las señales en los difractogramas indica el grado de ordenamiento de un plano cristalográfico, éste resultado indica que el ordenamiento de los octaedros de los cuales se parte en la capa tipo brucita (MgOH) produce un material más ordenado al tener una secuencia Al-Mg-Mg-Al-Mg-Mg , es decir, 2 átomos de magnesio por uno de aluminio. Además, la posición de la señal (003) para la relación Mg/Al igual a 3 indica que la distancia interlaminar d , es 8% más pequeña, lo cual indica una estructura laminar más compacta con respecto a la relación Mg/Al igual a 2.

Se obtienen materiales con estructura similar a la hidrotalcita pura (sin fases amorfas o adicionales), de acuerdo a los ángulos donde se presentan las señales características de los planos cristalográficos de la misma con respecto a la tarjeta 22-0700.

Es claro que al irradiar las mezclas de sales nitradas en rangos de tiempo que pueden ir hasta una hora de acuerdo a este estudio, obtenemos materiales tipo hidrotalcita. Sin embargo, las propiedades cristalinas que presenta cada material sintetizado difieren, observando un decremento en la cristalinidad al aumentar el tiempo de irradiación. Este patrón es el mismo para las relaciones Mg/Al usadas en este trabajo.

Por otro lado, al llevar a cabo la comparación de relación Mg/Al de las muestras de CTH a un mismo tiempo de irradiación, observamos que los materiales más cristalinos se obtienen con una relación menor. Esto indica que al introducir agentes externos a la capa tipo brucita de Mg , existe una pérdida de orden de esta estructura, como puede verse de acuerdo con la Figura 3.5.

En conjunto, a pesar de que el material con relación Mg/Al de 2 es más cristalino, el efecto de un proceso como la irradiación ultrasónica por un largo periodo de tiempo tiende a modificar este CTH mucho más con respecto al de relación de 3.

Al ser la oxidación de CO un proceso que se lleva a cabo por lo general a temperaturas mayores a 100 °C, se decidió utilizar la muestra Al/Mg_{0.25-10} con relación Mg/Al igual a 3, ya que se desea tener un soporte estable estructuralmente (Figura 3.4), para evitar en lo posible que este tenga un efecto en la reacción. Además de que se conserva la relación Mg/Al de la hidrotalcita natural, lo cual nos permite hacer una comparación con ésta.

Una vez definidas las características cristalográficas del soporte, se llevó a cabo el estudio del efecto térmico que sufre el material al pasar por un proceso de calcinación a alta temperatura, similar al que se lleva a cabo en la reacción de oxidación de CO.

3.1.2 Temperatura de Calcinación

Con el fin de encontrar el efecto de la temperatura de calcinación que, el CTH nitrado sintetizado por ultrasonido se calcinó inicialmente a 300 °C por 18 h en atmosfera de N₂.

En la Figura 3.6 aparecen los Difractogramas de rayos X calcinados a 300, 500, 600 y 800°C.

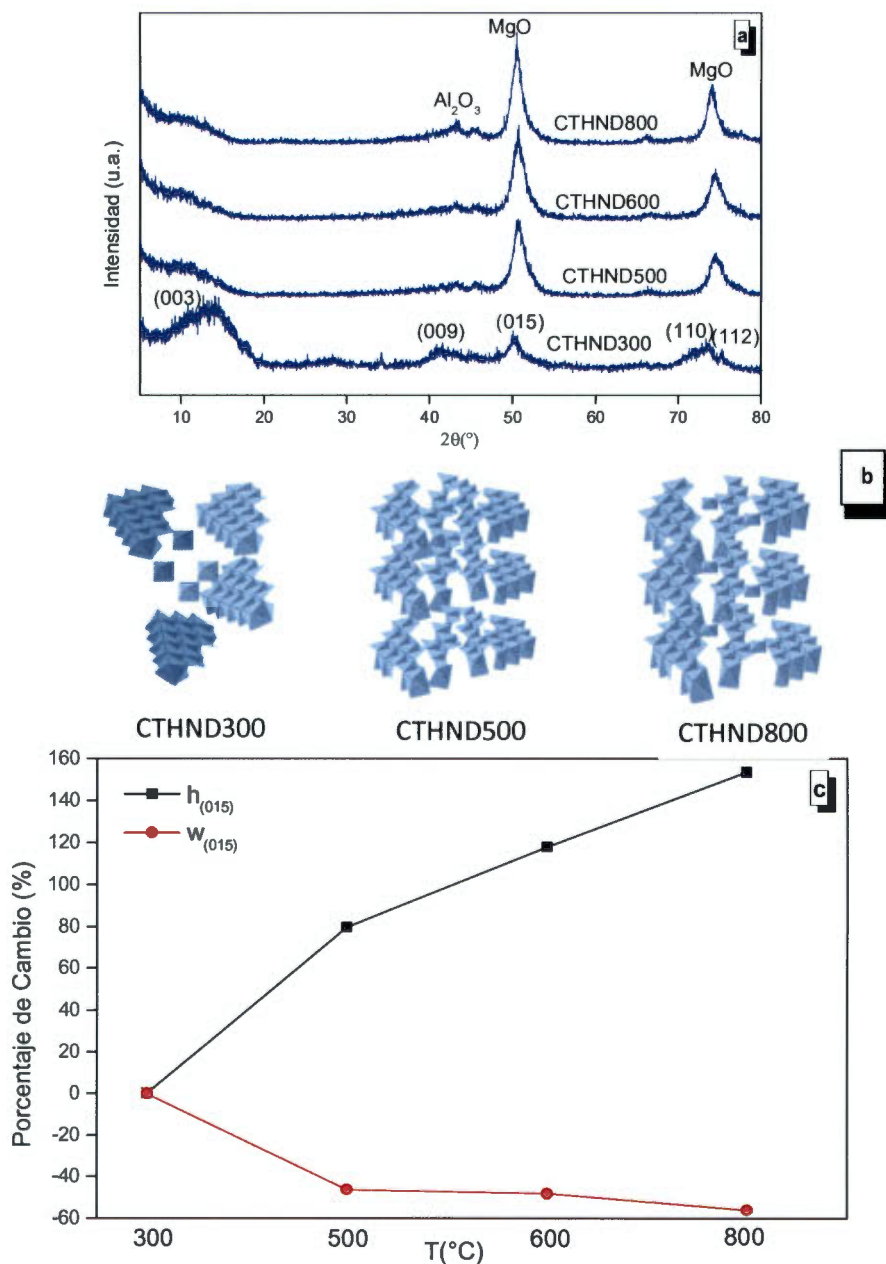


Figura 3.6 a) Difractogramas de rayos X de CTH calcinados a diferentes temperaturas b) Representación de la destrucción de la estructura laminar de CTH c) Comparación de la altura y ancho del pico (015). Datos normalizados contra la muestra CTHD300

Se puede observar que aún existen algunas señales correspondientes al CTH de partida después de calcinar a 300 °C, por tanto a esta temperatura se tiene una mezcla entre CTH laminar, MgO y Al₂O₃.

Puede observarse que a 500°C, la señal del pico (003) que corresponde a la distancia interlaminar del CTH, desaparece, y sólo se observa una señal muy pequeña que podría asignarse a una fase microcristalina, integrada mayoritariamente por óxido de aluminio, el cual se forma por el proceso de calcinación con los grupos hidroxilo de la estructura inicial.

Al analizar la estructura de las muestras calcinadas a partir de 500°C, se observa claramente que los picos o señales características de un CTH ya no existen y en su lugar aparecen a 50 y 75 ° las reflexiones características de la Periclase (MgO).

A partir de esta temperatura se observa que la intensidad y anchura de estas señales se incrementa con la temperatura de calcinación, lo cual se traduce en un aumento de cristalinidad u ordenamiento; en cuanto a la fase microcristalina se observa un descenso poco significativo a medida que se incrementa la temperatura.

Por otra parte se observa en la región de 40 a 47 ° que a medida que se incrementa la temperatura se definen 2 señales las cuales se atribuyen al óxido de aluminio, lo que indica un aumento en cristalinidad y por tanto óxidos mixtos formados solamente.

Podemos definir ahora que un aumento a la temperatura produce una destrucción de la estructura más uniforme, generando un aumento en la cantidad de los óxidos mixtos formados. El aumento de esta señal aumenta de manera considerable al aumentar la temperatura, logrando obtener periclase más cristalina hasta en 160 % con respecto a la formada a 300 °C.

El aumentar la temperatura de la calcinación del CTH se lleva a cabo una destrucción de las láminas que lo forman. De esta manera es posible obtener óxidos de magnesio y aluminio cristalinos. La altura de la señal (015), correspondiente al MgO, sigue un comportamiento asintótico con respecto a la temperatura a la cual se lleva a cabo la calcinación de la muestra, como se observa en la Figura 3.6.

Ya que las referencias existentes para estos materiales parten de CTH calcinados. Se utiliza la muestra calcinada a 500°C para la experimentación, ya que esta temperatura produce óxidos mixtos cristalinos y una destrucción completa de la estructura del CTH.

Con el fin de continuar analizando el efecto de la temperatura de calcinación en el CTH, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico al mismo lote de la muestra analizada anteriormente.

3.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3.8 se aprecia el termograma para un CTH sintetizado bajo las mismas condiciones que la muestra Al/Mg0.25-10.

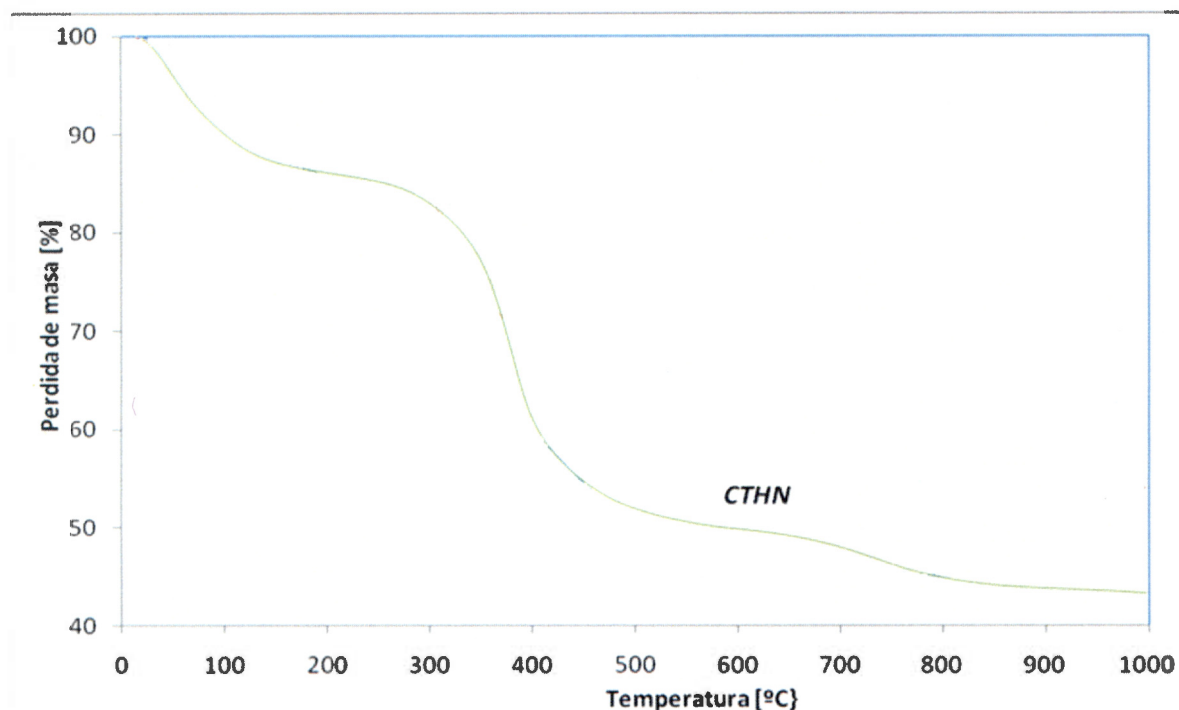


Figura 3.7 Termograma de una muestra de CTH (Morales-Vega, 2009)

Al someter el CTH sintetizado a calentamiento controlado se advierte en general 3 regiones de pérdidas de peso, la primera pérdida de peso, de aproximadamente 12% (hasta 170 °C) se atribuye a la desorción del agua superficial y a la descomposición parcial de los componentes interlaminares; la segunda pérdida de masa (50% del total alrededor de 350 °C) se debe a la deshidroxilación de grupos OH de las láminas, los cuales se desprenden en forma de vapor de agua y a la descomposición final de los aniones interlaminares (López y col, 1996).

Podemos observar que el comportamiento que se sigue con la pérdida de peso de este ejemplo se relaciona directamente con la destrucción de las láminas del material analizado en este trabajo. En la región de 200 a 500 °C donde existe una pérdida significativa de peso del material, es donde se marca la formación completa de los óxidos mixtos. El proceso descrito se presenta en la siguiente figura:

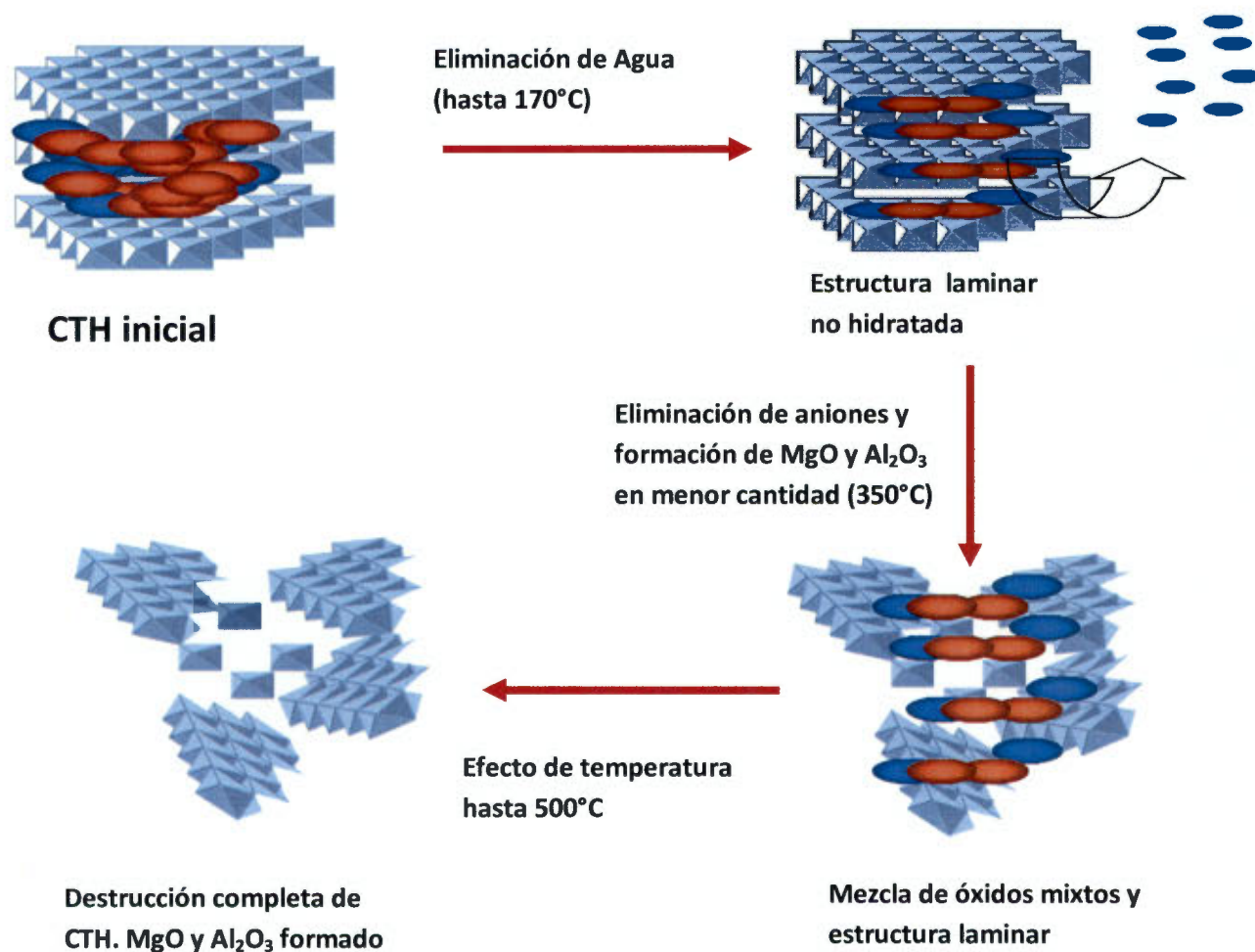


Figura 3.8 Proceso de destrucción de un CTH durante una calcinación

3.2 Reacción de oxidación y oxidación selectiva de CO

Con el fin de encontrar la muestra óptima para trabajar, los CTH calcinados se impregnaron con Au y se utilizaron como catalizador en la oxidación de monóxido de carbono bajo diferentes condiciones de reacción (temperaturas, flujo de reactivos y peso del CTH catalizador).

3.2.1 Comparación de relación Mg/Al

3.2.1.1 Condiciones de reacción, catalizadores y patrones de conversión

Los CTH se impregnaron con una cantidad en 2 % en peso de Au, obteniendo la cantidad real por medio de análisis de absorción atómica. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.1 Muestras de reacción primer lote

Muestra CTH	%Au en peso real	Catalizador
0.25Al/Mg-10	1.80 ± 0.05	1.80Au0.25-10
0.33Al/Mg-60	2.10 ± 0.05	2.10Au0.33-60
033Al/Mg-10	2.10 ± 0.05	2.10Au0.33-10

Las condiciones de la reacción de oxidación de CO se presentan en la Tabla 2.4. Se utilizó 100 % de exceso de oxígeno, el cual favorece la conversión del monóxido (Grisel y col., 2001). A continuación se presenta el perfil de conversión de CO para la muestra 1.80Au0.25-10.

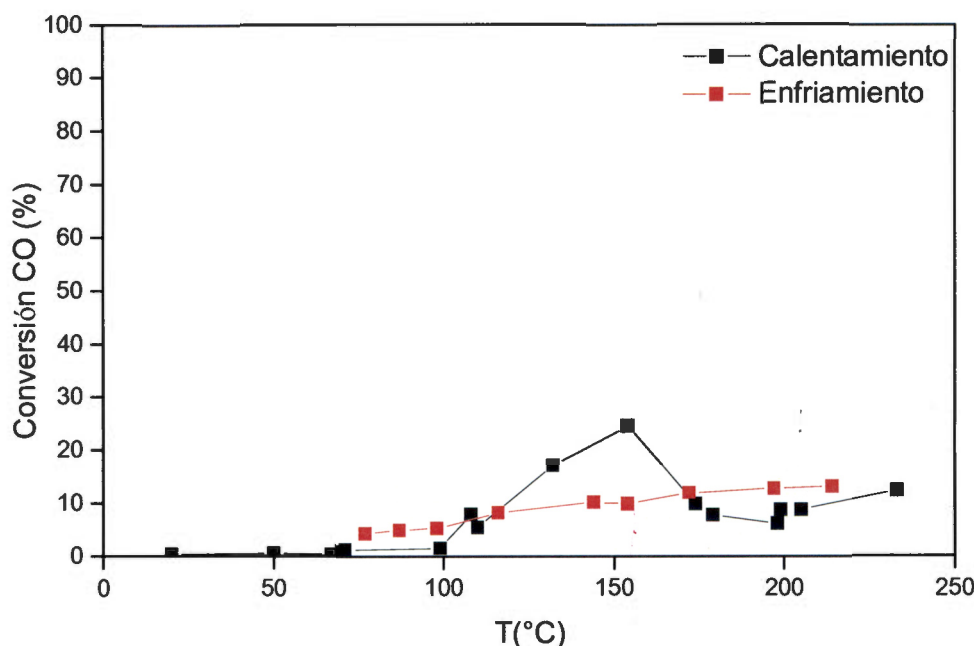


Figura 3.9 Perfil de Conversión de CO de la muestra 1.80Au0.25-10. $X_{CO} = 0.010$, $X_{O_2} = 0.010$, $X_{H_2} = 0.000$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

En este caso se observa que el perfil de conversión de CO durante el calentamiento tiene un máximo de 28 % conversión alrededor de 150°C y para temperaturas mayores ya no se logró aumentar este valor. Sin embargo, durante el proceso de enfriamiento de la mezcla de reacción este sigue una tendencia lineal. Este cambio de forma del perfil de conversión se debe a que se modifica la estructura del catalizador debido a la eliminación del agua remanente en el catalizador así como de los iones interlaminares Cl^- , además de que a esta temperatura se ha comenzado el proceso de formación de la mezcla de óxidos mixtos, lo cual modifica las propiedades texturales como son el área superficial del material. Esta eliminación se explica en la sección 3.2.2.1.

En las siguientes gráficas se observa el comportamiento de conversión para las muestras 2.10Au0.33-60 y 2.10Au0.33-10.

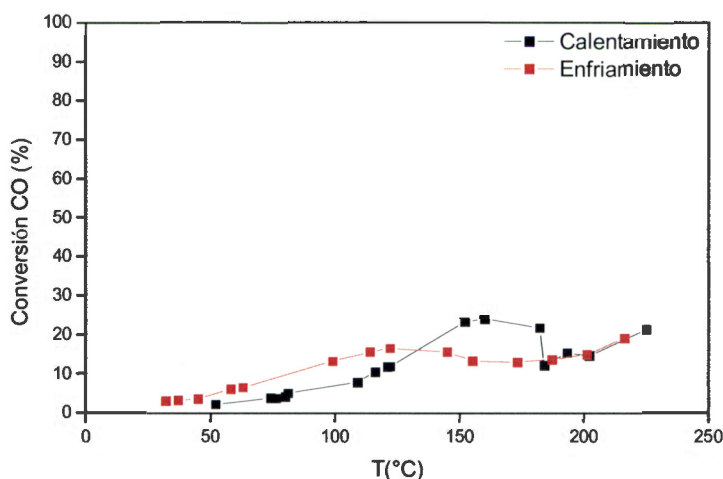


Figura 3.10 Gráfica de Reacción de la muestra 2.10Au0.33-60. $X_{CO} = 0.010$, $X_{O_2} = 0.010$, $X_{H_2} = 0.000$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

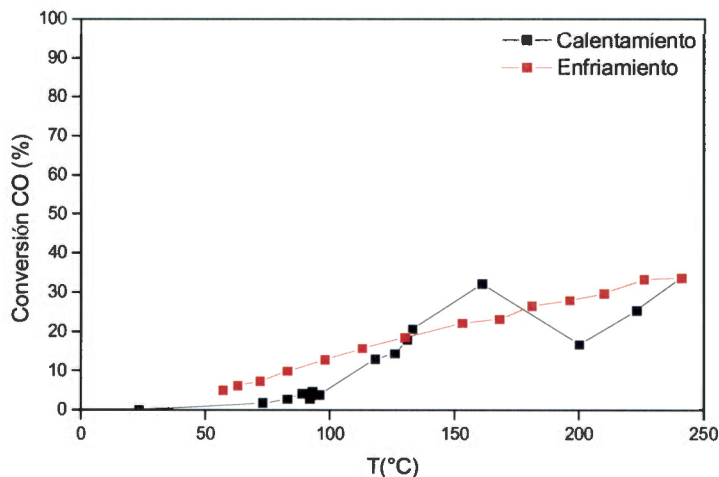


Figura 3.11 Gráfica de Reacción de la muestra 2.10Au0.33-10. $X_{CO} = 0.010$, $X_{O_2} = 0.010$, $X_{H_2} = 0.000$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

De la misma forma que con la muestra 1.80Au0.25-10, en ambas gráficas se puede observar un comportamiento similar en el proceso de calentamiento, donde se presenta un máximo en la región de 160 a 170°C para tener una disminución a mayor temperatura. Ya que los catalizadores fueron sintetizados de la misma manera y solo variando el tiempo de irradiación, el agua remanente no eliminada a 100°C, así como la presencia de los aniones de Cl ocluidos en la muestra, introducidos en la

reconstrucción del CTH durante la síntesis del catalizador, son responsables del bajo nivel de conversión del CO (Oh y col, 2002).

Debido a que no existe una diferencia significativa en el proceso de reacción con las tres muestras, se eligió la muestra 1.80Au0.25-10 para continuar con el trabajo experimental, ya que el CTH de partida es el estándar para desarrollo de materiales tipo hidrotalcita en cuanto a su relación Mg/Al, además de que es el que se sintetiza con el menor tiempo de irradiación.

3.2.2 Comparación cantidad de Au

3.2.2.1 Condiciones de reacción, catalizadores y patrones de conversión

Se modificaron las condiciones de reacción del primer lote con el fin de analizar los cambios en la muestra elegida. Estos se muestran en la Tabla 2.5

Ya que con el lote inicial de catalizadores no se obtuvo una buena conversión para la oxidación, se aumentó la temperatura de reacción hasta 400 °C. Además de esto, se cambió el flujo de reactivos y el peso de catalizador sin modificar la relación F/W buscando mantener este parámetro igual que en el primer lote.

A su vez, se redujo la cantidad impregnada de Au en los catalizadores, con el fin de analizar este efecto. Estos valores se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Muestras de reacción segundo lote

Muestra CTH	%Au en peso real	Catalizador
0.25Al/Mg-10	1.00 ± 0.05	1.00Au0.25-10
	0.60 ± 0.05	0.60Au0.25-10

En la siguiente figura se presenta el patrón de conversión de CO para la muestra 1.00Au0.25-10.

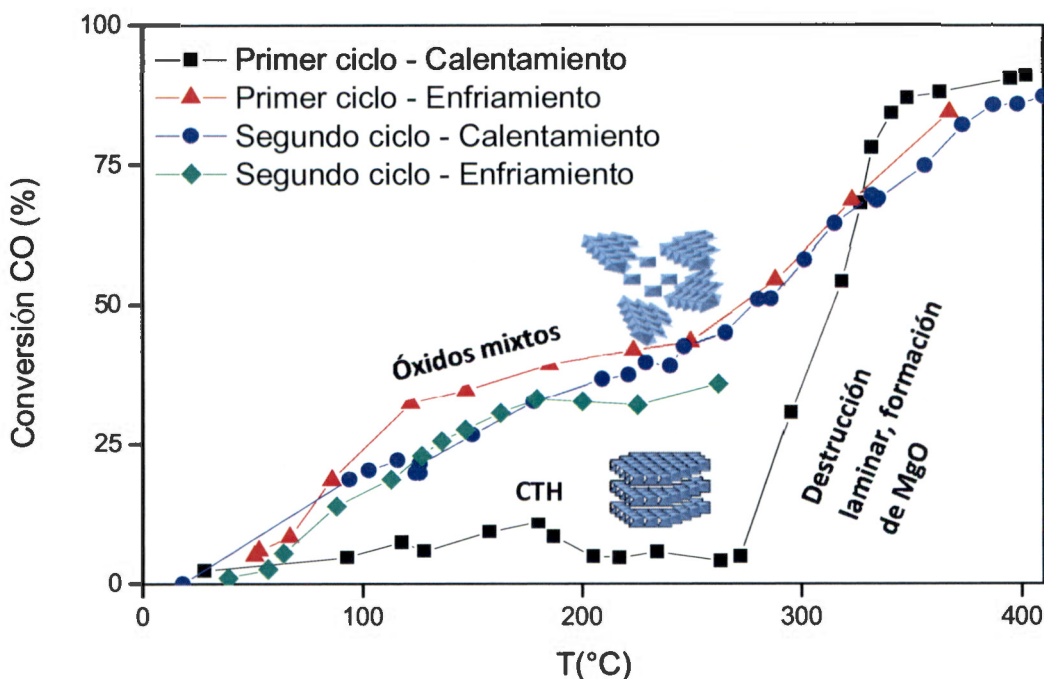


Figura 3.12 Patrón de conversión de CO para la muestra 1.00Au0.25-10.

$$X_{CO} = 0.020, X_{O_2} = 0.020, X_{H_2} = 0.007, F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Al llevar a cabo la reacción, se observa que existe un punto de ignición en 270 °C, a partir de este hay un aumento hasta 84 % de conversión. De acuerdo al análisis termogravimétrico (Sección 3.1.3), es aproximadamente a esta temperatura cuando se inicia la eliminación del agua ocluida en la muestra por enlace químico, así como la de los aniones interlaminares. Al llegar a la temperatura final de reacción, 400 °C, se obtiene una conversión cercana al 90 % y una destrucción de la estructura laminar casi total.

Una vez que la mezcla de reacción y el catalizador comienzan a reducir su temperatura, la conversión sigue un comportamiento prácticamente lineal. Existe una modificación en la estructura del catalizador, la cual permite reducir la temperatura a la que se obtiene el 50 % de conversión desde 320 °C hasta 250 °C.

Estos resultados nos permiten concluir por una parte que los aniones Cl^- así como el agua ocluida en la sección interlaminar del catalizador impiden obtener una

actividad alta en principio, y una vez que se eliminan éstos de la estructura se tiene una mejora significativa en la actividad del material utilizado. Por otro lado, el análisis de rayos X (sección 3.2.2.2) indica que además de la eliminación del agua y los Cl^- , la estructura laminar del CTH se destruye al llevarse a cabo la reacción, lo cual puede influir también en el aumento de la conversión.

La Figura 3.13 presentada a continuación muestra el patrón de conversión para la segunda muestra de este lote, 0.60Au0.25-10.

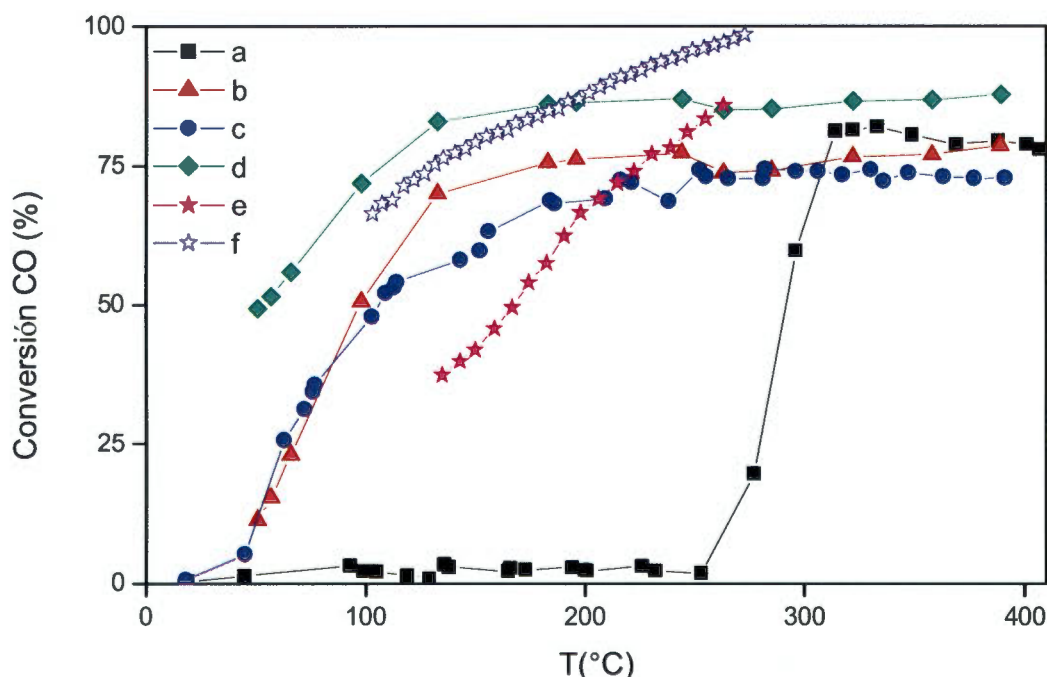


Figura 3.13 Patrón de conversión de CO para la muestra 0.60Au0.25-10. Mismas condiciones de reacción que el catalizador anterior. a) Primer ciclo-Calentamiento b) Primer ciclo-Enfriamiento c) Segundo ciclo-Calentamiento d) Segundo ciclo-Enfriamiento e) Margitfalvi y col. (2002) f) Grisel y col. (2001)

Para la conversión con el catalizador 0.60Au0.25-10 mostrado en la Figura 3.13, obtenemos un comportamiento muy similar al del catalizador anterior al llevar a cabo el calentamiento con una muestra fresca. En este caso, la ignición comienza a 250 °C y alcanza una conversión máxima de 80 %, quedando en este valor hasta

llegar a 400 °C. Ya que flujo de O₂ en la mezcla inicial de gases permite llevar a cabo la conversión completa tanto de CO como de H₂, es posible que no se haya alcanzado este valor por algún error en la instrumentación del equipo de trabajo.

Resulta interesante que al llevarse a cabo el enfriamiento y en segundo ciclo de reacción hay un aumento considerable de la conversión de CO, logrando obtener una conversión del 50 % a una temperatura de 90 °C, la cual es mucho menor a los 190 °C que se requirieron durante el calentamiento para alcanzar este valor.

El tener una cantidad de Au de 0.60% en peso de Au indica que con cantidades pequeñas de Au se pueden obtener mejores valores de conversión para el CO. El aumento tan significativo que ocurre para este catalizador está relacionado, además de los factores del soporte ya mencionados, con la alta dispersión de las partículas de Au en la superficie del soporte que se obtiene por el efecto de la temperatura al llevar a cabo la activación durante el calentamiento del primer ciclo. De manera general, el tener una cantidad menor a 1.00 % de Au en el catalizador permite durante el proceso de reacción tener una actividad más alta.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos, se incluyen los patrones de conversión de CO de [Margitfalvi y col. \(2002\)](#) y [Grisel y col. \(2001\)](#) en la Figura 3.13, correspondientes a catalizadores Au/MgO y Au /MgO-Al₂O₃ respectivamente, las cuales son las referencias más similares a este trabajo: catalizador 0.7 %Au/MgO condiciones de reacción $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.060$, $F/W = 28,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para Margitfalvi y 5 %Au/MgO/Al₂O₃ condiciones de reacción $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $F/W = 12,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para Grisel.

Se observa en la gráfica que el catalizador de Margitfalvi tiene un patrón de conversión de CO 10% menor en el rango de 100 a 200 °C, mientras que de 200 a 250 °C la conversión está entre 75 a 80 %, el cual es de manera práctica el mismo valor para los catalizadores Au/CTH de este trabajo durante el enfriamiento, así como para el segundo ciclo de reacción y posteriores. En cuanto al catalizador de

Grisel, se presenta una conversión de 50 % desde 100 °C para alcanzar 100 % en 280 °C, esto se debe posiblemente tanto a la carga alta de Au en el catalizador así como a la baja relación F/W utilizada; sin embargo, la tendencia que sigue la conversión es también parecida a la del segundo ciclo de reacción para estos catalizadores. Este comportamiento se debe a que en esos ciclos se ha producido ya la destrucción de la estructura laminar de los CTH hacia la mezcla $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (sección 3.2.2.2).

A partir de este análisis se lleva a cabo la comparación de ambos lotes antes y después de reacción.

3.2.2.2 Difracción de Rayos X

La Figura 3.14 se presenta la difracción de rayos X de los catalizadores usados en la sección anterior antes de reacción.

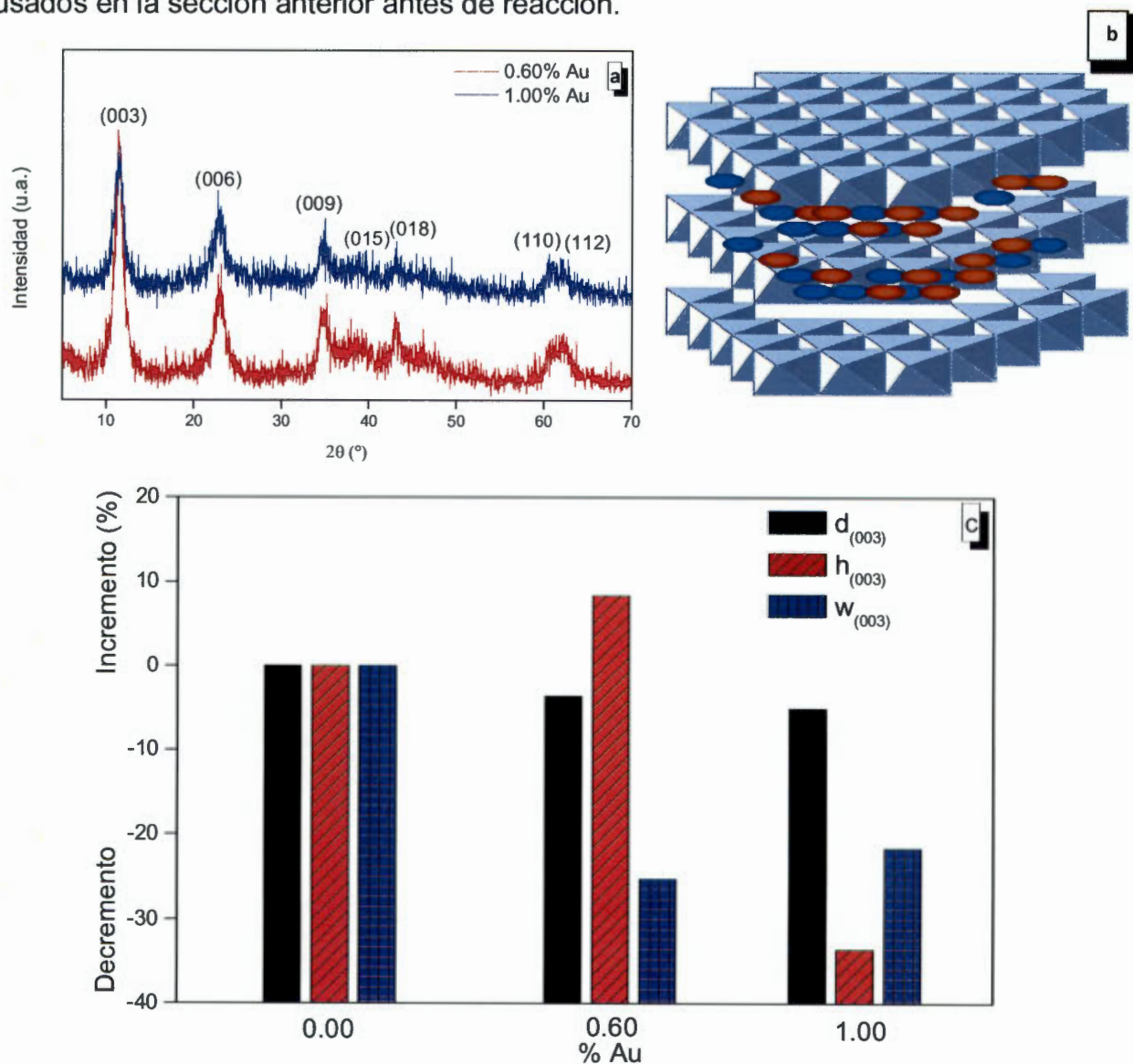


Figura 3.14 a) Difractogramas de Rayos X antes de reacción con diferentes porcentajes en peso de Au b) Estructura del catalizador antes de reacción de acuerdo a rayos X. c) Comparación de la distancia interlamina, altura y ancho del pico (003). Datos normalizados contra la muestra Al/Mg0.25-10 (sin Au)

En la Figura 3.14, la estructura cristalina obtenida para el catalizador resulta la de un CTH antes de una destrucción por calcinación, como se muestra en la imagen junto al difractograma. Esta reconstrucción se debe al efecto memoria con el que cuentan los materiales tipo hidrotalcita al ponerse en contacto en solución acuosa, en este caso con la solución de HAuCl_4 . De manera natural se deben introducir aniones en la estructura laminar del compuesto por la deficiencia de carga electrónica, siendo los iones Cl^- dentro de la solución de síntesis los que se introducen por el precursor utilizado.

Podemos observar que la muestra $0.60\text{Au}0.25\text{-}10$ está más ordenada cristalográficamente que la muestra $1.00\text{Au}0.25\text{-}10$, ya que ésta tiene una relación h/h_0 40 % mayor y w/w_0 5 % menor, de acuerdo a esto, una menor cantidad de Au en la muestra permite una formación de láminas de Mg-Al-OH dentro de la estructura del CTH más ordenada. Lo interesante resulta el catalizador con 0.60 % de Au es más ordenado incluso que el CTH precursor.

Sin embargo, la distancia interlaminar se reduce al llevar el proceso de calcinación y también al tener más Au en la estructura. A pesar de que esta reducción no es de más del 5 %, estos resultados en conjunto indican que se tiene una estructura más compacta que el CTH de partida, ya que el arreglo laminar es más pequeño y la repetición de la celda unitaria mayor.

En la Figura 3.15 aparecen los difractogramas de rayos X de los catalizadores una vez que se llevó a cabo la oxidación de CO de la sección anterior.

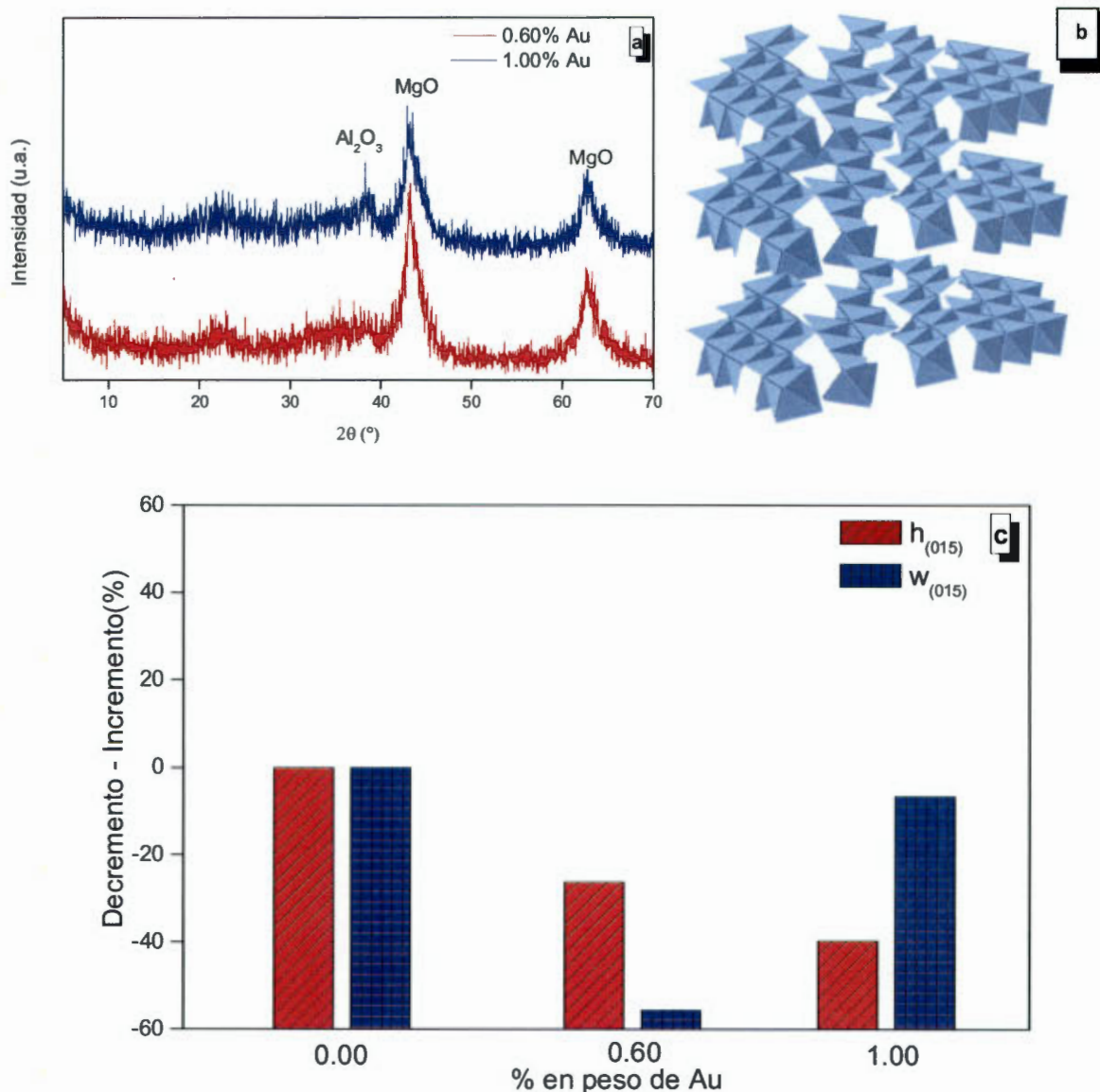


Figura 3.15 a) Difractogramas de Rayos X después de reacción con diferentes porcentajes en peso de Au b) Estructura del catalizador después de reacción de acuerdo a rayos X. c) Comparación de la altura y ancho del pico (015). Datos normalizados contra la muestra Al/Mg0.25-10 (sin Au)

En la figura se muestra que ambos catalizadores presentaron una destrucción en su estructura cristalina y se formó una mezcla de óxidos mixtos, conformados principalmente por MgO. Esta destrucción se debe al aumento de la temperatura en el reactor para llevar a cabo la oxidación, lo cual va de acuerdo con el análisis termogravimétrico de los CTH sin Au (Figura 3.7 y 3.8).

Se puede observar también que la señal principal del MgO del material es más intensa para la muestra con 0.60 % de Au, en conjunto con la señal de los difractogramas antes de reacción para esta muestra (Figura 3.14a), es claro que desde el punto de vista cristalográfico, para los CTH es recomendable utilizar cantidades pequeñas de Au, lo cual permite tener laminas más ordenadas y compactas, así como formar MgO mas cristalino a partir de estos catalizadores Au/CTH precursores.

Al obtener una mejor conversión y ordenamiento cristalográfico en la muestra con 0.60 % en peso de Au, se decidió continuar la experimentación y los análisis restantes con esta muestra y este porcentaje específico.

Cabe señalar que este es el primer estudio que se realiza para conocer el efecto del contenido de Au en la oxidación de CO para catalizadores tipo CTH reportado en la bibliografía actual (Dobrosz y col., 2005; Ching-Tu Chang y col., 2007 y 2009).

3.2.2.3 Resonancia Magnética Nuclear

La resonancia magnética nuclear permite conocer la información de grupos funcionales por medio de las características geométricas de los elementos existentes en una molécula, en comparación con un núcleo específico. Se obtuvo los espectros RMN para el núcleo de Al^{27} para la muestra 0.60Au0.25-10 antes y después de reacción, los cuales se presentan en las Figuras 3.16 y 3.17

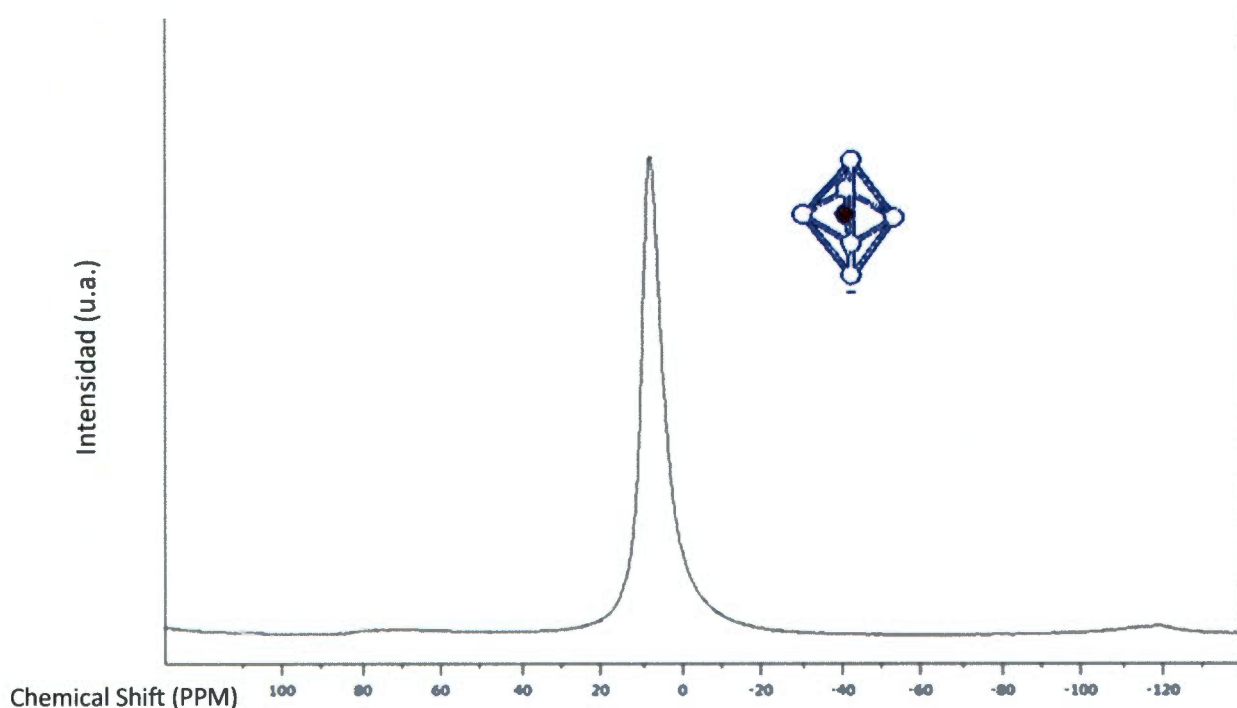


Figura 3.16 Espectro de RMN de Al^{27} antes de reacción

En la Figura 3.16 se observa un pico a 8 ppm de la frecuencia de RMN para el núcleo Al^{27} , esta señal indica la presencia de Al ordenado de manera octaédrica, como se presenta en la misma figura. Al igual que el difractograma de rayos X de la muestra 0.60Au0.25-10 (Figura 3.15), al aparecer solamente esta señal de manera marcada, se identifica que la estructura laminar del CTH se recupera al llevar a cabo la impregnación del Au en los óxidos mixtos, por la presencia de aniones en el medio acuoso de síntesis.

A continuación se presenta el espectro RMN después de reacción (Figura 3.17).

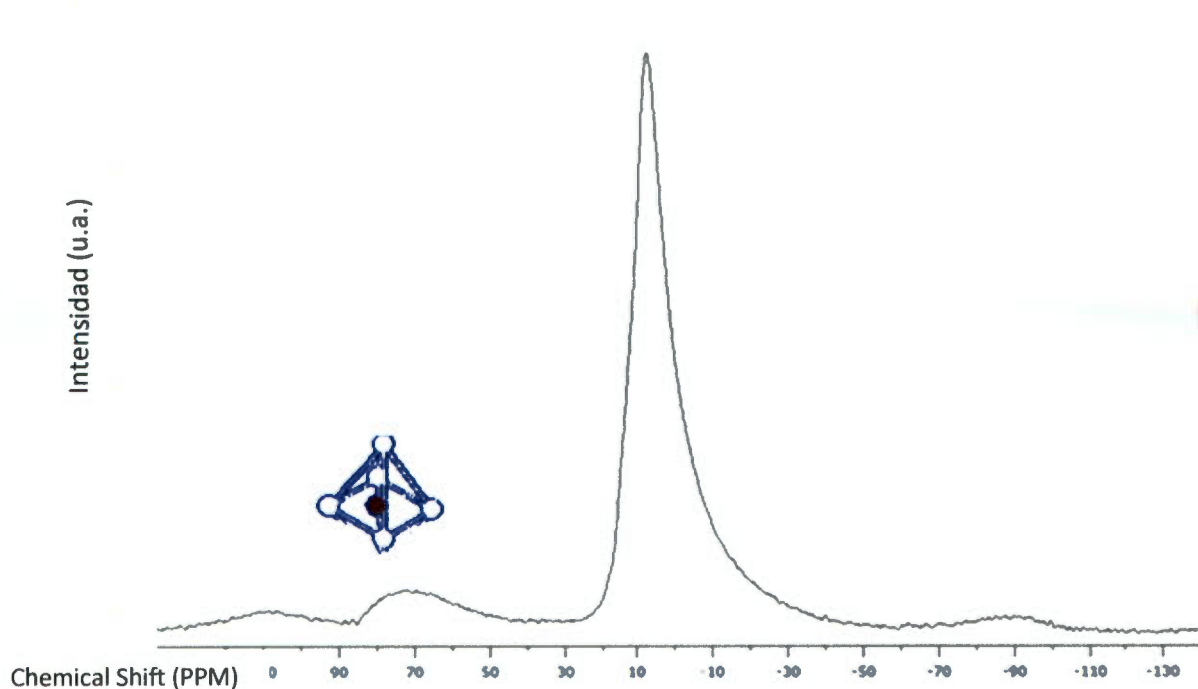


Figura 3.17 Espectro de RMN de Al^{27} después de reacción

En la Figura 3.17 se observan dos características importantes. Es claro que la señal a 8 ppm presenta un ensanchamiento, la cual en conjunto con una disminución de su altura, indican una reducción de la cantidad total de Al orientado de manera octaédrica. Por otro lado, la señal que aparece aproximadamente a 70 ppm indica la presencia de Al con geometría tetraédrica (Park y col., 2009). En conjunto, estas señales indican que la reacción química provoca una modificación en la estructura laminar del catalizador Au-CTH, el cual no conserva su estructura laminar (Figura 3.15) pero si en una proporción significativa de octaedros que contienen Al en su interior. . Las señales en alrededor de 90 ppm aparecen debido al giro del rotor del equipo por lo que no representan ningún ordenamiento de Al.

3.2.2.4 Espectroscopia UV-Visible de Reflectancia Difusa

La Figura 3.18 presenta el espectro UV-Vis de reflectancia difusa antes y después de reacción.

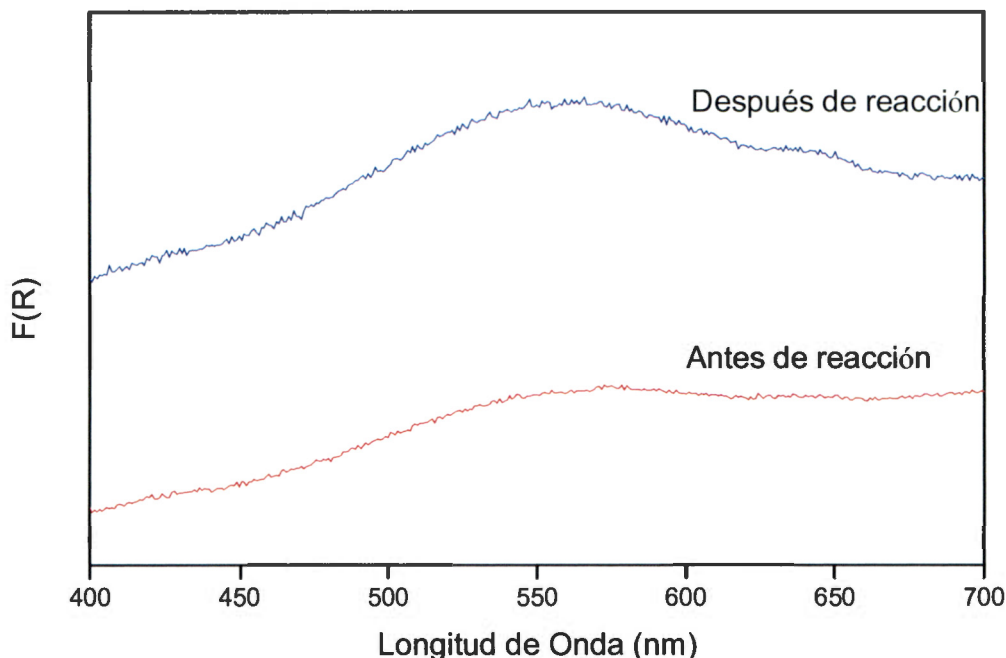


Figura 3.18 Espectro de DR UV-Vis del catalizador 0.60Au0.25-10

Alrededor de 550 nm aparece la señal correspondiente al plasmón de superficie del Au. Esto indica la presencia de nanopartículas de Au en el catalizador, con tamaños que van de los 2 a los 10 nm (El-Sayed y col., 1999); sin embargo, ya que la señal es muy pequeña, el número de nanopartículas también lo es. Esto se sustenta con el análisis de la MET de la siguiente sección. A su vez, no se aprecian otras señales significativas en la muestra.

Una vez llevada a cabo la reacción, se aprecia que la señal del plasmón de superficie aumenta, este incremento indica un crecimiento en la cantidad de nanopartículas de Au metálico (Au^0) en el catalizador, lo cual se debe a la reducción del Au catiónico en su estructura.

En conjunto con el análisis de RMN y DRX, se observa que el catalizador Au-CTH se modifica ampliamente de manera estructural al llevarse a cabo la reacción de oxidación de CO, pasando de tener una estructura laminar ordenada tipo CTH a una mezcla de óxidos mixtos donde aparecen octaedros y tetraedros de Al, así como nanopartículas de Au de tamaño muy pequeño.

3.2.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión permite observar de manera clara la presencia de estructuras y elementos específicos. Se presentan las micrografías antes y después de reacción. Todas las micrografías fueron tomadas con la técnica de contraste z , el cual diferencia partes en la imagen de acuerdo al peso atómico del elemento que aparece en un punto específico en la misma. En la siguiente figura se muestra las micrografías de la muestra $0.60\text{Au}0.25\text{-}10$ antes de llevar a cabo la reacción de la sección 3.2.2.1.

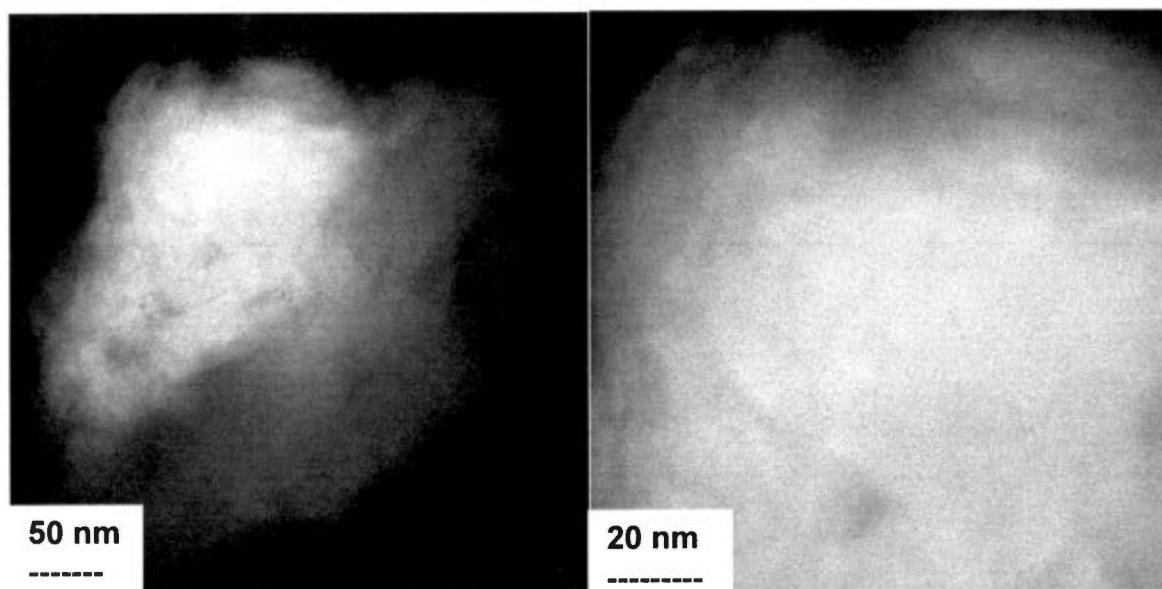


Figura 3.19 Micrografía de la muestra $0.60\text{Au}0.25\text{-}10$ antes de reacción

En la Figura 3.19 se observa que no existe una diferencia de contraste significativa en la muestra antes de llevar a cabo la reacción. Siendo el peso atómico del Al y el Mg muy similar y mayor a los de otros componentes en la muestra (O, C, etc.), el hecho de que no aparezca evidencia en la imagen de la presencia de Au indica que las nanopartículas de Au son de tamaño menor al que es posible detectar por medio de la MET, que la muestra de catalizador tomada no contenía

nanopartículas de Au o que estas partículas están ocluidas dentro de la estructura del CTH reconstruido. Esto es claro al observar la siguiente figura, 3.20.

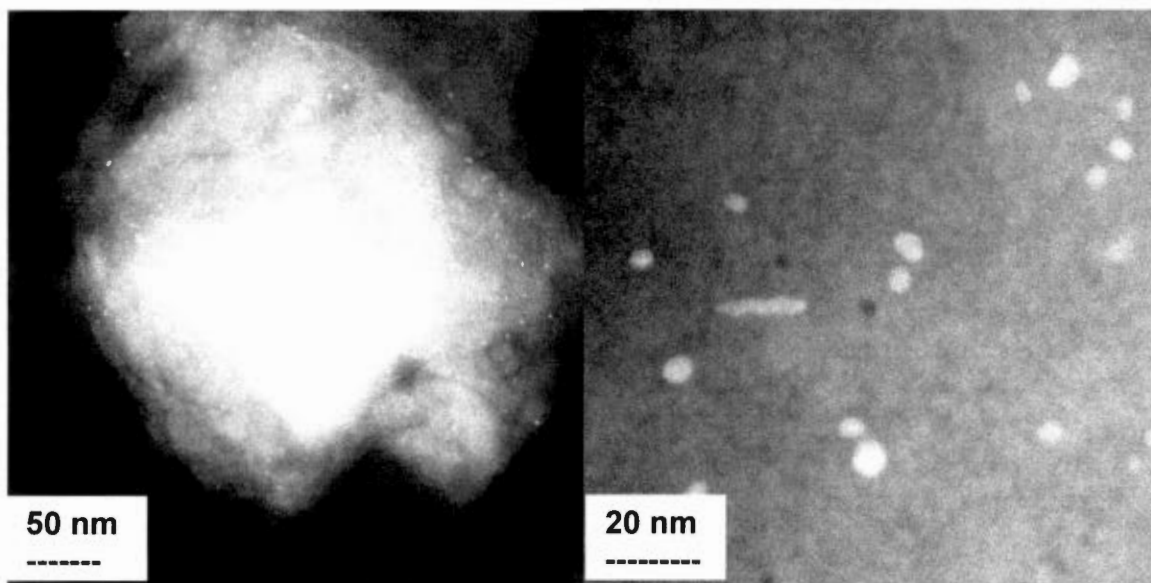


Figura 3.20 Micrografía de la muestra 0.60Au0.25-10 después de reacción

Aquí se puede observar que existe una gran cantidad de pequeños puntos brillantes en la muestra, al tener más contraste, estos identifican la presencia de Au en una gran cantidad dentro del catalizador una vez que se llevó a cabo la reacción, la presencia de una zona muy brillante en el centro de la micrografía indica la presencia de un conjunto muy grande de nanopartículas, ya que inclusive en esa zona aparecen pequeños puntos que son muy brillantes.

A continuación se presenta la distribución de tamaño de partícula de la muestra 0.60Au0.25-10, después de reacción.

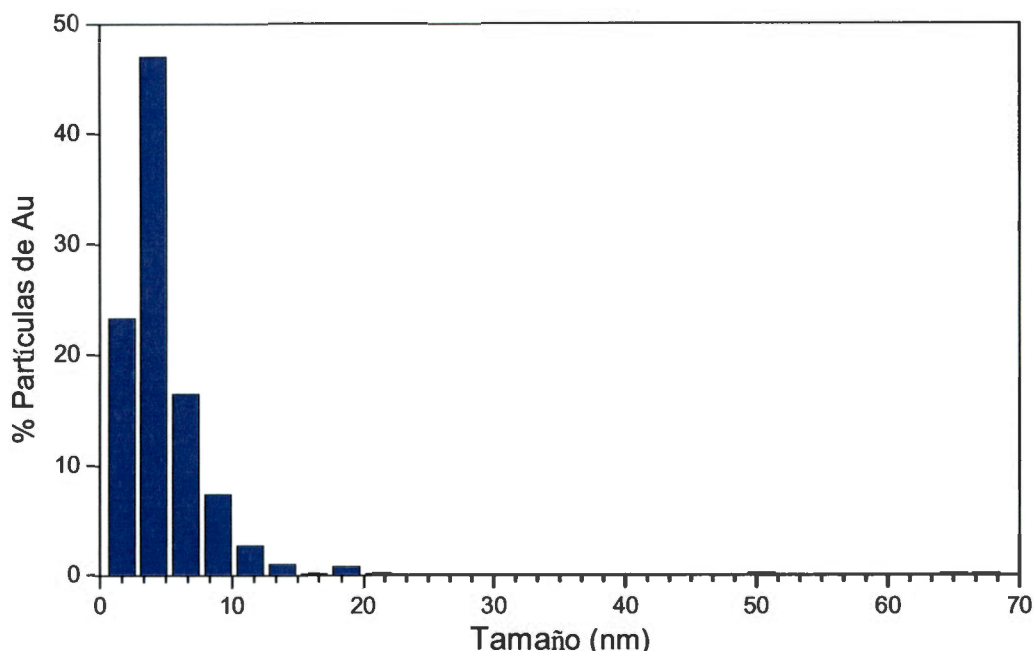


Figura 3.21 Distribución de tamaño de partícula de la muestra 0.60Au0.25-10 después de reacción

Al obtener el tamaño promedio de aproximadamente 300 partículas, se observa en la gráfica que alrededor del 50 % de ellas son de un tamaño promedio de entre 2 y 3 nm y cerca de 70 % miden menos de 3 nm. De acuerdo a lo visto en las micrografías, se produce un proceso de sinterizado de las partículas por el efecto de la temperatura al interior del reactor, lo que da como resultado este tamaño promedio.

El obtener este tamaño de partícula promedio, en conjunto con la eliminación de agua y aniones y la destrucción de la estructura laminar del CTH, así como la reducción de partículas catiónicas de Au, permite mejorar de manera significativa (Figura 3.13) la conversión de CO.

3.2.3 Modificación de condiciones de reacción

Con el fin de analizar la activación que ocurre con el calentamiento durante el primer ciclo de reacción se analizan las condiciones de trabajo del reactor. Además, con el fin de mejorar la actividad del catalizador, se modifica la temperatura del pretratamiento del mismo con un nuevo lote.

En la Tabla 3.3 se presenta la cantidad de Au en el catalizador del lote sintetizado para las pruebas mencionadas.

Tabla 3.3 Muestra de reacción tercer lote

Muestra CTH	%en peso de Au real	Catalizador
0.25Al/Mg-10	0.45 ± 0.05	0.45Au0.25-10

3.2.3.1 Temperatura de calcinación del catalizador

Se parte de las condiciones de reacción para todas las pruebas anteriores, únicamente usando una mezcla de CO-Nitrógeno sin hidrógeno en la misma. Estas aparecen en la Tabla 2.6.

La Figura 3.22 muestra el patrón de conversión para las muestras calcinadas a 100 y 400 °C.

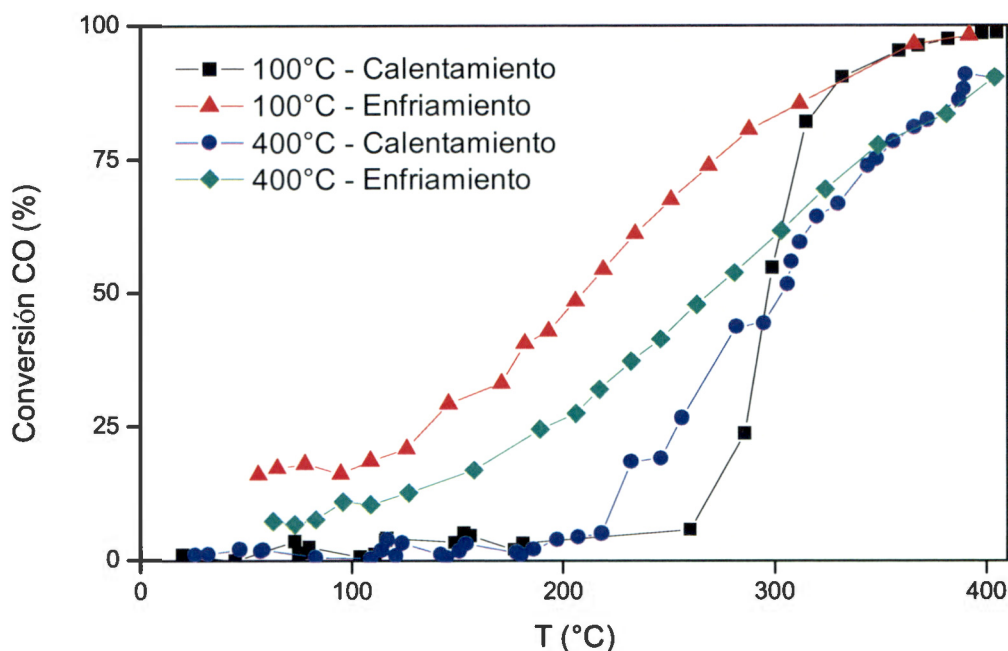


Figura 3.22 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 a diferentes temperaturas de calcinación. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.000$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Se puede observar que el catalizador calcinado a 100 °C tiene una activación a 260 °C mientras que el calcinado a 400 °C esta activación comienza a 220 °C. A pesar de esto, el catalizador calcinado a 100 °C continua el proceso de conversión de CO hasta alcanzar un valor cercano a 100 %, no así para el calcinado a 400 °C el cual tiene un valor cercano al 90 %.

Continuando con el perfil de los lotes anteriores, durante el proceso de enfriamiento se tiene una mejora de conversión. Sin embargo, la muestra calcinada a 100 °C cuenta con una reducción para la t_{50} de alrededor de 100 ° con respecto a la calcinada a 400 °C.

De acuerdo a los resultados de [Ching-Tu Chang y col. \(2009\)](#), el hecho de que la conversión sea más alta al calcinar a temperaturas bajas se debe a que arriba de 100 °C, se reducen más cationes de Au hasta el estado metálico y como consecuencia, la relación $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$ se reduce significativamente. El trabajo mencionado reporta que esta relación debe estar entre 1-1.5 para los catalizadores Au/CTH.

3.2.3.2 Concentración de hidrógeno en la mezcla de reacción

Al obtener un patrón de conversión diferente al del lote anterior con la misma temperatura de calcinación de 100°C, se analiza la diferencia que produce tener hidrógeno en la mezcla de reacción. Las condiciones para ésta prueba aparecen en la Tabla 2.7

En la Figura 3.23 se presentan los perfiles de conversión para ambas mezclas de reacción.

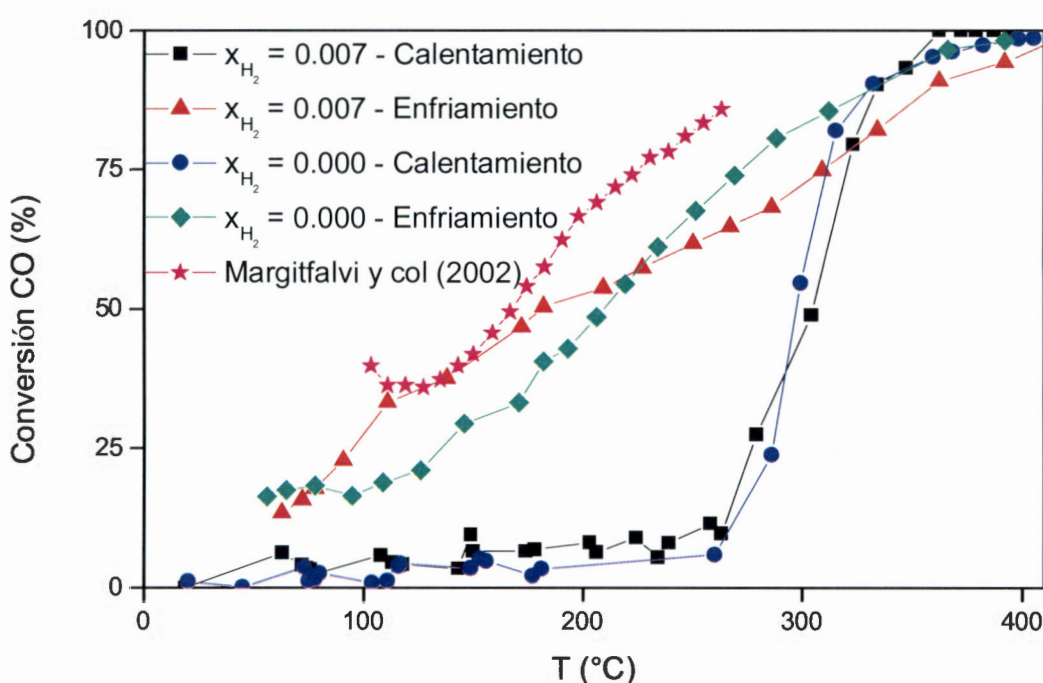


Figura 3.23 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 con diferentes concentraciones de H₂ en la mezcla reacción. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Para el proceso de calentamiento para ambas mezclas de reacción, la conversión de CO es muy similar. A pesar de que la mezcla que contiene hidrógeno tiene conversión 3 % mayor en algunos puntos, es difícil discernir que esto no se deba a un error de medición ocasionado por el equipo.

Por su parte, en el proceso de enfriamiento la mezcla que contiene hidrógeno provoca un aumento en la conversión a una temperatura menor, siendo su t_{50} 180 °C, la cual es 30 °C menor a la de la mezcla sin hidrógeno. Esto se debe a la interacción que tiene el oxígeno con el hidrógeno, al producirse una reacción extra en el proceso para la producción de agua gaseosa, y en menor medida el cambio en la estructura cristalina del catalizador. En cuanto a la referencia de [Margitfalvi y col. \(2002\)](#), se observa que el comportamiento es muy similar para el enfriamiento de ambas cantidades de hidrógeno en los catalizadores CTH.

Por último, el análisis en conjunto de las Figuras 3.13 y 3.23, las cuales indican la oxidación de CO con una concentración de H_2 muy pequeña, muestran que los patrones de conversión para este son diferentes para las muestras 0.45Au0.25-10 y 0.60Au0.25-10. Ya que las el procedimiento de síntesis del catalizador y las condiciones de reacción fueron exactamente iguales para ambas muestras, la única diferencia que existe es la cantidad de Au en el catalizador. La Figura 3.24 presenta una comparación para la t_{50} contra el porcentaje en peso de Au en el catalizador.

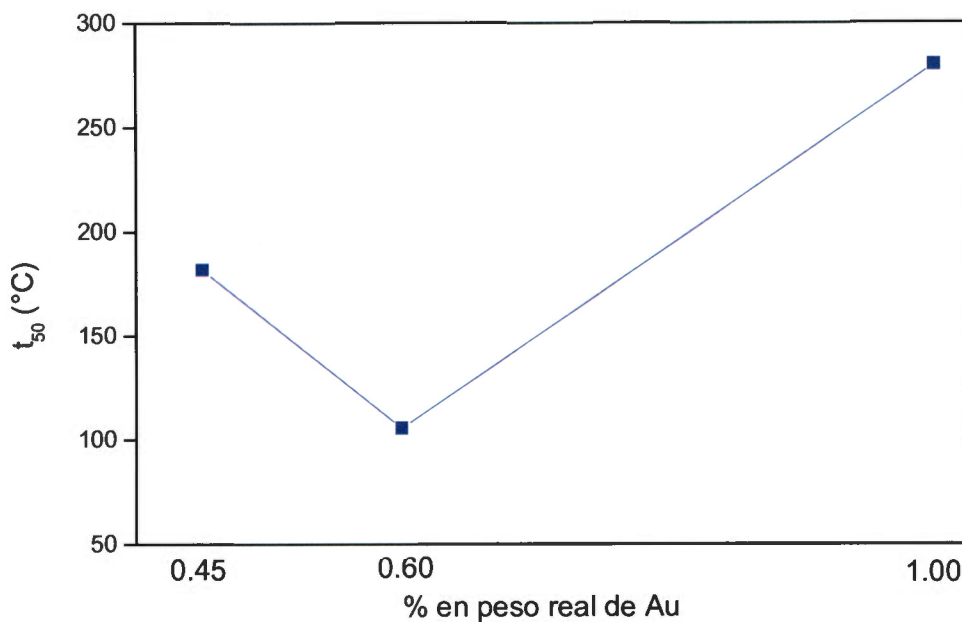


Figura 3.24 Relación del parámetro t_{50} contra la cantidad de Au en el soporte Al/Mg0.25-10

Al observar un ligero aumento en la conversión a menor temperatura para el catalizador con 0.45% en peso de Au, se lleva a cabo la prueba de oxidación selectiva con este.

3.2.3.3 Oxidación Normal contra Oxidación Selectiva

En este caso se introduce a la mezcla de reacción una cantidad de 50 % de hidrógeno a la mezcla total de reacción, con las demás condiciones de reacción intactas. Estas se muestran en la Tabla 2.8.

La Figura 3.25 presenta la conversión de CO para la oxidación selectiva y la oxidación estándar.

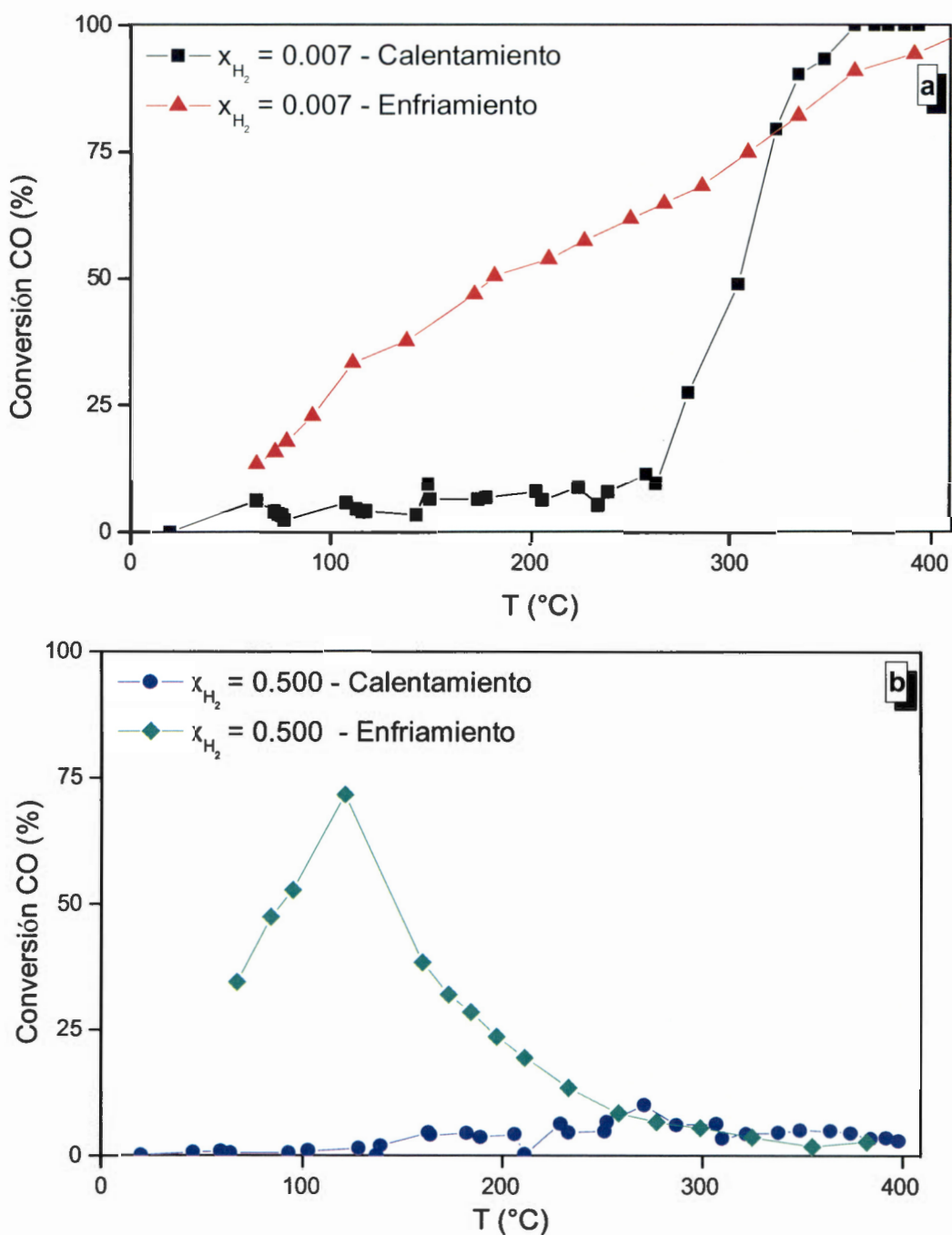


Figura 3.25 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 a) Oxidación Normal b) Oxidación Selectiva $X_{CO} = 0.020, X_{O_2} = 0.020$, $F/W = 30,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

En este caso se observa que para el calentamiento de la mezcla con 50 % de hidrógeno no existe activación aparente, a diferencia de la mezcla que cuenta con una cantidad pequeña de hidrógeno. Sin embargo, durante el proceso de enfriamiento para ambas mezclas, es claro que el catalizador sufre una modificación el cual permite aumentar la conversión hasta 74 % a una temperatura de 120 °C. Debido a esto, es claro que los catalizadores Au/CTH sintetizados en este trabajo son más eficientes en la oxidación selectiva de CO, ya que a pesar de que ocurren reacciones simultáneas en este proceso, lo cual evita que se lleve a cabo la conversión completa de CO, la conversión máxima de CO alcanzada se obtiene a una temperatura que es 280 °C menor a la de la oxidación estándar.

La caída de conversión de CO que ocurre a partir de 120 °C se debe a que la oxidación paralela de H₂ se vuelve el paso controlante para el proceso; como consecuencia, el O₂ que hay dentro de la mezcla continúa reaccionando hasta que desaparece por completo (Figura 3.31).

Con el fin de reducir otras variables, se modifica a continuación la cantidad de catalizador a utilizar, lo cual cambia el parámetro F/W.

3.2.3.4 Relación F/W

Para esta prueba se redujo la cantidad de catalizador usada en la reacción de oxidación selectiva a 50 y 100 mg, en este caso, se modifica la relación flujo de reactivos sobre masa de catalizador (F/W). Esta relación modifica el efecto que tiene sobre el catalizador los fenómenos difusivos que se llevan a cabo tanto en la superficie como en el interior de las partículas de catalizador. La Tabla 2.9 presenta las condiciones de reacción para esta prueba.

En la siguiente figura (3.26) se presenta el patrón de conversión para el enfriamiento de las relaciones $F/W = 30,000$; $60,000$ y $120,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$, así como para el soporte.

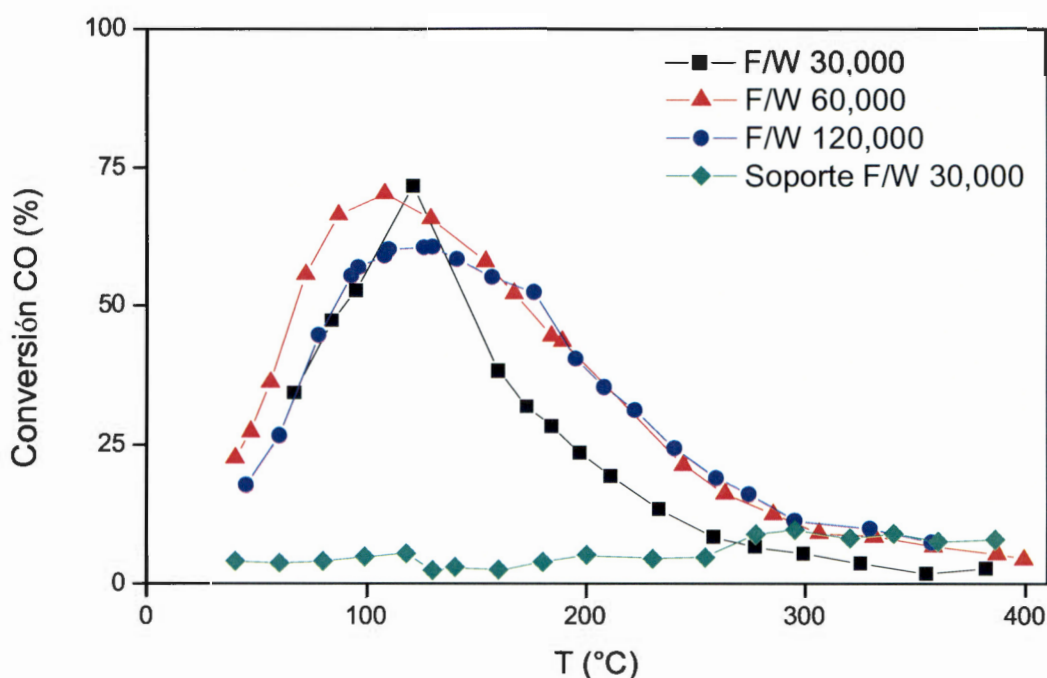


Figura 3.26 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 para prueba de relaciones F/W. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.500$

Durante el enfriamiento de la mezcla con la relación de $60,000 \text{ mL g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ se observa que se tiene el mismo aumento de conversión para la relación de

30,000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ durante el encendido pero a menor temperatura, y la máxima conversión se obtiene para ambos casos a 120 °C, por lo que estos resultados indican que un aumento de la velocidad espacial permite reducir la resistencia al transporte de masa en el catalizador; sin embargo, con la relación 120,000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$ la conversión de CO cae a 60 %. Como todos los experimentos de hicieron bajo condiciones de reacción iguales y con el mismo catalizador, la baja cantidad de Au que está en contacto con la mezcla de reacción dentro del reactor para esta relación impide alcanzar una conversión de CO más alta; la cantidad mínima para obtener una conversión alta con la mínima cantidad de catalizador posible Au/CTH es entonces 100 mg. Por otra parte, como se observa en la cuarta curva, el soporte CTH usado para sintetizar los catalizadores tiene un patrón de conversión prácticamente nulo incluso a 400 °C.

Debido a que la relación F/W necesaria para lograr una buena conversión en la oxidación selectiva de CO para los catalizadores Au/CTH sintetizados en este trabajo de acuerdo a la Figura 3.26 es como máximo 60,000 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$, se decidió continuar las pruebas este valor.

3.2.3.5 Prueba de Temperatura de Reacción

Una vez encontrada la relación F/W óptima para el material sintetizado, la siguiente prueba consiste en buscar la reducción de la temperatura de activación del mismo durante el primer ciclo. Para ellos se tomaron dos muestras del mismo lote para llevar a cabo la reacción hasta 200 y 300 °C. Las condiciones de reacción aparecen en la Tabla 2.10.

Se inicia llevando a cabo la reacción hasta 200 °C, el resultado se muestra en la Figura 3.27

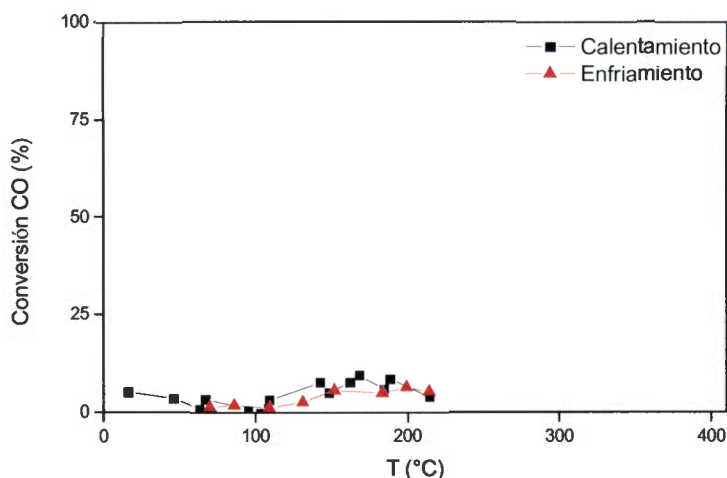


Figura 3.27 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 hasta 200°C.

$$X_{CO} = 0.020, X_{O_2} = 0.020, X_{H_2} = 0.500, F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Es claro en este punto que la eliminación de aniones y agua ocluida en la estructura bajo la mezcla con 50 % de hidrógeno no se lleva a cabo aun a esta temperatura. El patrón de conversión es prácticamente nulo para el calentamiento y el enfriamiento ya que nunca supera el 15 % de conversión.

Posteriormente, se incluye la información para la reacción a 300°C en la Figura 3.28.

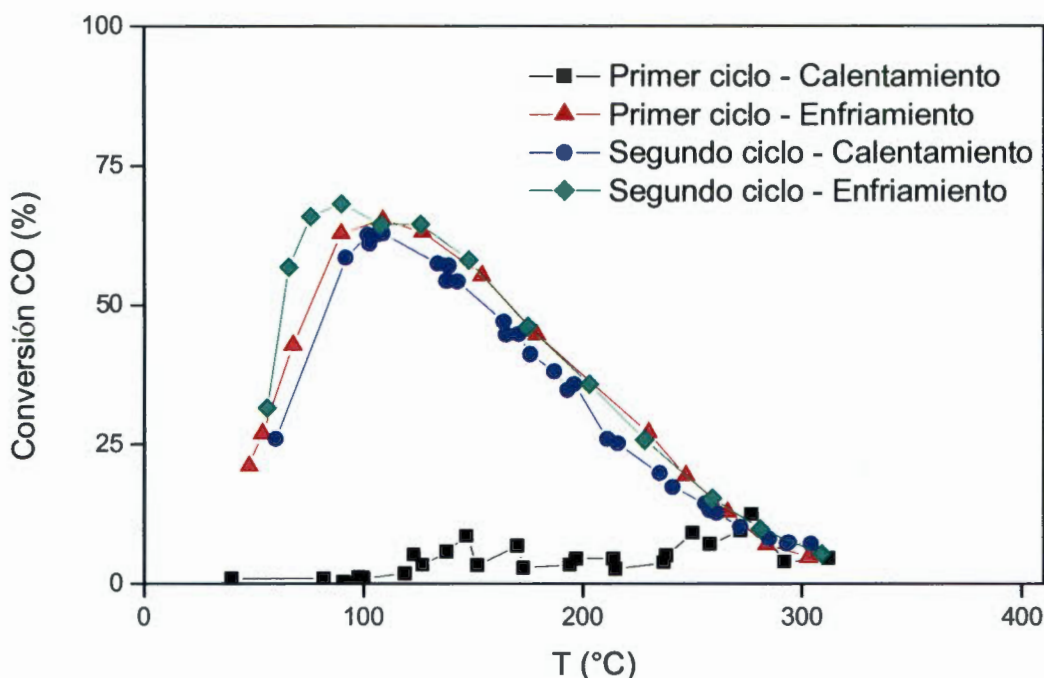


Figura 3.28 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 300°C. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.500$, $F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Para este caso, se llevaron a cabo dos ciclos de reacción. Es claro que la activación del catalizador se lleva a cabo alrededor de 240 °C que es el punto a partir del cual empieza a aumentar la conversión del CO, es alrededor de esta temperatura cuando la eliminación de los aniones interlaminares comienza dentro de la estructura del CTH, además de que el oxígeno reacciona con el hidrógeno para llevar a cabo la formación de agua, la cual dependiendo el catalizador puede tener un efecto para mejorar la conversión (Hernández y col, 2006). Al llevar a cabo el segundo ciclo de reacción se observa que no solo se mantiene la actividad del catalizador, obtenida a partir de la temperatura y la reacción de competencia con el hidrógeno, sino que logra mantenerse la conversión de CO en el mismo valor con respecto al primer ciclo de reacción.

La Figura 3.29 presenta los patrones de conversión para el enfriamiento del segundo ciclo de reacción de la muestra llevada a 300 y 400 °C durante la reacción.

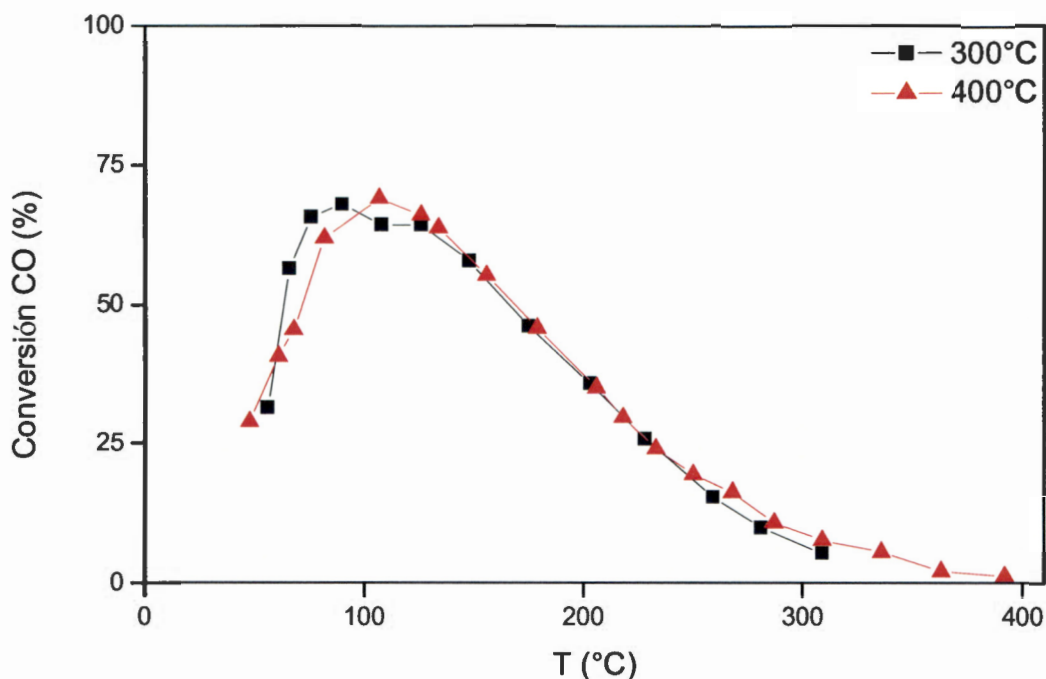


Figura 3.29 Patrón de conversión de CO-Muestra 0.45Au0.25-10 Comparación enfriamiento segundo ciclo. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.500$, $F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Es claro que al llevar la reacción a 300°C se obtiene un patrón de conversión prácticamente igual para ambas temperaturas, por tanto, el paso e activación del catalizador se lleva a cabo a una temperatura menor a 300°C, siendo la modificación de la estructura laminar, la eliminación de aniones Cl^- de la misma, la formación de nanopartículas de Au y de agua gaseosa en el medio de reacción los principales factores para obtener una alta conversión para el CO.

Como punto de comparación con respecto a las nanopartículas de Au, se presenta en la Figura 3.30 una gráfica que muestra el efecto de esta reacción en el plasmón de superficie del Au, así como un gráfico comparativo del ancho promedio a media altura (FWHM) del mismo.

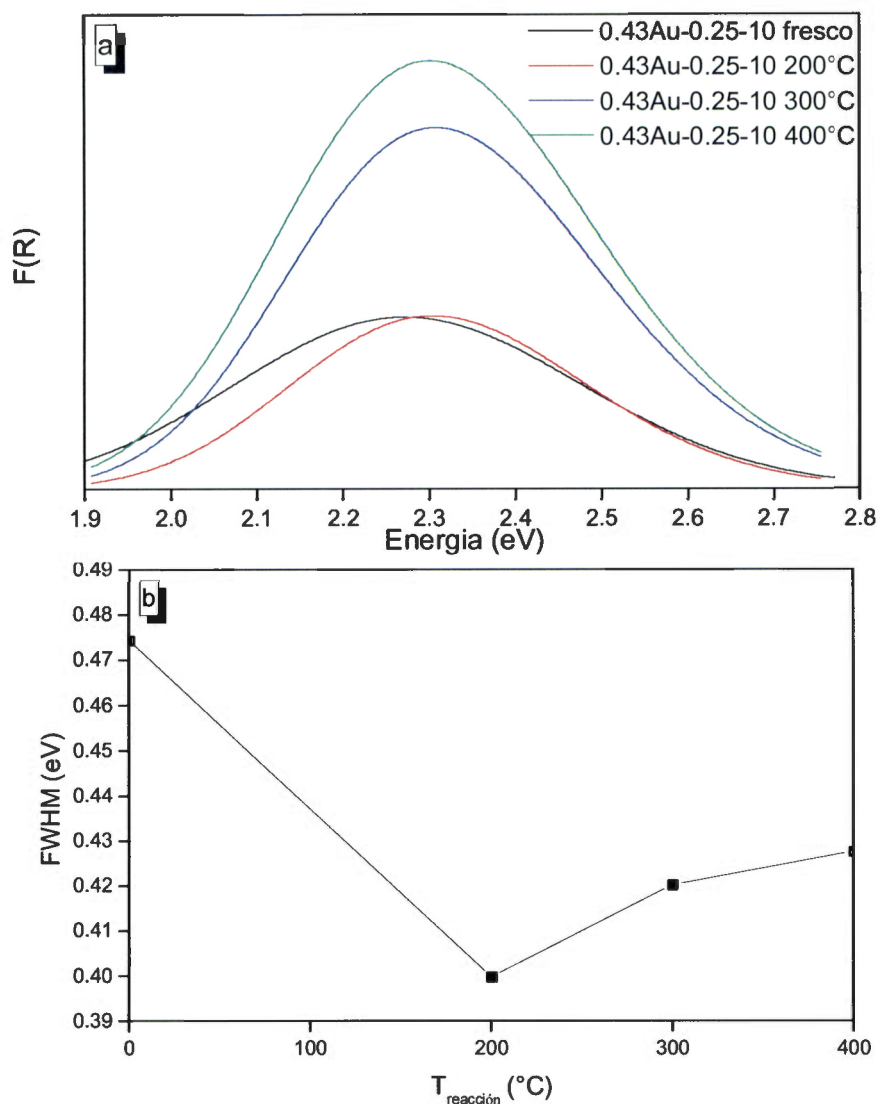


Figura 3.30 a) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa de la muestra 0.45Au0.25-10: fresco, después de reacción a 200, 300 y 400 °C con 50 % de H₂
b) Comparación del ancho promedio a media altura (FWHM) contra las temperaturas (después de reacción)

En este caso se puede observar que el plasmón de superficie del Au prácticamente no aumenta cuando se lleva a cabo reacción con H_2 al aumentar la temperatura hasta 200 °C. Esto indica que no existe un cambio significativo en la cantidad de nanopartículas metálicas de Au; sin embargo, al presentarse un decremento en el FWHM, de acuerdo a [El-Sayed \(1999\)](#), existe un sinterizado de las mismas, lo cual genera un aumento en el tamaño promedio de las partículas, lo cual concuerda con lo propuesto en la sección 3.2.2.5.

La señal del plasmón crece en un 100 % con respecto a la señal del catalizador fresco al aumentar la temperatura de reacción hasta 300 °C, y al aumentar hasta 400 °C se produce una señal más grande. Este crecimiento se debe a que la cantidad de nanopartículas de Au metálico se incrementa por la reducción de las especies catiónicas en el catalizador. En el caso del FWHM, a pesar de que existe un aumento, éste no es significativo con respecto al cambio que se produjo al hacer la reacción hasta 200 °C. La estructura del catalizador ya se ha modificado completamente a óxido de magnesio a 400 °C (Sección 3.2.2.2).

Analizando las Figuras 3.29 y 3.30 en conjunto, se observa claramente que a pesar de que existe un crecimiento superior de la señal del plasmón del Au al llevar a cabo la reacción hasta 400 °C, la conversión del CO a 300 °C es igual. Por esto, podemos definir que las nanopartículas metálicas de Au dejan de tener un efecto tan marcado en la oxidación a partir de ésta temperatura.

Se presenta el patrón de conversión para el oxígeno, monóxido de carbono e hidrógeno en el enfriamiento del segundo ciclo de reacción en la Figura 3.31.

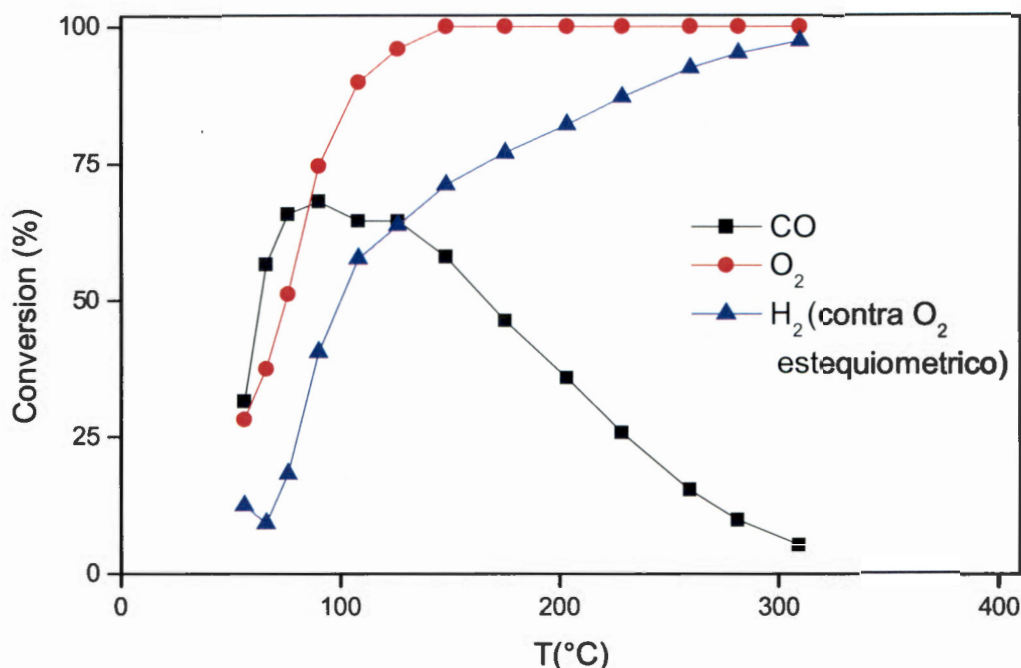


Figura 3.31 Patrón de conversión de CO, H₂ y O₂ - Muestra 0.45Au0.25-10. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.500$, $F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

Para la conversión de oxígeno, se observa que llega al 100 % alrededor de 148 °C, éste es el punto donde comienza la caída significativa de la conversión de CO desde el 60 % hasta el punto final a 300 °C de 5 %. Por su parte a esa misma temperatura, la conversión de hidrógeno alcanza el 5.7 %, el cual representa el 71 % de conversión contra el O₂ estequiométrico que se introdujo al reactor. Se sabe que la oxidación de hidrógeno comienza aproximadamente a 105 °C para una mezcla de MgO y Al₂O₃ (Grisel y col, 2001). Definido esto, la temperatura máxima de operación para el reactor en la mezcla es de 148 °C, con el fin de evitar que la competencia de las reacciones incline la conversión a la producción de agua en lugar del CO₂.

Por último, se presenta una prueba de desactivación para el catalizador a la temperatura que se obtuvo la máxima conversión.

3.2.3.6 Prueba de desactivación

Se consideraron todas las pruebas de reacción para definir la temperatura de operación a 118 °C para llevar a cabo la desactivación, ya que a esta temperatura se obtuvo la mayor conversión para el CO en la oxidación selectiva. Las condiciones para esta prueba aparecen en la Tabla 2.11. La Figura 3.32 nos muestra el patrón de conversión para el catalizador durante 125 h.

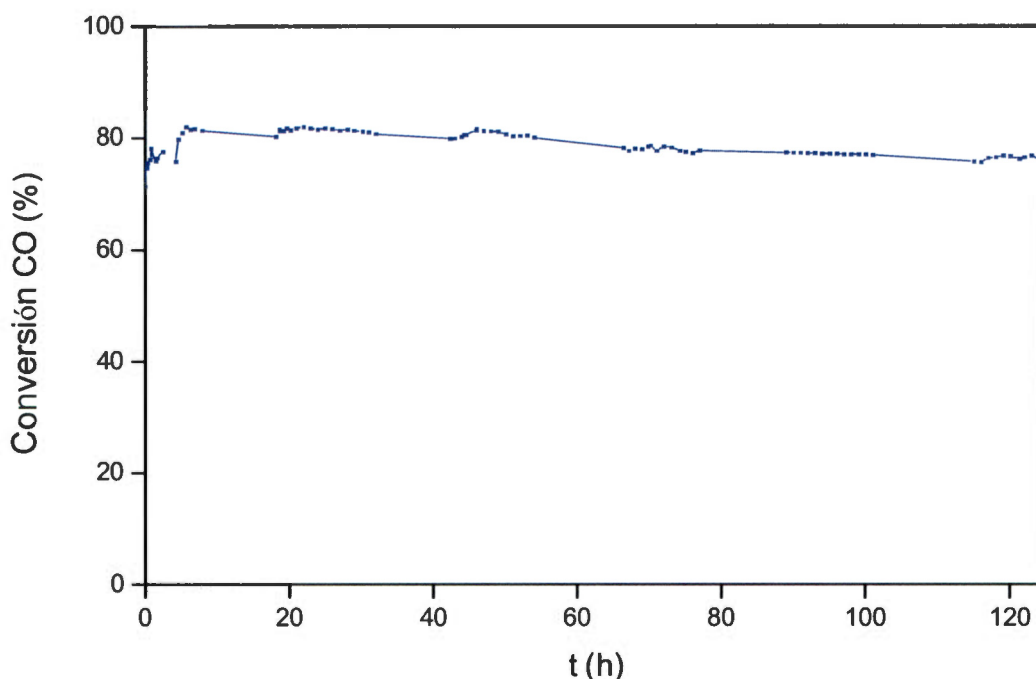


Figura 3.32 Patrón de conversión de CO - Muestra 0.45Au0.25-10. $X_{CO} = 0.020$, $X_{O_2} = 0.020$, $X_{H_2} = 0.500$, $F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$

El patrón de la Figura 3.32 indica un aumento de 5 % de conversión de CO después de 5 horas y media de reacción. Posteriormente el catalizador mantiene su actividad hasta aproximadamente 50 horas de reacción a partir del inicio del ciclo de reacción. En este punto comienza un proceso de desactivación muy suave desde el 80 hasta el 75 % de conversión de CO en un tiempo total de 70 horas. De acuerdo a este resultado, este catalizador logra mantener una estabilidad contra el ciclo de

reacción por periodos largos de tiempo, similares a los reportados por Ching-Tu Chang y col. (2007 y 2009), para catalizadores 2 %w Au/CTH (1.5 % más peso de Au al reportado en esta prueba) bajo la misma relación $F/W = 60,000 \text{ ml g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y el mismo tiempo de reacción, 120 h, aunque con menor conversión. La diferencia principal entre el resultado obtenido en este trabajo y el reportado en bibliografía, y lo que produce la diferencia en la conversión entre ambos, radica no solamente en el porcentaje en peso de Au en el catalizador sino también en el anión interlaminar usado para sintetizar el CTH precursor, lo cual previene la introducción de aniones como el Cl^- durante la síntesis del catalizador.

CONCLUSIONES

- Los CTH con relación Mg^{2+}/Al^{3+} igual a 2 resultaron más cristalinos y los de relación 3 reducen su ordenamiento cristalográfico en menor medida al aplicar irradiación ultrasónica por más tiempo.
- La destrucción de la estructura de un CTH inicia a 300 °C y se completa a 500 °C, lo que permite obtener periclasa, MgO, en la mezcla de óxidos resultante.
- La relación Mg^{2+}/Al^{3+} cuando es igual a 2 o 3, no tiene efecto en la conversión de CO sobre catalizadores de Au sintetizados a partir de CTH.
- Se requiere llevar un ciclo de reacción a 300 °C para activar los catalizadores Au/CTH sintetizados a partir de CTH. Esta temperatura corresponde la de inicio de la destrucción de la estructura del CTH la cual fue regenerada durante la síntesis. Se obtiene entonces un catalizador de Au soportado en una mezcla de óxidos mixtos de Al y Mg.
- Catalizadores con contenido de Au menor que 1 % en peso son más activos en la oxidación de CO. En particular, el catalizador con 0.60 % en peso de Au cuenta con una estructura laminar más compacta y ordenada que la muestra con 1.00 %w de Au. Es recomendable entonces utilizar cantidades pequeñas de Au para tener un material tipo hidrotalcita más cristalino. Este puede ser inclusive más cristalino que un CTH que solo contenga Mg y Al.
- La resonancia magnética nuclear indica únicamente la presencia de Al ordenado de manera octaédrica en la estructura del catalizador antes de reacción, lo que identifica el proceso de reconstrucción laminar del soporte CTH durante la síntesis de catalizadores. La muestra después de reacción contiene además Al en coordinación tetraédrica, por lo que al término de la

reacción la estructura del soporte se encuentra destruida y el Al en una mezcla de octaedros y tetraedros.

- El plasmón de superficie del Au (UV-Vis RD) de las muestras antes y después de reacción indica la presencia de nanopartículas de Au. El crecimiento de esta señal después de reacción implica la reducción del Au catiónico.
- La microscopía electrónica de transmisión con contraste Z antes de reacción indica que en la muestra analizada no existen partículas de Au o bien estas son muy pequeñas. Después de reacción, se observa un incremento del tamaño de las nanopartículas de Au a un promedio de 2-3 nm.
- La temperatura de calcinación óptima antes de reacción fue 100 °C, ya que a la conversión obtenida a esta temperatura fue mayor que para la muestra calcinada a 400 °C. Esto se debe a que al calcinar a 100 °C la cantidad de Au reducida es menor que a 400 °C.
- El aumento en la concentración de H₂ hasta 50 % reduce la conversión a 75 %, pero logra conversión máxima a 118 °C.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Una de las ventajas de usar CTH se debe a que esté es una mezcla de Mg, Al, oxidrilos y aniones, lo cual permite modificar, desde su síntesis, parámetros como la basicidad del soporte o bien anclar en el espacio interlamina aniones como Cl^- ; sin embargo, la dificultad principal del uso de CTH contra otros soportes (CeO_2 o TiO_2 por ejemplo) radica en que la estructura que forman es más compleja.

Con el fin de mejorar los resultados presentados en este trabajo se propone lo siguiente:

- Utilizar aniones interlaminares diferentes al nitrato, para modificar la capacidad de intercambio con los Cl^- de la síntesis.

- Sintetizar los CTH con precursores que tengan diferentes cationes. Un ejemplo de esto sería usar el precursor de Au directamente desde la síntesis del soporte, ya que con esto se logró obtener una estructura cristalina más ordenada y compacta que con la mezcla Mg/Al.

- Probar cantidades de Au soportado entre 0.60 y 1.00 % en peso, ya que un porcentaje menor a 0.60 % produjo un decremento en la actividad con respecto al catalizador con 0.45 % de Au.

- Por último, se puede considerar también el uso de CTH como soportes de catalizadores para otras reacciones como la oxidación de tolueno o alcoholes, los cuales fueron reportados en bibliografía con buenos resultados durante el año 2011.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adewuyi Y. G., **Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications**, Review, Industrial Engineering Chemistry., 2001, 40, 4681.

Bethke G. K., Kung H. H., **Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/Al₂O₃**, Applied Catalysis A: General, 2000, 194-195, 43.

Bond G. C., **A critical analysis of correlations between the rate of the electrochemical hydrogen evolution reaction and physical properties of the elements**, Gold Bulletin, 1972, 11-13.

Buffat Ph., Borel J. P., **Size effect on the melting temperature of gold particles** Physical Review A, 1976, 13, 2287.

Brandon D., Kaplan W.D., **Microstructural Characterization of Materials**, John Wiley and Sons Inc., 1999.

Brinker, C.J. y Scherer, G.W., Sol-Gel Science, **The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1990.

Crabtree G. W., Dresselhaus M. S., Buchanan M. V., **The hydrogen economy** Physics Today ,2004,57, 39-44.

Canals J., Cuesta R., Gras H., Hernández S., **New Ultrasound Assisted Chemical Oxygen Demand Determination**, Ultrasonic Sonochemistry, 2001.

Cavani T., Trifiro E., Vaccari, A., **Hydrotalcite Type Anionic Clays. Preparation, Properties and Applications**, Catalysis Today, 1991, 2, 173.

Ching-Tu Ch., Biing-Jye L., Ching-Tsuen H., Yin-Zu C., **Preparation of Au/Mg_xAlO hydroxide catalysts for CO oxidation**, Applied Catalysis A: General 332 (2007) 216–224.

Ching-Tu Ch., Biing-Jye L., Yu-Pei Ch., Yin-Zu Ch., **Characteristics of Au/Mg_xAlO hydroxide catalysts in CO selective oxidation**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2009,300, 80-88.

Chang C.K., Chen Y.J., Yeh C.T., **Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction**, Applied Catalysis A: General, 1998,174,13-23.

Chen Ch., Yu Z., Hanqing Z., Jinsong P., Bin L., **Preparation and Characterization of Nanocrystalline Ce-containing Layered Double Hydroxides**, Advanced Materials Research , 2011, 239-242, pp 375-379.

Dobrosz I., Jiratova K., Pitchon V., Rynkowski J.M. **Effect of the preparation of supported gold particles on the catalytic activity in CO oxidation reaction**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 234,187–197.

El-Sayed M., Link S., **Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods**, Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103, 8410.

Fetter G., Rivera, J.A., Jiménez Y., Xochipa M.M., Bosch, P., **Nickel distribution in (Ni, Mg)/Al- layered double hydroxides**, Applied Catalysis A: General, 2007, 316, 207-211.

Fierro-González J. C., Gates B. C., **Mononuclear Au^{III} and Au^I complexes bonded to zeolite NaY: Catalysts for CO oxidation at 298 K**, Journal of Physical Chemistry: B 2004, 108, 16999-17002.

Fu Q., Saltsburg H., Stephanopoulos M. F., **Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts**, Science, 2003, 301, 935.

Guzmán J., Carrettin S., Corma A., **Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO₂**, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127, 3286-3287.

Grisel R. J. H., Nieuwenhuys B. E., **Selective Oxidation of CO, over Supported Au Catalysts**, Journal of Catalysis, 2001, 199, 48.

Grisel R. J. H., Weststrate C. J., Goossens A., Crajé M. W. J., Van der Kraan M. A., Nieuwenhuys B. E., **Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment**, Catalysis Today, 2002, 72, 123.

Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N., **Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C**, Chemistry Letters, 1987, 405.

Haruta M., Yamada H., Kobayashi T., Iijima S., **Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide**, Journal of Catalysis, 1989, 115, 301.

Hernández J. A., **Oxidación Preferencial de CO sobre catalizadores de Au-CeO₂**, 2006, Tesis de Maestría.

Hori G. K., Schmidt L. D., **Transient kinetics in CO oxidation on platinum**, Journal of Catalysis, 1975, 38, 335.

Hunter P., Oyama S. T., **Control of Volatile Organic Compound Emissions**, Ed. Wiley Interscience. 2000, US, 127, 1a edición.

Igarashi H., Uchida H., Suzuki M., Sasaki Y., Watanabe M., **Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite**, Applied Catalysis A: General, 1997, 159, 159-169.

Ivanova S., Petit C., Pitchon V., **A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support**, Applied Catalysis. A: General, 2004, 267, 191–201.

Ivanova S., Pitchon V., Petit C., Herschbach H., Dorsselaer A.V., Leize E., **Preparation of alumina supported gold catalysts: Gold complexes genesis, identification and speciation by mass spectrometry**, Applied Catalysis. A: General, 2006, 298, 203–210.

Ito S. I., Fujimori T., Nagashima K., Yuzaki K., Kunimori K., **Strong rhodium-niobia interaction in Rh/Nb₂O₅, Nb₂O₅-Rh/SiO₂ and RhNbO₄/SiO₂ catalysts: Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation**, Catalysis Today, 2000, 57, 247-254.

Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., **Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃**, Journal of Catalysis, 1997, 171, 93-105.

Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., **Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃**, Journal of Catalysis, 1999, 182, 30.

Kim D. H., Lim M. S., **Kinetics of selective CO oxidation in hydrogen-rich mixtures on Pt/alumina catalysts**, Applied Catalysis A: General, 2002, 224, 27-38.

Knell A., Barnickel P., Baiker A., Wokaun A., **CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: Activity, deactivation behavior, and reaction mechanism** Journal of Catalysis, 1992, 137, 306-321.

Lin S. D., Bollinger M., Vannice M. A., **Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts**, Catalysis Letters, 1993, 17, 245.

López T., Bosch P., Ramos E., Gómez E., **Precursor Effect on Hydrotalcites Synthesis by the Sol-Gel Method**, Journal of Sol-gel Science and Technology, 1996, 7,77

López T., Bosch P., Ramos E., Gómez E., Novaro O., Acosta, D., Figueras F., **Synthesis and Characterization of Sol-Gel Hydrotalcites**, Structure and Texture, Langmuir, 1996, 39,189.

López T., Bosch, P., Asomoza, M. y Ramos, E., **DTA-TGA and FTIR Spectroscopies of Sol-Gel Hydrotalcites: Aluminium Source Effect on Physicochemical Properties**, Materials Letters, 1997, 31,311.

Mackenzie L. D., Cornwell D. A., **Introduction to Environmental Engineering**, McGraw –Hill Inc., 1991, US, 373, 1a edición.

Makino K., Mossoba M.M., Riesz P., **Chemical Effects of Ultrasound on Aqueous Solutions**, Journal of Physical and Chemistry, 1983, 87, 1369.

Margitfalvi J.L., Fási A., Hegedus M., Lónyi F., Gobölös S., Bogdanchikova N., **Au/MgO catalysts modified with ascorbic acid for low temperature CO oxidation**, Catalysis Today, 2002, 72, 157

Miyata S., **Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite Like Compounds**, Clays and Clays Minerals, 1983, 31, 305.

Morales-Vega N., **Intercalación de Protoporfirina-IX en Compuestos Tipo Hidrotalcita Al-Mg/VO₃**, 2009, Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas- IPN.

Oh S. H., Sinkevitch R. M., **Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation**, Journal of Catalysis, 1993, 142, 254-262.

Oh H. S., Yang J. H., Costello C. K., Wang Y. M., Bare S. R., Kung H. H., Kung M. C., **Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts**, Journal of Catalysis, 2002, 210, 375-386.

Olguin, M.T., Bosch, P., Acosta,D. y Bulbulian, S., **Sorption by Thermally Treated Hydrotalcites**, Clays and Clay Minerals, 1998, 46, 567.

Özkara S., Aksoylu A. E., **Selective low temperature carbon monoxide oxidation in H₂-rich gas streams over activated carbon supported catalysts**, Applied Catalysis A: General, 2003, 251, 75

Paredes S.P., **Compuestos Tipo Hidrotalcita: Síntesis, caracterización y Evaluación en Catálisis y Sorción**, 2007, Tesis Doctoral, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Park T., Choi S., Kim Y., **²⁷Al Solid-state NMR Structural studies of Hydrotalcite Compounds Calcined at Different Temperatures**, Bull. Korean Chem. Soc, 2009, 30, 149.

Pétrier C., Francony A., **Ultrasonic Waste-Water Treatment: Incidence of Ultrasonic Frequency on the Rate and Carbon Tetrachloride Degradation**, Ultrasonic Sonochemistry, 1997, 4, 295.

Ramos E., **Obtención de Hidrotalcitas por el Método Sol-Gel**, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa, 1997.

Rives V., **Characterization of Layered Double Hydroxides and their Decomposition Products**, Materials Chemistry and Physics, 2002, 75, 19.

Sato T., Wakabayashi T., Shimada M., **Solid State Ionics**, Ind. Eng. Chem., 1986, 25, 89.

Schubert M. M., Hackenberg S., Van Veen A. C., Muhler M., Plizak V., Behm R. J., **CO oxidation over supported gold catalysts -"Inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction** Journal of Catalysis, 2001, 197, 113-122.

Stephan J. J., Ponc V., **The thermal desorption of carbon monoxide from platinum and platinum-gold films** Journal of Catalysis, 1976, 42, 1-9.

Thompson H., Doraiswamy L.K., **Sonochemistry: Science and Engineering**, Ind. Eng. Chem., 1999, 38, 1215.

Torres Sánchez R. M., Ueda H., Tanaka K., Haruta M., **Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides**, Journal of Catalysis, 1997, 168, 125.

Trifiro F., Vaccari A., **Hydrotalcite Like Anionic Clays (Layered Double Hydroxides)**, Comprehensive Supramolecular Chemistry, 1996, 7, 251.

Tsubota S., Cunningham D. A. H., Bando Y., Haruta M., **Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO**, Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 91, 227-235.

Valden M., Park S., Lai X., Goodman D. W., **Structure sensitivity of CO oxidation over model Au/TiO₂ catalysts**, Catalysis Letters (1998), 56, 7-10

Wahlen J., De Vos D., Jacobs P., Alstersb P., **"Solid Materials as Sources for Synthetically Useful Singlet Oxygen"**, Advanced Synthesis Catalysis, 2004, 346, 152-164.

APÉNDICES

Apéndice A.- Celdas de combustible

En la actualidad se tiene la necesidad de investigar nuevas fuentes de energía, debido a que en el futuro la disponibilidad de combustibles fósiles disminuirá de manera significativa. Una opción es el empleo de celdas de combustible, las cuales requieren H_2 para producir energía (Figura A.1).

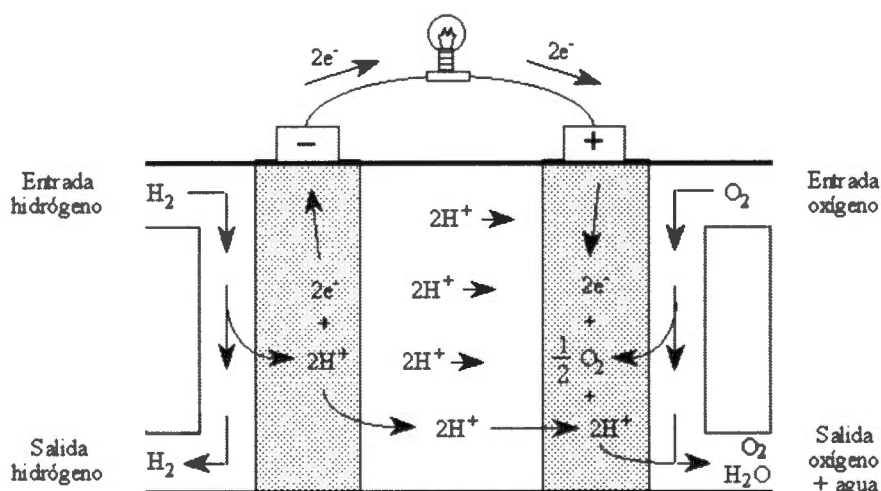


Figura A.1 Esquema representativo de una celda de combustible (Hernández, 2006)

Las celdas de membranas poliméricas operan entre 80 y 125 °C; la fuente de H_2 necesaria para estas celdas puede obtenerse vía reformación de hidrocarburos (Figura A.2) cuyo efluente pasa por el reactor donde se lleva a cabo la reacción de desplazamiento de gas de agua (water gas shift).



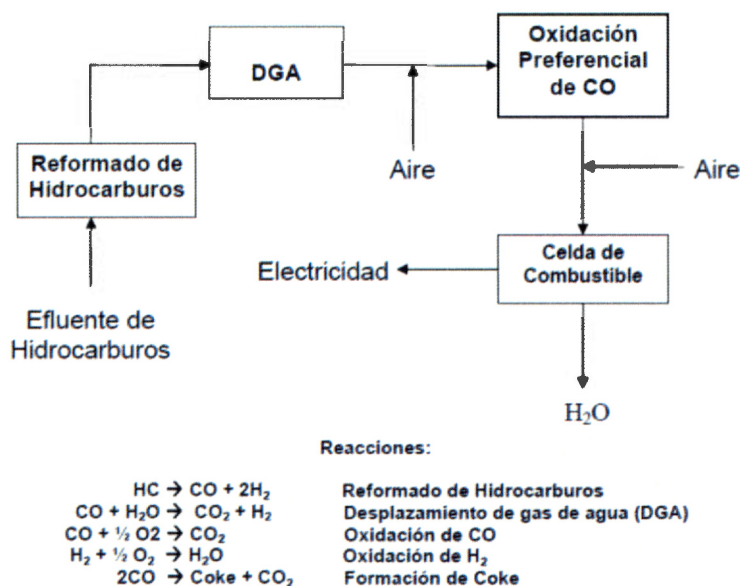


Figura A.2 Esquema general del proceso de producción de hidrógeno por medio de hidrocarburos

Al producirse esta reacción, la concentración de CO disminuye a 1 % vol. Sin embargo, la celda de combustible requiere una concentración de CO en la alimentación menor a 100 ppm. Esto se debe a que el ánodo de Pt de la celda (Figura A.3) sufre un envenenamiento por el CO provocando las disminuciones de energía eléctrica producida y el tiempo de vida útil. Por tal motivo, se ha utilizado la oxidación selectiva (Figura A.4) para obtener una corriente limpia de CO. Este proceso se ha utilizado desde los años sesenta para la eliminación de CO durante la síntesis de amoníaco, ya que este proceso es económico para la remoción de CO (Hernández, 2006).

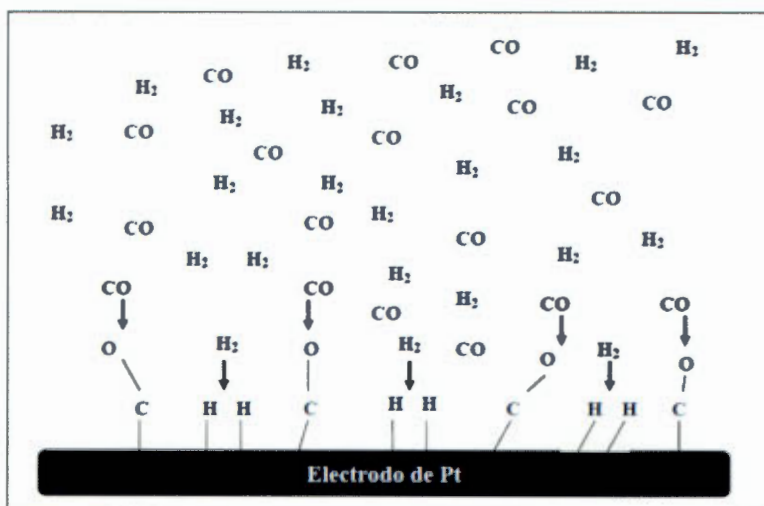


Figura A.3 Efecto del envenenamiento del electrodo de Pt por el CO

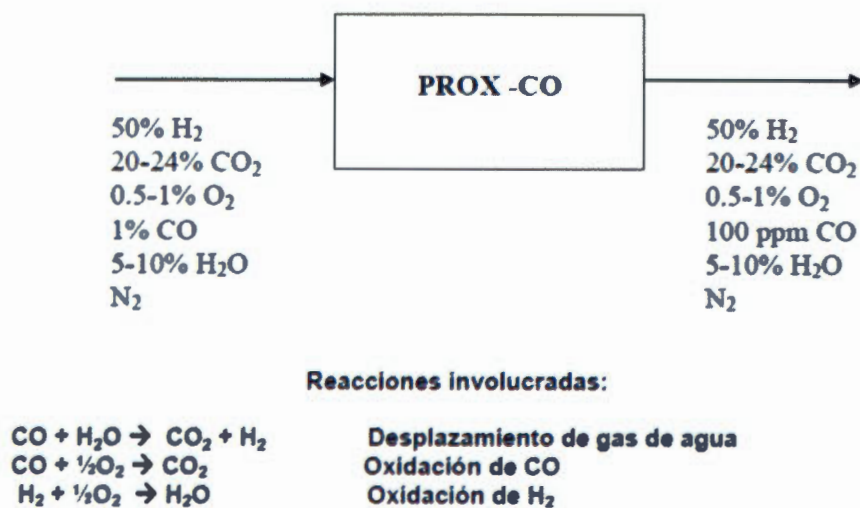


Figura A.4 Proceso de eliminación de CO

En la oxidación selectiva de CO para el proceso descrito se pierde menos de 0.5 % en volumen de H₂ en comparación con otros métodos como la metanación de CO, donde se consume entre 2 y 4 % de H₂

Apéndice B.- CTH, propiedades, usos y aplicaciones

Compuestos Tipo Hidrotalcita: Arcillas

Las arcillas son materiales formados por la destrucción de rocas que se encuentran dispersas en la superficie de la tierra, compuestas por diminutas partículas de tamaño similar a un coloide (0.5 a 3 micrómetros de diámetro). Las arcillas tienen diversos usos como: la producción de porcelana, como adsorbentes, catalizadores, intercambiadores iónicos, refractarios, filtros y agentes decolorantes (Brandon y Kaplan, 1999).

Este tipo de materiales tienen una capacidad para llevar a cabo intercambios iónicos. Así, dependiendo de la preferencia entre aniones y cationes, las arcillas se clasifican en:

- **Arcillas catiónicas:** Poseen dentro de su estructura, una deficiencia de carga positiva, generada por la sustitución isomorfa de iones metálicos de valencia diferente, en este caso menor. Esta deficiencia de carga es compensada por la introducción de cationes. Estos materiales se producen de manera sintética, así como naturalmente y son muy usadas en aplicaciones como catálisis (para hidrodesulfuración o convertidores catalíticos en autos).

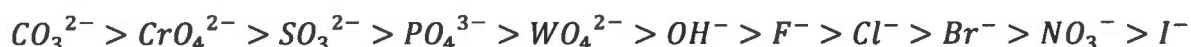
- . **Arcillas aniónicas:** Contienen carga positiva en demasía en su estructura la cual es compensada por iones negativos en su superficie. Debido a sus propiedades como son altas áreas superficiales al estar calcinadas y propiedades básicas, su uso industrial es muy común pero en la naturaleza son muy escasas por lo que se genera la necesidad de estudiar nuevos métodos para su síntesis. Las hidrotalcitas están contenidas en este grupo de arcillas.

Propiedades de los compuestos tipo hidrotalcita

Se han estudiado las propiedades de retención aniónica de los CTH. Estudios realizados (Cavani y col., 1991) predicen que para CTH con Mg/Al los intercambian aniones selectivamente en el siguiente orden:



Orden similar al que presentó Miyata (1983):



La capacidad de intercambio de los aniones depende en mayor medida de las interacciones electrostáticas de las cargas positivas de la lámina y de los aniones entre cada una de ellas. De manera general se ha encontrado mayor estabilidad para compuestos tipo hidrotalcita con aniones divalentes, la cual se observa con el ión carbonato, el cual resulta prácticamente imposible de sustituir, por lo cual si se desea llevar un intercambio, se recomiendan usar como precursor en la síntesis aniones monovalentes tales como el NO_3^- o algunos aniones orgánicos específicos para así disminuir la interacción y facilitar el intercambio.

Referente al tipo de aniones que pueden compensar la capa tipo brucita, teóricamente se podría tener un número infinito de aniones que pudieran introducirse, el problema se presenta en los métodos de obtención. Se han logrado introducir una gran variedad de especies aniónicas por diversos métodos de preparación. Entre los tipos de aniones existentes destacan:

- **Aniones inorgánicos:** F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(ClO_4)^-$, $(IO_3)^-$, $(OH)^-$, $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN_6)]^{3-}$, etc.

- **Isopolianiones:** $(V_{10}O_{28})^{6-}$, $(V_2O_{12})^{4-}$, $(V_2O_7)^{6-}$, $(Mo_7O_{24})^{6-}$, $(W_7O_{24})^{6-}$, etc.
- **Heteropolianiones:** $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, etc.
- **Aniones orgánicos:** carboxilatos, derivados del benceno, compuestos aromáticos, alquilsulfatos, etc.

Esta diversidad de compuestos que han logrado sintetizarse apuntan al papel que pueden desarrollar los compuestos tipo hidrotalcita en diversos campos, ya sea si se trata de eliminar aniones de aguas residuales tales como: cromo hexavalente (en forma de cromato, dicromato o bicromato), yoduros, fosfatos, cianuros, arseniatos, ferrocianuros, (Ramos, 1997), o introducir otros tipos de aniones provenientes de colorantes fotoactivos para su posterior uso como fotocatalizadores. (Wahle y col., 2004).

Usos y aplicaciones

La primera aplicación de los CTH fue descrita en 1971, al patentarse como catalizador en procesos de hidrogenación y a partir de 1980 comienza a utilizarse en áreas como la industrial o en medicina. Debido a sus propiedades se han usado con buenos resultados en aplicaciones catalíticas o como adsorbentes y su estudio se ha incrementado mucho en las últimas dos décadas.

En la Figura B.1, se muestran las aplicaciones más comunes para este tipo de compuestos (Cavani y col., 1991).

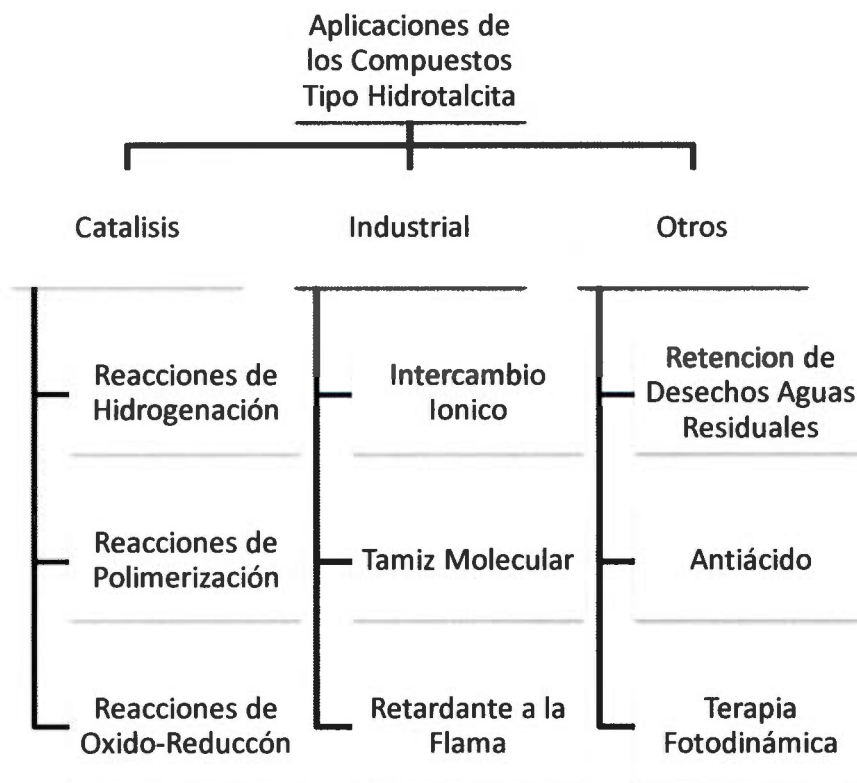


Figura B.1 Aplicaciones de los compuestos tipo hidrotalcita.

En la terapia fotodinámica se utilizan CTH como soportes de colorantes fotoactivos, los cuales se utilizan para tratar tumores cancerígenos en etapa avanzada (nivel III).

Una fuente de energía como radiación infrarroja o UV permite activar el colorante fotoactivo que se encuentra anclado en el CTH, para que este ataque de manera selectiva a células cancerosas en la piel por ejemplo.

Procedimientos de Preparación de Compuestos Tipo Hidrotalcita

Se han desarrollado diversos métodos de síntesis para los CTH, los cuales han permitido manipular de manera eficiente diversas propiedades de los mismos, como el grado de cristalinidad y la pureza o área superficial específica.

Al sintetizar un CTH es importante mantener una atmósfera con un gas inerte para evitar el ingreso a la estructura de aniones de compensación carbonato, los cuales se forman por la interacción del CO_2 en el ambiente con la solución de síntesis. Los métodos de síntesis de CTH se pueden clasificar en dos grandes grupos, como se muestra en la Figura B.2:

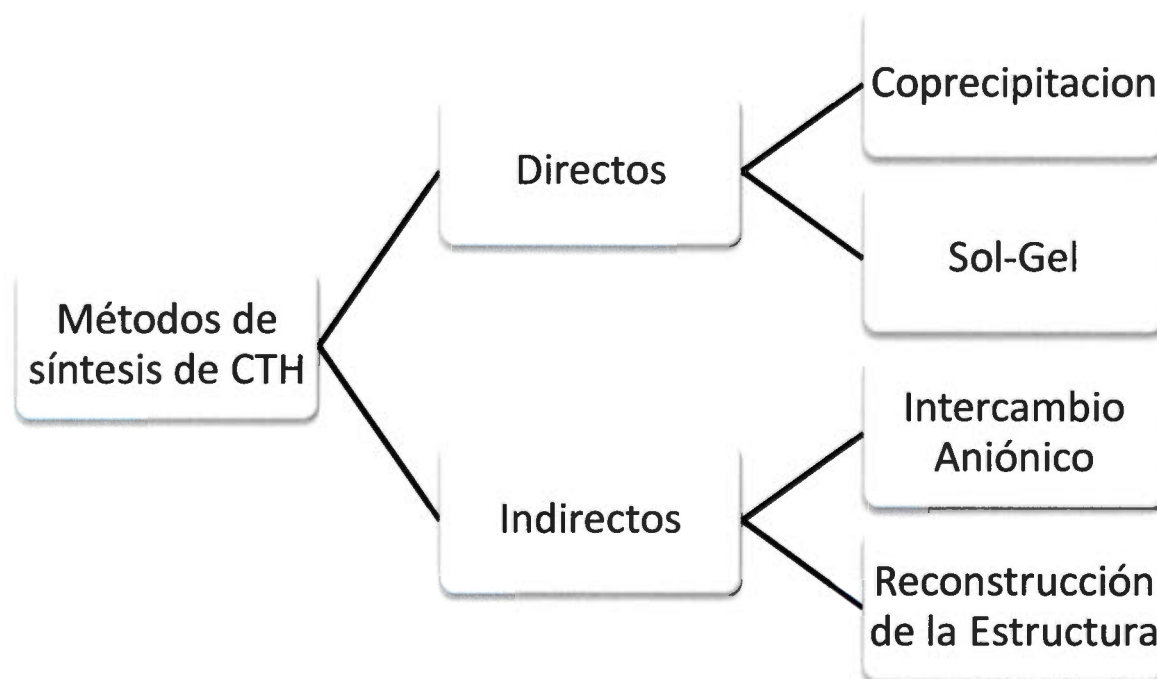


Figura B.2 Clasificación de los métodos de síntesis para CTH

Es importante mencionar que los métodos mencionados en la Figura B.2 se han mejorado con el uso de irradiación tanto de ultrasonido como de microondas logrando la reducción de tiempos, así como de temperaturas de síntesis (Paredes y col., 2007).

Métodos Directos de Síntesis

Método convencional de coprecipitación

El método más común empleado para la preparación de compuestos tipo hidrotalcita se basa en la precipitación simultánea (coprecipitación) de cationes con diferente valencia en disolución acuosa, al agregar un agente precipitante.

Coprecipitación a pH constante

Se disuelven las sales precursoras y por otro lado el agente precipitante, que brindará un pH básico durante la síntesis. Ambas soluciones se calientan y posteriormente se depositan en un tercer recipiente controlando la agitación de la mezcla para tener un pH final aproximado de 10.

El precipitado obtenido al final del proceso se deja en un reactor con presión y temperatura controladas por un periodo que va desde 24 hasta 48 h. Al terminar este proceso, el precipitado se filtra y se lava para finalmente secar el CTH (Cavani y col., 1991).

Coprecipitación a pH variable

También conocido como coprecipitación a alta saturación, los CTH sintetizados poseen un grado menor de cristalinidad que los sintetizados por el método mencionado anteriormente. La diferencia principal radica en que la solución de las sales se agrega directamente a la del agente precipitante con una agitación vigorosa. El proceso de cristalización es similar al usado a pH constante.

Método sol-gel

El procedimiento sol-gel consiste de manera general en la formación de redes o cadenas de átomos, que se forman por la dispersión de alcóxidos metálicos que contengan Al^{3+} y Mg^{2+} en solución líquida (sol), para formar una fase en la cual se tendrá un líquido disperso en un sólido (gel) al que se somete posteriormente a un

tratamiento térmico, obteniendo de esta forma compuestos cristalinos con mayores áreas de contacto a las obtenidas por el método de coprecipitación.

El sol es una dispersión coloidal de alcóxidos. El gel es un sistema polimérico, producto de una policondensación química, que al ser tratado térmicamente se convierte en un sólido cristalino (Brinker y Scherer, 1990). El uso de irradiación de microondas como el de ultrasonido permite mejorar la cristalización del sólido después de la formación del gel.

Métodos Indirectos de Síntesis

En este caso se han encontrado diversas formas de lograr el intercambio aniónico dentro de la estructura de los CTH, siendo los más representativos los siguientes:

Intercambio Aniónico

Este proceso se lleva a cabo por las propiedades intrínsecas de los CTH. Al existir una diferencia en la fuerza electrostática que se guarda entre los diferentes tipos de aniones con la estructura laminar de los CTH en sí, así como la afinidad de estas especies aniónicas con los mismos, existe la posibilidad de que con el paso del tiempo al estar en contacto ciertos aniones (en solución por ejemplo) se intercambien con otros dentro de la estructura misma del compuesto. Permitiendo así producir ciertas combinaciones de CTH con diferentes aniones intercalados. Este proceso resulta útil ya que existen ciertos escenarios donde los precursores para la síntesis del CTH no están disponibles (sales de Mg o Al con los aniones requeridos por ejemplo).

En este método el problema en sí radica en que el tiempo para que se lleve a cabo el intercambio tiende a ser muy largo (cuestión de días o semanas) además de que por esta vía resulta prácticamente imposible realizar un control de las propiedades físicas del CTH como el tamaño de partícula o el área superficial de los mismos.

En años recientes se ha buscado el mejorar esta vía de síntesis por diferentes métodos, siendo la irradiación de ondas ultrasónicas y de microondas las que han mostrado resultados más satisfactorios (Fetter y col., 2007: Paredes y col., 2007).

Reconstrucción de la Estructura

Se ha estudiado también la síntesis de CTH por medio de la regeneración de la estructura a partir de un CTH con componente interlaminar de carbonatos calcinado. Esta regeneración recibe el nombre de efecto memoria y se efectúa mediante el siguiente proceso (Miyata, 1983):

Cuando se calienta entre 500 y 800 °C, las láminas del CTH se destruyen formándose una mezcla de óxidos de aluminio y magnesio, además de CO₂ y H₂O. La estructura laminar original de los compuestos tipo hidrotalcita se puede reconstruir con una rehidratación incorporando aniones a pH controlado.

Además las muestras sintetizadas por este medio suelen mostrar propiedades texturales muy similares a las de las muestras sintetizadas por métodos directos, aunque en algunos casos estas diferencias tienden a ser significativas. Esto puede resultar favorable o contraproducente dependiendo del uso final que se le quiera dar a los CTH sintetizados.

De igual manera existen ciertos escenarios donde resulta complicado obtener los precursores. Es en este momento donde resulta importante definir qué vía de síntesis resulta más conveniente a seguir según el fin que se esté buscando.

Irradiación con Microondas

La irradiación de microondas puede utilizarse en los métodos mencionados en la sección anterior con el fin de reducir el tiempo de síntesis y las temperaturas a las que se lleva a cabo la misma. En este caso, el tratamiento hidrotérmico en autoclave se sustituye por la irradiación. Esto permite además mantener un grado de cristalinidad similar (Fetter y col., 2007) o en algunos casos reducir el tamaño de las

partículas sintetizadas o lograr una distribución más uniforme de los octaedros en comparación con los métodos de síntesis convencionales ([Chen y col., 2011](#)).

Método con irradiación de ultrasonido

El proceso de irradiación ultrasónica se utiliza, de la misma manera que con las microondas, para obtener una reducción de tiempo de síntesis de los CTH, mejorando el área superficial de los CTH sintetizados a costa de una ligera pérdida de cristalinidad de los materiales ([Paredes y col., 2007](#)). El método ha sido eficiente para la síntesis de CTH de acuerdo a estudios realizados por [Fetter y col. \(2007\)](#). El principio de uso de las ondas ultrasónicas surge a partir de un área de la ciencia conocida como Sonoquímica, los detalles de este concepto se incluyen en el Apéndice C1-C3.

La irradiación ultrasónica tiene muchas aplicaciones en diferentes campos de la física, la química, la tecnología y la medicina. Las ondas ultrasónicas se emplean desde hace tiempo en dispositivos de detección y comunicación llamados sonares, de gran importancia en la navegación. Entre las aplicaciones de la ultrasónica están la determinación de propiedades de la materia como la compresibilidad o la elasticidad. Los ultrasonidos también se emplean para producir emulsiones, como la leche homogeneizada o las de las películas fotográficas, y para detectar fallos en materiales industriales ([Pétrier y Francony, 1997](#)). Otros usos se presentan de igual forma en el Apéndice C.

Apéndice C.- Irradiación ultrasónica

C.1 Sonoquímica

Los sonidos son ondas elásticas producidas por las vibraciones de los cuerpos que se propagan a través de los fluidos y otros materiales elásticos, como pueden ser bloques de concreto o materiales poliméricos. En los humanos, esto es detectable siempre que exista una vibración con una frecuencia comprendida entre 20 y 20 000 Hz. Estas vibraciones llegan al oído interno transmitidas normalmente a través del aire y a veces se restringe el término 'sonido' a la transmisión en este medio (Thompson y Doraiswamy, 1999) ya que estas ondas no pueden viajar a través del vacío. Los sonidos con frecuencias superiores a 20,000 Hz se denominan ultrasonidos u ondas ultrasónicas y no son perceptibles por el ser humano; para los sonidos con frecuencias inferiores a 20,000 Hz se denominan ondas sónicas.

La sonoquímica involucra la aplicación de ondas sónicas y ultrasónicas en procesos químicos. El origen del efecto químico del ultrasonido en los líquidos (efecto sonoquímico) es el fenómeno de cavitación.

C.2 Cavitación

Ocurre cuando una energía sónica o ultrasónica de alta frecuencia se difunde o aplica en un líquido como una onda, con ciclos alternados de compresión y expansión. Si la onda de expansión es lo suficientemente poderosa, pueden generarse presiones negativas que traen como resultado que las moléculas empiecen a separarse formando "microburbujas" o cavidades. Las cavidades así formadas absorben la energía proveniente de las ondas ultrasónicas y crecen rápidamente hasta llegar a un tamaño máximo dependiendo de la intensidad del sonido. Durante los ciclos de expansión, la presión negativa que se ejerce sobre las burbujas hace que en ellas se acumulen pequeñas cantidades de gases disueltos y vapor del solvente. Durante el ciclo de compresión la cavidad gaseosa se comprime rápidamente para producir su implosión o colapsamiento (Makino y col., 1983).

Se debe notar sin embargo que este proceso no es elástico, es decir la energía ganada durante la expansión no se entrega totalmente durante la compresión. Es por esto que las burbujas van aumentando su tamaño gradualmente durante los ciclos hasta llegar a un “tamaño crítico”, posteriormente estas mismas burbujas colapsan violentamente, generando gran cantidad de energía. Este colapso establece un ambiente inusual para las reacciones químicas. Los gases y vapores del interior de la cavidad están tan comprimidos que generan intenso calor y crean regiones llamadas “hot spots” o puntos calientes, con presiones de hasta 1000 atm, temperaturas máximas de 5000 K y ciclos de calentamiento y enfriamiento de 10,000 millones de grado Kelvin por segundo. Si bien la temperatura de estos puntos es extraordinariamente alta, la región en sí es tan pequeña que el calor se disipa rápidamente (Adewuyi, 2001). En la Figura C.1 se ejemplifica a detalle el proceso de cavitación.

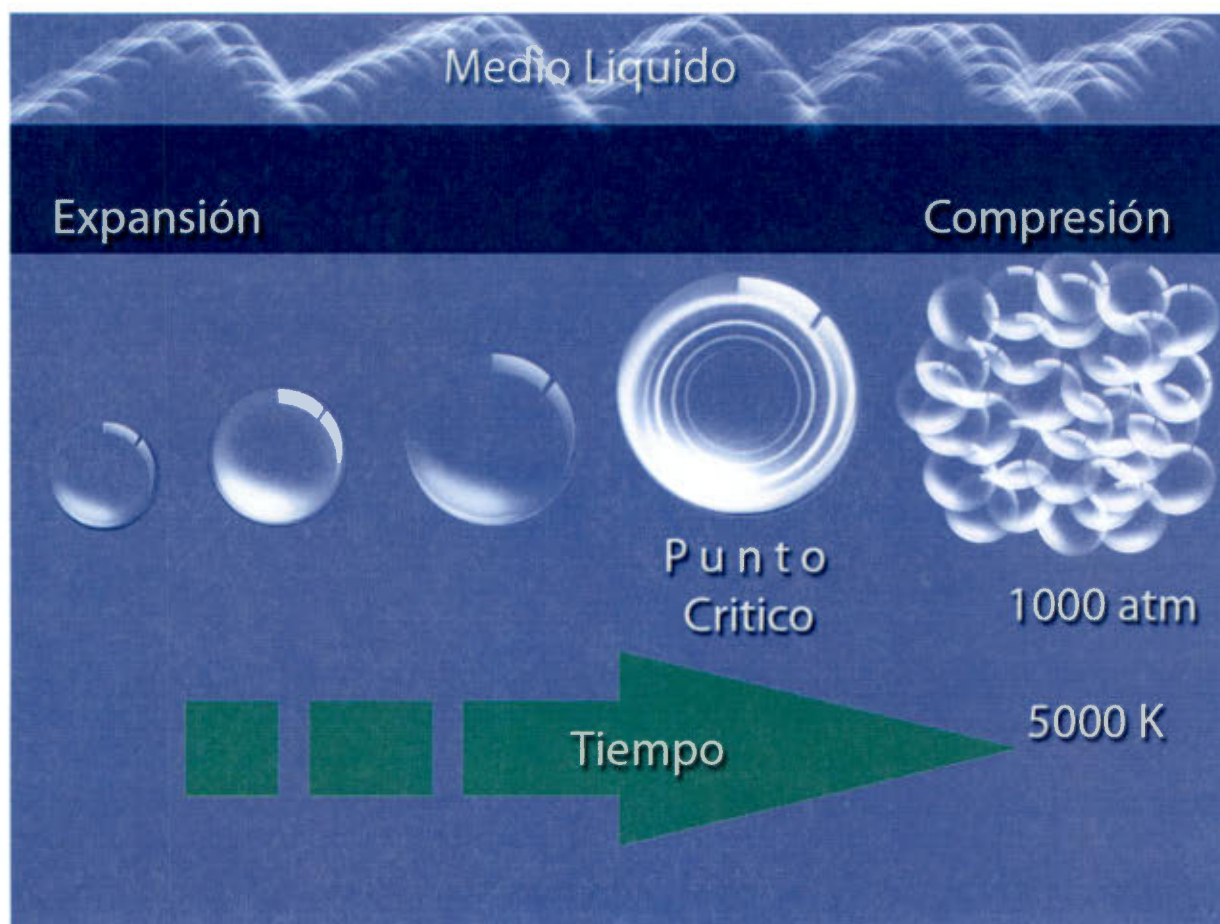


Figura C.1 Proceso de cavitación. El líquido irradiado con ultrasonido produce burbujas. Estas burbujas oscilan, creciendo durante la fase de expansión de la onda de sonido comprimiéndose en la fase contraria. Bajo estas condiciones las burbujas pueden colapsar violentamente, generando muy altas temperaturas y presiones. (Paredes, 2007)

Las primeras reacciones químicas en medio líquido se dan a causa de estas extremas condiciones: las altas temperaturas y presiones generadas proveen la energía de activación requerida para la fragmentación de las moléculas (ruptura de enlaces) generando especies más pequeñas o radicales, los cuales pueden a su vez causar reacciones secundarias. Un ejemplo de ello es la producción de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) considerado como un oxidante muy fuerte, no específico, el cual se

escapa de la burbuja y reacciona rápidamente con los compuestos en solución. Otro ejemplo de ello es el hecho de que las ondas ultrasónicas mediante los radicales producidos ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{N}$, etc.), pueden convertir sustratos orgánicos no deseados como los contaminantes en compuestos mucho menos peligrosos que los originales o en compuestos inocuos como el dióxido de carbono y el agua (Canals y col., 2001).

La vida media de este fenómeno se mide en microsegundos y, frecuentemente, permite incrementar las reactividades químicas por factores superiores al millón de veces. Desde hace unos pocos años los científicos están aprendiendo a conocer y dominar esta nueva técnica, la sonoquímica, lo que puede traducirse en muy variadas y beneficiosas consecuencias (Canals y col., 2001).

C.3 Factores que afectan el proceso sonoquímico en soluciones acuosas

El fenómeno sonoquímico o de cavitación es influenciado por factores tales como: la naturaleza y propiedades fisicoquímicas de los disolventes así como el tipo de soluto presente (sólido, líquido o gas). Se ha observado que la cavitación se favorece para líquidos con las siguientes propiedades: baja viscosidad y alta presión de vapor. Para líquidos con baja viscosidad el efecto de cavitación se incrementa debido a que las fuerzas intermoleculares pueden ser vencidas rápidamente a medida que la formación, crecimiento e implosión de las burbujas formadas se incrementa. En el caso de líquidos con presiones de vapor altas, se incrementa la intensidad de la cavitación ya que a presiones de vapor altas, mayor cantidad de vapor tiene la oportunidad de difundirse dentro de las burbujas haciendo así más violenta la implosión, incrementándose también las condiciones de presión y temperatura generadas después de la implosión, a estas zonas se les denomina sitios calientes [Hot Spots]. En general al incrementarse las presiones y temperaturas en los sitios calientes, se incrementa la posibilidad de que una reacción química se efectúe.

C.4 Aplicaciones

Se han realizado numerosas investigaciones usando diversas clases de sistemas: líquidos con sólidos en suspensión, mezclas líquidas homogéneas, polímeros en disolución y mezclas heterogéneas, sobre sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos, etc. La gama de posibilidades que se está desarrollando es muy amplia, incluyendo el uso industrial próximo de algunas de ellas. Por citar algunas de las más prometedoras, en sistemas líquidos que contienen partículas metálicas en suspensión, se puede conseguir que impacten entre sí a velocidades en teoría de unos 2000 kilómetros por hora, con temperaturas tales que es posible su fusión selectiva. Ello se traduce en modificaciones notables en la textura superficial y en la reactividad ([Mackenzie y Cornwell, 1991](#)).

La acción de los ultrasonidos sobre ciertas mezclas de hidrocarburos conduce a resultados semejantes a los que se obtienen mediante los complejos sistemas de pirólisis a alta temperatura, que constituyen el fundamento de la compleja industria petroquímica actual. Diversas moléculas de polímeros han sido fragmentadas y modificadas. De gran interés farmacológico y médico, para la dispensación de medicamentos, se considera la obtención de pequeñas microesferas de proteínas que pueden contener en su interior diversas sustancias, incluso líquidos insolubles en agua. Otras consecuencias se refieren a la realización relativamente fácil de complejas reacciones orgánicas y organometálicas. La obtención en medios heterogéneos de polvos metálicos amorfos tendrá implicaciones tecnológicas en los próximos años, ya que por ejemplo, el polvo amorfo de hierro ha resultado ser un excelente catalizador para la síntesis de combustibles líquidos a partir de monóxido de carbono y de hidrógeno procedentes del tratamiento del carbón. Otro campo importante es la mejora de las propiedades de catalizadores metálicos así como la obtención de nuevos catalizadores heterogéneos ([Adewuyi, 2001](#)).

En medicina, los ultrasonidos se emplean como herramienta de diagnóstico, para destruir tejido enfermo y para reparar tejidos dañados. Como herramienta de diagnóstico, los ultrasonidos son frecuentemente más reveladores que los rayos X, que no son tan útiles para detectar las sutiles diferencias de densidad que aparecen en ciertas formas de cáncer; también se emplean con mucha frecuencia para producir imágenes del feto durante el embarazo. En fisioterapia se han utilizado con éxito dispositivos diatérmicos en los que se emplean ondas ultrasónicas para producir calor interno como resultado de la resistencia de los tejidos a las ondas (Mackenzie y Cornwell, 1991).

Apéndice D.- Cromatografía de Gases

En las figuras D.1-D.4 se presentan los cromatogramas de gases de los compuestos usados en la reacción de oxidación y oxidación selectiva de CO.

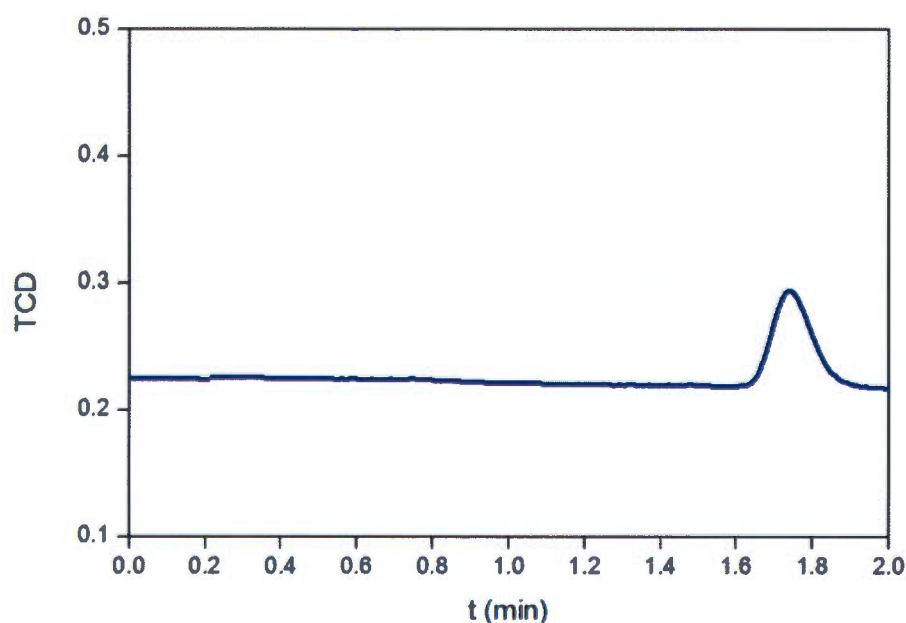


Figura D.1 Cromatograma del CO. Helio como gas de arrastre

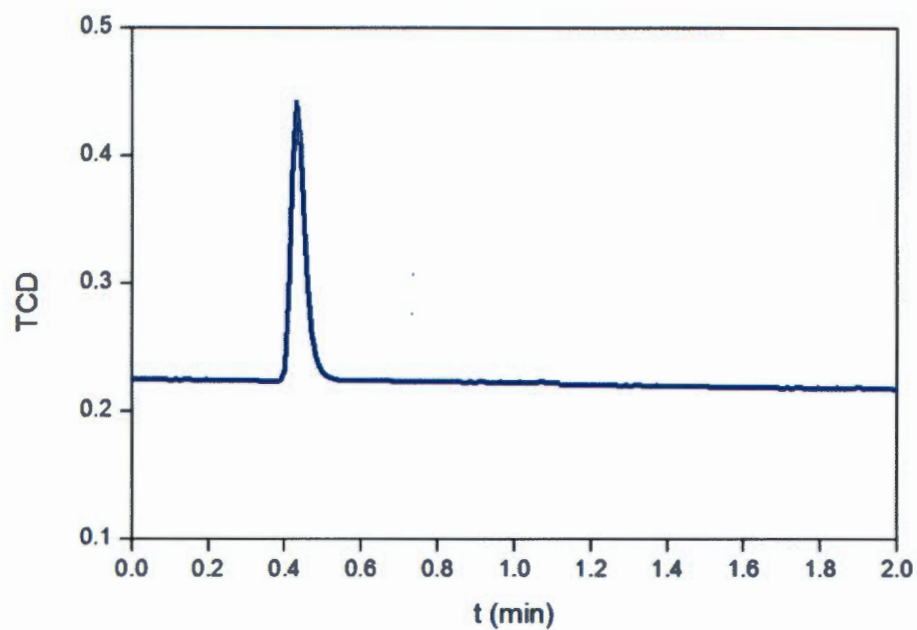


Figura D.2 Cromatograma del O_2 . Helio como gas de arrastre

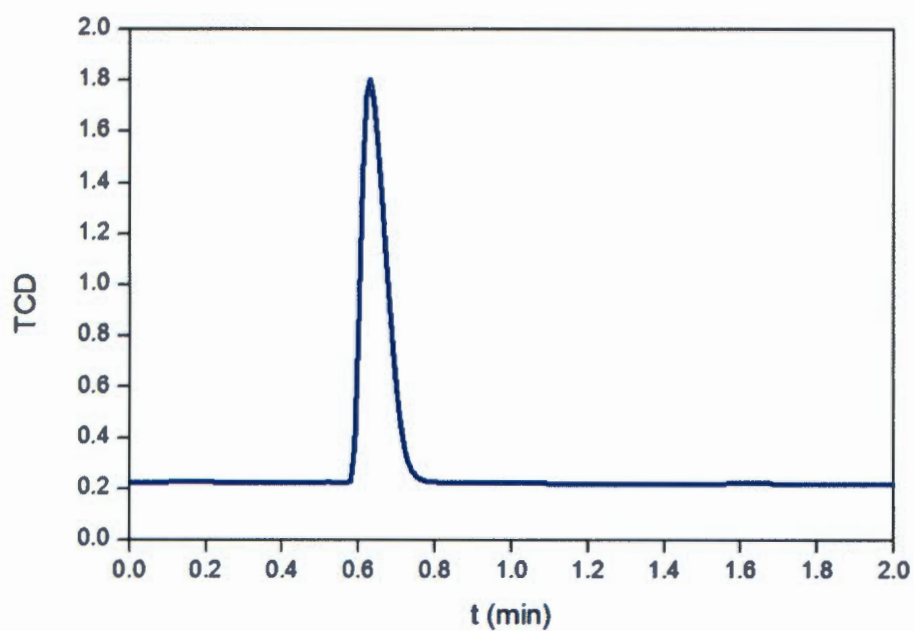


Figura D.3 Cromatograma del N_2 . Helio como gas de arrastre

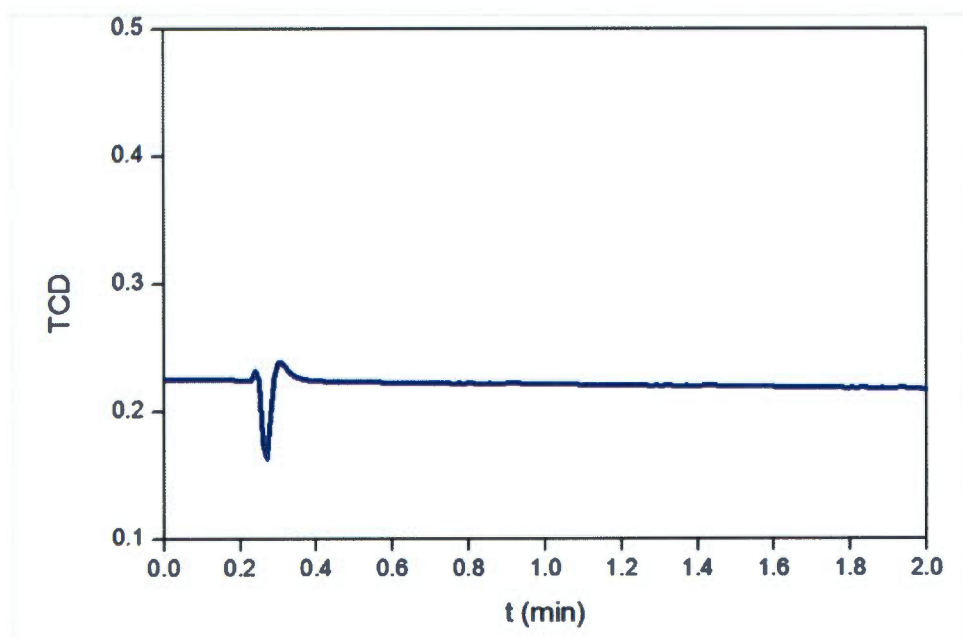
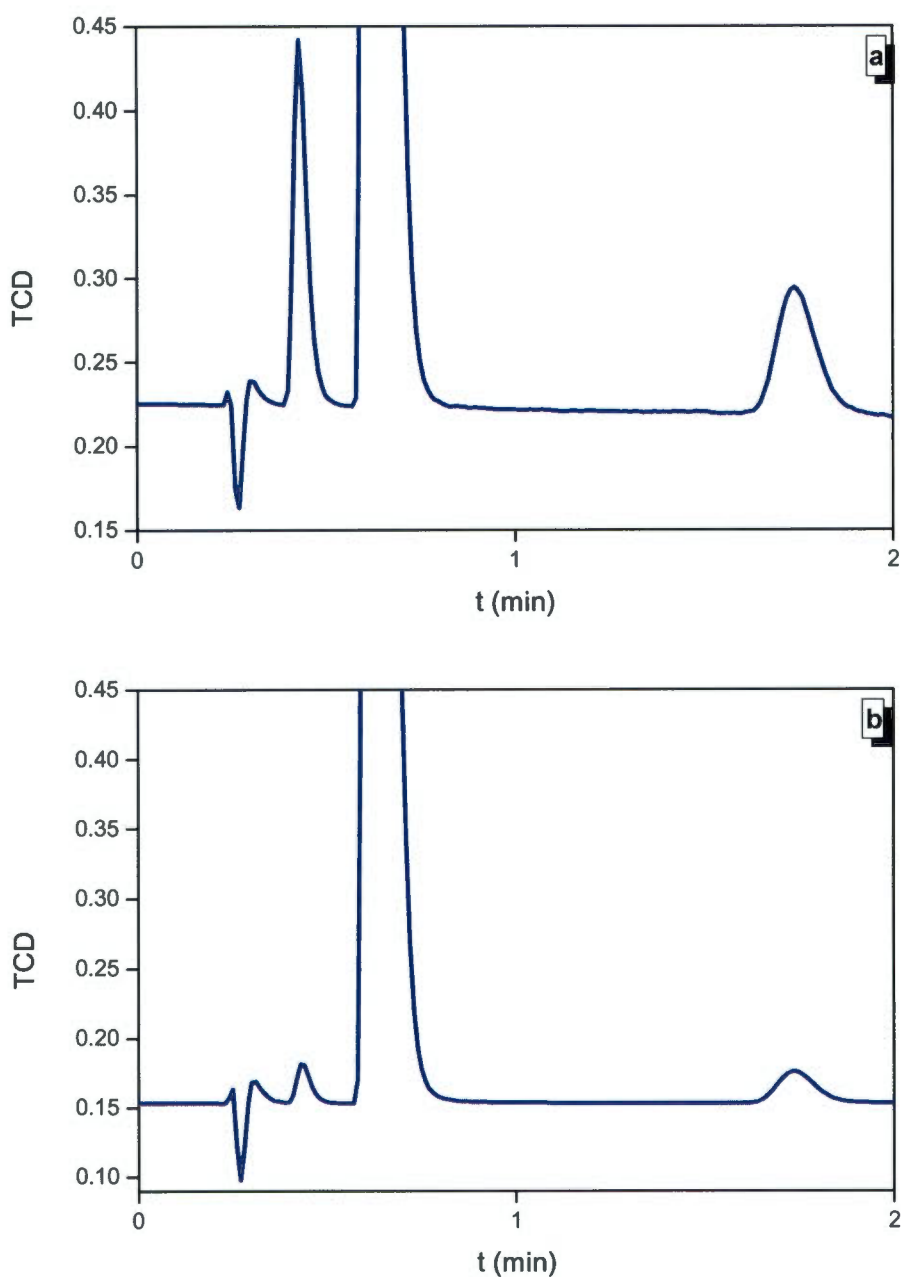


Figura D.4 Cromatograma del H_2 . Helio como gas de arrastre

La señal del hidrógeno aparece como negativa debido a que la conductividad térmica de este es más alta que la del helio que se usó como gas de arrastre.

La Figura D.5 presenta un cromatograma de la mezcla de gases antes y después de reacción.



**Figura D.5 Cromatograma de la mezcla de gases antes y después de reacción
(CO-O₂-N₂-H₂)**

8. BIBLIOGRAFÍA

- Alarcón-Rojo, A. D. 1992. Constitución química y bioquímica del músculo y calidad de la carne. Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Zootecnia, División de Posgrado e Investigación.
- Alasnier, C., Meynier, A., Viau, M. y Gandemer, G. 2000. Hydrolytic and oxidative changes in the lipids of chicken breast and thigh muscles during refrigerated storage. *Journal of Food Science*, 65(1): 9 –14.
- Almajano, M. R., Carbó, R., Delgado, M. E. y Gordon M. H. 2007. Effect of pH on the antimicrobial activity and oxidative stability of oil-in-water emulsions containing caffeic acid. *Journal of Food Science*, 72(5): 258-263.
- Ander, P. y Sonnessa, A. J. 1979a. Solubilidad de sales iónicas. Iones en solución. En: Principios de Química. Introducción a los Conceptos Teóricos. Editorial Limusa, México, pp. 275-280.
- Ander, P. y Sonnessa, A. J. 1979b. Variables que afectan las concentraciones de equilibrio. Equilibrio químico. En: Principios de Química. Introducción a los Conceptos Teóricos. Editorial Limusa, México, pp. 489-494.
- Areias, F., Valentao, P., Andrade, P. B., Ferreres, F. y Seabra, R. M. 2000. Flavonoids and phenolic acids of sage: influence of some agricultural factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12): 6081-6084.
- Argueta, A. 1994. Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana. Vol. III. Instituto Nacional Indigenista, México, pp. 1222, 1223 y 1257.
- Aruoma, O. I., Halliwell, B., Aeschbach, R. y Löliger, J. 1992. Antioxidant and pro-oxidant properties of active rosemary constituents: carnosol and carnosic acid. *Xenobiotica*, 22(2): 257-268.
- Bala, K., Marshall, R.T., Stringer, W. C. y Naumann, H. D. 1979. Stability of sterile beef and beef extract to protease and lipase from *Pseudomonas fragi*. *Journal of Food Science*, 44(5): 1294–1298.
- Bartolomé, B., Estrella, I. y Hernández, M. T. 2000. Interaction of low molecular weight phenolics with proteins (BSA). *Journal of Food Science*, 65(4): 617-621.
- Betancourt, Y., Gutiérrez, M. A. y Betancourt, I. 2003. Red mexicana de plantas medicinales. Red de plantas medicinales de Tlaxcala. <http://www.geocities.com/florbach/>. Fecha de consulta: 01-10-2003.

- Bhagavan, H. N. y Nair, P. P. 1992. Antioxidants in dietary fats. En: *Fatty acids in Foods and their Health Implications*. Ching Kuang Chow (Ed.), Marcel Dekker, Nueva York, pp. 329–336.
- Bourges-Rodríguez, H. 2000. Los lípidos en la nutrición humana. En: *Cuadernos de Nutrición*. Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán.
<http://www.aerobicos.com.mx>. Fecha de consulta: 20-10-2008.
- Brewer, M. S. 1998. What is “warmed-over-flavor”? National Pork Board. American Meat Science Association. <http://www.porkboard.org/>. Fecha de consulta: 09-11-2001.
- Brewer, M. S. 2009. Irradiation effects on meat flavor: A review. *Meat Science*, 81 (1): 1-14.
- Carballo-García, B. M. y López de Torre, G. 1991. Productos Cárnicos. En: *Manual de Bioquímica y Tecnología de la Carne*. Ediciones A. Madrid Vicente, Madrid, España, pp. 108-110.
- Casado-Vela, J. 2008. Purificación y caracterización cinética de polifenol oxidasa de tomate.
http://descargas.cervantesvirtual.com/servlet/SirveObras/01604074325695063002257/013113_3.pdf. Fecha de consulta: 05-septiembre-2008.
- Ciencia y Desarrollo. 2008.
<http://www.conacyt.mx/comunicacion/Revista/211/Articulos/Oregano/Oregano.swf>.
Fecha de consulta: 02-junio-2008.
- Colby, D. S. 1987. Función de las proteínas. Fijación. En: *Compendio de Bioquímica*. Editorial El Manual Moderno, pp. 29 - 44.
- Coppen, P.P. 1994. The use of antioxidants. En: *Rancidity in Foods*. Allen, J. C. y Hamilton, R. J. (Eds.). Chapman and Hall, Londres, Gran Bretaña, pp. 84-103.
- Cortés, F. 2000. Medicine, myths and magic the folk healers of a Mexican market. *Economic Botany*, 54(4): 427-438.
- Cuvelier, M. E., Berset, C. y Richard, H. 1994. Antioxidant constituents in sage (*Salvia officinalis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(3): 665-669.
- Chaijan, M., Benjakul, S., Visessanguan, W., Lee, S. y Faustman, C. 2008. Interaction of fish myoglobin and myofibrillar proteins. *Journal of Food Science*, 73(5): 292-298.
- Chaiyasit, W., McClements, D. J. y Decker, E. A. 2005. The relationship between the physicochemical properties of antioxidants and their ability to inhibit lipid oxidation in

- bulk oil and oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(12): 4982–4988.
- Chang, S. S., Ostric-Matijasevic, B., Hsieh, O. A. L. y Huang, C. 1977. Natural antioxidants from rosemary and sage. *Journal of Food Science*, 42(4): 1102-1106.
- Cheftel, J. C., Cuq, J. L. y Lorient, D. 1989a. Desnaturalización de las proteínas. Agentes químicos. En: *Proteínas Alimentarias. Bioquímica. Propiedades Funcionales. Valor Nutritivo. Modificaciones químicas*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 37-47.
- Cheftel, J. C., Cuq, J. L. y Lorient, D. 1989b. Los principales sistemas proteicos alimenticios. El sistema proteico muscular. En: *Proteínas Alimentarias. Bioquímica. Propiedades Funcionales. Valor Nutritivo. Modificaciones Químicas*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 141-166.
- Cheftel, J. C., Cuq, J. L. y Lorient, D. 1989c. Propiedades físico-químicas de los aminoácidos y de las proteínas. En: *Proteínas Alimentarias. Bioquímica. Propiedades Funcionales. Valor Nutritivo. Modificaciones Químicas*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 5-36.
- Cheftel, J. C., Cuq, J. L. y Lorient, D. 1989d. Propiedades funcionales de las proteínas. En: *Proteínas Alimentarias. Bioquímica. Propiedades Funcionales. Valor Nutritivo. Modificaciones Químicas*. Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 49-105.
- Cheftel, J. C., Cuq, J. L. y Lorient, D. 1993. Aminoácidos péptidos y proteínas. En: *Química de los Alimentos*. Fennema, O. R. (Ed.), Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 275-414.
- Cheftel, J. C. y Cheftel, H. 1992. Oxidación de lípidos. En: *Introducción a la Bioquímica y Tecnología de los Alimentos. Volumen I*. Editorial Acribia, Zaragoza, España. pp. 295-290.
- Cheng, Z., Zhou, H., Yin, J. y Yu, L. 2007. Electron spin resonance estimation of hydroxyl radical scavenging capacity for lipophilic antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9): 3325-3333.
- Dainty, R. H., Shaw, B. G. y Roberts, T. A. 1983. Microbial and chemical changes in chill-stored red meats. *Food Microbiology*, 1: 151 - 177.
- Decker, E. A. 1998. Strategies for manipulating the prooxidative/antioxidative balance of foods to maximize oxidative stability. *Trends in Food Science and Technology*, 9: 241-248.

- Decker, E. A. y Hultin, H. O. 1991. Lipid oxidation in muscle foods via redox iron. En: Lipid Oxidation in Food. St. Angelo, A. J. (Ed.). American Chemical Society at the Fourth Chemical Congress of North America, American Chemical Society, ACS Symposium Series 500, Washington.
- Decker, E. A., Warner, K., Richards, M. P. y Shahidi, F. 2005. Measuring antioxidant effectiveness in food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10): 4303-4310.
- Del Baño, M. J., Lorente, J., Castillo, J., Benavente-García, O., Del Río, J. A., Ortuño, A., Quirin, D. W. y Gerard, D. 2003. Phenolic diterpenes, flavonoids, and rosmarinic acid distribution during the development of leaves, flowers, stems, and roots of *Rosmarinus officinalis*. Antioxidant activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(15): 4247-4253.
- Deshpande, S. S., Deshpande, U. S. y Salunkhe, D. K. 1996. Nutritional and health aspects of food antioxidants. En: Food Antioxidants. Technological Toxicological and Health Perspectives. Madhavi, D. L., Deshpande, S. S. y Salunkhe, D. K. (Eds.), Marcel Dekker, Nueva York. pp. 361-470.
- Dickinson, E. 1993. Towards more natural emulsifiers. *Trends in Food Science and Technology*, 4: 330-333.
- Dillard, C. J. y German, J. B. 2000. Review. Phytochemicals: nutraceuticals and human health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 80: 1744-1756.
- Dorman, H. J. D., Bachmayer, O., Kosar, M. y Hiltunen, R. 2004. Antioxidant properties of aqueous extracts from selected *Lamiaceae* species grown in Turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(4): 762-770.
- Dugan, Jr., L. R. 1994. Química de los tejidos animales. Parte 2-Grasas. En: Ciencia de la Carne y de los Productos Cárnicos. Price, J. F. y Schweigert, B. S. (Eds.), Editorial Acribia, Zaragoza, España, pp. 93-101.
- Elferink, O., Krooneman, J., Gottschal, J. C., Spoelstra, S. F., Faber, F. y Driehuis, F. 2001. Anaerobic conversion of lactic acid to acetic acid and 12-propanediol by *Lactobacillus buchneri*. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(1): 125-132.
- Estévez, M., Ventanas, S. y Cava, R. 2005. Protein oxidation in frankfurters with increasing levels of added rosemary essential oil: effect on color and texture deterioration. *Journal of Food Science*, 70(7): 427-432.
- Eugene-Allen, C. y Allen-Foegeding, E. 1981. Some lipid characteristics and interactions in muscle foods – a review. *Food Technology*, 35(5): 253-257.