



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FACULTAD DE BIOLOGÍA

PROGRAMA DE MAestrÍA EN CIENCIAS

EN INGENIERÍA AMBIENTAL

TESIS

DISEÑO DE CATALIZADORES $\{CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{(x)}Ru_{(1-x)}O_6\}$, $\{Au/\gamma-Bi_2Mo_{(x)}Ru_{(1-x)}O_6\}$ Y SU ACTIVIDAD CATALITICA EN PROCESOS DE OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO (CO)

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

presenta

I. B. Q. EDSON EDAIN GONZÁLEZ ARREDONDO

Director de Tesis:

Dr. José Ricardo Rangel Segura

Morelia, Michoacán, a agosto de 2016



RESUMEN

Diseño de catalizadores $\{\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6\}$, $\{\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6\}$ y su actividad catalítica en procesos de oxidación de monóxido de carbono (CO)

Por

Edson Edain González Arredondo

Agosto 2016

Maestro en Ciencias en Ingeniería Ambiental

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

El uso de nuevas tecnologías para el combate contra las emisiones de gases contaminantes con efecto invernadero es un tema de gran relevancia actualmente en el área de la catálisis oxidativa. En esta investigación se desarrollaron catalizadores $\{\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$, $\{\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$ con la finalidad de obtener sistemas que transformen eficientemente el monóxido de carbono (CO) hacia dióxido de carbono (CO_2).

Los sistemas catalíticos fueron elaborados por métodos hidrotérmicos asistidos por microondas. La impregnación de óxido de cerio y oro sobre soluciones sólidas $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$, se llevó a cabo por el método de impregnación húmeda; mientras que para depositar el oro se empleó el método DP-Urea e impregnación húmeda incipiente, respectivamente. Posteriormente se analizaron sus propiedades morfológicas, estructurales y químicas a través de las técnicas de fisisorción de nitrógeno, SEM-EDS, DRX, XPS, band Gap, Raman; con el propósito de dar explicación a las propiedades fisicoquímicas y a la reactividad observadas. De esta manera se comprobó la correcta formación de las fases $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ y una adecuada distribución de las fases activas de CeO_2 y Au.



Al realizar las pruebas de actividad de los catalizadores soportados, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, se observó una mayor conversión de CO y rendimiento hacia la conversión a dióxido de carbono en un intervalo de temperatura de 100 a 350 °C, en comparación con el soporte sin impregnar.

Los resultados demuestran que el mejor sistema en términos de temperatura de activación y de conversión lograda es Au/ γ -Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆, logrando el proceso de oxidación a temperaturas inferiores a los 50 °C, y alcanzando el 100% de la conversión de monóxido de carbono a una temperatura aproximada de 220 °C.

Palabras clave: impregnación húmeda, catálisis, oxidación catalítica, monóxido de carbono, dióxido de carbono,



ABSTRACT

Design of $\{\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$, $\{\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$ catalysts and their catalytic activity in the process of carbon monoxide (CO) oxidation

Presented by

Edson Edain González Arredondo

August 2016

Master of Science degree in Environmental Engineering

Supervised by: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

The use of new technologies to combat emissions of polluting greenhouse gases currently, is a topic of great concern in the area of oxidative catalysis. In the present research, $\{\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$, $\{\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$ catalysts were prepared in order to obtain systems that efficiently transform carbon monoxide (CO) to carbon dioxide (CO_2).

Catalyst systems were prepared by microwave-assisted hydrothermal methods. The Impregnation of cerium oxide and gold on $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ solid solutions, was performed by means of the wet impregnation method; while for gold deposition, DP-Urea procedure and incipient wetness impregnation method, were used, respectively. Subsequently morphological, structural and chemical techniques including nitrogen physisorption, SEM-EDS, XRD, XPS, Band Gap determination and Raman studies were analyzed; in order to provide explanation to the physicochemical and the reactivity properties observed. Thus the correct formation of the $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ phases and adequate distribution of the active phases of CeO_2 and Au was found.



When testing activity of the supported catalysts in the oxidation reaction of carbon monoxide, a higher CO conversion and yield to carbon dioxide in a temperature range of 100 to 350 °C was observed, compared to the non-impregnated support.

The results show that the best system in terms of temperature and conversion activation is achieved by Au / γ -Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆ compound, achieving the oxidation process at temperatures below 50 °C, and reaching 100% conversion of carbon monoxide at a temperature of 220 °C. As these operating conditions, more efficient than the other system including gold (Au / γ -Bi₂Mo_{0.95}Ru_{0.05}O₆), due in part, to the synergistic effect of ruthenium supported by γ -Bi₂MoO₆, and gold nanoparticles.



DEDICATORIA

A mis padres, Leticia y Sergio

Por su apoyo, ejemplo y consejo durante el transcurso de mi vida.

A mis hermanos, Kathya y Aldo

Por su compañía y apoyo.

A mi abuela, Josefina

Por sus consejos y aguantar todos mis ratos de mal humor.

A mis amigos, Jorge, Armando y Dante

Por su amistad en los malos, buenos y excelentes momentos, durante la maestría.

¡Mis hermanos de otra madre!



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por las facilidades proveídas de sus espacios, principalmente en la Facultad de Ingeniería Química; de aquí que se desprendan agradecimientos para la Maestra Laura García, por su apoyo en el uso del reactor de microondas.

Al Dr. Ricardo Rangel, por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo, por la facilitar los recursos necesarios para que se pudiera concluir de la mejor manera. Por su enseñanzas y consejos, ¡muchas gracias! Así mismo, a los integrantes del comité tutorial, por las aportaciones realizadas encaminadas hacia el fortalecimiento de este trabajo de investigación.

A los investigadores del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Campus Mérida. En especial, al Dr. Pascual Bartolo Pérez por su invitación a realizar una estancia de investigación. A la Dra. Patricia Quintana, y el Dr. Juan José Alvarado, por la ayuda brindada en el uso de equipos en el departamento de Física aplicada en el periodo de mi estancia. Al Dr. Daniel Macías y al Dr. José Bante Guerra por su colaboración para las mediciones de reflectancia difusa y espectroscopia Raman en los recubrimientos hechos, junto con la interpretación y análisis de los resultados obtenidos. Al Dr. Daniel Aguilar Treviño, por el apoyo brindado para realizar los estudios de difracción de rayos X. Al Ing. Wilian Javier Cauich Ruiz, por su asistencia en la caracterización de las muestras a través de la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. A la M.C. Dora Huerta, técnico del SEM y a la Biol. Ana Cristóbal Ramos, por su cooperación para obtener las imágenes del material sintetizado por medio de microscopía electrónica de barrido. A la Dra. Andrea Loria, por su apoyo en la medición del área superficial.



A los investigadores del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de Ensenada, parte de la Universidad Nacional Autónoma de México. Al Dr. Oscar Edel Contreras, director del CNYN, por todas las facilidades provistas durante la estancia. Al Dr. Homero Galván, por la invitación para realizar una estancia, por su colaboración y las facilidades prestadas en dicha institución. Al Dr. Miguel Estrada, por su ayuda en la medición de diversos parámetros de suma importancia para este trabajo.

A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero, y al Dr. Antonio Gómez Cortes, investigadores del Instituto de Física, de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su colaboración en la realización de las pruebas de actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Finalmente, pero no menos importante, al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

En fin, a todos aquellos que olvide mencionar, no me resta más que decir

¡GRACIAS TOTALES!



INDICE GENERAL

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iii
DEDICATORIA.....	v
AGRADECIMIENTOS.....	vi
INDICE GENERAL.....	viii
INDICE DE FIGURAS.....	xi
INDICE DE TABLAS.....	xv
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Justificación.....	4
1.2 Hipótesis.....	5
1.3 Objetivos.....	6
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Catálisis: Historia y clasificación.....	7
2.1.1 <i>Catálisis homogénea.....</i>	8
2.1.2 <i>Catálisis heterogénea.....</i>	9
2.1.3 <i>Catálisis enzimática.....</i>	12
2.2 Oxidación catalítica.....	14
2.3 Situación del monóxido de carbono (CO) vs. el dióxido de carbono (CO₂).....	14
2.4 Convertidores catalíticos de tres vías (TWC).....	16
2.5 Síntesis de catalizadores por microondas.....	18
2.7 Antecedentes.....	20



2.7.1 Catálisis.....	20
2.7.2 Oxidación catalítica	21
2.7.3 Catalizadores simples o mixtos soportados.....	22
2.8 Óxido de cerio.....	24
2.9 Molibdato de bismuto	25
2.10 El oro y su potencial en la catálisis oxidativa.....	26
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	27
3.1 Síntesis hidrotérmica.....	29
3.2 Síntesis asistida por microondas.....	30
3.3 Preparación del CeO₂.....	32
3.4 Preparación del γ-Bi₂MoO₆	33
3.5 Preparación de γ-Bi₂Mo_(x)Ru_(1-x)O₆, síntesis por microondas	35
3.6 Impregnación del soporte.....	37
3.7 Caracterización.....	39
3.7.1 Medición de área superficial mediante fisisorción de Nitrógeno.....	39
3.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	40
3.7.3 Difracción de Rayos X.....	40
3.7.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X.....	41
3.7.5 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de Gap)	42
3.7.6 Espectroscopía Raman	42
3.8 Pruebas de oxidación catalítica.....	43
CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
4.1 Caracterización de materiales catalíticos	45
4.1.1 Medición de área superficial mediante la fisisorción de Nitrógeno.....	45



4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	47
4.1.3 Difracción de Rayos X.....	56
4.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X.....	61
4.1.5 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de Gap)	70
4.1.6 Espectroscopía Raman.....	73
4.2 Medición de la actividad catalítica.....	77
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	86
CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA.....	88
APENDICE A: Proceso de impregnación.....	95
APENDICE B: Cartas cristalográficas.....	96
APENDICE C: Determinación del tamaño de cristal.....	98
APENDICE D: Cálculo de energía de activación.....	99
APENDICE E: Patrones de XPS (ventanas de energía).....	100
APENDICE F: Isotermas de adsorción y desorción.....	102



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Catalizadores estructurados.	10
Figura 2. Etapas de una reacción catalítica heterogénea. (Rangel, 2013).	12
Figura 3. Estructura terciaria cristalina de la carboxipeptidasa A.	13
Figura 4. Micrografía del interior de un convertidor catalítico.	17
Figura 5. Fase cristalina del CeO_2 (cerianita).	25
Figura 6. Estructura cristalina ortorrómbica del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	26
Figura 7. Diagrama de bloques de la metodología empleada para la síntesis y pruebas de actividad catalítica.	28
Figura 8. Esquema del montaje para una reacción asistida por microondas. (Prado-Gonjal y col., 2011).	30
Figura 9. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.	32
Figura 10. Diagrama general de síntesis del CeO_2 mediante síntesis asistida por microondas.	33
Figura 11. Esquema general para la obtención de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ por el método de síntesis asistida por microondas.	34
Figura 12. Esquema general para la obtención de $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ por el método de síntesis asistida por microondas.	36
Figura 13a. Sistema de impregnación húmeda para la obtención de $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$	38
Figura 13b. Sistema de impregnación húmeda incipiente para la obtención de $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$. Horno de reducción.	38
Figura 14. Sistema de fisisorción de nitrógeno TriStar II micromeritics.	39
Figura 15. Equipo de microscopía de barrido JEOL JSM 5300.	40
Figura 16. Equipo de Difracción de Rayos X Philips X'Pert.	41
Figura 17. Equipo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific.	41
Figura 18. Equipo de medición de la Banda GAP.	42
Figura 19. Equipo de espectroscopia de Raman acoplado a un microscopio y un detector CCD.	43



Figura 20. Sistema de reacción propuesto.....	44
Figura 21. Isoterma de adsorción del γ -Bi ₂ MoO ₆	47
Figura 22. Imágenes de MEB del CeO ₂ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c)2000X y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.....	49
Figura 23. Imágenes de MEB del γ -Bi ₂ MoO ₆ a diversas magnificaciones; (a) 100000X, (b) 50000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto....	50
Figura 24. Imágenes de MEB del γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto.....	51
Figura 25. Imágenes de MEB del γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto.....	52
Figura 26. Imágenes de MEB del CeO ₂ / γ -Bi ₂ Mo _x Ru _{1-x} O ₆ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X. Arriba: CeO ₂ / γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , abajo: CeO ₂ / γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆ ; (d) análisis químico correspondiente al compuesto.	54
Figura 27. Imágenes de MEB del Au/ γ -Bi ₂ Mo _x Ru _{1-x} O ₆ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X. Arriba: Au/ γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , abajo: Au/ γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆ ; (d) análisis químico correspondiente al compuesto.	55
Figura 28. Difractogramas de rayos X de CeO ₂	57
Figura 29. Difractogramas de rayos X de: MBT20.1) γ -Bi ₂ MoO ₆ más 0.25 mL de T20, MBT20.2) γ -Bi ₂ MoO ₆ más 0.5 mL de T20. (Sintetizado por microondas).....	58
Figura 30. Difractogramas de rayos X de: MBPVP1) γ -Bi ₂ MoO ₆ más 0.25 mL de PVP, MBPVP2) γ -Bi ₂ MoO ₆ más 0.5 mL de PVP. (Sintetizado por microondas).	58
Figura 31. Difractogramas de rayos X de: MBR1) γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , MBR2) γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆	59
Figura 32. Difractogramas de rayos X de: CeO ₂ /MBR1) CeO ₂ / γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , CeO ₂ /MBR2) CeO ₂ / γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆	60
Figura 33. Difractogramas de rayos X de: Au/MBR1) Au/ γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , Au/MBR2) Au/ γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆	60
Figura 34. Espectro de fotoelectrones de rayos X del CeO ₂ . Barrido general.	62
Figura 35. Espectro de fotoelectrones de rayos X de γ -Bi ₂ MoO ₆ . Barrido general.	62
Figura 36. Espectro de fotoelectrones de rayos X de MBR1) γ -Bi ₂ Mo _{0.95} Ru _{0.05} O ₆ , MBR2) γ -Bi ₂ Mo _{0.97} Ru _{0.03} O ₆ . Barrido general.....	64



Figura 37. Ventana energética del rutenio; izquierda: MBR1 ($\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$), derecha: MBR2 ($\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$).....	64
Figura 38. Deconvolución de la banda de Rutenio.	65
Figura 39. Espectro de fotoelectrones de rayos X para los sistemas soportados de $\text{CeO}_2/\text{MBR1}$ ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) y $\text{CeO}_2/\text{MBR2}$ ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$). Barrido general.	65
Figura 40. Espectro de fotoelectrones de rayos X para el sistema soportado $\text{Au}/\text{MBR1}$ ($\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) (izquierda). Ventana de energía del Au^{+1} (derecha)...	66
Figura 41. Espectro de fotoelectrones de rayos X para el sistema soportado $\text{Au}/\text{MBR2}$ ($\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$) (izquierda). Ventana de energía del Au^{+1} (derecha)...	67
Figura 42. Deconvoluciones para la determinación de los estados de oxidación del oro en el sistema Au/MBR ($\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$).	67
Figura 43. Resultados de la deconvolución del pico de oro correspondiente al $\text{Au}/\text{MBR1}$ ($\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$).....	68
Figura 44. Resultados de la deconvolución del pico de oro correspondiente al $\text{Au}/\text{MBR2}$ ($\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$).....	69
Figura 45. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para CeO_2	71
Figura 46. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	72
Figura 47. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$	72
Figura 48. Espectro Raman para CeO_2	74
Figura 49. Espectro Raman para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$	74
Figura 50. Espectros Raman para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$	75
Figura 51. Espectros Raman para el sistema soportado de $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$	76
Figura 52. Espectros Raman para los sistemas de soportados de $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$	77
Figura 53. Conversión de CO_2 respecto a la temperatura (MB vs MBR). MB ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) (■), MBR1 ($\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) (●).....	78
Figura 54. Actividad catalítica de la fase activa de CeO_2 en la oxidación de CO . .	79
Figura 55. Comparación de actividad catalítica de la fase activa vs soporte con y sin impurificación de rutenio. MB ($\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$) (■), MBR1 ($\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) (●), CeO_2 (▲)	80



Figura 56. Sistemas soportados de $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. OCMBR1 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (●)..... 81

Figura 57. Comparación de la capacidad oxidativa del soporte impurificado con rutenio vs los sistemas soportados de $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. MBR1 ($\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), OCMBR1 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (●), OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲). 82

Figura 58. Comparación de la actividad catalítica del soporte impurificado con rutenio vs los sistemas de $Au/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. MBR1 ($\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), AuMBR1 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (●), AuMBR2 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲)..... 82

Figura 59. Comparación de la actividad catalítica de los sistemas $Au/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. Izquierda, sistemas sometidos a una reducción con hidrógeno a 450 °C por 4 horas. AuMBR1 (■), AuMBR2 (●). Derecha, sistemas sometidos a una segunda reducción con hidrógeno a 500 °C por 4 horas. AuMBR1 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (◆), AuMBR2 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲)..... 83

Figura 60. Conversión de CO_2 , comparación de la fase activa, soporte con y sin impurificante, y los sistemas catalíticos soportados. MB (■), MBR 1 (◆), CeO_2 (●), OCMBR1 (×), OCMBR2 (▲), AuMBR1 (○), AuMBR2 (▼)..... 84

Figura 61. Carta cristalográfica del $\gamma-Bi_2MoO_6$ 96

Figura 62. Carta cristalográfica del CeO_2 97

Figura 63. Gráfico de $\ln(X_{CO_2})$ vs $1/T$. OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$)..... 99

Figura 64. Ventana energética para el Rutenio, con un pico característico en un valor de 280 eV..... 100

Figura 65. Ventana energética para el Oro en estado metálico, con un pico característico en un valor de 84 eV..... 101

Figura 66. Isotherma de adsorción del $\gamma-Bi_2MoO_6$ 102



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de catalizadores y sus principales reacciones.	9
Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y radio medio de poro para catalizadores sólidos típicos (Wheeler, 1950).	11
Tabla 3. Elementos y compuestos activos al microondas. (Modificado de Rao y col., 1999).	20
Tabla 4. Precursores que se emplearán en la síntesis.	29
Tabla 5. Concentraciones de surfactante utilizadas.	34
Tabla 6. Sales precursoras para la síntesis de γ -Bi ₂ Mo _(x) Ru _(1-x) O ₆	35
Tabla 7. Propiedades texturales del CeO ₂	45
Tabla 8. Propiedades texturales del γ -Bi ₂ MoO ₆	46
Tabla 9. Cuantificación elemental para cada compuesto y los sistemas soportados (porcentaje atómico).	56
Tabla 10. Comparación de los valores de brecha de energía prohibida. (Hoffman y col., 1995).	70
Tabla 11. Comparación entre área superficial, temperatura de conversión de dióxido de carbono, y energía de activación.	85



CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Las actividades industriales desarrolladas actualmente generan grandes cantidades de desechos contaminantes, siendo estos, generalmente, residuos de la conversión de materias primas en productos, a lo cual se le conoce como ciclo de vida, sobre los cuales se tienen una demanda en constante crecimiento. Un punto importante dentro de los tratados internacionales para el cuidado del ambiente no es solo el de reducir las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, sino controlarlos desde su origen, es decir, desde su emisión. (Seinfeld, 2006).

Entre 2005 y 2010, las emisiones y transferencias de contaminantes registradas por las plantas industriales de América del Norte aumentaron 14% (pasando de 4830 millones a más de 5530 millones de kilogramos). Sin embargo, en este mismo lapso de tiempo, las emisiones atmosféricas registradas disminuyeron 36%, principalmente en el sector de generación eléctrica en los Estados Unidos. (CCA, 2014).

Desde que se comenzaron a utilizar los sistemas de conversión catalítica en los automóviles se ha buscado mejorar la eficiencia de las reacciones de oxidación de los diferentes compuestos que se emiten debido a la acción del motor de combustión interna. La mayoría son productos gaseosos que se consideran como contaminantes primarios debido al daño que producen de manera directa en la salud de las personas.

Un medio adecuado para obtener una reducción en los efectos nocivos es la oxidación catalítica, la cual ha podido probarse como un medio eficiente y económico para la conversión de estos óxidos (Rangel y col., 2001). Una de las reacciones más empleadas para este fin es la oxidación de monóxido de carbono (CO).



En las investigaciones sobre oxidación catalítica se han utilizado catalizadores de tipo metálicos simples y sistemas mixtos soportados. (Bullock, 2010). Los catalizadores utilizados principalmente en la actualidad son metales nobles (Ni, Co, Cu, Pt, Pd, Rh, Ir, por nombrar a algunos) soportados sobre óxidos metálicos y de tierras raras (Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , MnO) que al interactuar generan reacciones de síntesis de H_2 , y en ocasiones, niveles traza de productos secundarios en forma gaseosa, como el CH_4 y CO principalmente; logrando, inclusive, que exista una disminución de la temperatura a la que se realizan las reacciones de obtención de estas moléculas. (Rangel, 2013).

Se ha reportado que los compuestos Bi_2WO_6 y Bi_2MoO_6 presentan propiedades importantes en su comportamiento catalítico. El Bi_2MoO_6 es reconocido como un catalizador utilizado en procesos de oxidación selectiva.

Los molibdatos de bismuto han sido largamente estudiados debido a las diversas propiedades catalíticas que poseen en los procesos oxidación selectiva de olefinas y ammonoxidación. (Moro-Oka y *col.*, 1994; Castro y *col.*, 2003). Posiblemente el Bi_2MoO_6 es uno de los compuestos más complejos que pertenecen a este grupo, debido a que es capaz de cristalizar en cuatro fases morfológicas distintas, esto le da la posibilidad de ser aislado a temperaturas elevadas dependiendo del protocolo que se siga; además de que exhibe diferentes aplicaciones como conductor de iones. (Chioldelli y *col.*, 1994; Castro y *col.*, 2003). Su cuantificación, así como los estados de oxidación, se realizan mediante procedimientos de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). (Yanhuini y *col.*, 2000; Bartolo y *col.*, 2005).

Desde hace dos décadas se comenzaron a utilizar partículas de oro de tamaño nanométrico para los procesos de catálisis del monóxido de carbono a bajas temperaturas. (Haruta y *col.*, 1987; Hyun You y *col.*, 2011). Además de esto, el óxido de cerio (CeO_2) ha sido catalogado como el mejor material de soporte para la catálisis con nanopartículas de oro debido a su alta capacidad para almacenar y



liberar oxígeno, la formación de vacancias, y la presencia de una banda f estrecha de cerio. (Zhang y *col.*, 2010; Hyun You y *col.*, 2011)

Se han estudiado las propiedades catalíticas de diversos materiales tales como el cobre y el níquel, utilizando como soportes óxidos de zirconio, cerio, y soluciones sólidas de óxido de zirconio y óxido de cerio; de igual forma de nuevos sistemas Ag-Au(1-D)-CeO₂. Se ha comprobado que su gran capacidad catalítica en las reacciones de reformado de metanol en condiciones de ausencia y en presencia de oxígeno. Asimismo, los sistemas de Cu-Ni/ZrO₂ y Ag-Au(1-D)-CeO₂ son competitivos en la generación de hidrógeno. (Pérez-Hernández y *col.*, 2008).

Las propiedades catalíticas del oro soportado se han estudiado durante décadas. Estos materiales tienen una importante habilidad para catalizar diferentes reacciones a temperaturas bajas, esto es atribuido a la presencia de átomos de oro con un bajo estado de coordinación en la superficie de las nanopartículas. (Acosta y *col.*, 2012).

Debido a lo anterior se desprende que tanto los compuestos γ -Bi₂MoO₆ y CeO₂; así como el oro soportado, son materiales altamente eficientes cuando se emplean en procesos de oxidación catalítica; como por ejemplo en la oxidación de monóxido de carbono.

Por lo que mediante el presente proyecto se pretende preparar sistemas mixtos que contienen a estos compuestos, en la forma {CeO₂/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆}, {Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆}, con lo cual buscamos un efecto sinérgico entre la fase activa y el soporte que sea favorable para oxidar eficientemente al monóxido de carbono y al mismo tiempo, se desea que estos catalizadores se activen a una temperatura cercana a la ambiente, manteniendo estabilidad térmica.



1.1 Justificación

Actualmente existe gran preocupación por reducir la cantidad de contaminantes atmosféricos que afectan la salud. La contaminación ambiental es un problema que preocupa a quienes están involucrados con procesos donde esta se genera, y a la población en general por los efectos adversos que le produce. Es común que los grandes centros de población sufran de este problema, principalmente por la afluencia de automóviles, grandes productores de CO, gas nocivo para la salud de las personas. De ahí la importancia de implementar dispositivos, o materiales que permitan minimizar las emisiones. En base a ello, se propone el uso de nuevas alternativas que actúen directamente sobre las fuentes emisoras de los contaminantes, como sería el hecho de perfeccionar o implementar nuevos catalizadores para su uso en la industria con el propósito de que permitan eliminar los gases contaminantes, o bien, transformarlos hacia formas menos dañinas. Una reacción modelo empleada para tal fin es la oxidación catalítica del monóxido de carbono.

A través de este proyecto se diseñará y desarrollará la síntesis de catalizadores, basados en ceria u oro, ambos soportados, y que puedan aplicarse en la eliminación de contaminantes atmosféricos, tales como los generados en el sistema de combustión interna de los automóviles, con la finalidad de aminorar los daños que sus emisiones causan en el medio ambiente.



1.2 Hipótesis

Los catalizadores preparados, con formulación $\{\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$, $\{\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6\}$, serán eficientes en el proceso de oxidación catalítica del monóxido de carbono logrando un efecto sinérgico entre la fase activa y el soporte; así mismo, se espera que estos catalizadores se activen a una temperatura cercana a la ambiente, manteniendo estabilidad térmica.



1.3 Objetivos

Objetivo general:

Obtener los sistemas catalíticos soportados $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$, $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ que conviertan eficientemente al monóxido de carbono a dióxido de carbono a temperatura cercana a la ambiente.

Objetivos particulares:

1. Preparar sistemas catalizadores de especies de óxido de cerio y oro soportados en una solución sólida de molibdato de bismuto y rutenio, por los métodos de impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente (por el método DP-Urea), respectivamente.
2. Evaluar las interacciones el comportamiento del soporte, cuando éste se encuentre puro y con la presencia de impurificaciones con rutenio mediante la caracterización adecuada.
3. Relacionar las características estructurales con la reactividad de los sistemas soportados haciendo uso de las técnicas de SEM, XRD, análisis elemental EDS, XPS, medición de área superficial por el método BET, espectroscopia Raman y medición del Band Gap.
4. Estudiar la contribución del rutenio a la capacidad catalítica del soporte, así como su eficacia del mismo como agente oxidante.
5. Estudiar la sinergia que exista entre la fase activa y el soporte catalítico para aumentar la capacidad oxidativa de la reacción de oxidación del monóxido de carbono.
6. Probar la eficacia de los catalizadores $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$, $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ para la oxidación catalítica del monóxido de carbono.



CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Catálisis: Historia y clasificación

El término catálisis agrupa todo el conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Después de esto, es posible afirmar que la catálisis es una rama de la cinética química.

La cinética química se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo en el nivel molecular de tales transformaciones. El concepto de velocidad de reacción traduce la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así, podemos definirla como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece, en el sistema respecto del tiempo.

El primer investigador en trabajar en el campo de la catálisis fue Ostwald, quien señaló que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción.

Un catalizador es una sustancia que, sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio. Otra definición menciona que es una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción, así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Entre los procesos catalíticos más importantes por su volumen de aplicación en estos momentos se pueden citar:



- La síntesis de amoníaco, producto del cual México tenía planeado ser el mayor productor del mundo. (ILCE, 2012)
- La síntesis de ácido sulfúrico, de la cual se decía hasta hace unos años que su producción era un índice del grado de desarrollo industrial de un país.
- La hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio.
- La desintegración catalítica que aumenta el rendimiento del petróleo en productos ligeros.
- La reformación de gasolinas para uso en automóviles y camiones.
- Los convertidores catalíticos en los escapes de automóvil para disminuir la contaminación atmosférica.
- Los procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración, hidrogenación, hidrodemetalización) para disminuir impurezas del petróleo.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

2.1.1 Catálisis homogénea:

En el sentido más amplio del término, la catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. En la catálisis homogénea se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción y por consecuencia se puede dominar mejor el proceso catalítico correspondiente. Otra ventaja no menos despreciable de este tipo de catálisis es la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que obliga a tratamientos costosos de eliminación de impurezas.

Finalmente, el último impulso que han dado los complejos organometálicos a la catálisis homogénea ha sido decisivo en su aplicación industrial a gran escala.



La catálisis homogénea por complejos mononucleares de metales de transición ha tenido un impulso industrial importante en los últimos 20 años debido a que al emplear estos procesos es posible obtener altos rendimientos, así como productos de alta pureza. (Fuentes y Diaz, 1997).

2.1.2 Catálisis heterogénea:

Una reacción heterogénea ocurre en una la interfase sólido-fluido por lo que es esencial disponer de un área interfacial muy grande con el fin de conseguir altas velocidades de reacción. Esta área puede proveerse mediante una estructura porosa interna de pequeños poros. Los catalizadores porosos pueden tener áreas intersticiales muy grandes. Un catalizador de silice-alumina para cracking catalítico puede tener un área superficial de 300 m²/s. Así, para una reacción donde los reactivos están en fase gas o disolución el catalizador se suele presentar en forma de sólido.

Tabla 1. Tipos de catalizadores y sus principales reacciones.

Tipos de sólidos	Reacciones catalizadas	Catalizador sólido
	Hidrogenación	
Conductores	Deshidrogenación	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
	Hidrólisis	
Semiconductores	Oxidación (Hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ , O ₃
(óxidos y sulfuros)	Desulfuración (Hidrogenación)	BiO ₃ -MoO ₃ WS ₂ , MoS ₂
Aislantes	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Óxidos		
Ácidos	Isomerización	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂



Polimerización

Al_2O_3

Craqueo

Zeolitas

En algunos casos el catalizador consiste de pequeñas partículas de un material activo sobre un material llamado soporte. El material activo frecuentemente es un metal o una aleación metálica. Tales catalizadores se denominan catalizadores soportados.

Catalizadores estructurados: son estructuras rígidas con grandes poros o canales que aseguran una baja pérdida de carga y que exponen una elevada área superficial lateral sobre la que se puede pegar una delgada película de catalizador.

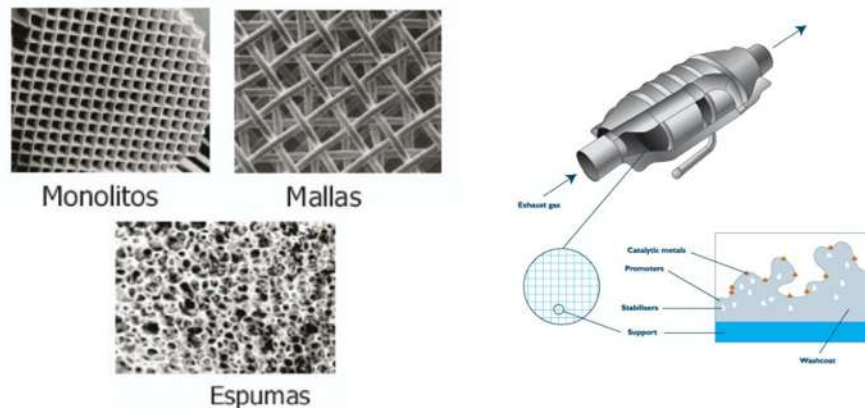


Figura 1. Catalizadores estructurados.

Algunos tipos de catalizadores estructurados son los monolitos, espumas y mallas. Durante los años 60 se desarrollaron diferentes tipos de catalizadores “de flujo paralelo”, formados por placas o tubos y finalmente aparecieron los catalizadores que se denominaron de “panal de abeja” (honey comb), por su parecido estructural a dichos elementos (Figura 1). Actualmente, a este tipo de catalizadores formados por “estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos” se les da el nombre de “monolitos”. (Open Course Ware, 2009).



Tabla 2. Área superficial, volumen de poro y radio medio de poro para catalizadores sólidos típicos (Wheeler, 1950).

Catalizador	Área superficial (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Radio medio de poro (Å)
Carbón activado	500-1500	0.6-0.8	10-20
Geles de silica	200-600	0.4	15-100
SiO ₃ -Al ₂ O ₃	200-500	0.2-0.7	33-150
Arcillas activadas	150-225	0.4-0.52	100
Aluminas activadas	175	0.39	45
Celita	4.2	1.1	11000
Catalizadores sintéticos de amonio	4-11	0.12	200-1000

Etapas de la catálisis heterogénea

El proceso global de una reacción heterogénea procede a través de una serie de etapas representadas en la figura 2.

1. Transporte de reactivos hasta desde el fluido a la superficie externa del catalizador
2. Difusión de los reactivos desde la boca del poro a la vecindad de la superficie catalítica
3. Adsorción de los reactivos sobre el catalizador
4. Reacción sobre la superficie catalítica
5. Desorción de los productos de reacción
6. Difusión de los productos desde el interior de los poros a la superficie externa.
7. Transporte de los productos hacia el seno del gas



Otras posibles clasificaciones de los catalizadores presentes en la literatura se basan en su estado físico, es así que el catalizador puede ser gaseoso, líquido o sólido. Dependiendo de la sustancia sobre la cual se ha manufacturado, el catalizador puede ser orgánico (enzimas o ácidos orgánicos) o inorgánicos (metales, óxidos metálicos, etc.). Finalmente, basado en la acción la catálisis puede clasificarse en enzimática, acido-base, fotocatalítica, etc.

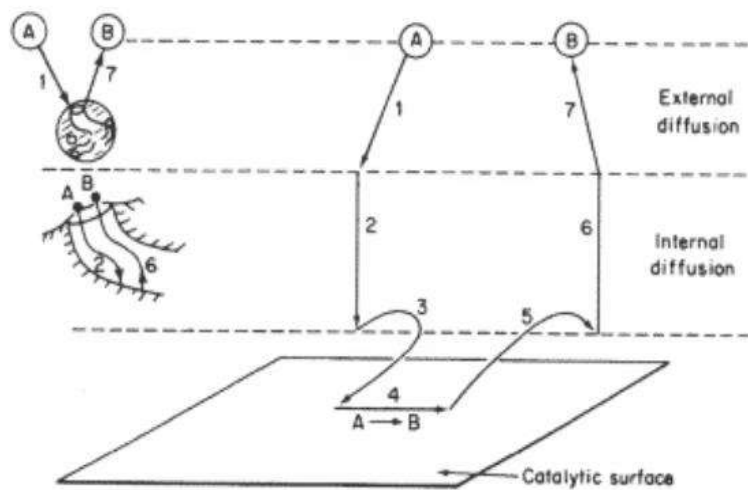


Figura 2. Etapas de una reacción catalítica heterogénea. (Rangel, 2013).

2.1.3 Catálisis enzimática:

Las reacciones químicas que ocurren en los sistemas vivos son tan variadas como complejas. Sin embargo, la naturaleza provee velocidades de reacción en condiciones por demás suaves, que harían avergonzar al mejor químico. La mayoría de las reacciones que ocurren en los sistemas vivos son catalizadas por proteínas conocidas con el nombre de enzimas. Cientos de enzimas han sido aisladas y probablemente existen cientos de miles en la naturaleza. Su estructura es muy compleja, y puede ser representada como se muestra en la figura 3.

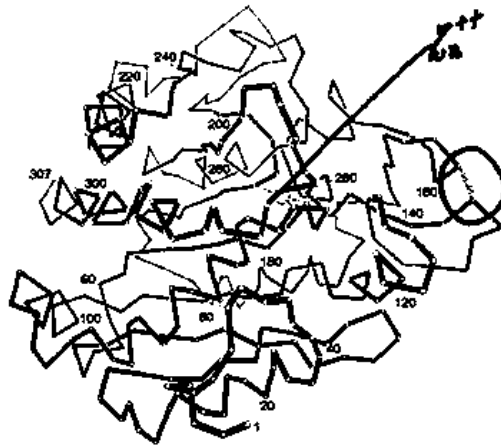


Figura 3. Estructura terciaria cristalina de la carboxipeptidasa A.

Las enzimas reciben su nombre en función de su actividad específica, así, por ejemplo, la enzima ureasa cataliza con eficiencia la hidrólisis de la urea, las proteasas actúan sobre las proteínas, las amidasas sobre las amidas, etc.

Todas las enzimas desde el punto de vista químico son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteínicas, llamadas coenzimas o grupos prostéticos, que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente, si no se encuentran en presencia de ciertos iones metálicos. A la luz de muchos estudios se ha logrado establecer que no toda la molécula de proteína presenta actividad catalítica, sino únicamente una región relativamente pequeña, la cual se denomina centro activo.

Los mecanismos de reacción de las enzimas son muy complejos, implicando un número de etapas elementales cada una de las cuales puede incluir interacciones complejas entre varios grupos de las moléculas de la enzima y el sustrato. En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos se ven afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura. (ILCE, 2012).

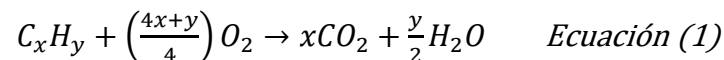


2.2 Oxidación catalítica

La Oxidación Catalítica se basa en la utilización de catalizadores o agentes (comúnmente son utilizados el platino, el vanadio, manganeso, cobre o níquel), que provocan o aceleran las reacciones químicas que transforman el monóxido de carbono en dióxido de carbono, sin participar directamente ellos mismos, y permiten que las reacciones ocurran a temperaturas mucho más bajas que en otros sistemas, no requieren el consumo de energía y permiten un tiempo de residencia más corto dentro del reactor.

El catalizador se aplica a la superficie de un sustrato que comúnmente es un panel monolítico hecho de acero inoxidable o de algún material cerámico.

En la oxidación catalítica, a temperaturas elevadas y con la presencia de un oxidante catalizador, el monóxido de carbono y los hidrocarburos se oxidan a productos finales más deseables (CO_2 y H_2O) (mientras pasan a través del convertidor) (Ec. 1).



2.3 Situación del monóxido de carbono (CO) vs. el dióxido de carbono (CO₂)

En América del Norte, en 2010, se registró que más de 514 millones de kg de contaminantes fueron emitidos al aire, correspondientes a aproximadamente el 9% del total de las emisiones y transferencias de contaminantes de las plantas industriales en América del Norte. (CCA, 2014).

El monóxido de carbono es un gas inodoro, incoloro, tóxico y muy inflamable, aunque tiene la característica de no ser irritante. Debido a esto es que su exposición puede pasar completamente desapercibida.



Penetra al torrente sanguíneo a través de los pulmones y forma la carboxihemoglobina, la cual es capaz de inhibir la capacidad de la sangre para transportar oxígeno a los órganos y tejidos. El CO tiene su origen debido a la combustión incompleta del combustible en los motores de los vehículos, y es emitido directamente por los tubos de escape. Esta combustión incompleta es muy frecuente cuando las proporciones de aire y combustible son bajas. Condiciones presentes cuando se arranca el vehículo, cuando el sistema de suministro de aire está restringido, debido a una mala afinación, inclusive por la altitud a la que se encuentre el automóvil.

Las dos terceras partes de las emisiones de CO en el mundo son provenientes del sector económico del transporte, siendo los vehículos en carretera los que tienen una mayor contribución. Cuando se trata de ciudades o lugares conurbados, este nivel puede llegar hasta el 90% de contribución por parte de los vehículos a motor. (EPA, 1993).

Los aparatos domésticos que queman combustibles fósiles como las estufas, hornillos o calentadores, también son una fuente de emisión muy común. Además, se encuentran los sectores industriales, entre los que destacan la industria metalúrgica, las de fabricación de papel y las plantas de producción de formaldehído. En cuanto al impacto ambiental que tiene este gas, podemos referirnos a que es una sustancia extremadamente inflamable que reacciona vigorosamente con oxígeno, cloro, flúor y óxidos nitrosos llegando a provocar humos tóxicos e incendios. Es un precursor de ozono, pues al combinarse con otros contaminantes atmosféricos forma ozono troposférico que puede provocar quemaduras al ser humano y es dañino para la flora y fauna autóctona. Este gas tiene un umbral de emisión a la atmósfera cercana a los 500 mil kg/año. (PRTR, 2007).

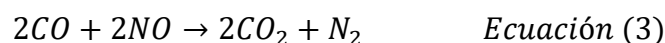


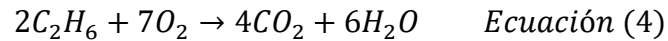
Además, es importante mencionar la diferencia que existe entre las moléculas de monóxido de carbono y dióxido de carbono en cuanto a su capacidad de almacenar calor, es decir, el valor de calor específico (o capacidad calorífica específica). Ambas moléculas tienen la capacidad de almacenar energía en sus enlaces químicos, sin embargo, dicha capacidad es mayor en las moléculas de monóxido de carbono, las cuales tienen un valor de calor específico de 1.04 kJ/(kg·K), mientras que el dióxido de carbono tiene un valor más bajo, de 0.84 KJ/(kg·K). El monóxido de carbono, al retener más energía, es capaz de contribuir en mayor grado con el aumento de la temperatura en distintas capas atmosféricas.

2.4 Convertidores catalíticos de tres vías (TWC)

La contaminación proveniente de los motores de combustión interna es una de que más contribuye perjudicialmente en la calidad del aire en las zonas donde la concentración de vehículos es muy alta. La concentración de estos contaminantes suele aumentar debido a las reacciones que se producen debido a la interacción de estos con el oxígeno y la presencia de luz. (Martínez, 2014).

El convertidor catalítico ha sido considerado como un dispositivo eficiente para el tratamiento de los gases de combustión, ya que tiene la capacidad de oxidar las emisiones contaminantes de monóxido de carbono a dióxido de carbono, hidrocarburos no consumidos en vapor de agua y dióxido de carbono; de igual forma, es capaz de reducir los óxidos de nitrógeno en nitrógeno (Ec. 2 a 4) Fue un esfuerzo de colaboración entre John Mooney y Carl Keith, quienes en 2002 fueron galardonados con la medalla Nacional de Tecnología de EE.UU. Fue en 1975 cuando se instalaron los primeros convertidores catalíticos como respuesta a las regulaciones establecidas por la EPA, respecto a las emisiones de los automóviles y solicitando una disminución gradual en el contenido de plomo en los combustibles.





El catalizador es la mezcla de metales preciosos como lo son platino, paladio y rodio. Muy a menudo el término catalizador se utiliza también para referirse al soporte con los metales preciosos, ya veces incluso al producto acabado (convertidor catalítico). Los catalizadores usados en la industria automovilística se denominan en función del número de vías que poseen (gases a tratar), y en función de estos son los metales preciosos con los que está fabricado. Existen tres tipos de convertidores catalíticos:

- De mezcla pobre para óxidos de nitrógeno
- De dos vías o llamados también de oxidación
- De tres vías o llamados también de oxidación-reducción

Para el caso de esta investigación, el tipo de convertidor catalítico en el que pueden aplicarse los sistemas de oxidación diseñados es el de tres vías. El cual se instala con una forma de panal, impregnando la fase activa del catalizador dentro de los poros (Figura 4).

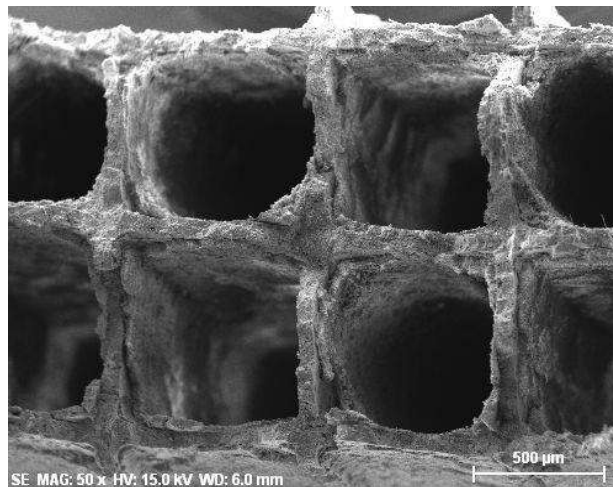


Figura 4. Micrografía del interior de un convertidor catalítico.



Los catalizadores de tres vías, llamados de esta forma porque eliminan los tres contaminantes principales en el mismo compartimento llevando a cabo reacciones de óxido-reducción, transformando a los mismos en compuestos no tóxicos: nitrógeno, agua y dióxido de carbono. Está constituido por una carcasa en la que se alojan 3 cámaras: la primera es un panal que reduce los NOx, convirtiéndolos en nitrógeno molecular y oxígeno; la segunda cámara recibe aire fresco; y la tercera es la responsable de oxidar el monóxido de carbono y los hidrocarburos convirtiéndolos en dióxido de carbono y agua.

2.5 Síntesis de catalizadores por microondas

La síntesis por microondas representa una técnica alternativa para proporcionar energía térmica a una reacción con ventajas interesantes como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, la obtención productos en un menor número de pasos, sin contar que es una alternativa que apoya el desarrollo de nuevas líneas de investigación mediante la optimización de condiciones.

Esta forma de calentamiento utiliza la propiedad de algunas moléculas de transformar la energía electromagnética en calor, para entender un poco este fenómeno consideremos el efecto una radiación electromagnética de alrededor de 900MHz, la cual provoca la rotación de los dipolos dentro del líquido lo que causa que las moléculas polares se alineen y luego relajen en el campo oscilante de la radiación electromagnética. Cuando la energía de la rotación de esos dipolos se disipa se produce el calentamiento del líquido, por eso, al producirse el calentamiento en el interior del líquido y no transferirse desde el vaso es por lo que el líquido está a mayor temperatura que el recipiente.

Aplicaciones:

1. La digestión con microondas para el análisis elemental.
2. Síntesis de compuestos organometálicos y de coordinación



3. Síntesis de materiales cerámicos
4. Síntesis orgánica e inorgánica
5. Extracción asistida por microondas
6. Resorción de sólidos
7. Aplicaciones en catálisis

Siendo esta última de interés en la presente investigación.

La utilización de radiación microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, etcétera. En un proceso de síntesis por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales: el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía.

Calentamiento por microondas: Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

- a. Radiación penetrante: En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante conducción y convección creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético. Esta diferencia en la forma de transferencia de energía es crucial en la síntesis de los materiales.
- b. Calentamiento rápido: El empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas.
- c. Calentamiento selectivo de los materiales: Las microondas se pueden emplear para efectuar un calentamiento selectivo. Dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y



estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, el calentamiento se localiza en ciertas regiones. (Prado y col., 2011).

Algunos materiales alcanzan altas temperaturas en pocos minutos al ser sometidos a la radiación microondas, tal y como viene reflejado en la Tabla 3:

Tabla 3. Elementos y compuestos activos al microondas. (Modificado de Rao y col., 1999).

Material	Tiempo (min)	T (°C)	Material	Tiempo (min)	T (°C)
Al	6	580	NiO	6	1305
C (amorfo)	1	1280	V ₂ O ₅	11	714
C (grafito)	2	1100	WO ₃	6	1270
Co	3	700	Ag ₂ S	5	652
Mo	4	660	CuFeS ₂	1	920
W	6	690	FeS ₂	7	1019

2.7 Antecedentes

2.7.1 Catálisis

El constante crecimiento de la demanda de productos ha generado un incremento en las emisiones atmosféricas de gases contaminantes, producto de los procesos de fabricación.

Data desde la edad media que los alquimistas realizaban reacciones de catálisis para la obtención de productos como el ácido sulfúrico, sin embargo, la generalización de los hechos de dio hasta principios del siglo XIX.



Descubrimientos importantes como el realizado por Faraday en 1834, cuando hizo mención del fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.

2.7.2 Oxidación catalítica

La oxidación catalítica se ha convertido en una herramienta importante debido a las necesidades crecientes de tener una alta calidad de aire, control de las emisiones contaminantes de automóviles y el tratamiento de los gases residuales de procesos de combustión. Es un problema vigente que ha tomado atención mundial y que ha logrado acuerdos parciales entre un gran número de países participantes en diversos planes de acción, como el Protocolo de Kyoto de 1996 (ONU, 2009). En estos acuerdos se propone la mejora de procesos existentes o bien la implementación de nuevas tecnologías para reducir la cantidad de contaminantes atmosféricos.

Así mismo, los requerimientos establecidos por la legislación del medio ambiente demandan la creación de nuevas tecnologías y métodos para disminuir la cantidad de contaminantes en la atmósfera. Uno de los principales contaminantes es el monóxido de carbono, CO, el cual es producido por aparatos de calefacción, vehículos de transportación y gases residuales, en fin, por procesos de combustión incompleta de los combustibles de cualquier origen, principalmente de origen fósil.

Un medio adecuado para su remoción es la oxidación catalítica la cual ha sido probada como un método económico y eficiente para la conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono y debido a ello se han reportado varios sistemas de reacción. La dificultad existente en los catalizadores empleados en la actualidad en reacciones de oxidación estriba en su facilidad para envenenarse, su elevada reactividad con la humedad y su falta de estabilidad con la temperatura.



2.7.3 Catalizadores simples o mixtos soportados

- Castro y colaboradores, en 2003, estudiaron nuevas soluciones sólidas de óxidos de bismuto, molibdeno y tungsteno, con la estructura $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$, así como su síntesis mecánica. Estudiaron su estructura y las propiedades ferroeléctricas para un miembro con un valor de $x = 0.75$. Realizaron la síntesis de las soluciones mediante dos métodos, una reacción de estado sólido y una activación por síntesis mecánica; en un rango de temperatura que osciló en los 550 y los 950°C por un tiempo de 12 horas utilizando una mezcla de Bi_2O_3 , MoO_3 y WO_3 con un grado analítico. La pureza de las fases se analizó mediante el uso de la técnica de difracción de rayos X. Obtuvieron que para el rango de x de 0.75 a 1 para las fases pertenecientes a Bi_2MoO_6 y $\gamma(\text{L}) \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ obtenidas, lleva a una solución sólida $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ con un rango de x entre 0.5 y 1. Esto para una estructura de la forma $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_6$.
- Katta y colaboradores, en 2011, estudiaron las características estructurales y la capacidad catalítica de soluciones sólidas ceria-lantano soportadas en alumina (CLA). Prepararon la solución sólida utilizando el método de deposición coprecipitación de soluciones acuosas ultra-diluidas, usando como precursores $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La caracterización de la solución obtenida la realizaron mediante el uso de diversas técnicas, XRD, Raman, BET, TEM, espectroscopía de UV-vis, XPS y TPR. Obtuvieron el método utilizado para la síntesis de CLA fue el adecuado utilizando amonio como agente precipitador. Confirmaron, de XRD, XPS, Raman y TPR, que los cationes de La_{3+} están involucrados en la formación de la solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Además de corroborar que el La_{3+} utilizado como promotor no solamente reprime la interacción Ce-Al sino también aumenta la eficiencia catalítica en la oxidación del CO.



- Pala y colaboradores, en 2009, realizaron una investigación sobre la oxidación de CO utilizando ZnO impurificado con Ti y Al. Sintetizaron catalizadores en polvo de $M_xZn_{1-x}O_8$ utilizando precursores por la técnica e sol-gel, esto mezclando 1% de butóxidos para impurificar (butoxido de aluminio o butoxido de titanio) con $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en isopropanol. Propusieron y demostraron que los mecanismos de oxidación del CO mediante soluciones de ZnO impurificados con Ti o Al son diferentes a los mostrados por Mars-Van Krevelen (MvK) (Gracia, 2009). Obtuvieron que la impurificación por sustitución catiónica del ZnO con Ti o Al promovía la adsorción de O_2 en el impurificado. Para el CO, encontraron que su oxidación tenía lugar en tres mecanismos que producían $C^{18}O^{16}$ si la fase gaseosa del oxígeno es $^{18}O_2$ y mediante un cuarto mecanismo que podría producir $C^{16}O_2$. Además, encontraron que un átomo de oxígeno de la superficie puede llegar a migrar dentro de un átomo impurificante, y entonces reaccionar con el CO.
- En 2005, Bueno-López y colaboradores desarrollaron un estudio sobre la capacidad del óxido de cerio para retener o incorporar átomo de oxígeno en su estructura, desarrollando algo a lo que llamaron oxígeno activo, esto con la finalidad de oxidar el CO a CO_2 . Los experimentos se realizaron en un reactor TAP inyectando pulsos de O^{18} para poder determinar la posición dentro de la estructura en donde colocaba, además de tener oportunidad de diferenciarlos con los oxígenos que ya se encontraban desde un inicio en la estructura del CeO_2 . Obtuvieron como resultados que, los oxígenos que reaccionaban con las moléculas de monóxido de carbono eran los oxígenos superficiales (O^{16}), y estos al dejar las vancancias, eran ocupadas por los átomos de oxígeno marcado. Las capacidades de oxidación de la estructura del óxido de cerio se ven altamente mejoradas por la inserción de estos átomos de O^{18} .



- Qian y colaboradores, en 2008, reportan un nuevo tipo de catalizadores de Au (Au/ZnO/SiO_2) activada a bajas temperaturas para la oxidación del CO. Preparando los catalizadores utilizando el método de deposición-precipitación con hidróxido de amonio y una solución acuosa de Na_2CO_3 como agente precipitador. Obtuvieron que $\text{Au/ZnO/SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3$ presentan una mayor actividad que $\text{Au/ZnO/SiO}_2\cdot\text{NH}_3$, logrando una conversión completa del CO a una temperatura de 303 K. Esto debido a que la interacción Au-ZnO es más fuerte, y por ende las nanopartículas de Au se encuentran más dispersadas en $\text{Au/ZnO/SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{CO}_3$ que en $\text{Au/ZnO/SiO}_2\cdot\text{NH}_3$. Sugirieron que la oxidación del CO catalizada por nanopartículas soportadas sigue diferentes mecanismos a una temperatura de reacción baja y alta y que las especies quimisorbidas débilmente están involucradas en la oxidación del CO a bajas temperaturas.

2.8 Óxido de cerio

Los óxidos de tierras raras presentan, generalmente excepcionales propiedades luminiscentes, magnéticas y electrónicas, esto debido a su estructura electrónica.

El óxido de cerio (CeO_2) es de gran importancia en los procesos de oxidación catalítica debido a su habilidad para cambiar su estado de reducido a oxidado, y viceversa, esto como resultado directo de los cambios en la concentración de oxígeno en la fase gaseosa. (Trovarelli, 2002). Si se estudia su capacidad para almacenar oxígeno, puede decirse que el óxido de cerio actúa como una bomba de oxígeno, proporcionando oxígeno cuando su concentración se baja, y almacenándolo en condiciones de alta concentración, dando lugar esto a las condiciones óptimas para la oxidación en los sistemas catalíticos de tres vías. (Tok y col., 2007).



El CeO_2 lo encontramos como cerianita en la naturaleza, como una celda unitaria cúbica simple centrada en las caras (Figura 5).

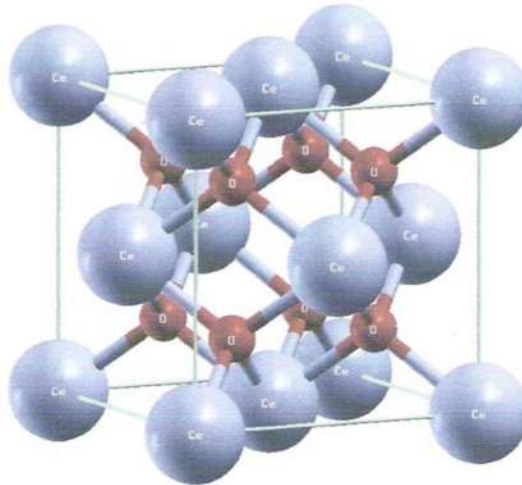


Figura 5. Fase cristalina del CeO_2 (cerianita).

2.9 Molibdato de bismuto

La composición química de los catalizadores juega un papel crucial en la actividad catalítica, especialmente cuando es del molibdato de bismuto del que se habla. Los molibdatos de bismuto son materiales bien conocidos y estudiados desde hace casi 30 años, en el campo de la catálisis. Se conocen tres fases: $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, y $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Cada una de ellas con una excelente actividad catalítica en uno de los procesos más estudiados con este tipo de catalizadores: la oxidación y amoxidación de olefinas. (Minh Thang, 2005).

Las fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ tienen una estructura polifórmica monoclinica, mientras que la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (Figura 6) presenta una estructura ortorrómbica. (Vera C.M.C. y Aragón R., 2005).

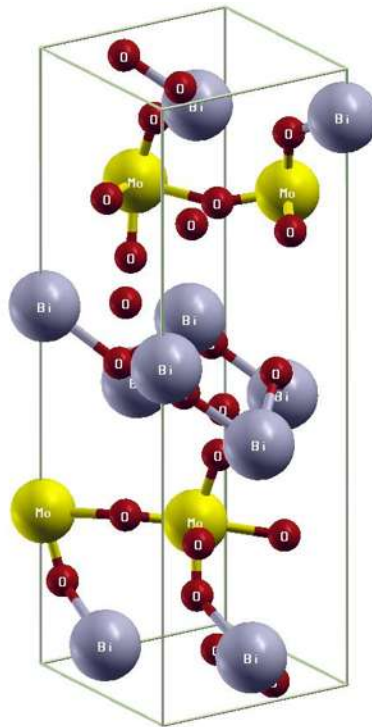


Figura 6. Estructura cristalina ortorrómbica del γ - Bi_2MoO_6 .

2.10 El oro y su potencial en la catálisis oxidativa

Se trata de un elemento que, en su estado nativo, se encuentra como un único isotopo estable, de color amarillo brillante. Es un metal de transición con una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$, su número atómico es 79, y su peso de 197 g/mol. (Kramer y Gagosz, 2014).

Los trabajos previos sobre el oro en procesos de catálisis han sido estudiados desde hace un tiempo, por un gran número de autores. Sin embargo, todos estos trabajos se han tratado sobre el oro soportado en cerámicas oxidadas sin actividad, como el SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc. La reactividad química del oro en la catálisis también se ha estudiado en procesos de oxidación de monóxido de carbono, usando oxígeno y óxidos de nitrógeno, la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, hidrogenación de alquenos, entre otros. (Haruta y col., 1988).



CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

La metodología que se siguió para síntesis de los materiales se dividió en dos partes importantes. La primera de ellas se refiere a la síntesis de la fase activa CeO_2 ; y a los soportes $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$. La segunda parte se refiere a la síntesis de los sistemas soportados $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ y $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$.

Después se prosiguió con la caracterización de todos y cada uno de los materiales sintetizados mediante cada una de las técnicas que se mencionan en el diagrama general que corresponde a la metodología (Figura 7).

Por último, se realizaron las pruebas de la actividad catalítica de los compuestos CeO_2 , $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$. Así como de los sistemas catalíticos soportados $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ y $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$.

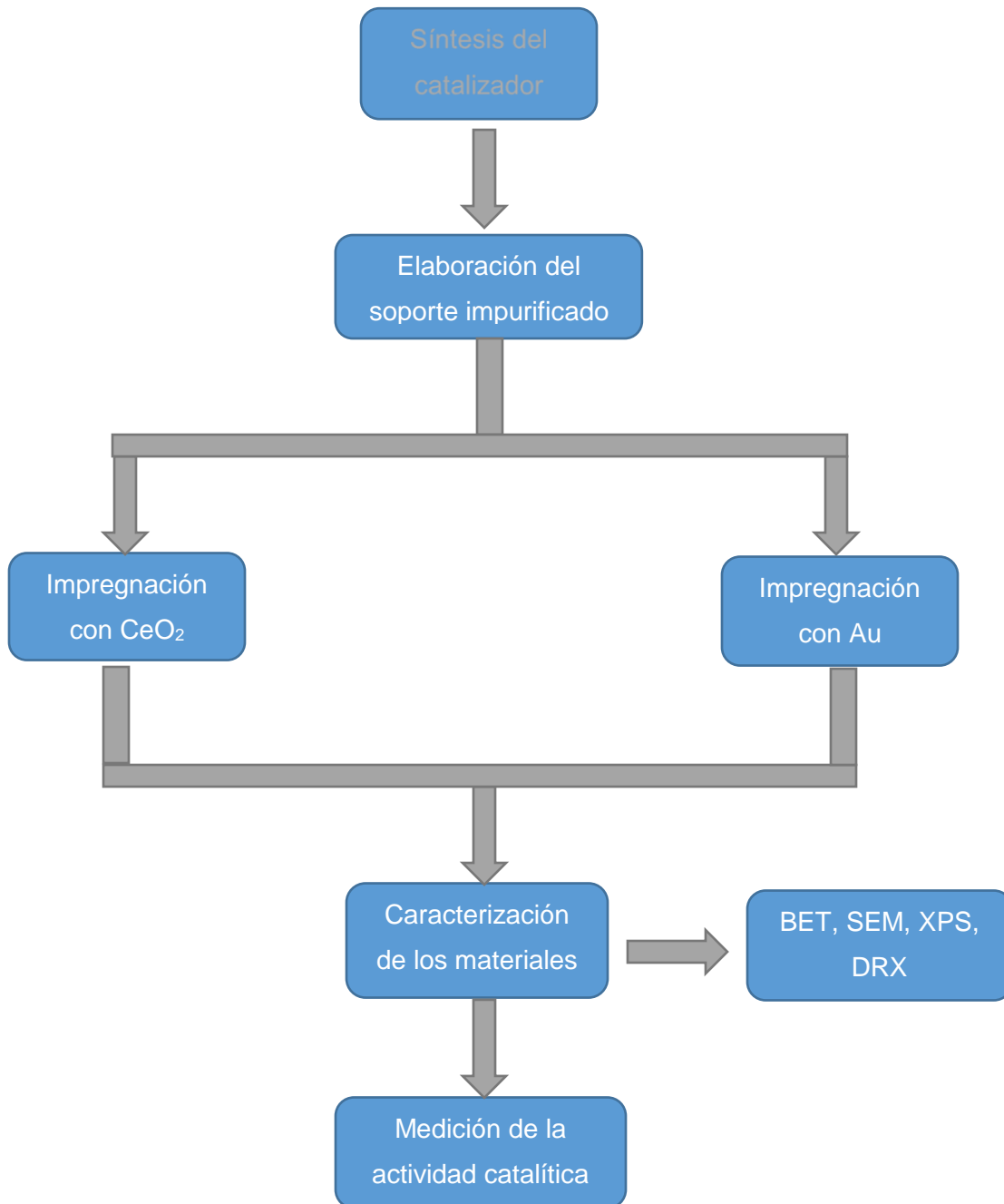


Figura 7. Diagrama de bloques de la metodología empleada para la síntesis y pruebas de actividad catalítica.



La preparación de los diferentes compuestos se llevará a cabo a través del procedimiento sol-gel asistido por síntesis hidrotérmica. Los precursores elegidos son los que a continuación se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Precursores que se emplearán en la síntesis.

Compuesto requerido	Precursor	Fórmula química	Pureza	Marca
Au(OH) ₃	Tetraclorourato ácido (III) hidratado	HAuCl ₄ ·xH ₂ O	99.9%	Alfa Aesar
CeO ₂	Acetato de cerio (III) sesquihidratado	Ce(C ₂ H ₃ O ₃) ₃ ·1.5H ₂ O	99.9%	Alfa Aesar
RuO ₂	Dodecarbonil trirutenio	Ru ₃ (CO) ₁₂	99%	Alfa Aesar
Bi ₂ O ₃	Nitrato de bismuto pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99.9%	Alfa Aesar
Óxidos mixtos	Etilenglicol		99.99%	J. T. Baker
Bi ₂ MoO ₆	Molibdato de amonio tetrahidratado	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	97%	Alyt
	Nitrato de bismuto pentahidratado	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	99.9%	Alfa Aesar

3.1 Síntesis hidrotérmica

La síntesis de materiales nanoestructurados es un área de conocimiento de gran relevancia por su impacto científico y múltiples aplicaciones tecnológicas (ciencia de materiales, propiedades ópticas, nuevas espectroscopias, implantación iónica, microelectrónica entre otras). Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón por Iijima (S. Iijima, Nature 1991, 354-356), muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales tubulares a nanoescala con novedosas propiedades que son relevantes para la industria de la nanoelectrónica. (Membrives y col., 2007).

El tratamiento hidrotérmico tiene varias ventajas: la obtención de un producto altamente cristalino y homogéneo a una temperatura relativamente baja (< 150°C); esto favorece la baja aglomeración entre partículas, un homogéneo tamaño de partícula y el control de la morfología de la partícula; también ofrece una



composición uniforme, partículas monodispersadas y control en la forma y en el tamaño de las partículas.

3.2 Síntesis asistida por microondas

Son muchos los materiales con interesantes aplicaciones que se han sintetizado por microondas en estado sólido en los últimos años. El procedimiento sintético más frecuente consiste en mezclar los precursores, compactarlos en una pastilla que se deposita en un crisol de porcelana e introducirlos en un microondas donde tiene lugar la reacción (Figura 8). En algunos casos, se necesita la presencia de un susceptor de la radiación (como SiC, grafito o carbón activado) que se acopla con la radiación microondas generando un aumento de temperatura. (Prado-Gonjal y col., 2011).

El fotón de microondas corresponde en promedio a 2.45 GHz, energía cercana a 0.0016eV. Se denomina microondas a las ondas electromagnéticas; generalmente de entre 300 MHz y 300 GHz, que supone un período de oscilación de 3 ns (3×10^{-9} s) a 3 ps (3×10^{-12} s) y una longitud de onda en el rango de 1 m a 1 mm. Otras definiciones, por ejemplo, las de los estándares IEC 60050 y IEEE 100 sitúan su rango de frecuencias entre 1 GHz y 300 GHz, es decir, longitudes de onda de entre 30 centímetros a 1 milímetro. (Martin-Gil y col., 2005).

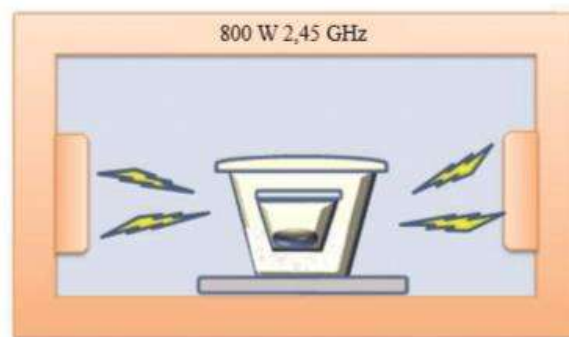


Figura 8. Esquema del montaje para una reacción asistida por microondas. (Prado-Gonjal y col., 2011).



Existen dos efectos principales de la irradiación con microondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de microondas.

Los componentes eléctricos provocan calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar. Cuando son expuestas a frecuencias de microondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional con la habilidad de la molécula de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinear o la reorientación es demasiado lenta no ocurre calentamiento.

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica, en la cual los iones oscilan de abajo a arriba por la influencia del componente eléctrico de la irradiación de microondas. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, creando calor.

El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor.

Para la síntesis nuestros compuestos se empleará un reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000 (Figura 9).



Figura 9. Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.

3.3 Preparación del CeO₂

El proceso comienza con la disolución de acetato de cerio (sal precursora) calentando a una temperatura de 60 °C, con agitación a 90 rpm durante 2 horas, mientras en otro recipiente se tiene etilenglicol con agua bajo las mismas condiciones. La función del etilenglicol será como agente gelificante. Una vez cumplido el tiempo y efectuada la hidrólisis, se procede a mezclar las dos soluciones con agitación a 90 rpm, a una temperatura de 80 °C (Figura 10) Teniendo como finalidad la obtención de 3 gramos de CeO₂. Se preparan 3 muestras a las cuales se les agregara Tween 20 (T20, Monolaurato de sorbitan) como agente surfactante a diferentes concentraciones.

- 0.25 mL T20 / 4.75 mL de agua
- 0.5 mL T20 / 4.5 mL agua
- 1 mL T20 / 4 mL agua

El siguiente paso es completar la reacción de obtención del óxido de cerio mediante la técnica de microondas, tal y como se describe en la sección 3.2, a las siguientes condiciones:

- Temperatura: 150 °C
- Tiempo: 20 minutos
- Rampa de temperatura: 5 °C/minuto

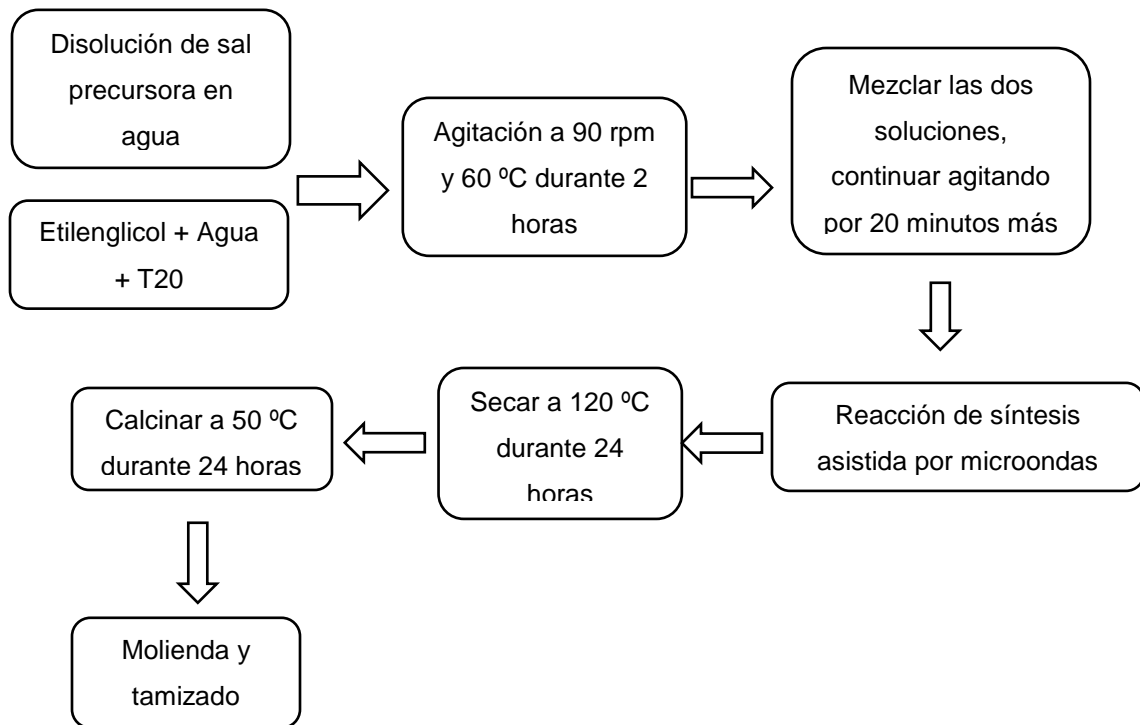


Figura 10. Diagrama general de síntesis del CeO_2 mediante síntesis asistida por microondas.

Las muestras se secan a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas para después llevarse a un proceso de calcinación a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, esto con la finalidad de eliminar cualquier residuo orgánico volátil.

3.4 Preparación del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$

La obtención del molibdato de bismuto se realiza siguiendo la técnica de coprecipitación, la cual consiste en preparar soluciones altamente concentradas para lograr una precipitación de la fase sólida del catalizador; esto mediante la preparación de dos soluciones a partir de los precursores, la primera con el molibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, la segunda con el nitrato de bismuto $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$. En el caso del primer precursor, su solución se prepara en 10 mL de agua destilada, mientras que, para el segundo precursor, se realiza en 15 mL de etilenglicol. Ambas soluciones se mezclan durante una hora, para después



mezclarse entre ellas continuando con una agitación a 90 rpm por 30 minutos (Figura 11)

Lo anterior se realiza por cuadruplicado, esto debido a que se utilizan 2 concentraciones distintas para 2 surfactantes para evaluar su impacto sobre los valores de área superficial de este compuesto.

Tabla 5. Concentraciones de surfactante utilizadas.

Compuesto	Sufactante	Concentración	Nomenclatura
Molibdato de bismuto	Tween 20	0.25mL / 20mL agua	MB T20.1
		0.50mL / 20 mL agua	MB T20.2
Molibdato de bismuto	PVP*	0.25mL / 20mL agua	MB PVP1
		0.50mL / 20 mL agua	MB PVP2

* PVP: Polivinilpirrolidona

Para finalizar la preparación se lleva a cabo el procedimiento de síntesis asistida por microondas a las siguientes condiciones:

- Temperatura: 150 °C
- Tiempo: 20 minutos
- Rampa de temperatura: 5 °C/minuto

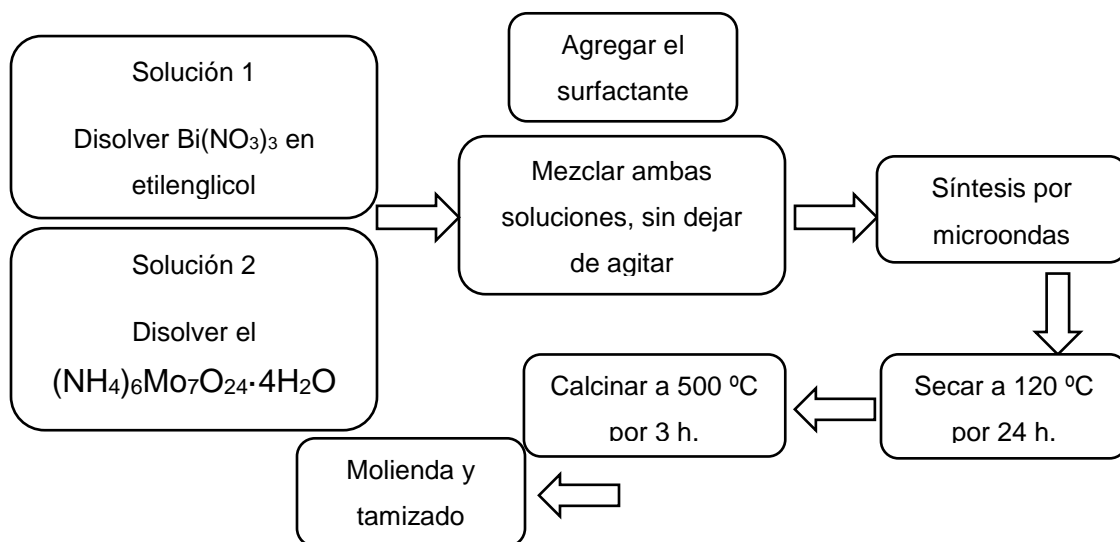


Figura 11. Esquema general para la obtención de γ - Bi_2MoO_6 por el método de síntesis asistida por microondas.



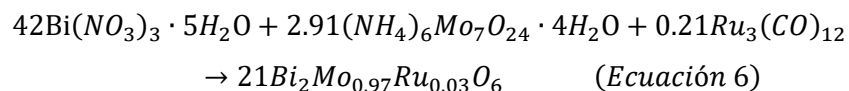
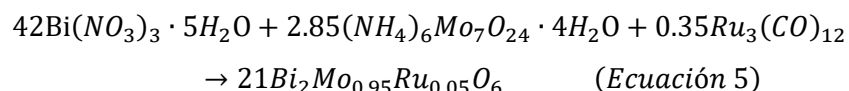
Las muestras se secan a 120 °C durante 24 horas para después llevarse a un proceso de calcinación a una temperatura de 500 °C durante 3 horas, esto con la finalidad de obtener la fase deseada del compuesto.

3.5 Preparación de $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$, síntesis por microondas

El soporte de los catalizadores se realiza para dos distintos porcentajes en mol de bismuto y rutenio (Ec. 5 y 6), siendo las concentraciones las que se muestran a continuación, ambos cálculos se realizan para la obtención de 4 gramos. Los precursores para cada uno de los elementos que forman parte de la estructura del soporte son sales, y se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Sales precursoras para la síntesis de $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$.

Sal precursora	Formula	Peso molecular (g/mol)	Pureza
Nitrato de bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	485.07	98%
Molibdato de amonio	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235.86	99.3%
Dodecarbonil rutenio	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	639.34	99.9%
Etilenglicol	$\text{HOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62	1.112g/ml



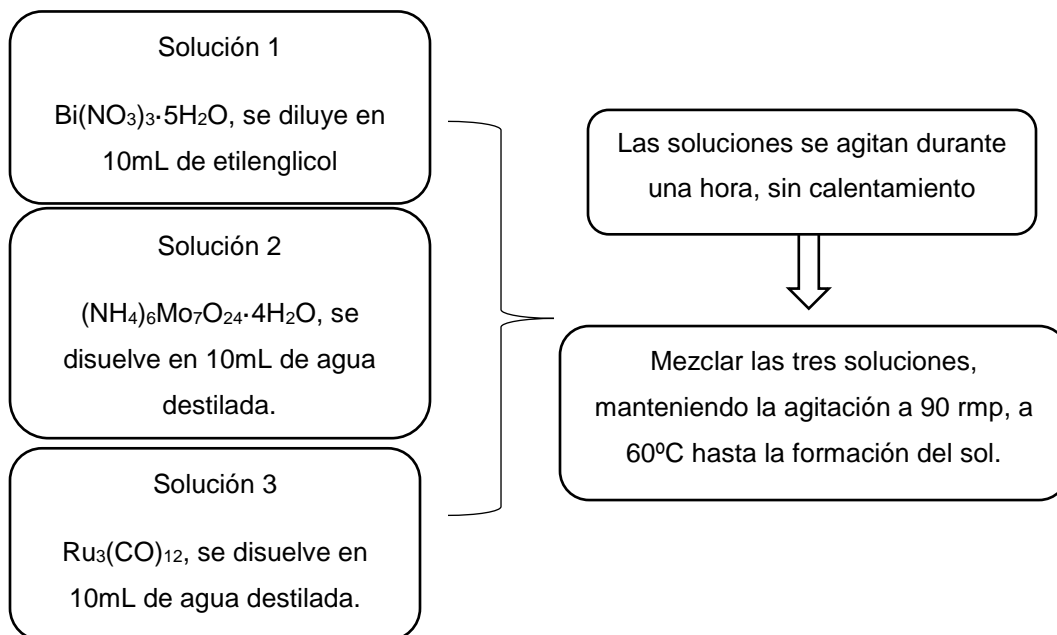


Figura 12. Esquema general para la obtención de $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ por el método de síntesis asistida por microondas.

Para cada una de las reacciones se realizan los cálculos, acorde a la estequiometría mostrada. Los compuestos de molibdeno y rutenio se disuelven en 10 mL de agua destilada de manera separada, a la cual se le agregan unas gotas de alcohol isopropílico. Por otro lado, el nitrato de bismuto se disuelve en etilenglicol, 10 mL. Las tres soluciones se agitan de manera constante durante una hora, sin calentar; transcurrido este tiempo se procede a mezclar las tres soluciones, y se continúa agitando a 25 °C hasta que se forme el sol en la solución.

Es a partir de este punto que se procede a la utilización del reactor de microondas para finalizar la síntesis del molibdato de bismuto impurificado con rutenio.

El $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ puede presentarse en tres fases distintas, según su conformación espacial, y cada una se obtiene a diferente temperatura; la fase alfa se forma entre 300 y 500 °C, la fase beta se forma a una temperatura superior a 500



°C y menor a 700 °C, por último, la fase gamma se forma al alcanzarse una temperatura superior a 700 °C. (Carrazán y col., 2004). Sin embargo, al sintetizarse utilizando un método hidrotérmico asistido por microondas, la temperatura a la que puede obtenerse la fase gamma del molibdato de bismuto puede disminuirse. Al final, al someterse a un proceso de calcinamiento, a 500 °C, se logra obtener la fase deseada del soporte de molibdato de bismuto.

3.6 Impregnación del soporte

La impregnación es una técnica de preparación en la cual una solución que contiene al precursor de la fase activa es puesta en contacto con el soporte (Mul y col., 2011). Existen dos clases de impregnación, la seca y la húmeda, siendo esta la utilizada en este proyecto. Las fases activas se depositarán en el soporte catalítico utilizando un método de impregnación húmeda para el caso del CeO₂, esto se hace colocando una cantidad estequiométrica de nitrato de cerio, como precursor del óxido de cerio, en un volumen conocido de 2-propanol, agitando constantemente hasta diluir. Enseguida se monta un sistema compuesto por un matraz de bola, un refrigerante y un cristizador en el que se coloca aceite (Figura 13a), una vez armado el sistema se somete a un calentamiento constante a 100 °C y 80 rpm de agitación, durante 2 horas, con un reflujo constante para evitar la pérdida de volumen de disolvente, y de esta forma lograr que todo el precursor de la fase activa tenga contacto con el soporte. Posteriormente se someten a secado a 120 °C. El procedimiento seguido para la síntesis de los catalizadores, aplicando la metodología DP-Urea propuesta por Zanella y col., consistió en colocar 2 g del soporte (γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆) en una solución que contenía al precursor de oro, formada de HAuCl₄ y urea al 0.42 M. La solución se sometió a una agitación a 80 rpm por 4 horas a una temperatura constante de 80 °C (Figura 13b). Después del proceso de depósito, se realizó la separación de la solución precursora por filtrado; se prosiguió con un lavado con una solución de hidróxido de amonio 5 M. El procedimiento de lavado se repitió hasta alcanzar un pH de 7. Lo siguiente consistió en un secado a 80 °C por 24 horas. Como último paso, el sólido se sometió a una reducción con hidrogeno por 2 horas, a 450 °C.



Figura 13a. Sistema de impregnación húmeda para la obtención de $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$.

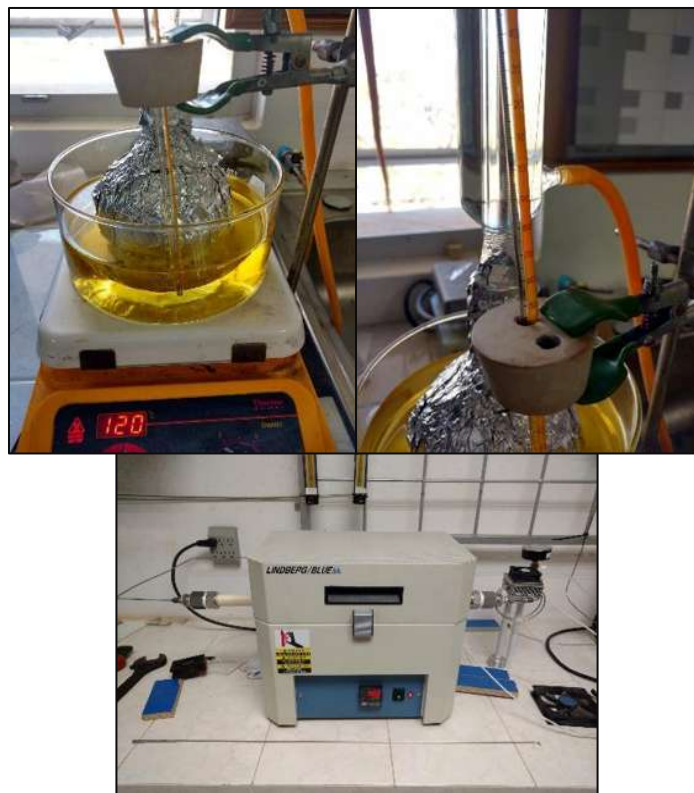


Figura 13b. Sistema de impregnación húmeda incipiente para la obtención de $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$. Horno de reducción.



3.7 Caracterización

3.7.1 Medición de área superficial mediante fisorción de Nitrógeno

Para la determinación del área superficial se empleó un equipo TriStar II 3020, de micromeritics (Figura 14). La adsorción de nitrógeno se efectuó a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, por el método de un solo punto basado en el modelo de BET. Las muestras fueron pretratadas con un flujo de helio a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h antes de la adsorción con nitrógeno. El aparato se calibra con una muestra estándar de caolinita (CaO), para medir áreas superficiales bajas. Para áreas superficiales altas, se utilizó una mezcla de sílica-alúmina como muestra estándar. Se utilizó una cantidad de catalizador aproximada de 0.3 g.



Figura 14. Sistema de fisorción de nitrógeno TriStar II micromeritics.



3.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Los estudios de morfología y microanálisis de los catalizadores se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía (EDAX) (Figura 15) operando a un voltaje de 20 kV y 10^{-6} Torr de presión.



Figura 15. Equipo de microscopía de barrido JEOL JSM 5300.

3.7.3 Difracción de Rayos X

Los análisis por difracción de Rayos X fueron obtenidos en un difractómetro analítico Philips X'Pert (Figura 16) empleando radiación Cu-K α en condiciones de voltaje de 40 kV y 30 mA de corriente. Previo al análisis los catalizadores fueron molidos en un mortero de ágata y pasados por malla 100, serie Tyler. Con la finalidad de conocer todas y cada una de las fases presentes en la muestra.



Figura 16. Equipo de Difracción de Rayos X Philips X'Pert.

3.7.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La técnica de XPS permite determinar los estados de oxidación en el que se encuentran los elementos principales en nuestro sistema catalítico. Para esto se utilizó un equipo de espectroscopia K-Alpha Thermo Scientific (Figura 17) con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de $AlK\alpha$ y un área de análisis $400\ \mu\text{m}$. Antes de iniciar el análisis, se realiza una erosión de la superficie con iones de Argón de 1 kV por 15 segundos para eliminar impurezas superficiales.



Figura 17. Equipo de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X K-Alpha Thermo Scientific.



3.7.5 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de Gap)

La medición de la reflectancia difusa utilizando equipos de espectrofotometría de UV-visible se considera como una técnica estándar para la determinación de la absorción de los materiales. En el caso de los semiconductores, las propiedades que pueden ser estimadas a partir de la reflectancia son la energía de band-gap, o band gap. La obtención de esta propiedad a partir de la reflectancia difusa de polvos, es una técnica estándar. (Murphy, 2007).

El uso de esta técnica permite obtener espectros de absorbancia, distinguiendo las transiciones electrónicas en el régimen de estudio: ultravioleta (190-370 nm), visible (370-700 nm), e infrarrojo cercano. La medición de esta característica se llevó a cabo en los sistemas separados, es decir, en los polvos de molibdato de bismuto sin y con rutenio, así como para el óxido de cerio.

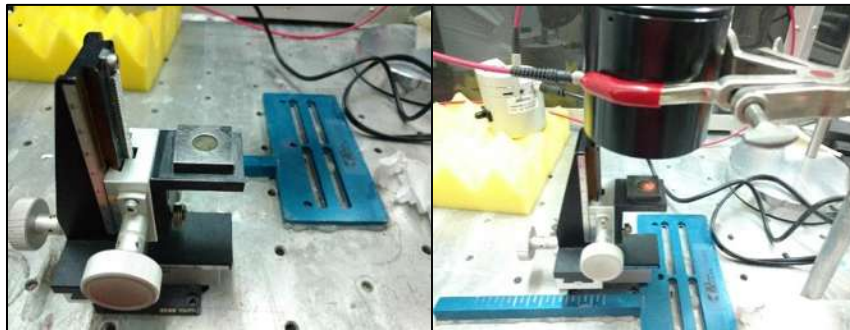


Figura 18. Equipo de medición de la Banda GAP.

3.7.6 Espectroscopía Raman

Los análisis de espectroscopía Raman se realizaron en un equipo Witec Alpha 300, utilizando un láser como fuente de iluminación (633 nm) y un detector CCD enfriado eléctricamente. El equipo está acoplado a un microscopio con una magnificación de 100x (Figura 19). Esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas.



Debido a la extrema sensibilidad de esta técnica con las fases cristalinas de un sólido, entrega información adicional y complementaria respecto a otras metodologías, DRX, por ejemplo. (Aguila, 2010).

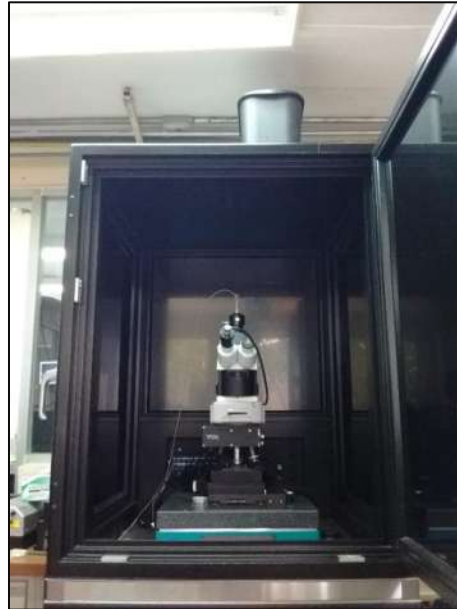


Figura 19. Equipo de espectroscopía de Raman acoplado a un microscopio y un detector CCD.

3.8 Pruebas de oxidación catalítica.

La reacción de oxidación se llevó a cabo en un intervalo de temperatura de 100 a 450 °C, en un sistema de flujo continuo cuyo esquema se presenta en la figura 20. Se utilizará un reactor de cuarzo de 1 cm de diámetro exterior y un horno con programación de temperatura. Este consta de un cilindro vertical de 15.24 cm y una longitud de 17.78 cm. En su interior lleva un tubo de cuarzo de 2 cm de diámetro nominal el cual es calentado a través de una resistencia eléctrica de 16 ohms.



Para llevar a cabo la reacción se empleó una relación de flujo en volumen de 1/5 (CO/O_2), ambos diluidos en He al 95%. La cantidad de catalizador utilizada será de 0.2 g, y los productos de reacción se analizarán en un cromatógrafo de gases utilizando una columna de acero inoxidable de 4 m de longitud y 1/8" de diámetro empacada con tamiz molecular 5 Å operando isotérmicamente a 70 °C. Los catalizadores serán pre-tratados con un flujo de aire seco de 60 mL/min a 400 °C durante 1 h, con el objeto de eliminar humedad y posibles residuos que hubiesen permanecido en el material antes de iniciar la reacción.

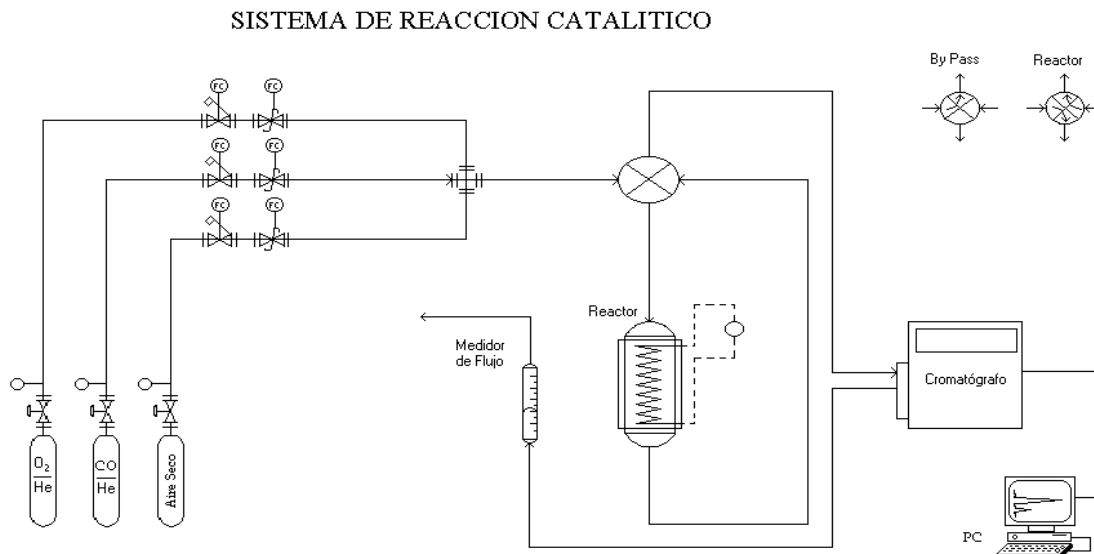


Figura 20. Sistema de reacción propuesto.



CAPÍTULO IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización de materiales catalíticos

4.1.1 Medición de área superficial mediante la fisisorción de Nitrógeno

En la tabla 7 podemos observar las propiedades texturales de la fase activa de óxido de cerio. Se observan variaciones en los valores para cada uno de los compuestos, esto a causa de la concentración del surfactante que se utilizó en cada uno, además de las variaciones con respecto al compuesto elaborado por el método de sol-gel tradicional.

Se utilizaron tres concentraciones distintas de Tween 20 para evaluar los cambios en la morfología que podría lograr en el óxido de cerio, principalmente en el tamaño de los cristales y el área superficial del material.

Tabla 7. Propiedades texturales del CeO₂.

Compuesto	Volumen de surfactante (mL)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	V total de poro (cm ³ g ⁻¹)
CeO ₂	0.25	108.7	3.17	0.086
CeO ₂	0.5	101.85	3.12	0.08
CeO ₂	1	125.1	3.02	0.095

El diámetro de poro que presentó el óxido de cerio cuando se utiliza el Tween 20 como agente surfactante cumple con las especificaciones necesarias para la oxidación del monóxido de carbono, ya que este presenta un radio atómico de 0.1128 nm, por lo que puede entrar fácilmente a los poros de la estructura cúbica del CeO₂. Además, pueden apreciarse valores de área superficial suficientes que, comparados con otras investigaciones como la de Rangel y colaboradores, elaborada en 2014, donde el óxido de cerio fue sintetizado mediante el método de sol-gel dando valores cercanos a 69.38 m²g⁻¹, resultan ser más elevados.



En lo sucesivo, nombraremos a los compuestos de molibdato de bismuto y molibdato de bismuto impurificado con rutenio como MB y MBR, respectivamente, con el fin de hacer más sencilla la notación.

En la tabla 8 se muestran los valores del área superficial del molibdato de bismuto, al utilizarse soluciones de Tween 20 y PVP, se esperaba que dichos valores fueran superiores a los $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ impidiendo que las partículas crezcan demasiado, manteniendo el tamaño de los cristales considerablemente bajo, para así conseguir más área superficial. Sin embargo, no fue así, obteniéndose valores entre 3 y $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Este tipo de materiales presentan valores de área superficial generalmente de entre 2 y $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Tabla 8. Propiedades texturales del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

Compuesto	Volumen de surfactante (mL)	Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)	V total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
MB1	5	3.132	4.625	0.0037
MB2	10	5.089	5.135	0.0069
MBPVP	10	2.352	4.394	0.0026

Las isothermas de adsorción son del tipo IV (Figura 21 y Apéndice F), lo que nos indica que tenemos materiales mesoporosos, confirmándolo con el diámetro de poro obtenido por método BET de acuerdo con las especificaciones marcadas por la IUPAC respecto a la clasificación de poros.

Con respecto a las isothermas de adsorción, se pueden observar lazos de histéresis del tipo H_3 que, según las especificaciones de IUPAC, se identifica en materiales con partículas en forma de placas, tales como las arcillas. Esto se comprobará en la siguiente sección, en el análisis mediante microscopía electrónica de barrido. (López, 2004).

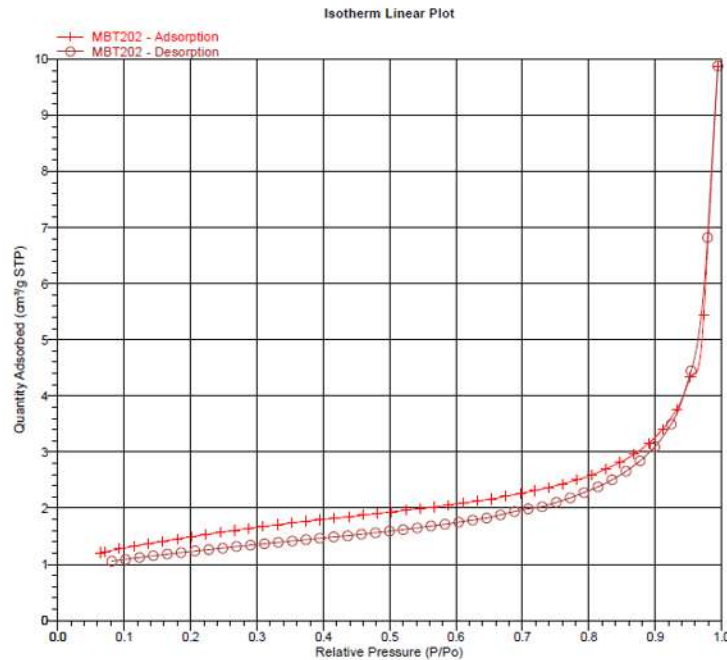


Figura 21. Isotherma de adsorción del γ - Bi_2MoO_6 .

4.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Todas las imágenes fueron tomadas en el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5300, con la finalidad de obtener las micrografías del CeO_2 , γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$, así como de los sistemas catalíticos soportados. Todo esto, con aumentos de 350X 1000X, y 2000X. Las imágenes de SEM para el γ - Bi_2MoO_6 se obtuvieron utilizando en equipo de microscopía de barrido de alta resolución, JEOL JSM-7600F.

En las figuras 22 a 27 presentamos las micrografías de los materiales correspondientes al CeO_2 , MB, MBR, así como los sistemas de catalíticos de CeO_2/γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$ (OCMBR) y Au/γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$ (AuMBR).

En el caso del CeO_2 , se observan aglomerados en forma de hojuelas de tamaño variable, aproximadamente $20\mu\text{m}$ de diámetro, con una gran existencia de porosidades. Esencialmente, es un material que muestra abundante porosidad, alcanzando tamaños de hasta 27 nm; se aprecia que una las hojuelas, al observarse



con una magnificación de 2000X, está formada por aglomerados de partículas de tamaño homogéneo. En la figura 23 se tiene la presencia de estructuras de molibdato de bismuto, en formas de barras y con un tamaño uniforme, de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$, además de que se aprecian aglomeraciones causadas por el uso de agentes surfactantes como el PVP o el Tween 20, que ayudan a regular la formación de partículas con una mayor área superficial.

En las figuras 24 y 25 se observan las micrografías correspondientes a las dos composiciones de la solución sólida de molibdato de bismuto y rutenio. Se aprecian la formación de gránulos con una morfología indefinida, pero de tamaño homogéneo, aproximadamente, de $7\ \mu\text{m}$. Además, se puede notar la presencia de pequeñas porosidades en estos gránulos. Se realizó, en la misma zona de la micrografía, un análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS), que nos mostró la presencia de cada uno de los elementos que componen la solución sólida. Lo cual nos indica que el rutenio se incorporó de manera correcta a la estructura del molibdato de bismuto.

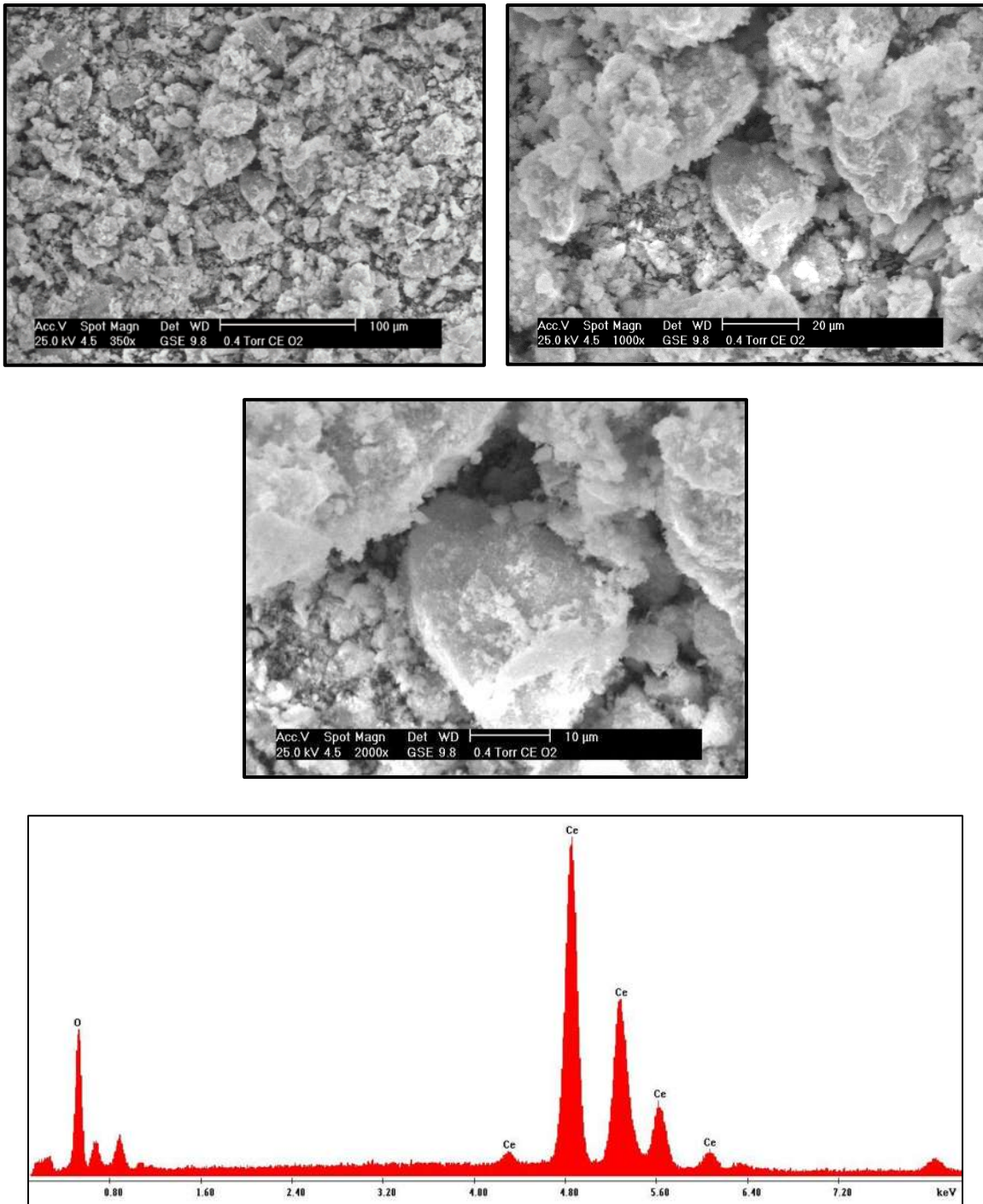


Figura 22. Imágenes de MEB del CeO_2 a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X y (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

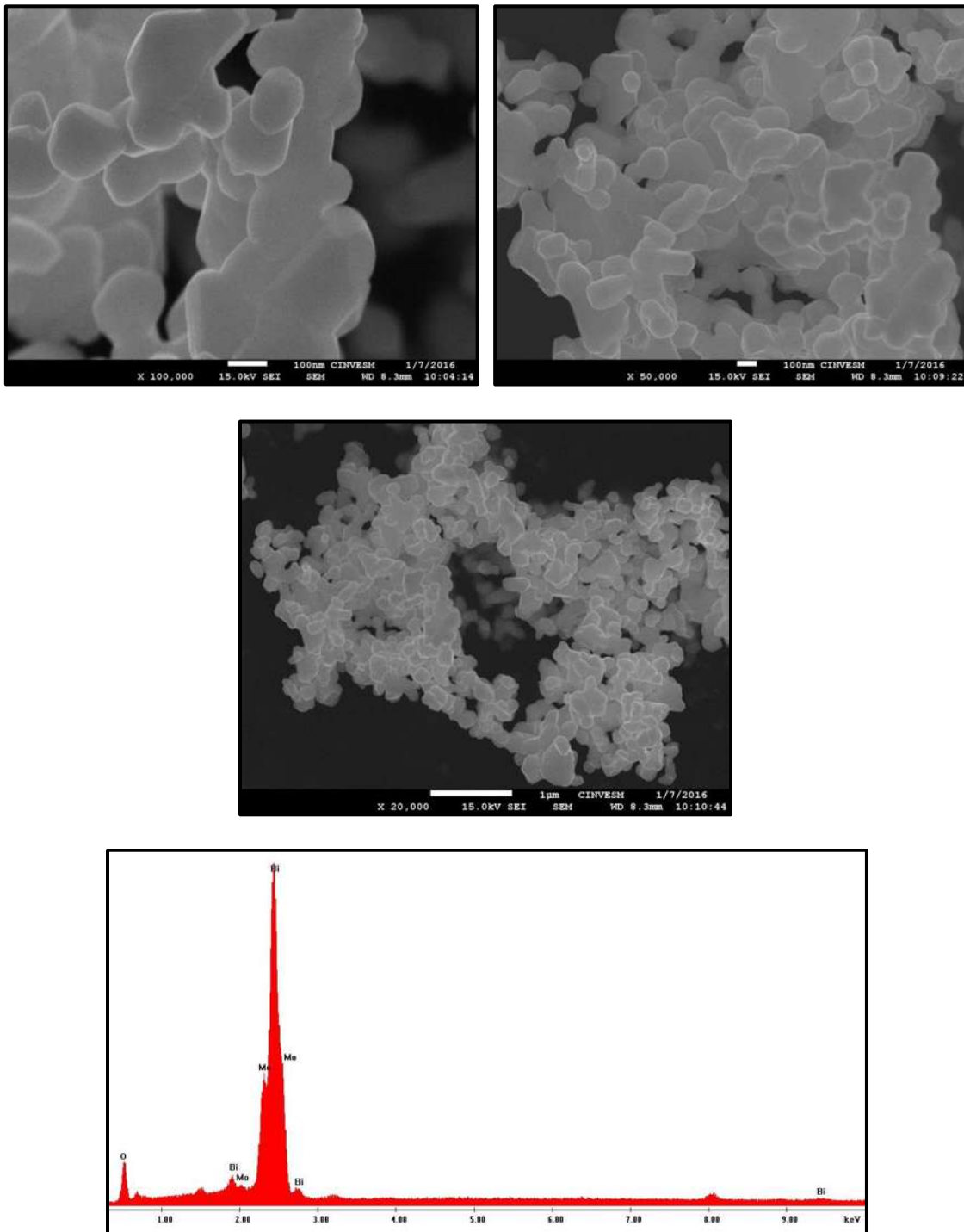


Figura 23. Imágenes de MEB del γ - Bi_2MoO_6 a diversas magnificaciones; (a) 100000X, (b) 50000X, (c) 20000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

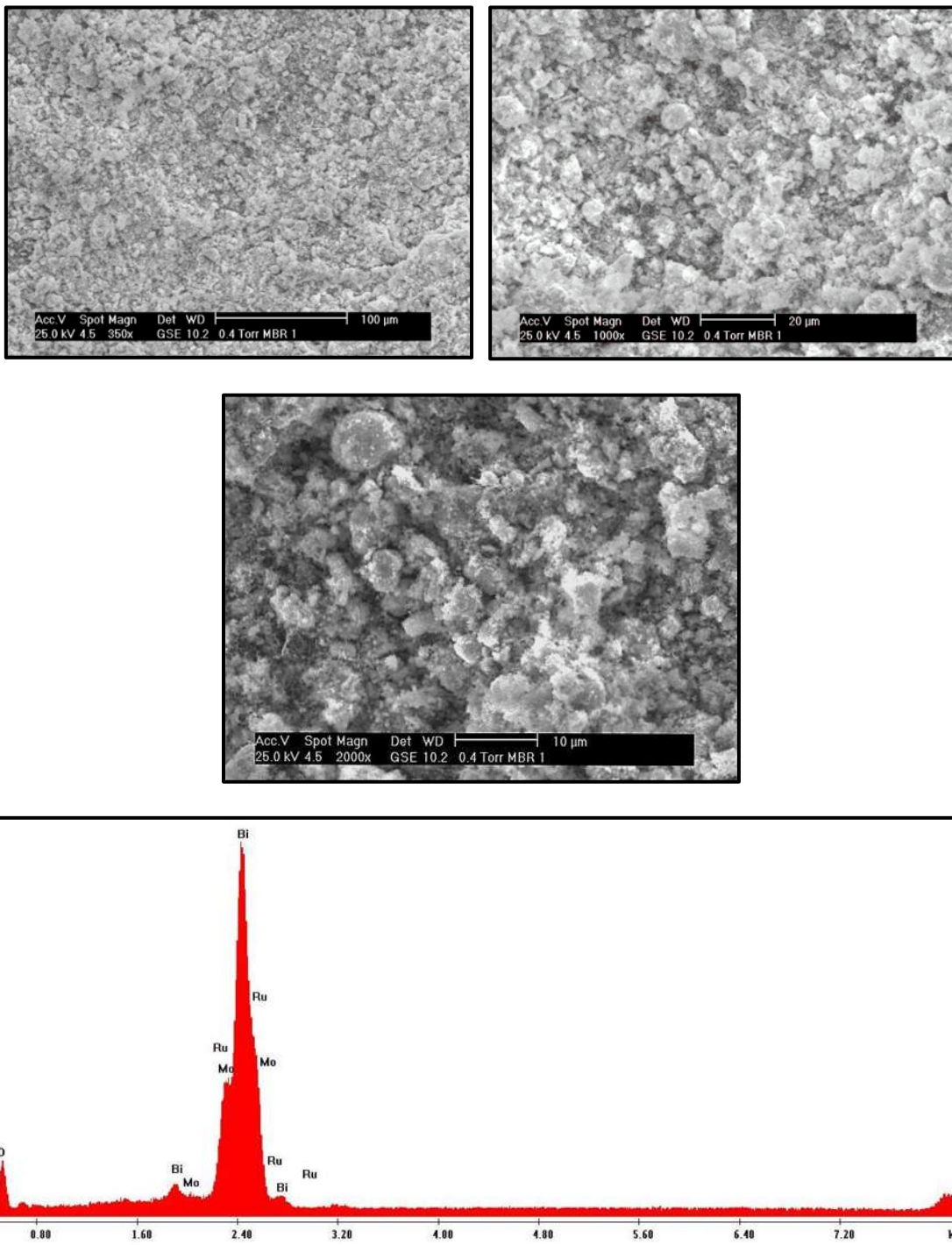


Figura 24. Imágenes de MEB del γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

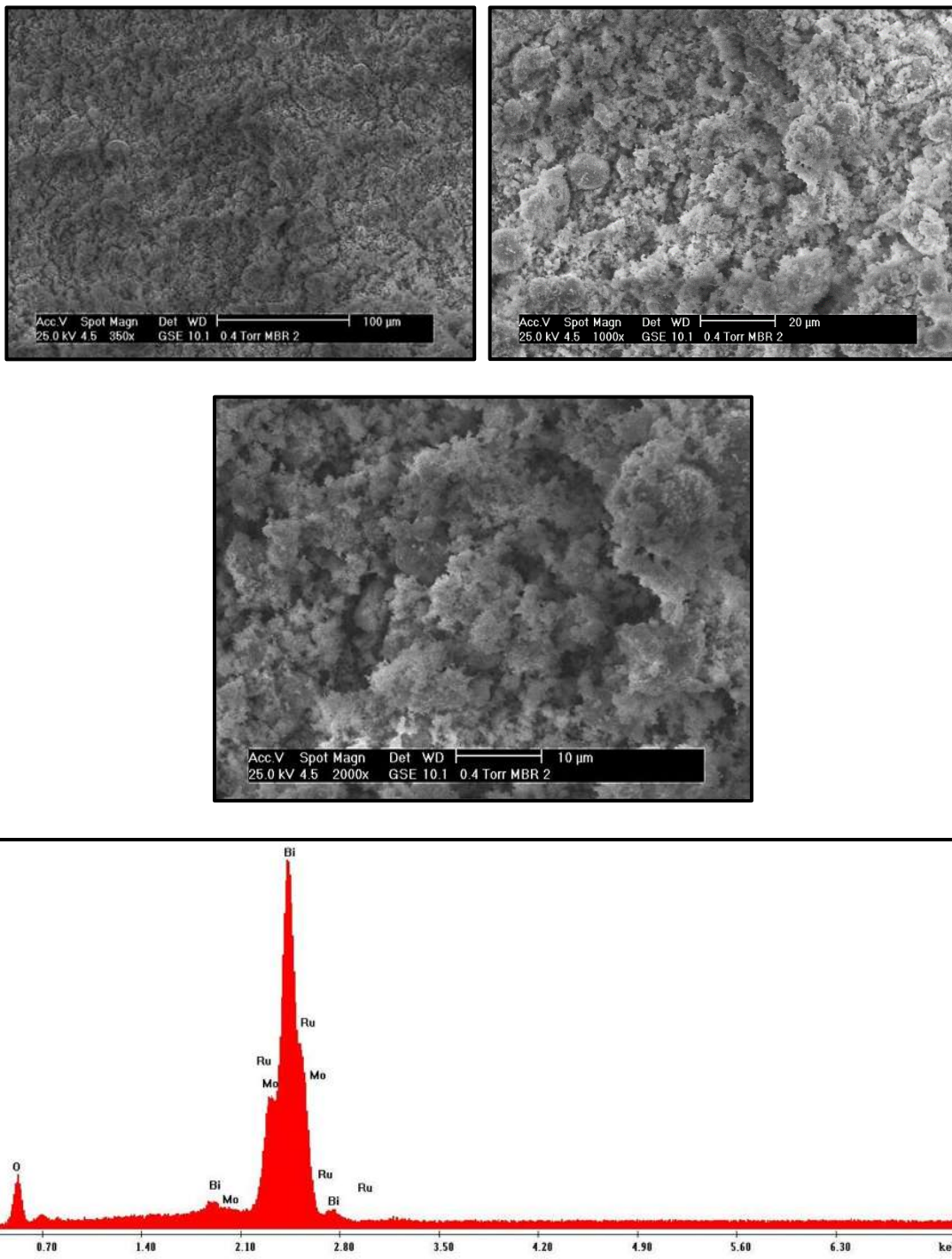


Figura 25. Imágenes de MEB del γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X, (d) análisis químico correspondiente al compuesto.



En las figuras 26 y 27 se observan las micrografías de los sistemas catalíticos soportados de óxido de cerio y oro. En estas imágenes se encontraron que las formaciones granulares del soporte, molibdato de bismuto y rutenio, no fueron alteradas, teniéndose tamaños grano de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$, además de que, a una mayor magnificación, se pueden apreciar las partículas de las fases activas de óxido de cerio y oro, con una gran cantidad de poros en las aglomeraciones del molibdato de bismuto y rutenio.

Los análisis químicos por EDS se realizaron utilizando el mismo equipo acoplado al microscopio electrónico de barrido. La diferencia es, para el caso de los sistemas de AuMBR, ya que al ser muy pequeño el porcentaje atómico que se utilizó en la síntesis de estos sistemas, al equipo le resultó imposible detectar y mostrar los picos del oro elemental. Se tuvieron que extraer los resultados para graficarse en un software diferente al del equipo de microscopía, de esta forma, y con ayuda de una tabla periódica especializada para EDS, se identificaron las posiciones en las que debían encontrarse los picos correspondientes al oro.

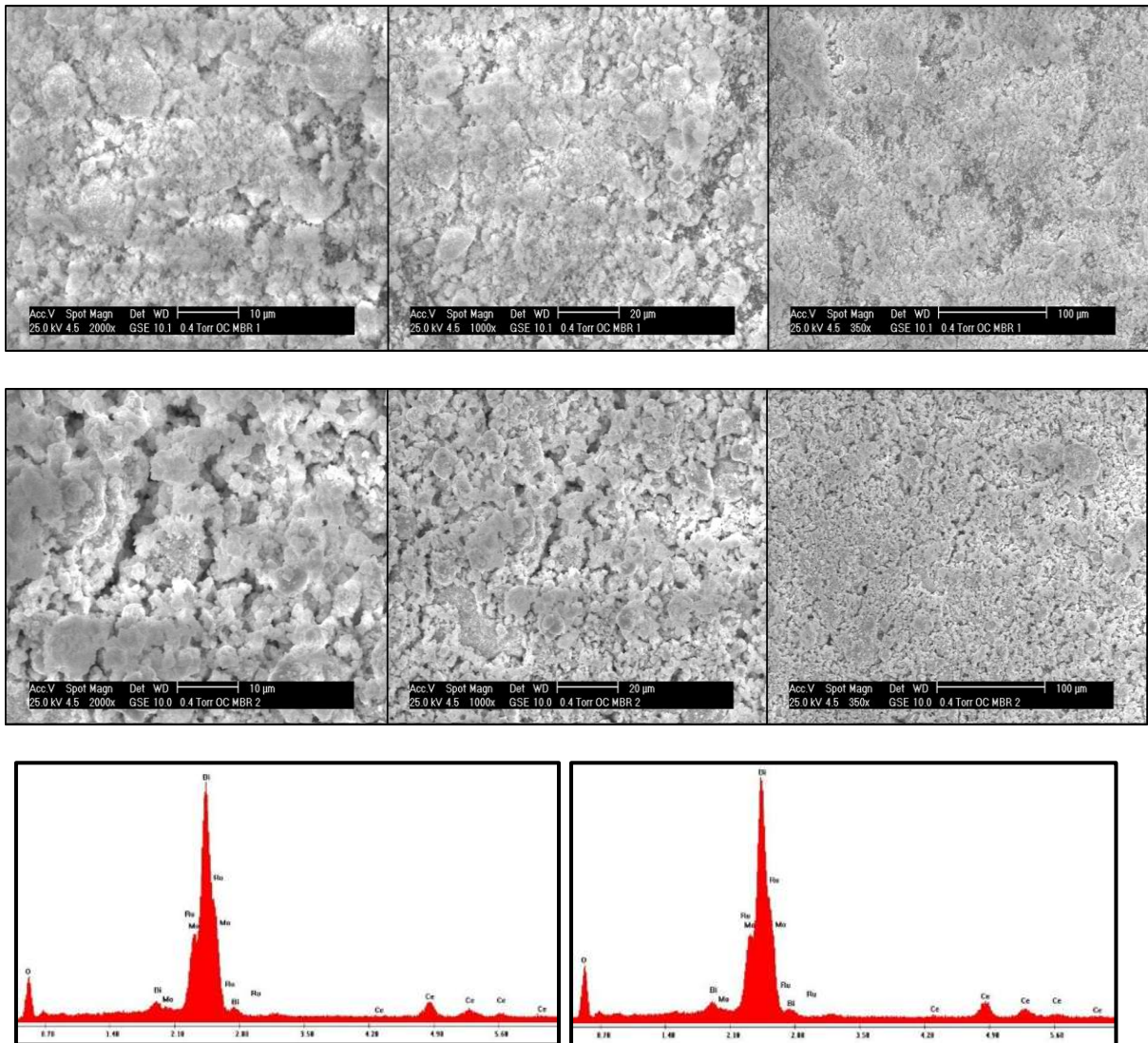


Figura 26. Imágenes de MEB del $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X. Arriba: $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$, abajo: $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$; (d) análisis químico correspondiente al compuesto.

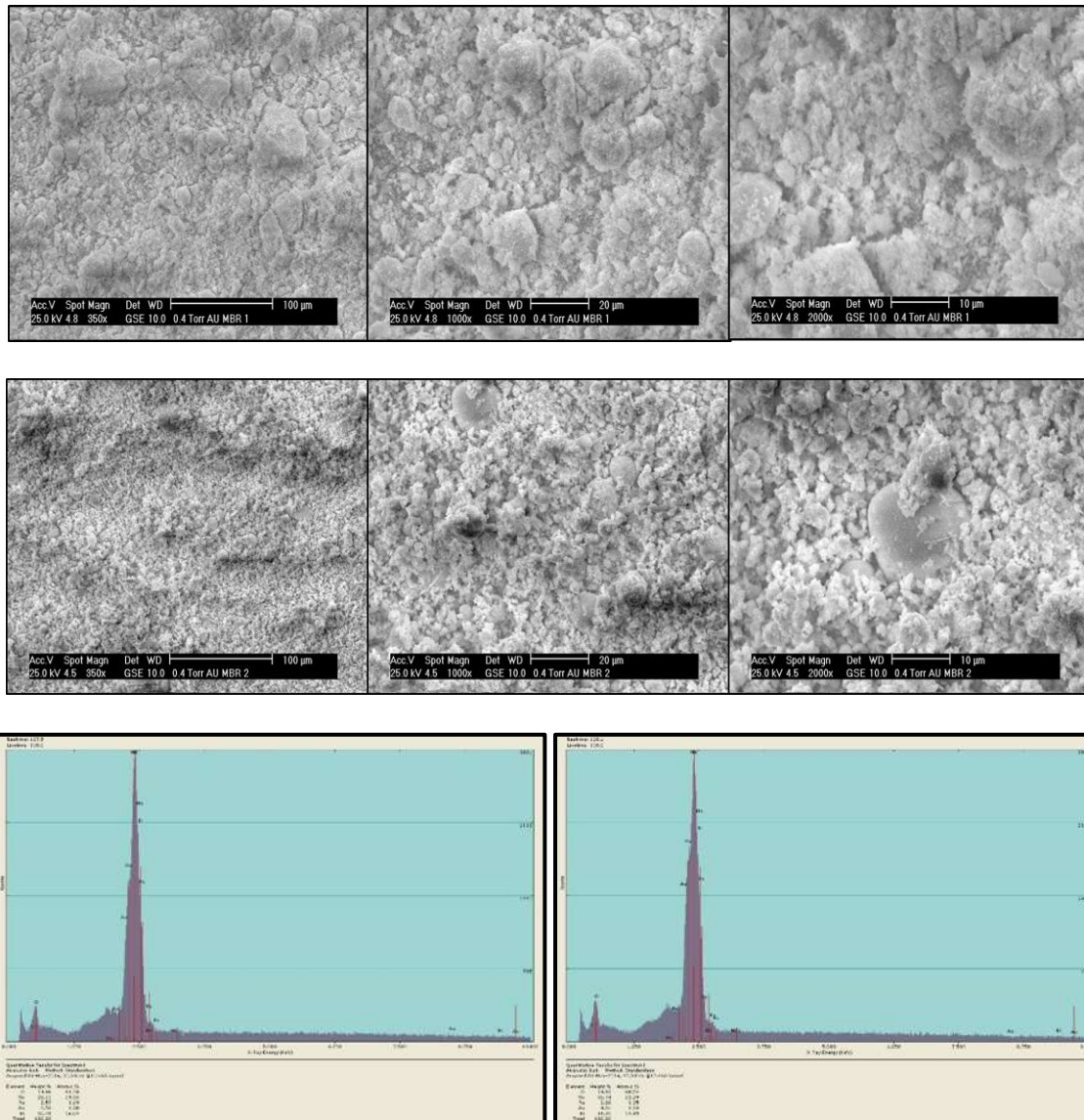


Figura 27. Imágenes de MEB del Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆ a diversas magnificaciones; (a) 350X, (b) 1000X, (c) 2000X. Arriba: Au/ γ -Bi₂Mo_{0.95}Ru_{0.05}O₆, abajo: Au/ γ -Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆; (d) análisis químico correspondiente al compuesto.



En la tabla 9 se muestran los resultados de la cuantificación de los elementos de cada uno de los sistemas. Puede destacarse, que resulta difícil la cuantificación del rutenio debido a que los picos correspondientes a este elemento se confundían con los representativos de bismuto y molibdeno, en el caso del MBR y de los catalizadores de OCMBR.

Los porcentajes atómicos obtenidos mediante esta técnica fueron consistentes con los utilizados teóricamente para la síntesis de los catalizadores de OCMBR y AuMBR, de 5% y 2%, respectivamente. Esto se corroboró mediante un análisis por XPS que se comentará más adelante en el texto

Tabla 9. Cuantificación elemental para cada compuesto y los sistemas soportados (porcentaje atómico).

Elemento	MB	MBR		CeO ₂	OCMBR		AuMBR	
		MBR1	MBR2		OCMBR1	OCMBR2	AuMBR1	AuMBR2
Bi	29.95	22.05	29.81	-	16.10	16.72	16.04	14.49
Mo	13.18	13.62	12.56	-	13.65	13.47	19.34	22.29
O	56.86	64.34	57.63	61.29	64.67	64.95	61.73	60.54
Ce	-	-	-	38.71	3.46	3.21	-	-
Ru	-	1.56	1.49	-	2.12	1.89	1.69	1.35
Au	-	-	-	-	-	-	1.2	1.33

4.1.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X permite la identificación cualitativa de las fases que tenemos presentes en nuestra muestra. En seguida, se analizan los difractogramas obtenidos del óxido de cerio, el molibdato de bismuto sin y con rutenio, así como los sistemas soportados de CeO₂ y Au.

Los análisis por difracción de rayos X demuestran que únicamente está presente una fase, la cual es característica del CeO₂ (Figura 28), de acuerdo a la carta cristalográfica 34-0394 (Apéndice B). De igual forma, se realizó el cálculo del tamaño de cristalita para este compuesto utilizando la ecuación de Scherrer (Apéndice C), obteniendo un valor de 6.96 nm, que es un valor consistente con investigaciones similares en las que sintetizan óxido de cerio.

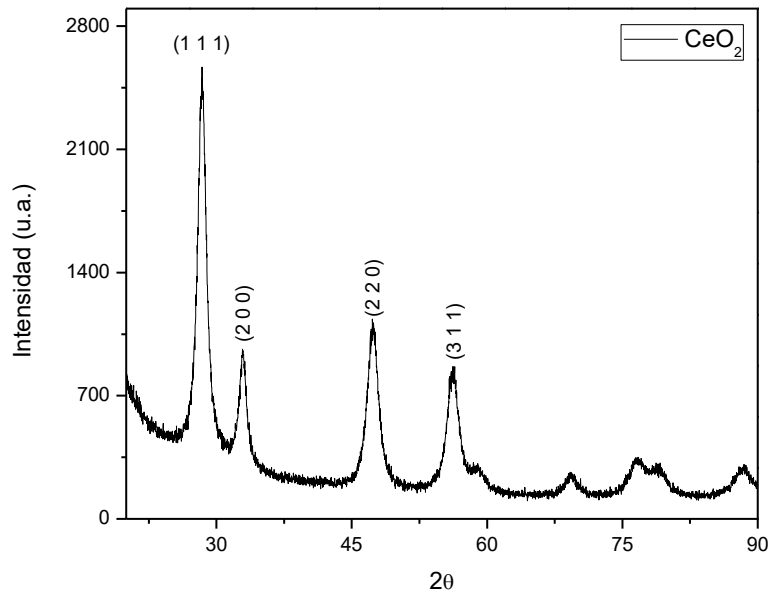


Figura 28. Difractogramas de rayos X de CeO₂.

En las figuras 29 y 30, el análisis por difracción mostró la presencia de la fase gamma del molibdato de bismuto, ya que al ser comparados los difractogramas obtenidos con la respectiva carta cristalográfica con número de CAS 84-0787 (Apéndice B) se observa que coinciden los picos en los valores del ángulo 2θ , estos valores son propios de una estructura ortorrómbica, característica de la fase que se obtuvo, y que era la deseada debido a su mayor estabilidad en relación con las otras dos fases en que puede presentarse este compuesto. Usando el valor de 2θ para el pico principal, (1 3 1), se calculó el tamaño de la cristalita mediante la ecuación de Scherrer (Apéndice C), dándonos valores, para el MBPVP1 y MBPVP2 de 64 nm y 52 nm respectivamente, y de 64 nm y 53 nm, para el MBT20.1 y MBT20.2 respectivamente.

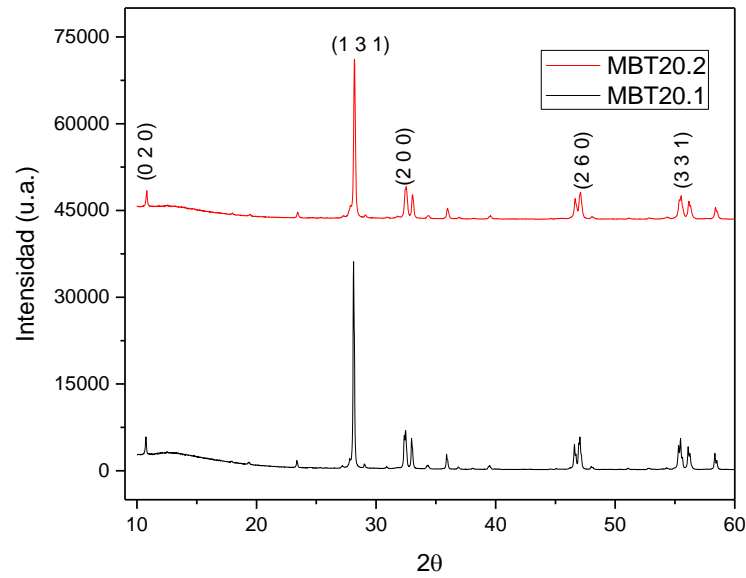


Figura 29. Difractogramas de rayos X de: MBT20.1) γ - Bi_2MoO_6 más 0.25 mL de T20, MBT20.2) γ - Bi_2MoO_6 más 0.5 mL de T20. (Sintetizado por microondas).

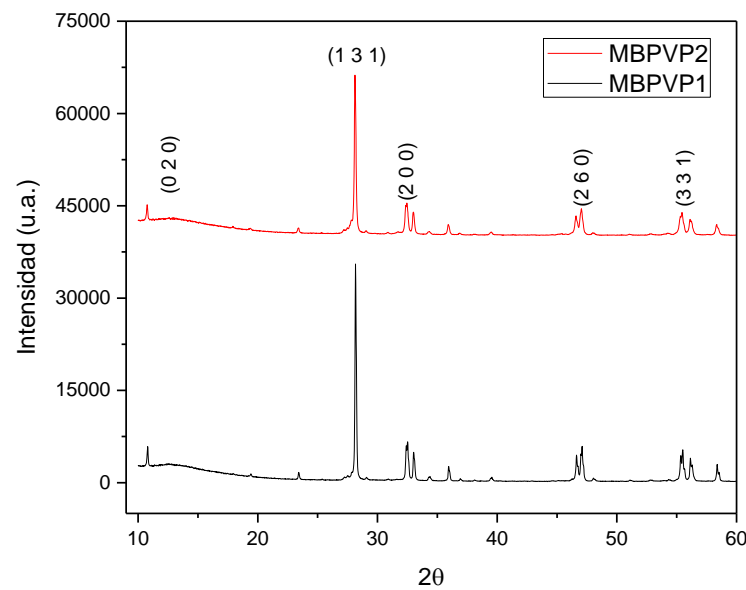


Figura 30. Difractogramas de rayos X de: MBPVP1) γ - Bi_2MoO_6 más 0.25 mL de PVP, MBPVP2) γ - Bi_2MoO_6 más 0.5 mL de PVP. (Sintetizado por microondas).



En la figura 31 se presentan los picos principales para el γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{(x)}\text{Ru}_{(1-x)}\text{O}_6$ en su fase gama, mientras que en las figura 32 y 33, los sistemas soportados de óxido de cerio y oro; obtenida después de un proceso de calcinamiento a 500 °C. El plano cristalino que corresponde al pico principal en las dos fases es el mismo, según la carta cristalográfica 84-0787 (Apéndice B) es el (1 3 1) para un sistema ortorrómbico del material, coincidiendo, además, otros picos de menor intensidad. Los valores de 2θ se vieron desplazados hacia la derecha para cada uno de los picos, esto se atribuye a que se impurificó de forma correcta la estructura del molibdato de bismuto con el rutenio. El tamaño de los cristales del MBR1 y el MBR2 es de 39.8 nm y 66 nm, respectivamente, obtenido mediante la ecuación de Scherrer para estructuras cristalinas. Después de este análisis se demostró que no existió ninguna alteración en la estructura cristalina del soporte.

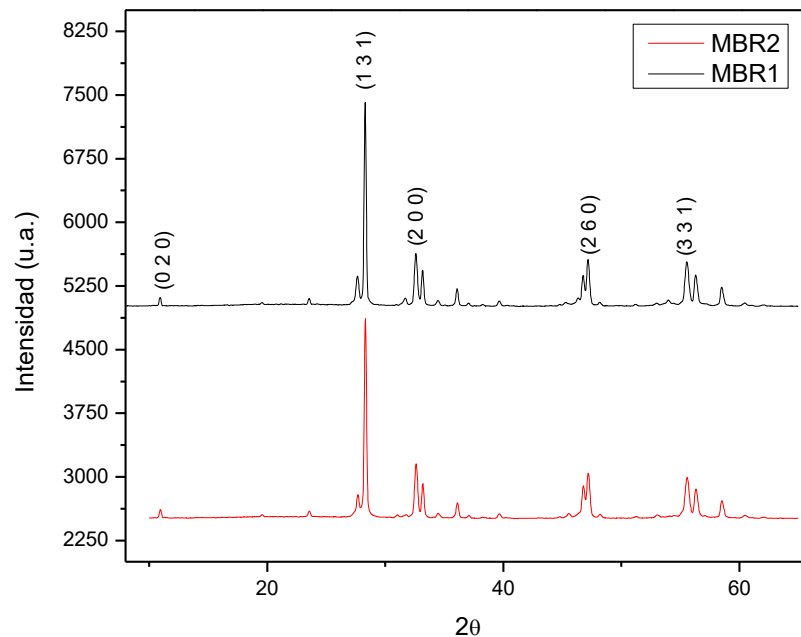


Figura 31. Difractogramas de rayos X de: MBR1) γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$, MBR2) γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$.

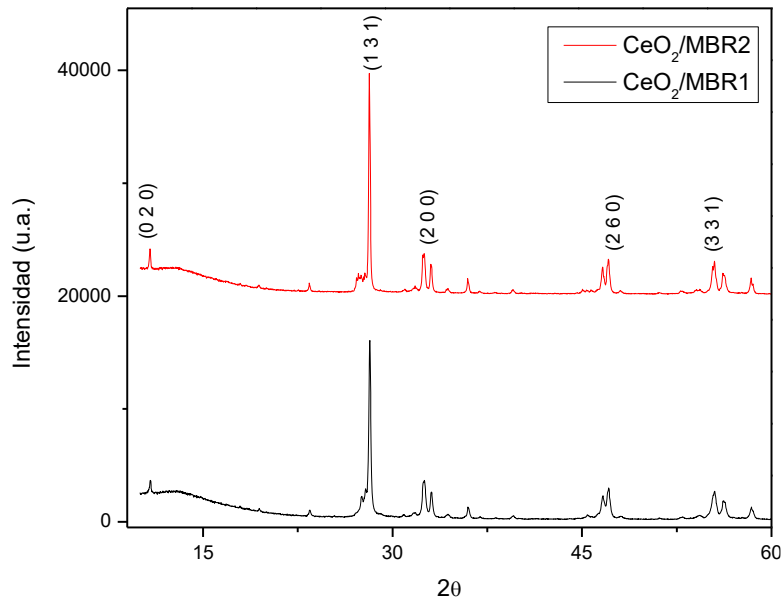


Figura 32. Difractogramas de rayos X de: CeO₂/MBR1) CeO₂/ γ -Bi₂Mo_{0.95}Ru_{0.05}O₆,
CeO₂/MBR2) CeO₂/ γ -Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆.

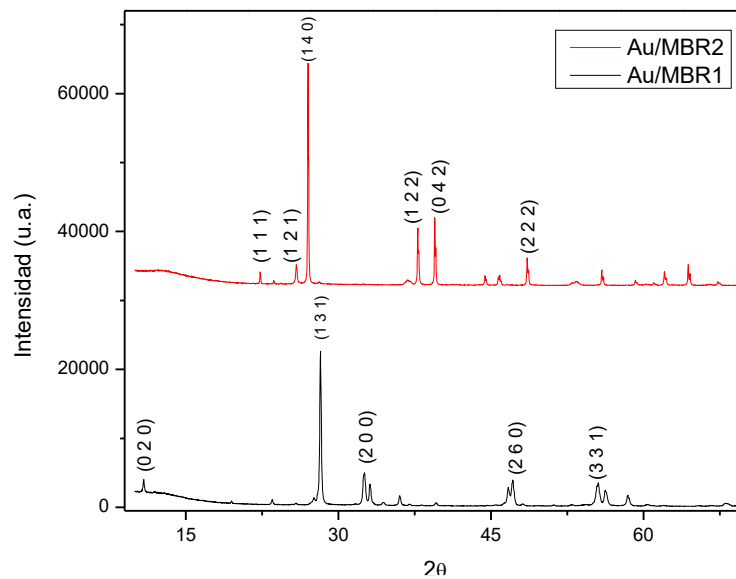


Figura 33. Difractogramas de rayos X de: Au/MBR1) Au/ γ -Bi₂Mo_{0.95}Ru_{0.05}O₆, Au/MBR2)
Au/ γ -Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆.



En la figura 33, se observa que los patrones de difracción para los sistemas soportados Au/MBR1 y Au/MBR2, son diferentes, aun y cuando se trata del mismo soporte. Se compararon los patrones con la carta cristalográfica correspondiente, con lo que se comprobó que si se trata del γ -Bi₂MoO₆, sólo que en el caso del Au/MBR2, se presentó con un crecimiento en un plano cristalográfico totalmente distinto al que crece este compuesto normalmente.

4.1.4 Espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X

Tal y como se explicó en la parte de la metodología, la técnica de XPS nos permitió conocer los estados de oxidación en el que se encuentra nuestros elementos principales. En las figuras 34 a 41, presentamos los espectros generales obtenidos mediante esta técnica de los soportes elaborados, donde observamos la presencia de las señales características de cada uno de los elementos presentes.

Además, se ofrecen las ventanas energéticas (Apéndice E) para el caso del oro y rutenio, cuyas señales resultaron muy débiles o se confundieron con la señal de otro elemento, respectivamente.

La figura 34 muestra los picos representativos del óxido de cerio (ceria). Se observa la banda del cerio (Ce3d), específicos para el Ce³⁺. Así mismo, se encuentra el pico del oxígeno (O1s) en un valor de 528.58 eV, para la interacción covalente de Ce-O.

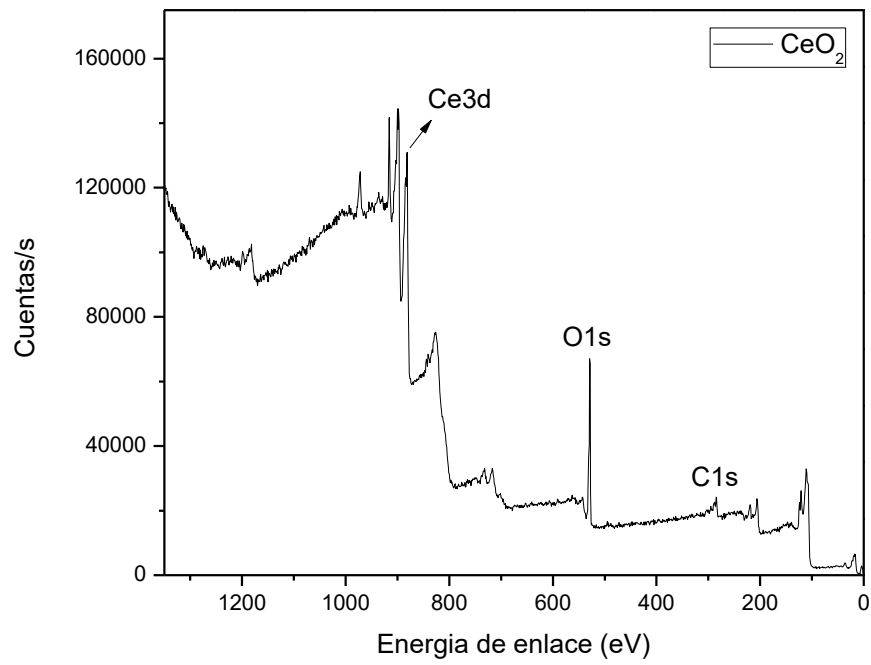


Figura 34. Espectro de fotoelectrones de rayos X del CeO₂. Barrido general.

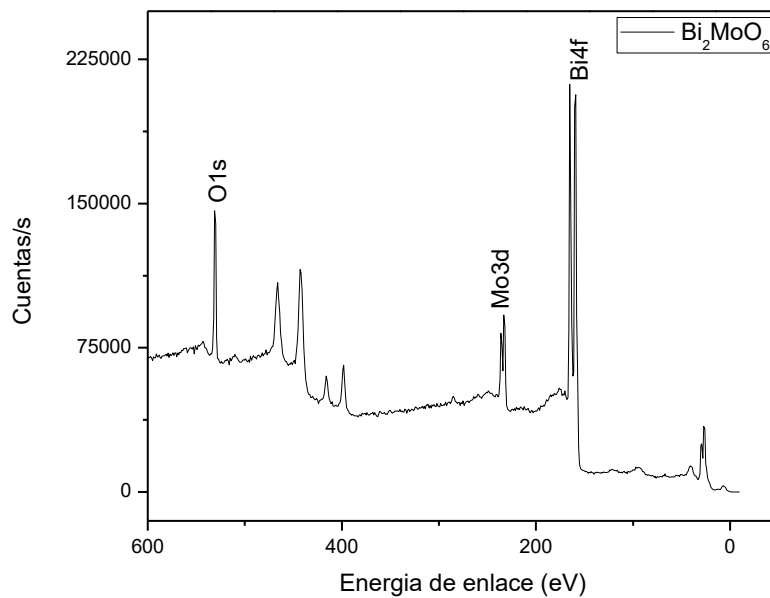


Figura 35. Espectro de fotoelectrones de rayos X de γ -Bi₂MoO₆. Barrido general.



A partir de la figura 35, en la que se presenta el espectro correspondiente al γ - Bi_2MoO_6 , y de la figura 36 a la figura 41 de los sistemas catalíticos soportados, se muestran picos que se atribuyen al oxígeno (O1s) con una banda en 530.57 eV, la cual puede atribuirse a los enlaces formados de Bi-O y Mo-O, con sus bandas características en 527.4 y 529.9 eV, respectivamente. También se presentan los picos para el Mo3d y Bi4f, que son los estados más representativos de estos elementos. Los picos para el molibdeno, en un estado de oxidación de +6, se observan a 235.66 y 232.63 eV (Li y *col.*, 2015). Por otro lado, se observan los picos para el Bi^{+3} a 164.63 y 159.37 eV. (Ratova y *col.*, 2016) (Kiyotaka 1995).

En las figuras 36 a 38 se comprobó la incorporación del rutenio a la solución sólida del molibdato de bismuto. Se encontraron bandas correspondientes al Ru(3d_{5/2}), en un valor aproximado de 280 eV, los cual se comprobó con la deconvolución en la ventana energética para este elemento (Figura 38). Esta banda corresponde, según lo reportado por Hrbek y *col.* en 1995 y Mun y *col.*, en 2007, al rutenio en un estado metálico, es decir, no se encuentra como óxido. Esto nos indica que la incorporación del rutenio a la estructura del molibdato de bismuto tiene la característica de ser sustitucional con los átomos de oxígeno. Mun demuestra que como se esperaba para los picos de Rutenio, se encontró una línea asimétrica que mediante un ajuste lorentziano, ajusta de manera satisfactoria con las líneas 3d_{3/2} y 3d_{5/2}. (Rochefort y *col.*, 2003). El Ru 3d_{5/2} se encuentra en un valor de energía de enlace de 279.95 eV, con un margen de error de 0.72 eV. Este valor es comprobado por diversas publicaciones, como la llevado a cabo por Chan y *col.*, en 1997, quien da un rango de energía de 279.96 a 280.3 eV, donde puede encontrarse la banda característica para este elemento.

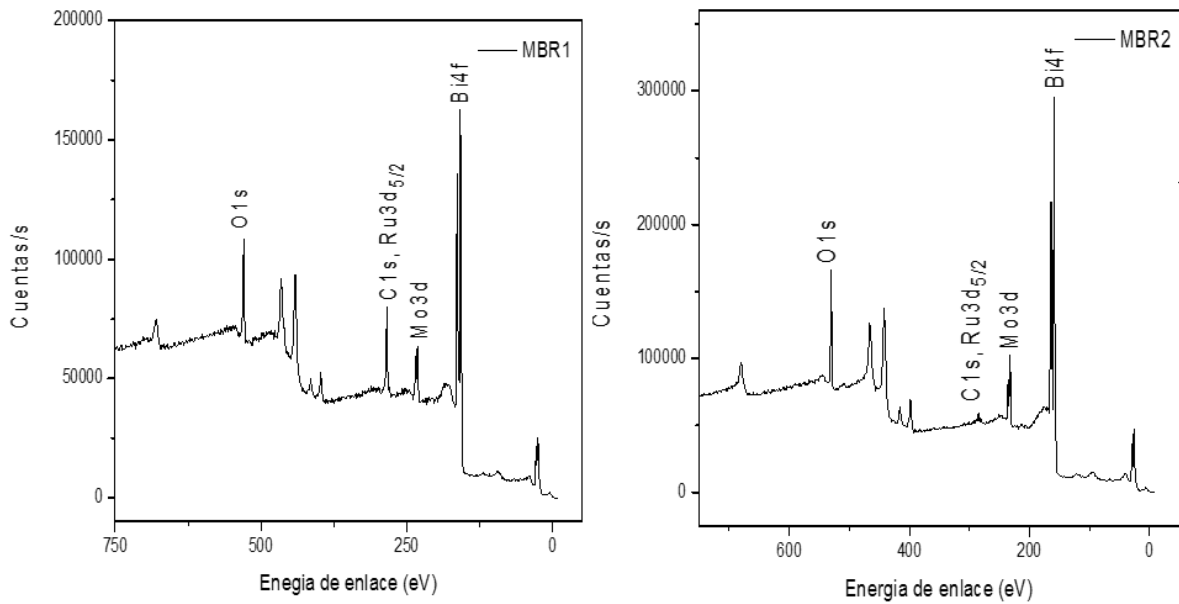


Figura 36. Espectro de fotoelectrones de rayos X de MBR1) γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$, MBR2) γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$. Barrido general.

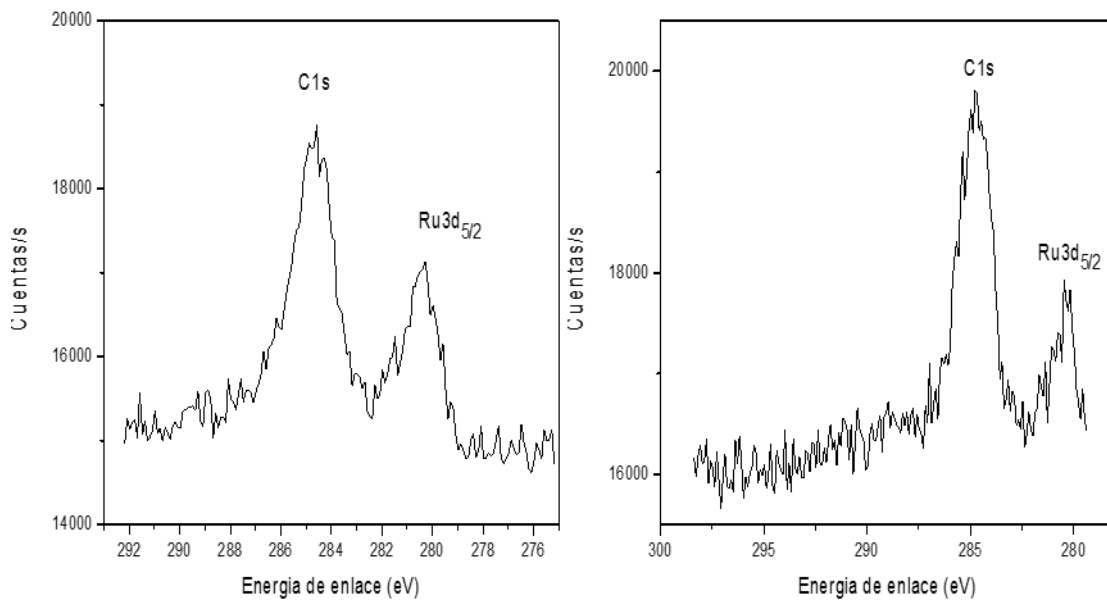


Figura 37. Ventana energética del rutenio; izquierda: MBR1 (γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$), derecha: MBR2 (γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$).

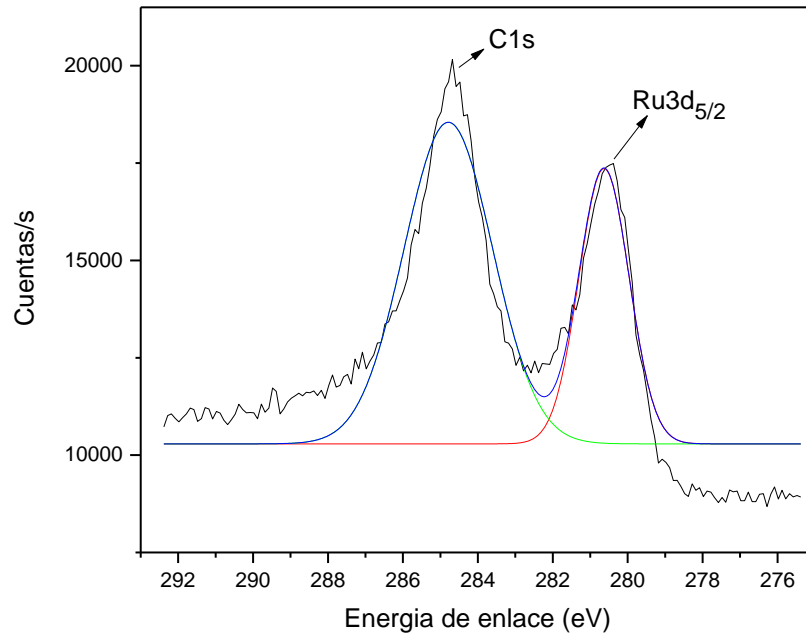


Figura 38. Deconvolución de la banda de Rutenio.

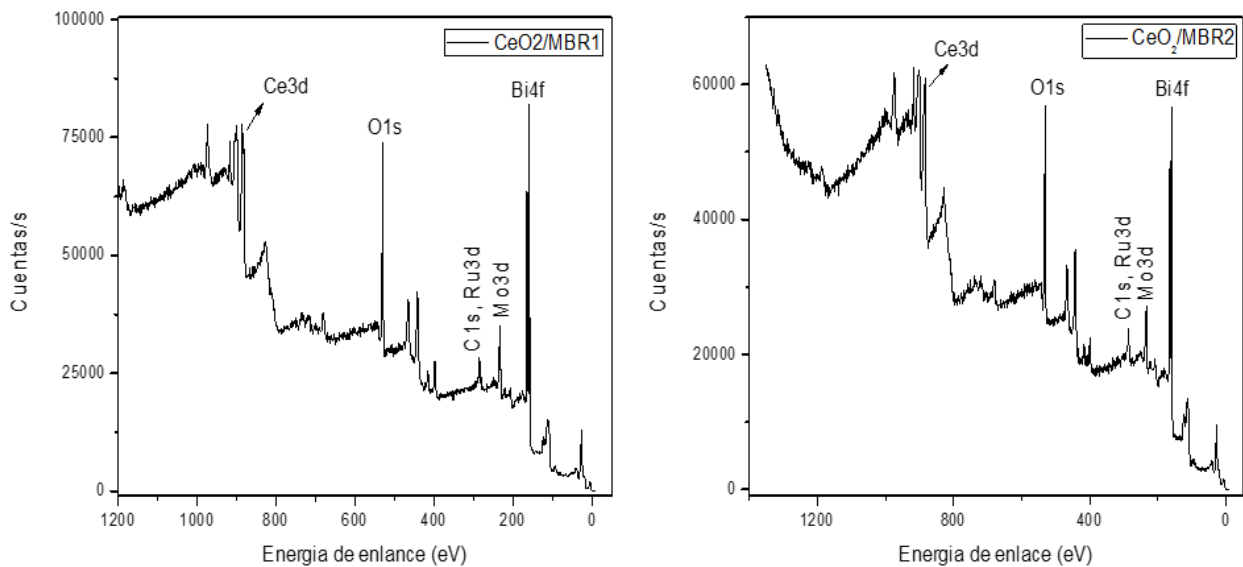


Figura 39. Espectro de fotoelectrones de rayos X para los sistemas soportados de $\text{CeO}_2/\text{MBR1}$ ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) y $\text{CeO}_2/\text{MBR2}$ ($\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$). Barrido general.



La ventana energética de oro (Figura 40 y 41), en los sistemas soportados de Au/MBR, entregó como resultado la presencia de oro en un estado de oxidación de +1, lo que indica la presencia de óxidos, lo cual es un factor que puede afectar la capacidad oxidativa del oro cuando se utiliza para la oxidación del monóxido de carbono. Teniendo como consecuencia que se activen a temperaturas más altas. Después de realizar las deconvoluciones pertinentes, se encontró la banda propia del oro, pero en un estado metálico con un valor de 84.25 eV (Figura 42). Esto se atribuye a que la reducción a la que se sometió el material no fue suficiente para lograr llevar el estado de oxidación del oro hasta una valencia de cero. Debido a esto se volvió a someter a otro proceso de reducción, pero ahora a 500 °C, por 4 horas.

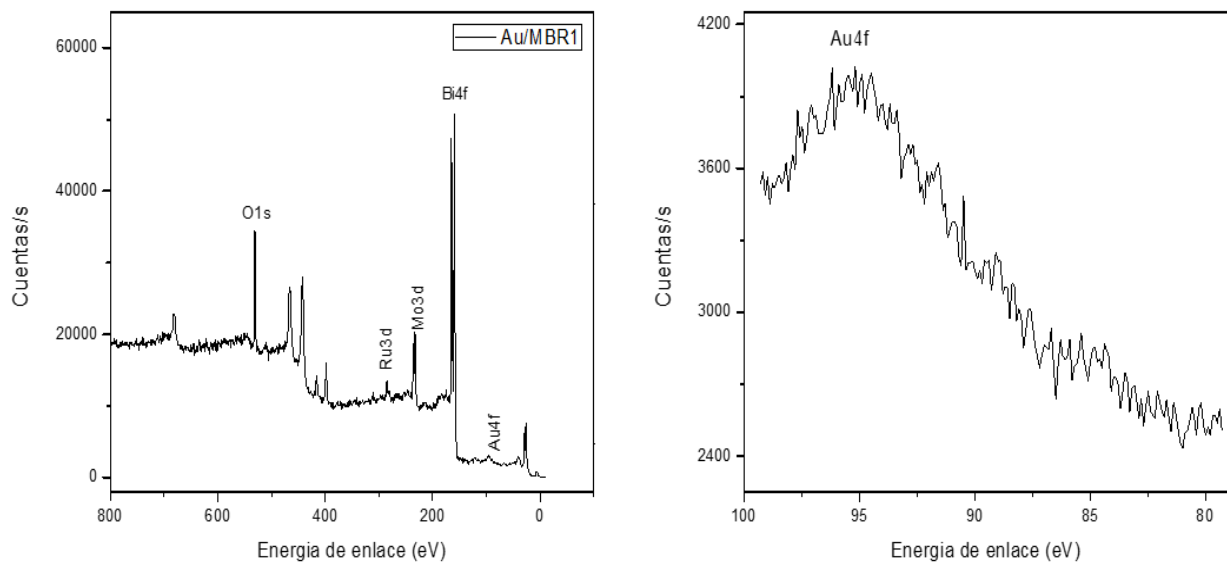


Figura 40. Espectro de fotoelectrones de rayos X para el sistema soportado Au/MBR1 ($Au/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) (izquierda). Ventana de energía del Au^{+1} (derecha).

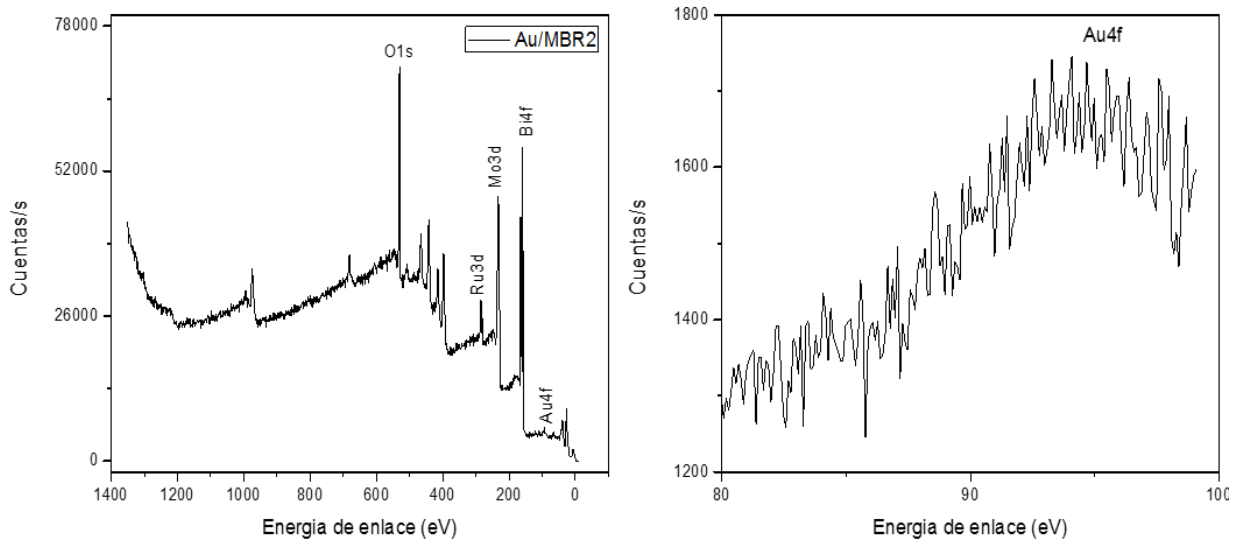


Figura 41. Espectro de fotoelectrones de rayos X para el sistema soportado Au/MBR2 ($Au/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$) (izquierda). Ventana de energía del Au^{+1} (derecha).

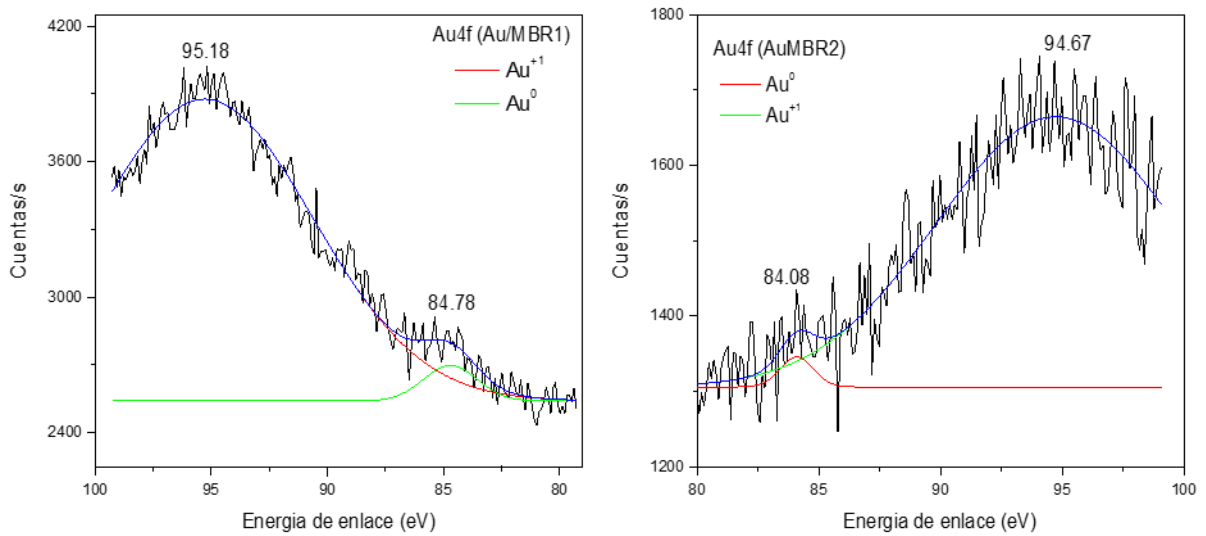


Figura 42. Deconvoluciones para la determinación de los estados de oxidación del oro en el sistema Au/MBR ($Au/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$).



Las deconvoluciones de las ventanas energéticas de la figura 41, nos permitieron cuantificar el porcentaje atómico de las especies de oro en los estados de oxidación que se encontraron mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. La cuantificación del oro mediante esta técnica resulto muy difícil, incluso imposible, debido a la sensibilidad del equipo que se utilizó, ya que el porcentaje que se usó para depositar el oro fue de 2%.

Los resultados que se obtuvieron para la cuantificación del oro se muestran en las figuras 43 y 44. Se observa que se obtuvieron los valores de las áreas bajo la curva de los picos en 95.28 y 84.7 eV, para el Au⁺¹ y el Au⁰, respectivamente, para el caso del AuMBR1. En el caso del AuMBR2, los valores de los picos no varían mucho, 94.73 y 84.09 eV, no así las áreas bajo la curva obtenidas.

	A	B	C	D
1	Model	Gauss		
2	Equation	y=y0 + (A/(w*sqrt(PI/2)))*exp(-2*((x-xc)/w)^2)		
3	Reduced Chi-Sqr	5367.91414		
4	Adj. R-Square	0.97813		
5			Value	Standard Error
6	Peak1(C)	y0	2541.31983	15.39716
7	Peak1(C)	xc	95.28186	0.06471
8	Peak1(C)	w	9.31574	0.18774
9	Peak1(C)	A	15594.04521	390.15132
10	Peak1(C)	sigma	4.65787	0.09387
11	Peak1(C)	FWHM	10.96844	0.22105
12	Peak1(C)	Height	1335.61631	18.07737
13	Peak2(C)	y0	2541.31983	15.39716
14	Peak2(C)	xc	84.70813	0.18172
15	Peak2(C)	w	2.31914	0.41127
16	Peak2(C)	A	454.57907	91.29987
17	Peak2(C)	sigma	1.15957	0.20564
18	Peak2(C)	FWHM	2.73058	0.48423
19	Peak2(C)	Height	156.39495	21.63341

Figura 43. Resultados de la deconvolución del pico de oro correspondiente al AuMBR1





	A	B	C	D
1	Model	Gauss		
2	Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
3	Reduced Chi-Sqr	2209.35113		
4	Adj. R-Square	0.88593		
5			Value	Standard Error
6	Peak1(C)	y0	1305.83966	9.4938
7	Peak1(C)	xc	84.0901	0.33521
8	Peak1(C)	w	1.37013	0.72419
9	Peak1(C)	A	68.05683	36.26276
10	Peak1(C)	sigma	0.68506	0.36209
11	Peak1(C)	FWHM	1.6132	0.85267
12	Peak1(C)	Height	39.63237	17.12322
13	Peak2(C)	y0	1305.83966	9.4938
14	Peak2(C)	xc	94.73076	0.15329
15	Peak2(C)	w	9.80493	0.45918
16	Peak2(C)	A	4407.73357	263.96846
17	Peak2(C)	sigma	4.90247	0.22959
18	Peak2(C)	FWHM	11.54442	0.54065
19	Peak2(C)	Height	358.68305	10.60448

Figura 44. Resultados de la deconvolución del pico de oro correspondiente al AuMBR2 ($Au/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_{0.97}\text{Ru}_{0.03}\text{O}_6$).

A partir de las áreas obtenidas, se realizó un ajuste matemático para ver el porcentaje atómico de cada especie. Para el caso del AuMBR1 los resultados que se obtuvieron fueron 97.16% y 2.83% (porcentaje atómico) de Au^{+1} y Au^0 , respectivamente. Mientras que, para el AuMBR2, los resultados fueron 98.48% y 1.51% del total de oro encontrado en la muestra

La presencia de una banda característica para el carbono en 284.6 eV es siempre algo representativo de los análisis por esta técnica de espectroscopia. Esta banda es debida a la contaminación por el carbono presente en la atmosfera, esto nos indica que el método de limpieza que utiliza el equipo es muy eficiente.



4.1.5 Espectroscopía UV-Vis en forma de reflectancia difusa (UV-Vis medición de Gap)

En las figuras 45 a 47 se observan los espectros obtenidos a través de la conversión de los valores de reflectancia difusa a unidades Kubelka-Munk (Apéndice D). Los resultados se encuentran resumidos en la tabla 10.

Tabla 10. Comparación de los valores de brecha de energía prohibida. (Hoffman y col., 1995).

Material	GAP literatura (eV)	GAP material sin impurificar (eV)	GAP material impurificado
CeO ₂	3.20	3.20	NA
γ -Bi ₂ MoO ₆	2.9	2.91	(γ -Bi ₂ Mo _x Ru _{1-x} O ₆) 2.87

La tabla 10 muestra los valores obtenidos para la banda energética del óxido de cerio y el γ -Bi₂MoO₆. Para el caso del primero, en la literatura se presenta un valor de 3.2, mientras que el obtenido con el uso de un tratamiento hidrotérmico asistido por microondas se obtuvo un valor similar al de la literatura. Esto puede ser explicado ya que no se le agregó ningún compuesto impurificante o factor ajeno para su síntesis. Por otro lado, se tiene el molibdato de bismuto, que, según Vera y col., (2005), tiene un valor de 2.91. Sin embargo, después de que se le incorporó rutenio al soporte de molibdato de bismuto, se logró reducir el valor de la brecha energética a un valor de 2.87. En las figuras 45 a 47 se muestran los espectros de absorción y los valores obtenidos después de los cálculos. Lo anterior indica que los materiales sin impurificar tienen una brecha de energía prohibida cercana a los valores que se tienen reportados en la literatura. Para el caso del molibdato de bismuto impurificado con rutenio, su valor de GAP es menor. Teniendo como explicación que el rutenio aporta estados energéticos, reduciendo así la energía que se requiere para que se promuevan con mayor facilidad los fotoelectrones.

Existen otros valores de band gap para los molibdatos de bismuto, siendo dependientes del método de síntesis o forma que se le da al material, es decir, si



son polvos, pastillas, o incluso microesferas. Tal y como demuestra Hou y col. (2015), quienes sintetizaron Bi₂MoO₆ en forma de microesferas, obteniendo un valor de aproximadamente 2.51 eV. Demostraron la fuerte propiedad de adsorber fotones desde la región de la luz ultravioleta hasta la región de la luz visible con una longitud de onda menor a 494 nm.

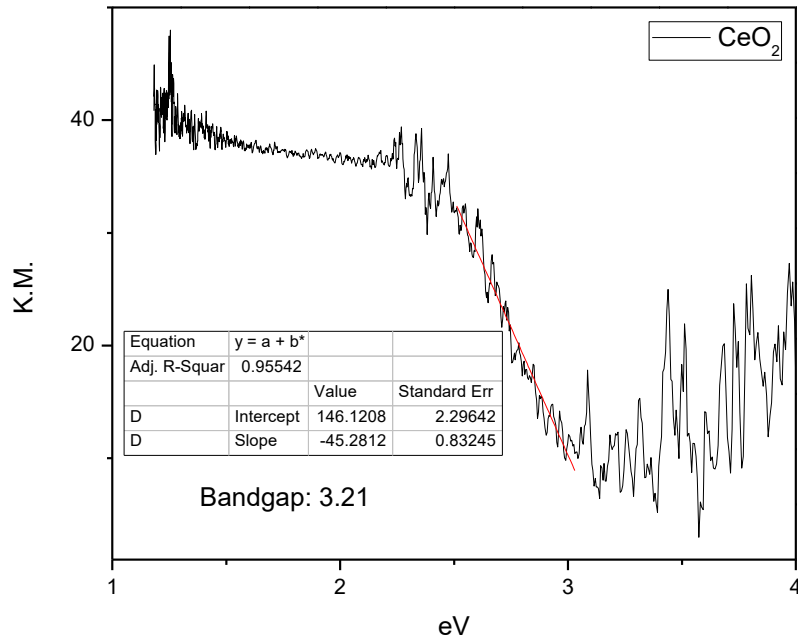


Figura 45. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para CeO₂.

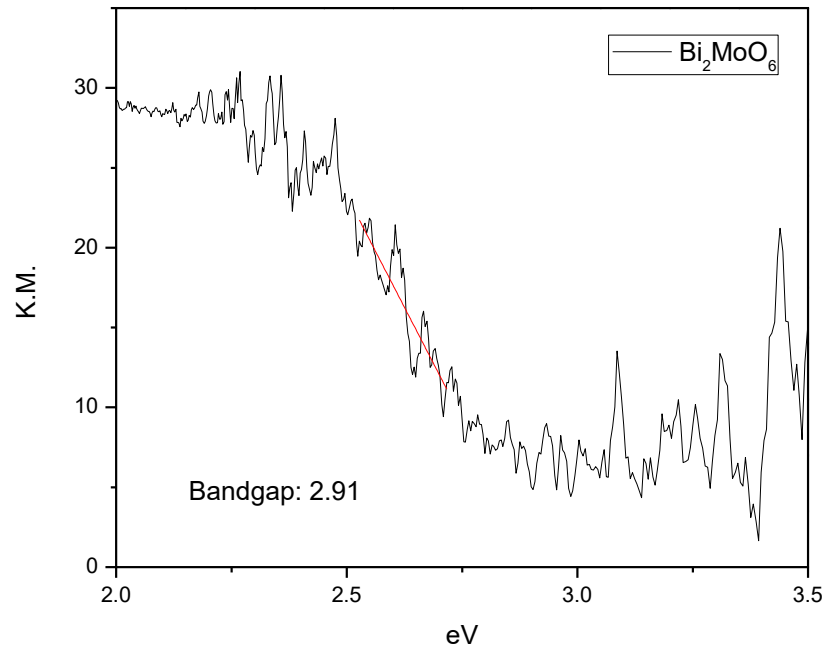


Figura 46. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para γ - Bi_2MoO_6 .

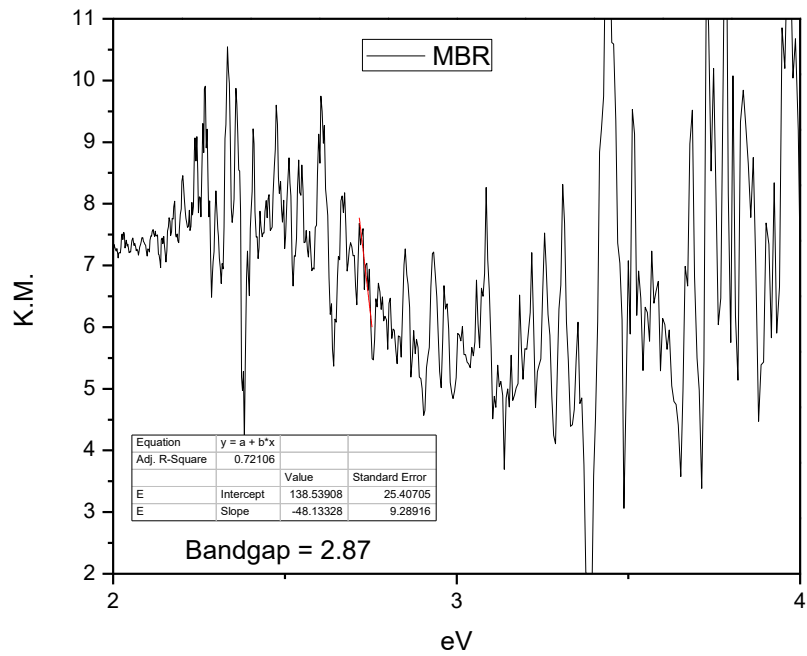


Figura 47. Unidades Kubelka-Munk vs. energía de fotón, para γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$.



4.1.6 Espectroscopía Raman

Los espectros de Raman de los compuestos de óxido de cerio y molibdato de bismuto con y sin rutenio, así como los sistemas catalíticos soportados, se muestran en las figuras 48 a 52.

En la figura 48 se puede observar que en el caso del óxido de cerio no existen picos distintos a los característicos del compuesto, es decir, al que se encuentra en 460 cm^{-1} (Aguila, 2010). Kosacki y *col.*, (2002) estudiaron el efecto que presentaba el tamaño de los cristales a la hora de la obtención de los patrones de Raman, encontraron que, hasta un valor de 4 nm, no había alteración en el valor de la banda característica del óxido de cerio, resultando únicamente en ligeros desplazamientos. Corroborando así la banda en 458 cm^{-1} , para una estructura de CeO_2 en forma de película delgada.

En la figura 49 se muestra el espectro obtenido para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, con picos característicos en valores de 68, 137.85, 287.5 y 791 cm^{-1} , y 880 cm^{-1} (Thang, 2005). Así mismo, en la figura 50, se presenta este mismo compuesto, pero ahora impurificado con rutenio. La banda característica del rutenio, cuando se trata de una fase oxidada, se encuentra en un valor 310 cm^{-1} . Para el caso del soporte catalítico de molibdato de bismuto y rutenio, se encontró una banda en 295.72 cm^{-1} , valor particular para el rutenio metálico. Esta banda tiene la característica de evidenciar una interacción Ru-O en la estructura del soporte. (Griffith, 2009).

También coinciden con los espectros Raman de otros autores que mencionan que para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ se observa una banda muy fuerte en 808 cm^{-1} con dos bandas de intensidad media a 852 y 722 cm^{-1} , correspondientes a estiramientos Mo-O de los octaedros MoO_6 distorsionados (Adhikari y *col.*, 2016), además de dos bandas de intensidad media en 356 y 283 cm^{-1} (Li y *col.*, 2009) correspondiente a los estiramientos Bi-O-Mo y/o Bi-O (Ratova y *col.*, 2016).

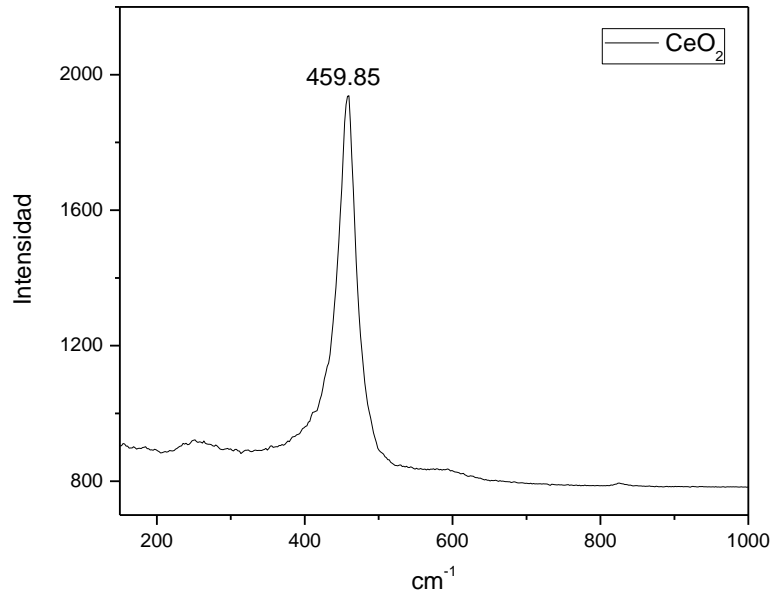


Figura 48. Espectro Raman para CeO₂.

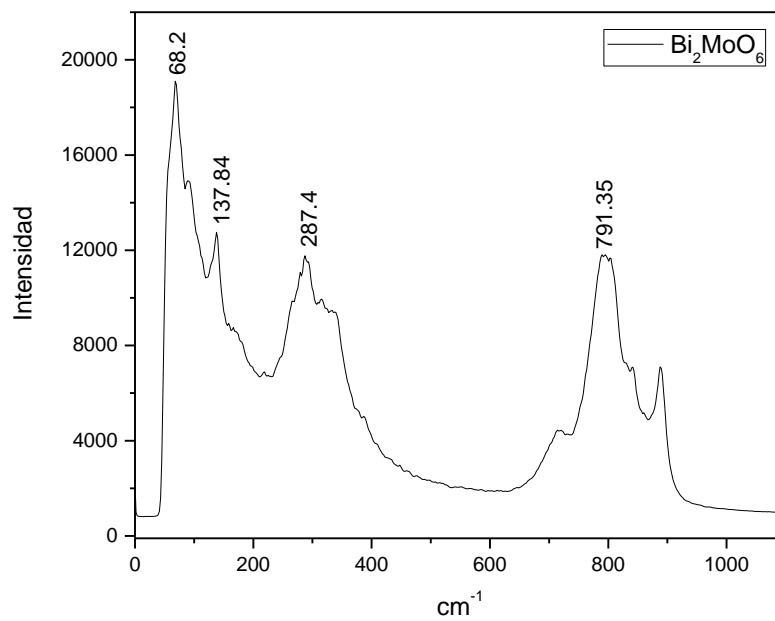


Figura 49. Espectro Raman para el γ -Bi₂MoO₆.

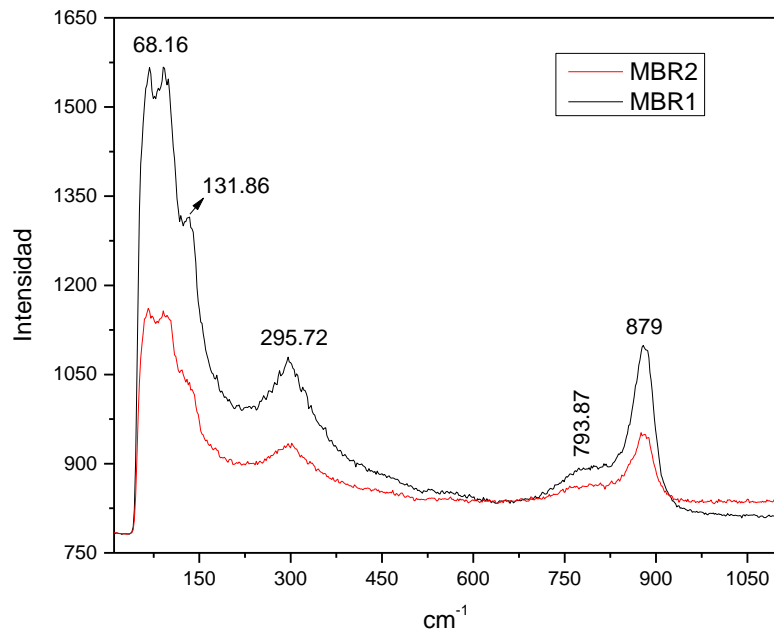


Figura 50. Espectros Raman para el $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$.

Ahora se tiene el caso de los sistemas de óxido de cerio soportados en molibdato de bismuto y rutenio. En la figura 51, se muestra el espectro de Raman obtenido para el sistema $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$. Donde se observan los picos característicos del soporte de molibdato de bismuto y rutenio, además de la aparición del pico correspondiente al CeO_2 , con un valor de 460 cm^{-1} . Lo que nos indica que la impregnación del óxido de cerio se logró satisfactoriamente, indicando así mismo la correcta distribución de la fase activa en la superficie del soporte.

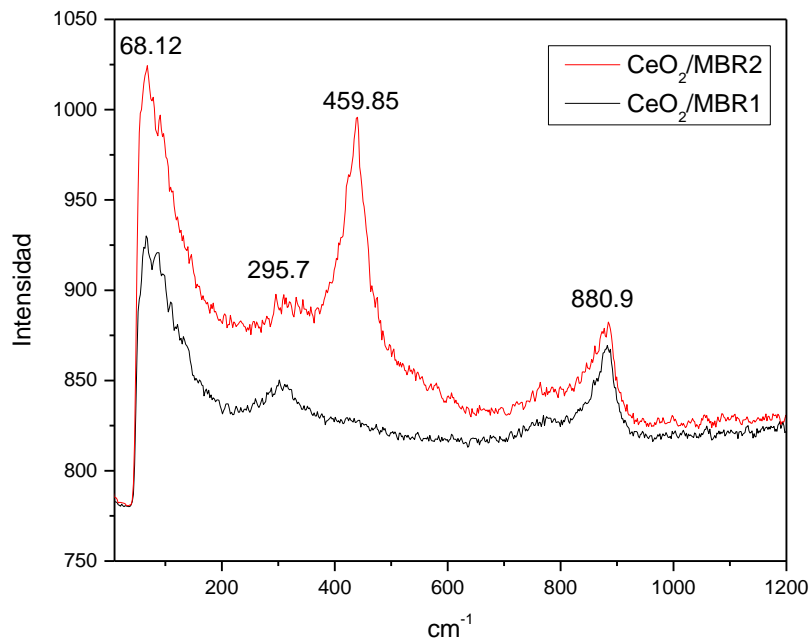


Figura 51. Espectros Raman para el sistema soportado de $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$.

En los espectros Raman para los sistemas $Au/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$ (Figura 52), se observa la presencia de las bandas del molibdato de bismuto (68.12 , 791 , y 880 cm^{-1}), así como la banda del rutenio (95.72 cm^{-1}). Se detectó un pico correspondiente al oro, con un valor aproximado de 253 cm^{-1} . Cho y col., 2015 estudiaron, mediante SERS (Surface-enhanced Raman Spectroscopy), las interacciones que existían entre compuestos de tioconazol y el oro, dichas vibraciones en la superficie como una interacción entre el N-Au absorbido.

La banda que se encontró en los sistemas AuMBR se relaciona frecuentemente con interacciones vibracionales con el nitrógeno y el oxígeno, cuando se tiene la tendencia de la formación de óxidos, tal es el caso de nuestros materiales al haberse encontrado rastros de oro con estado de oxidación distinto de cero, lo cual nos indicaba la posible existencia de óxidos de oro.

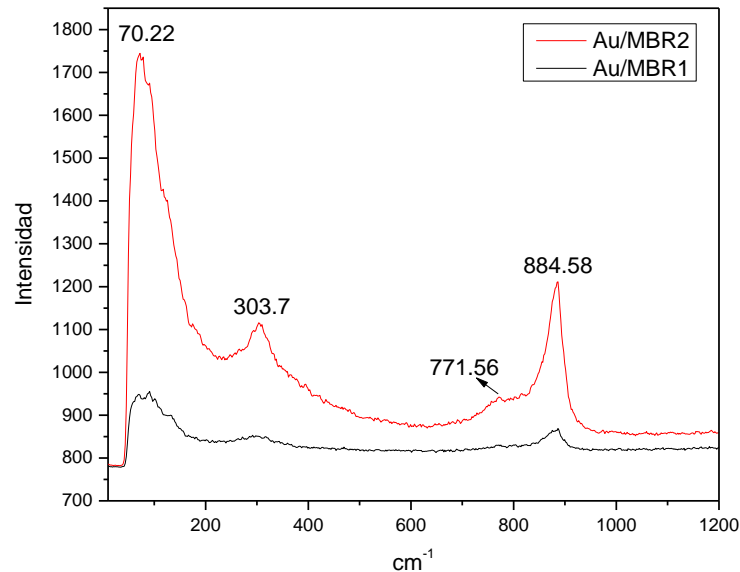


Figura 52. Espectros Raman para los sistemas de soportados de Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆.

4.2 Medición de la actividad catalítica

En esta sección mostramos el comportamiento de los sistemas catalíticos soportados de CeO₂/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆, Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆, de las fases activas, y del soporte catalítico con y sin rutenio, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono, analizando su actividad catalítica a través del porcentaje de conversión a dióxido de carbono.

En la figura 53 se presenta la gráfica de conversión del CO₂ con respecto a la temperatura, donde observamos que el soporte de la solución sólida de molibdato de bismuto impurificado con rutenio tiene una mayor actividad que el que no fue impurificado, alcanzando un 97% de conversión de CO₂ a 280 °C aproximadamente, mientras que el soporte sin rutenio alcanza un porcentaje similar, pero a 400 °C. En ambos casos, la conversión del CO₂ comenzó a aproximadamente 200 °C, sin embargo, en el caso del MBR (γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆), la actividad catalítica tuvo un aumento más marcado a partir de dicha temperatura. Mientras que el MB (γ -Bi₂MoO₆) presentó un alza en su actividad a 275 °C.

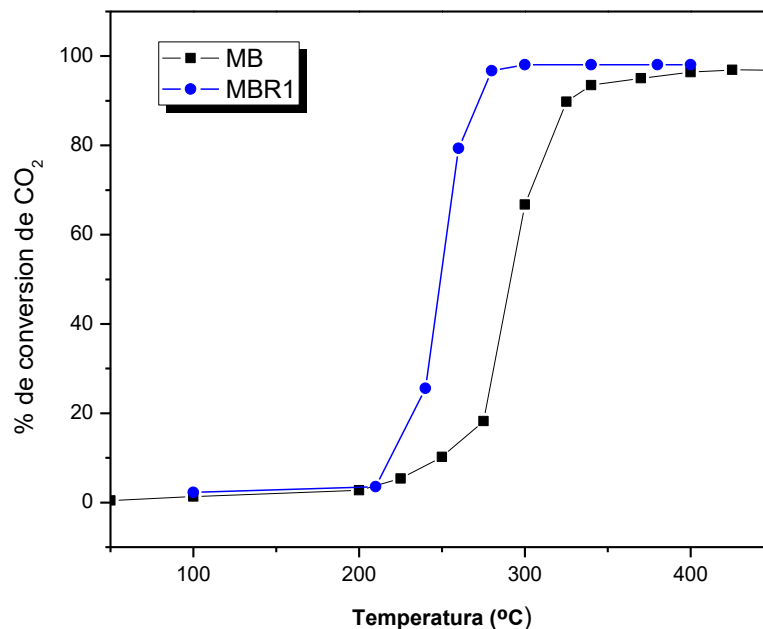


Figura 53. Conversión de CO₂ respecto a la temperatura (MB vs MBR). MB (γ -Bi₂MoO₆) (■), MBR1 (γ -Bi₂Mo_{0.95}Ru_{0.05}O₆) (●).

A continuación, se estudió la actividad catalítica de la fase activa de óxido de cerio (Figura 54), para después compararse con el soporte con y sin impurificar con rutenio (Figura 55). Se aprecia que el comportamiento de la actividad de la fase activa es muy similar a la del soporte, que como ya se ha estudiado con anterioridad. En este caso, el CeO₂ comenzó a tener una mayor actividad a 190 °C, una temperatura relativamente menor a la del soporte impurificado con rutenio; sin embargo, no fue sino hasta los 440 °C cuando alcanzó el 100% de conversión de CO₂. Esto se debe a que regularmente los catalizadores de óxido de cerio son más activos a temperaturas elevadas.

Este compuesto es un componente principal dentro de las formulaciones de los catalizadores de tres vías (TWC, por sus siglas en inglés), gracias a que juega un rol importante al momento de que se producen variaciones en la composición del oxígeno de la mezcla de gases de escape. (Bernal y col., 2015).

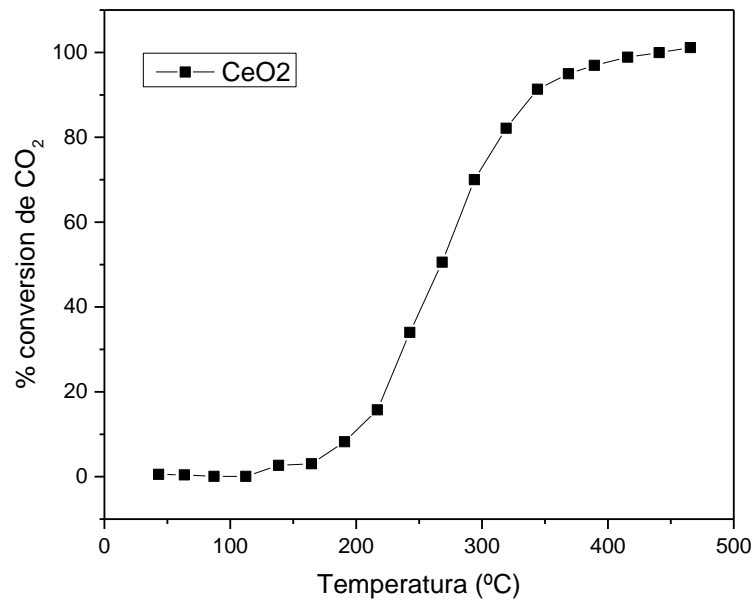


Figura 54. Actividad catalítica de la fase activa de CeO₂ en la oxidación de CO.

La actividad catalítica del óxido de cerio está muy basada en su capacidad de almacenamiento de oxígeno dentro de su estructura, así como la facilidad con la que dichos átomos de oxígeno pueden moverse dentro de la misma. Bueno-López y colaboradores (2004), realizaron un estudio para probar la movilidad del oxígeno dentro de la estructura cristalina del óxido de cerio. Utilizando oxígeno marcado para identificar los átomos de la corriente a la que se sometía el material y que se intercambiaban con los átomos propios de la estructura.

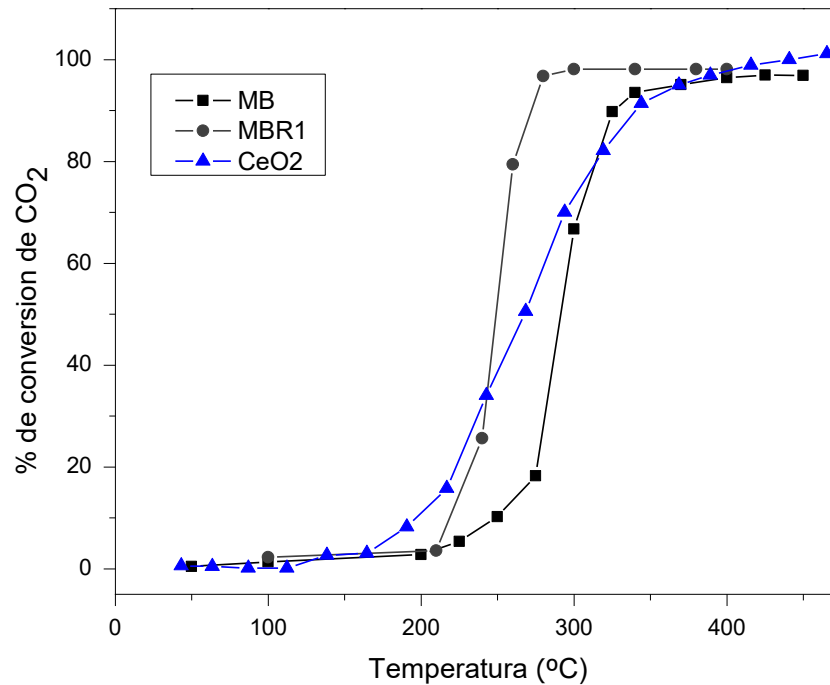


Figura 55. Comparación de actividad catalítica de la fase activa vs soporte con y sin impurificación de rutenio. MB (γ - Bi_2MoO_6) (■), MBR1 (γ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_6$) (●), CeO₂ (▲)

En la figura 56 se muestra la actividad catalítica de los sistemas soportados de óxido de cerio sobre el molibdato de bismuto impurificado con rutenio. Se probó su actividad en un intervalo de temperatura de 100 a 300 °C, en el cual se observa que la oxidación del monóxido de carbono comenzó, en el caso del OCMBR1, a partir de los 100 °C, mientras que para el OCMBR2 no se activó sino hasta los 150 °C. Ambos sistemas alcanzaron un 100% de conversión de dióxido de carbono a temperatura más bajas que las reportadas en literatura. El sistema OCMBR1 convirtió el 100% de dióxido de carbono a una temperatura de 250 °C; por otro lado, y siguiendo la tendencia por haberse activado a mayor temperatura, el sistema de OCMBR2 alcanzó el 100% de conversión hasta los 275 °C.

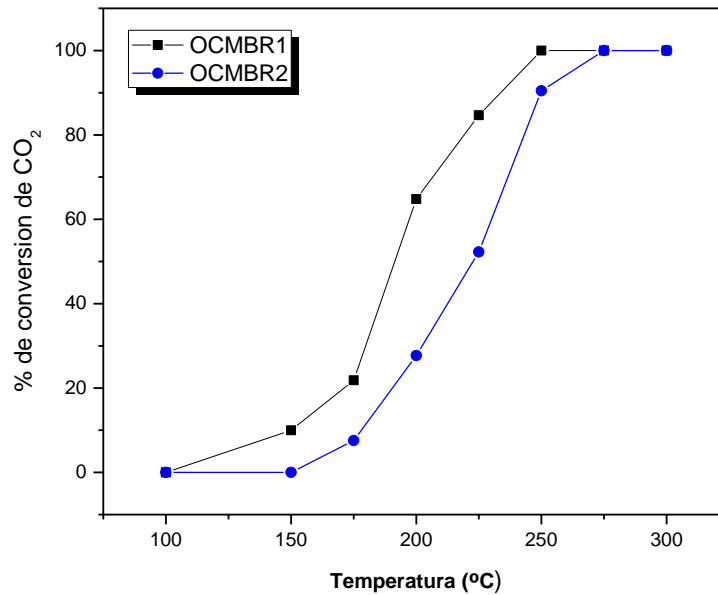


Figura 56. Sistemas soportados de $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. OCMBR1 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (●)

Además de esto, se puede observar la comparación de la actividad catalítica de los sistemas soportados de óxido de cerio en molibdato de bismuto y rutenio y el soporte de manera individual (Figura 57). La temperatura de activación de los sistemas soportados fue más baja, comenzando la oxidación del monóxido de carbono entre los 100 y los 150 °C, a diferencia del soporte impurificado, que lo hizo por arriba de los 200 °C. Además, de esto, el soporte catalítico nunca alcanzó el 100% de conversión de dióxido de carbono. En la figura 58 se realizó una comparación similar, pero ahora con los sistemas de nanopartículas de oro soportado. En este caso, la diferencia con el soporte catalítico no es significativa. Siendo, inclusive, a algunas temperaturas, más activo el soporte que los sistemas soportados.

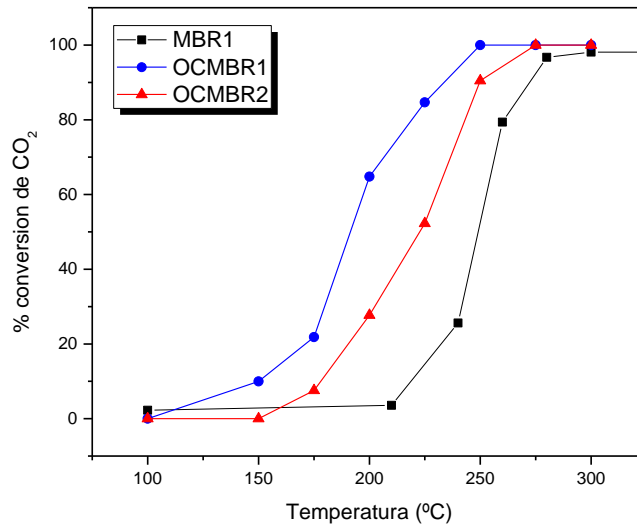


Figura 57. Comparación de la capacidad oxidativa del soporte impurificado con rutenio vs los sistemas soportados de $CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. MBR1 ($\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), OCMBR1 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (●), OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲).

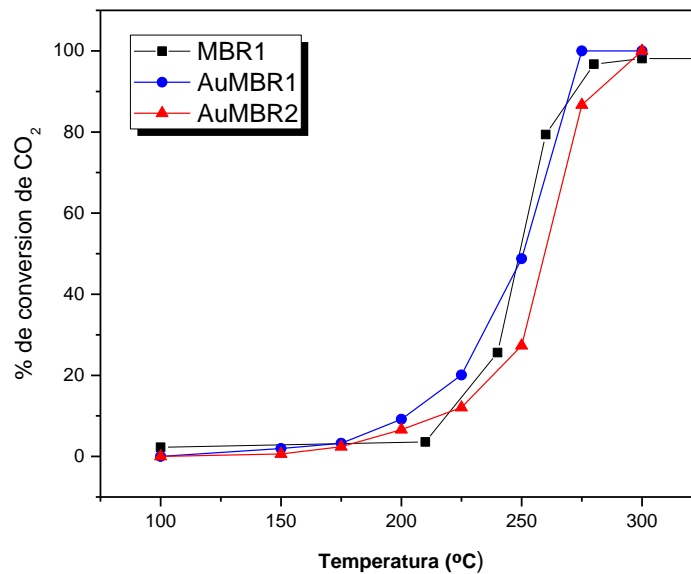


Figura 58. Comparación de la actividad catalítica del soporte impurificado con rutenio vs los sistemas de $Au/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. MBR1 ($\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (■), AuMBR1 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (●), AuMBR2 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲).



Después de realizar las pruebas catalíticas de los catalizadores de nanopartículas de oro soportados en molibdato de bismuto, se encontró que las diferencias entre estos y el soporte catalítico no fueron representativas. Así mismo, al analizarse los catalizadores por XPS (Figura 42), el oro no se encontraba reducido completamente, pudiéndose apreciar bandas características del oro para dos de sus estados de oxidación, Au^{+1} y Au^0 . Fue entonces que los dos sistemas se sometieron a un segundo proceso de reducción con hidrógeno.

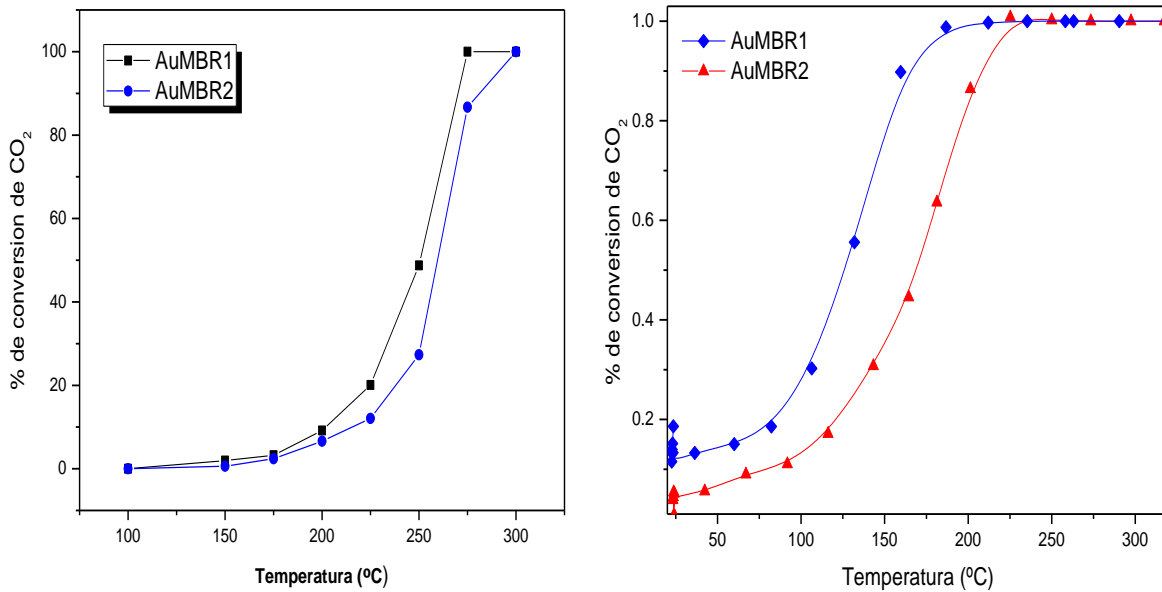


Figura 59. Comparación de la actividad catalítica de los sistemas $Au/\gamma-Bi_2Mo_xRu_{1-x}O_6$. Izquierda, sistemas sometidos a una reducción con hidrógeno a 450 °C por 4 horas. AuMBR1 (■), AuMBR2 (●). Derecha, sistemas sometidos a una segunda reducción con hidrógeno a 500 °C por 4 horas. AuMBR1 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.95}Ru_{0.05}O_6$) (◆), AuMBR2 ($Au/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$) (▲).



Después de esto, se volvieron a probar los sistemas. Es así que en la figura 59 se tiene la comparación de los sistemas antes y después de la segunda oxidación. Se observa que la temperatura a la que se activa es mucho menor en los sistemas sometidos a dos reducciones.

Esto puede atribuirse a diversos factores, entre los que se consideran como más relevantes, el tamaño de las nanopartículas, cuyo tamaño, según estudios, no debe ser inferior a 2 nm, ni mayor a 5 nm, ya que fuera de este rango, las nanopartículas pierden actividad. Por otro lado, se tiene el factor del estado de oxidación del oro, tal y como ya se demostró, afecta a su capacidad oxidativa. (Delannoy, 2006).

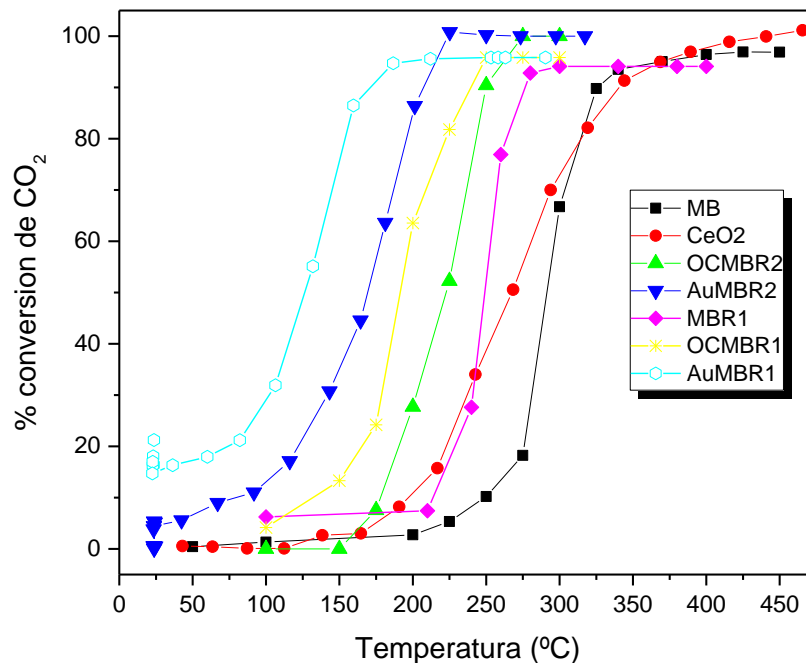


Figura 60. Conversión de CO_2 , comparación de la fase activa, soporte con y sin impurificante, y los sistemas catalíticos soportados. MB (■), MBR 1 (◆), CeO_2 (●), OCMBR1 (✱), OCMBR2 (▲), AuMBR1 (○), AuMBR2 (▼).



Tabla 11. Comparación entre área superficial, temperatura de conversión de dióxido de carbono, y energía de activación.

Muestra	Área (m ² /g)	Conversión de 100% de CO ₂ (T, °C)	Energía de activación (kJ/mol)
CeO ₂	125.1	465.56	64.81
γ-Bi ₂ MoO ₆	5.089	425 (no alcanza el 100%)	1.61
Bi ₂ Mo _x Ru _{1-x} O ₆	3.132	300	20.73
CeO ₂ /MBR1	15.8	250	195.61
CeO ₂ /MBR2	18.5	275	137.99
Au/MBR1*	3.4	275	121.09
Au/MBR2*	2.2	300	117.71
Au/MBR1**	-	212	24.28
Au/MBR2**	-	225.2	22.14

*Sistemas sometidos a una sola reducción

** Sistemas sometidos a dos reducciones

En la tabla 11 observamos los resultados de los cálculos de la energía de activación de cada uno de los compuestos sintetizados, el área superficial que presentaron, así como la temperatura a la que alcanzaron el 100% de conversión del monóxido de carbono; puede concluirse que la actividad no depende del área superficial, ya que la fase activa, aun teniendo una mayor área superficial, es el menos activo. Además, se puede ver la columna de energía de activación, y se puede apreciar que existe una clara relación entre la energía de activación y la conversión de dióxido de carbono, ya que el sistema Au/ γ-Bi₂Mo_{0.97}Ru_{0.03}O₆ (con dos reducciones) es el más activo, con conversiones del 100%, y tiene una energía de activación menor, en comparación con los demás sistemas soportados; lo anterior indica que al utilizar este sistema, se necesita una menor cantidad de energía, para poder llevar a cabo la reacción de oxidación del monóxido de carbono a dióxido de carbono.



CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

A través de esta investigación fue posible lograr el objetivo de oxidar CO a CO₂ empleando sistemas catalíticos de CeO₂/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆ y Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆ sintetizados por métodos hidrotérmicos, asistidos por microondas.

Las condiciones de síntesis de los sistemas resultaron ser óptimas, en primera instancia, para obtener la fase apropiada del molibdato de bismuto (fase gamma), y en segundo lugar, para conseguir la incorporación del rutenio dentro de su estructura.

El método de impregnación elegido resultó ser eficiente para lograr depositar las fases activas en los soportes impurificados con rutenio. Tanto el método de impregnación húmeda para el óxido de cerio, como el de impregnación húmeda incipiente para las nanopartículas de oro. La adecuada dispersión de la fases observada mediante microscopía de barrido y el estado metálico fue determinado mediante la caracterización del material con espectroscopia de fotoelectrones de rayos X.

Se obtuvieron valores de área superficial más grandes que las reportadas en estudios anteriores. Para el análisis del CeO₂, se obtuvieron valores de 108.7 a 125 m²g⁻¹. Mientras que para el caso del γ -Bi₂MoO₆, las áreas superficiales que se obtuvieron fueron de 2.3 a 5.1 m²g⁻¹. Los sistemas soportados de CeO₂/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆ y Au/ γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆ resultaron con áreas superficiales muy diversas; los sistemas OCMBR1 y OCMBR2 tuvieron áreas de 15.8 y 18.5 m²g⁻¹, respectivamente. Mientras que para los sistemas AuMBR1 y AuMBR2, se obtuvieron resultados de 3.4 y 2.2 m²g⁻¹. Siendo estos valores, un factor importante al efectuar el estudio de la actividad catalítica de los sistemas soportados.



Las pruebas catalíticas permitieron estudiar la capacidad oxidativa de los materiales. Así como las condiciones óptimas para la operación del reactor de oxidación. Se pudo comprobar que la impurificación del soporte con rutenio mejoró las características oxidativas del $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, al compararlo con el soporte sin impurificar. Observando que fue más activo de oxidación catalítica, logrando un 100% en la conversión del monóxido de carbono a 300 °C, mientras que el soporte sin impurificar no jamás alcanzó un 100% de conversión.

Los sistemas catalíticos soportados presentaron buena actividad catalítica, logrando rendimientos de conversión elevados a temperaturas menores a las logradas para el soporte impurificado y la fase activa de óxido de cerio, las cuales alcanzaron su mayor eficiencia a temperaturas superiores a los 350 °C. Los compuestos soportados convirtieron un 100% de monóxido de carbono que se suministró al reactor a temperatura inferior a 280 °C, para el caso del OCMBR, mientras que, para el AuMBR, la oxidación se dio a partir de los 45 °C, temperatura cercana a la ambiente; resultando más efectivos como catalizadores soportados que como fases únicas, es decir, como $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ y CeO_2 .

Es por lo anterior que se vio cumplida la hipótesis inicial del trabajo, la cual declaraba que la combinación del $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ (como soporte) y de las fases activas, CeO_2 y las nanopartículas de oro, permitiría oxidar el monóxido de carbono eficientemente, y a temperaturas relativamente bajas, cercanas a la ambiente, próximas a 45 °C. Concluyéndose que los catalizadores de la forma $\text{Au}/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$ son más eficientes que los sistemas $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_6$.



CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA

Acosta, B., Smolentva, E., Beloshapkin, S., Rangel, R., Estrada, M., Fuentes, S., Simakov, A., (2012). Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes, Applied Catalysis A: General, en prensa.

Adhikari, R., Joshie, B., García, R.N., De la Rosa, E., Lee, W.S., (2016). Microwave hydrothermal synthesis and infrared to visible upconversion luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth molybdate nanopowder, Journal of Luminescence, 145, 866-871.

Agencia de Protección Ambiental de EE.UU (EPA), (1993). Los automóviles y el Monóxido de carbono.

Aguila-Avilés, G. F., (2010). Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH_4 y CO (Tesis doctoral), Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile, 70-73.

Bartolo-Pérez, P., Peña, J.L., Rangel, R., Manzanilla, A., Riech, I., (2005). Factores de sensibilidad XPS para la cuantificación de catalizadores de $\text{Bi}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_6$, Superficies y Vacío 18(4), 13-17.

Bernal, S., Blanco, G., Cauqui, M.A., Pintado, J.M., Rodríguez-Izquierdo, J.M., (2015). Catalizadores de tres vías (TWC). Evaluación de los parámetros que caracterizan su comportamiento redox: OSC y OBC, Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana, 14, 121-126.



Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., Moulijn, J. A., (2005). Active oxygen from CeO_2 and its role in catalyzed soot oxidation, *Catalysis Letters*, 99, 203-205.

Bullock, Burris, (2010). *Catalysis without precious metals*. Estados Unidos: Willey.

Castro A., Bégué P., Jiménez B., Ricote J., Jiménez R. y Galy J. (2003). New $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ solid solution: Mechano-synthesis, structural study and ferro-electric properties of the $x=0.75$ member. *Chem. Mater.* 15, 3395-3401.

CCA (2014), *En balance: emisiones y transferencia de contaminantes en América del Norte*, vol. 14, Comisión para la Cooperación Ambiental, Montreal, Canadá, 142 pp.

Chiodelli, G., Magistris, A., Spinolo, G., Tomasi, C., Antonucci, V., Giordano, N. *Solid State Ionics* 1994, 74, 37. (Original no consultado, citado por: Castro, A., Bégué, P., Jiménez, B., Ricote, J., Jiménez, R., Galy, J., (2003). New $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ Solid Solution: Mechano-synthesis, Structural Study, and Ferroelectric Properties of the $x=0.75$ Member, *Chem. Master* 15(17), 3395-3401).

Delannoy, L., Hassan, N.E., Musi, A., Le To, N.N., Krafft, J., Louis, C., (2006). Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method, *J. Phys. Chem. B*, 110, 22471-22478.

Departamento de Química Física, Open Course Ware de la Universitat de València. (2009, March 04). Retrieved January 05, 2015, from OCW de la Universitat de Valencia (Web site: <http://ocw.uv.es/espanol>). *Química Física avanzada: Superficies Sólidas: adsorción y catálisis heterogénea*, 2009.



Fuentes, S., Díaz, G., (1997). Catalizadores, ¿La piedra filosofal del siglo XX?, Capítulo 3: Catálisis homogénea, La Ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, Segunda Edición, ISBN: 978-607-16-3850-2 (ePub).

Gracia, J.M., Prinsloo, F.F., Niemantsverdriet, J.W., (2009). Mars-van Krevelen-like Mechanism of CO Hydrogenation on an Iron Carbide Surface, *Catalysis Letters*.

Griffith, W.P., (2009). Ruthenium oxidation complexes: Their uses as homogenous organic catalysts, *Springer*, 34, 7-30.

Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N., *Chem. Lett.* 1987, 16, 405. (Original no consultado, citado por: Hyun You, K., Hyuck Mo, L., and Graeme, H., (2011). CO Oxidation Mechanism on CeO₂-Supported Au Nanoparticles, *Journal of The American Chemical Society*, 134, 1560-1570).

Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S., (1988). Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *Journal of Catalysis*, 115, 301-309.

Hoffman, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. F., (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96

Hrbek, J., van Campen, D.G., Malik, I.J., (1995). The early stages of ruthenium oxidation, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13, 1409.

ILCE (Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa). (2012). http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.htm (Consultada en Enero de 2015).



K. J. Rao, B. Vaidhyathan, M. Ganduli, P. A. Ramakrishnan, *Chem. Mater.* 1999, 11, 882–895. (Original no consultado, citado por: Prado-Gonjal, J., Morán, E., (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos, *Anales de Química*, 107(2), 129-136).

Katta, L., Thrimurthulu, G., Reddy, B.M., Muhler, M., Grünert, W., (2011). Structural characteristics and catalytic performance of alumina-supported nanosized ceria-lanthana solid solutions, *Catalysis Science and Technology*, 1, 1645-1652.

Kiyotaka, U., Akimi, A., (1995). Dynamic XPS measurements on bismuth molybdate surfaces, *Surface Science*, 357-358, 170-175.

Kosacki, I., Petrovsky, V., Anderson, H.U., (2002). Raman Spectroscopy of Nanocrystalline ceria and zirconia thin films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2646-2650.

Kramer, S. and Goez, F. (2014). From gold in nature to gold catalysts. In: *Gold Catalysis*, 3rd ed. Londres: Veronique Michelet, Dean Toste, 1-9.

Li H., Li K., Wang H. (2009). *Mater. Chem. Phys.* 116, 134.

Li, J., Liu, X., Sun, Z., Sun, Y., Pan, L., (2015). Novel yolk–shell structure bismuth rich bismuth molybdate microspheres for enhanced visible light photocatalysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 452, 109–115.

Linrui, H., Hui, H., Likai, G., Changzhou, Y., (2015). Template-free solvothermal fabrication of hollow Bi₂MoO₆ micro-spheres with enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Letters*, 159, 35-38.



López, R.H., (2004). Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte (Tesis doctoral), Universidad de San Luis: Departamento de Física, Argentina.

Martín, J., Martín, F.J., Yacaman, M., Carapia, L., Falcón, T., (2005). Microwave-assisted Synthesis of Hydrated Sodium Uranyl Oxonium Silicate. Polish, Journal of Chemistry, 79, 1399-1403.

Martínez-Jiménez, E., (2014). Convertidores catalíticos y sus aplicaciones, Tesis de licenciatura, Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, 16-26.

Minh Thang, L., (2005). Synthesis and application of bismuth molybdates, Tesis Doctoral, Department of Inorganic and Physical Chemistry, Universiteit Gent, 80-85.

Moro-Oka, Y., Ueda, W. Adv. Catal. 1994, 40, 233. (Original no consultado, citado por: Castro, A., Bégué, P., Jiménez, B., Ricote, J., Jiménez, R., Galy, J., (2003). New $\text{Bi}_2\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ Solid Solution: Mechano-synthesis, Structural Study, and Ferroelectric Properties of the $x=0.75$ Member, Chem. Mater 15(17), 3395-3401).

Mul, G., Moulijn, J. A., (2011). Chapter 1: Preparation of supported metal catalysts, Supported Metal in Catalysis 2nd Edition, 908, 4-9.

Mun, C., Ehrhardt, J.J., Lambert, J., Madic, C., (2007). XPS investigations of ruthenium deposited onto representative inner surfaces of nuclear reactor containment buildings, Applied Surface Science, 253, 7613-7621.

Murphy, A.B., (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1326-1337.



Pala, R.G.S., Tang, W., Sushchikh, M.M., Park, J., Forman, A.J., Wu, G., Kleiman-Shwarsstein, A., Zhang, J., McFarland, E.W., Metiu, H., (2009). CO oxidation by Ti- and Al-doped ZnO: Oxygen activation y adsorption on the dopant, *Journal of Catalysis*, 266, 50-58.

Pérez-Hernández, R., Longoria, L.C., Palacios, J., Aguila, Ma. M., Rodríguez, V., (2008). Oxidate steam reforming of metanol for hydrogen production over Cu/CeO₂-ZrO₂ catalysts, *Energy Materials* 3(3), 152-157.

Prado-Gonjal, J., Morán, E., (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos, *Anales de Química*, 107(2), 129-136.

PRTR-España (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes), (2007). <http://www.prtr-es.es/Monoxido-carbono-775112007.html> (Consultada en Enero de 2016).

Qian, K., Huang, W., Fang, J., Lv, S., He, B., Jiang, Z., Wei, S., (2008). Low-temperature CO oxidation over Au/ZnO/SiO₂ catalysts: Some mechanism insights, *Journal of Catalysis*, 255, 269-278.

Rangel, A., K.M. 2013. Catalizadores de Platino e Iridio soportados en soluciones sólidas de Ce_{1-x}M_xO₂, (M=Ru) aplicables en la reacción de reformación de vapor de etanol para la obtención de hidrógeno, (Tesis de maestría), División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Rangel, R., Bartolo-Pérez, P., Gómez-Cortés, A., Díaz, G., Galván, D.H., (2001). Comparison between γ -Bi₂WO₆ catalysts in the CO oxidation, *J. Mat. Synt. Proc.* 9, 207-2012.



Rangel-Arreola, K. M., (2014). Catalizadores de Platino e Iridio soportados en soluciones sólidas de $Ce_{1-x}Mo_xO_2$, (M=Ru) aplicables en la relación de reformación de vapor de etanol para la obtención de hidrógeno (Tesis de maestría), División de Estudio de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Ratova, M., Kelly, P.J., West, G.T., Xia, X., Gao, Y., (2016). Deposition of Visible Light Active Photocatalytic Bismuth Molybdate: Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering, *Materials*, 9, (67).

Seinfeld, John H, Spyros N., Pandis, (2006): Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition. Estados Unidos: Willey.

Tok, A. I. Y., Boey, F. Y. C., Dong, Z., Sun, X. L., (2007). Hydrothermal synthesis of CeO_2 nano-particles, *Journal of Materials Processing Technology*, 190, 217-222.

Trovarelli, A., (2002). Catalysis by Ceria and Related Materials, Editorial Imperial, College Press, 409.

Vera, C.M.C., Aragón, R., (2005). Evidencia óptica de semiconducción directa en $\gamma-Bi_2MoO_6$, *Anales AFA*, 17, 1850-1858.

Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C., Henry, C., Louis, C., (2004). Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO_2 prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis*, 222, 357-367.

Zhang, C. J., Michaelides, A., Jenkins, S. J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 13, 22. (Original no consultado, citado por: Hyun You, K., Hyuck Mo, L., and Graeme, H., (2011). CO Oxidation Mechanism on CeO_2 -Supported Au Nanoparticles, *Journal of The American Chemical Society*, 134, 1560-1570).



APENDICE A: Proceso de impregnación

La impregnación húmeda incipiente consiste en poner en contacto un soporte seco con un volumen de solución impregnante, que corresponden a un volumen igual al que teórica o experimentalmente, poseen los poros del soporte. Debido al efecto de las fuerzas capilares, la solución impregnante ingresa en los poros del soporte y se distribuye en su interior, sin embargo, el llenado de estos poros se puede ver afectado por la presencia de aire en ellos con el objetivo de cambiar las características superficiales del material, así como su comportamiento catalítico.

Este método de preparación de catalizadores soportados se emplea frecuentemente para preparar catalizadores donde la fase activa debe estar altamente dispersa en la superficie del soporte.

Para poder llevar a cabo una impregnación eficiente, se deben seguir los pasos que se enlistan a continuación:

1. El precursor de la fase activa debe encontrarse perfectamente distribuido en la solución con la que se realizará la impregnación.
2. El número de operaciones necesarias para la introducción del precursor debe ser limitado.



APENDICE B: Cartas cristalográficas

Cartas cristalográficas obtenidas del software PDF Win

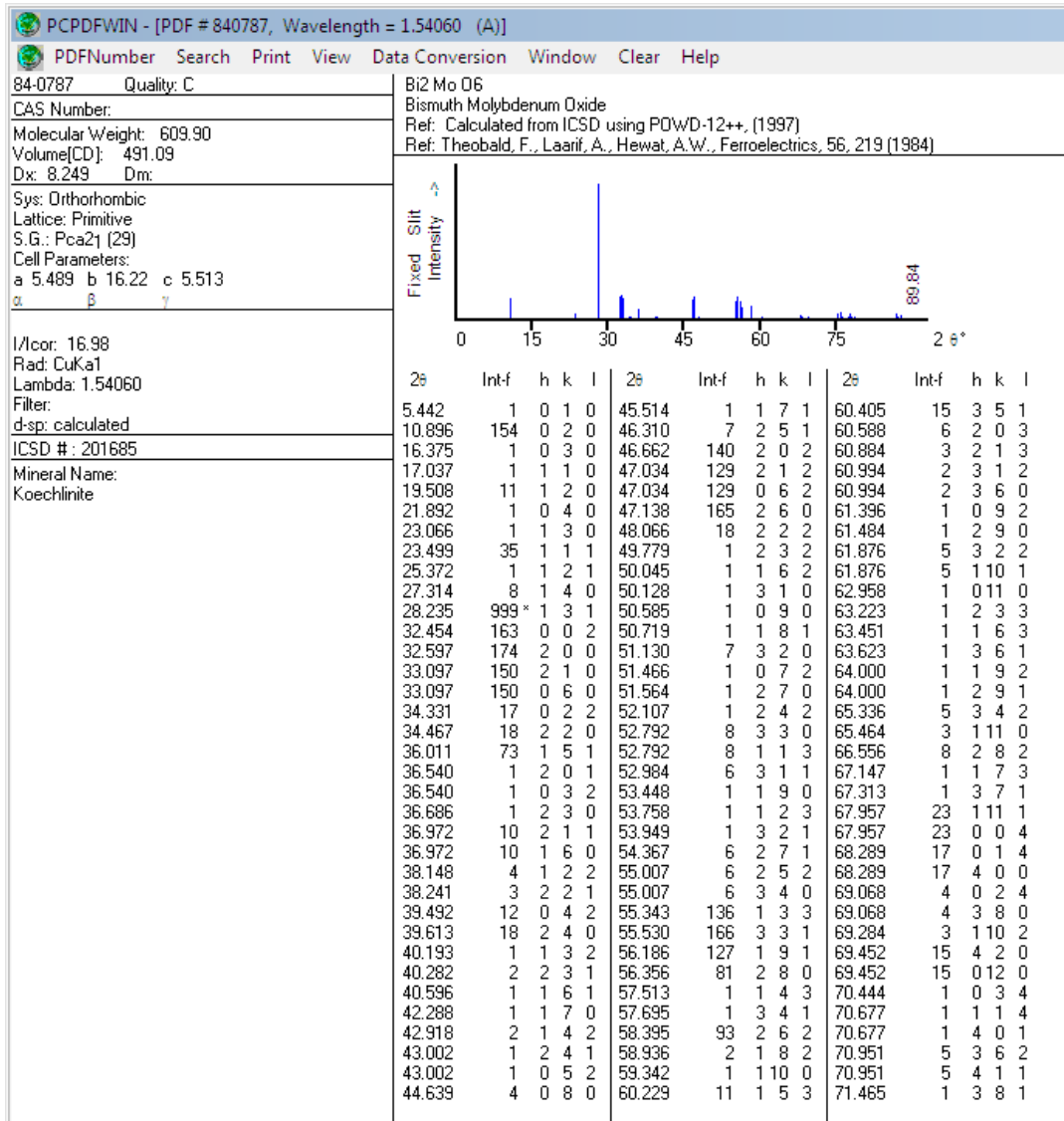


Figura 61. Carta cristalográfica del γ -Bi₂MoO₆.

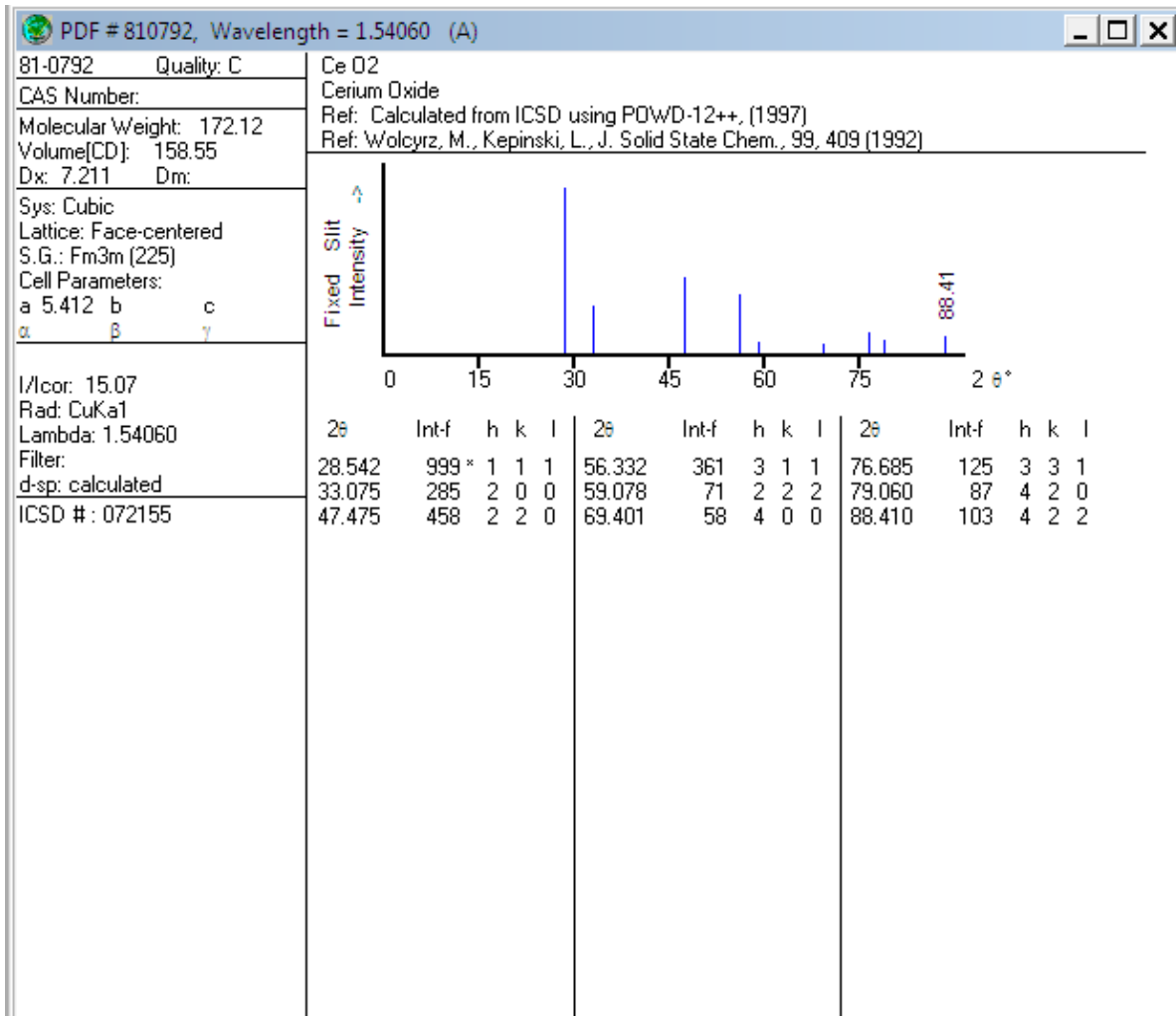


Figura 62. Carta cristalográfica del CeO₂.



APENDICE C: Determinación del tamaño de cristal

La ecuación de Scherrer nos permite determinar el tamaño del cristal a partir de los datos que se obtienen de los análisis de difracción de rayos X, utilizando la ecuación

$$D = \frac{K\lambda}{W \cos \theta}$$

Donde:

- D = tamaño de cristal.
- K = constante que depende de la morfología del compuesto.
- λ = longitud de onda de los rayos X, para Cu $K\alpha$ es igual a 0.15405 nm.
- W = ancho de la mitad del pico más representativo del material en radianes, por lo cual se multiplica por π y se divide entre 180
- θ = ángulo en el que se encuentra el pico característico dividido entre 2

Por ejemplo, para el MBR1 (γ -Bi₂Mo_xRu_{1-x}O₆):

- $K = 1$
- $\lambda = 0.15405$ nm
- $\theta = 28.3/2 = 14.15$

$$W = 28.4129 - 28.1837 = 0.2292 \left(\frac{\pi}{180} \right)$$

$$D = \frac{1(0.15405 \text{ nm})}{0.2292 \left(\frac{\pi}{180} \right) \cos(14.15)} = 39.714 \text{ nm}$$



APENDICE D: Cálculo de energía de activación

La energía de activación se considera como la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Se basa en una ecuación postulada por Arrhenius, la cual relaciona la cinética química de la reacción con la temperatura de la siguiente forma:

$$\ln(-r_A) = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Es posible determinar la energía de activación a través de la conversión de dióxido de carbono con respecto a la temperatura, graficando $\ln(X_{CO_2})$ con respecto a $1/T$ hasta antes de alcanzarse un 25% de conversión. Donde aplicando la ecuación de Arrhenius y relacionándola con la ecuación de la recta ($y = a - bx$) y aplicando una regresión lineal, la pendiente es igual a E_a/R , con un valor de R de 8.3144 J/molK .

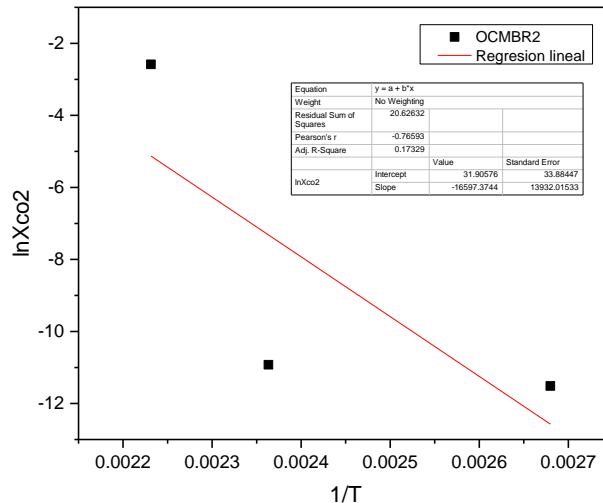


Figura 63. Gráfico de $\ln(X_{CO_2})$ vs $1/T$. OCMBR2 ($CeO_2/\gamma-Bi_2Mo_{0.97}Ru_{0.03}O_6$).

$$-b = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = (16597.374 \text{ K}) \left(8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = 137997.206 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 137.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$



APENDICE E: Patrones de XPS (ventanas de energía)

Ventanas energéticas obtenidas de:
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,
Moulder, J., Stickle, W., Sobol, P., Bomben, K. (1992)

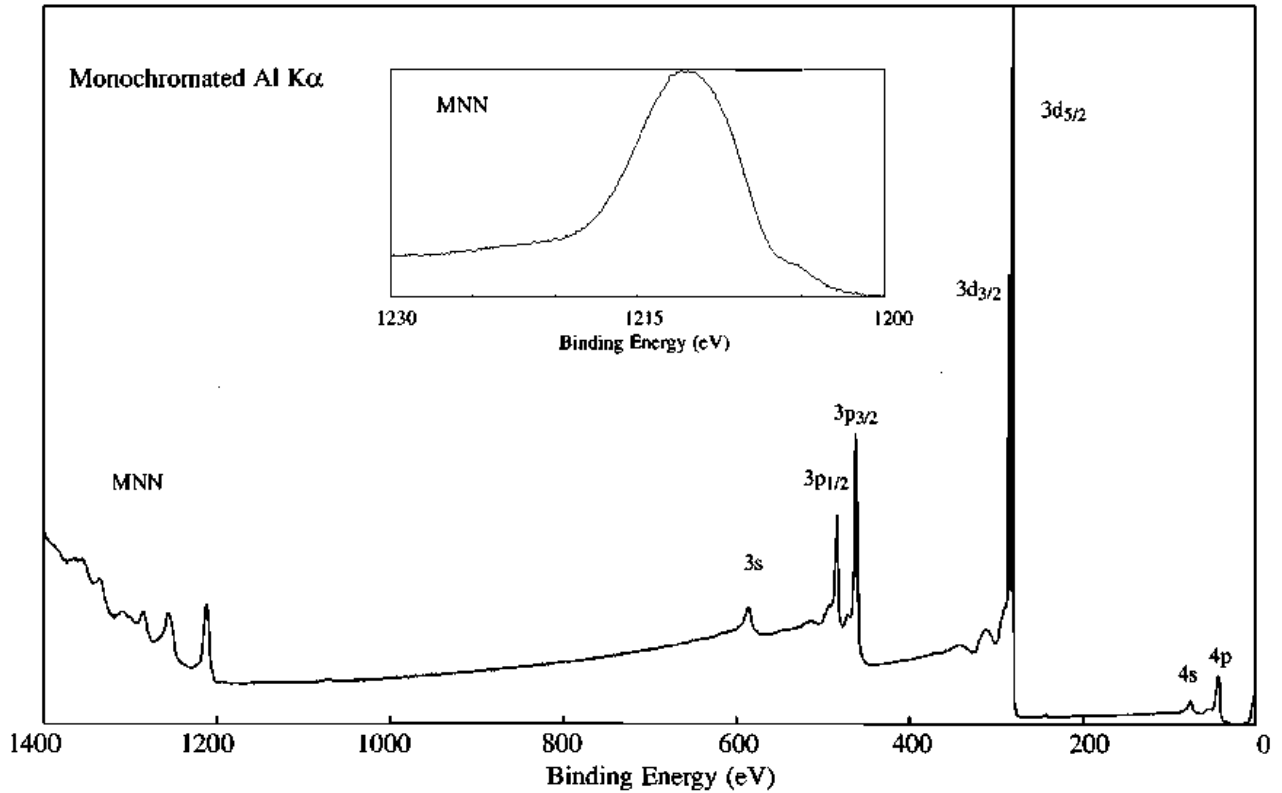


Figura 64. Ventana energética para el Rutenio, con un pico característico en un valor de 280 eV.

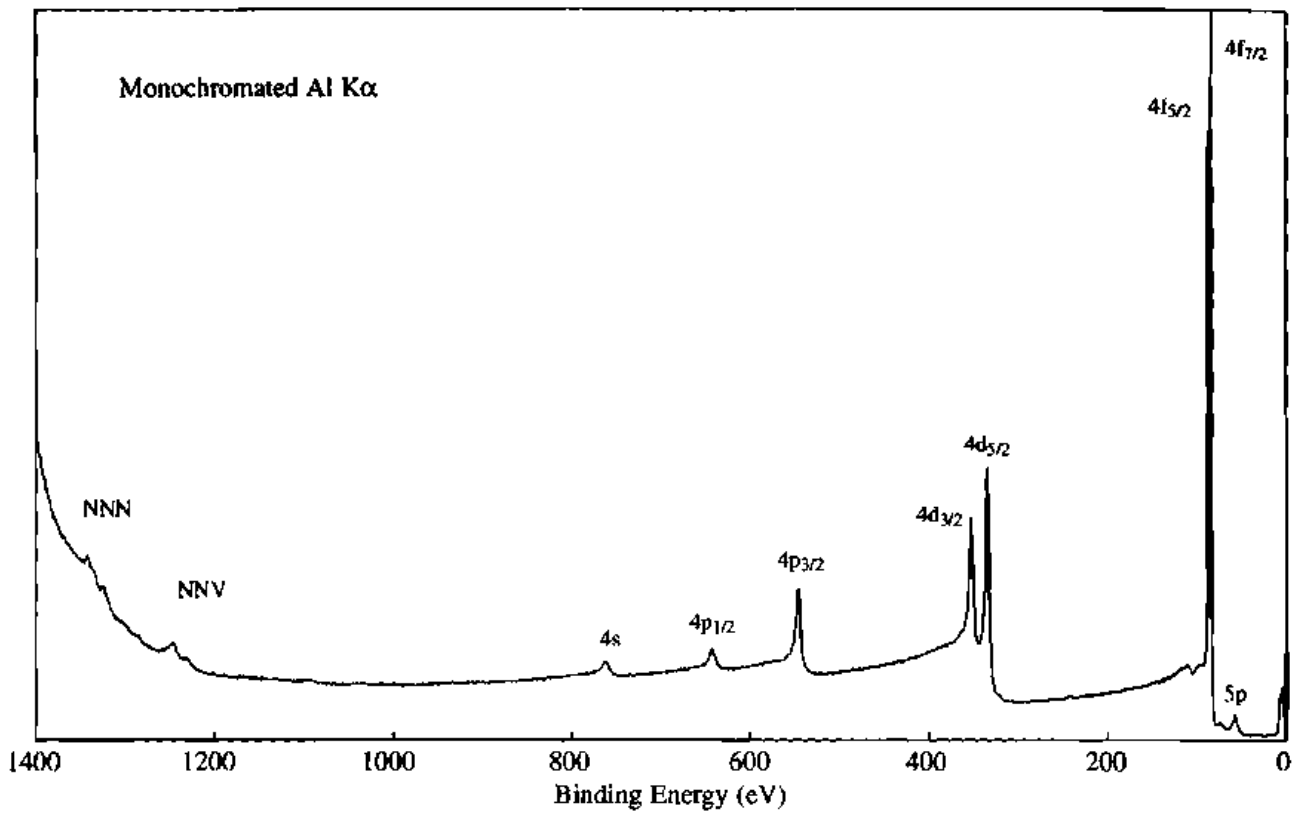


Figura 65. Ventana energética para el Oro en estado metálico, con un pico característico en un valor de 84 eV.



APENDICE F: Isotermas de adsorción y desorción

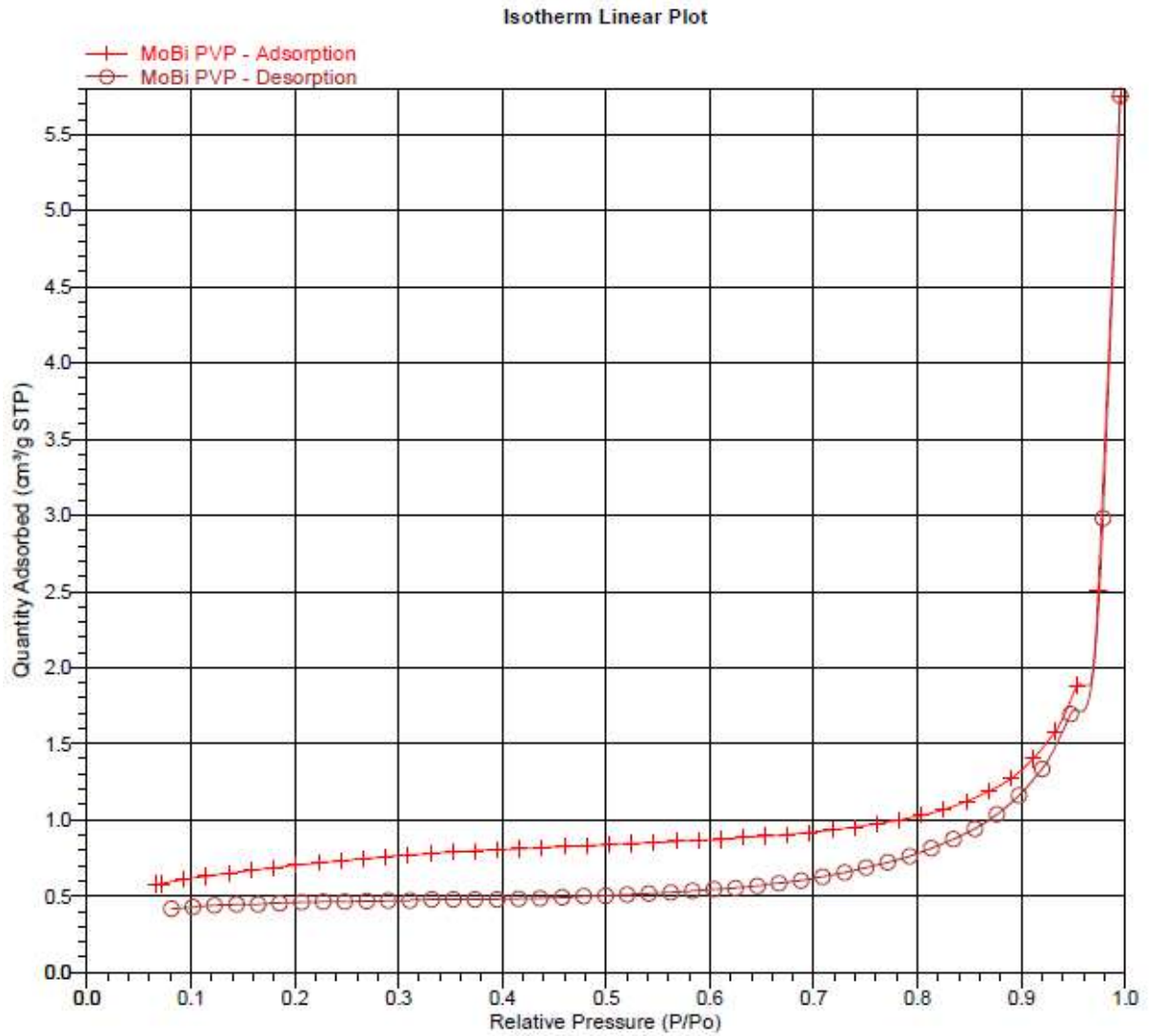


Figura 66. Isoterma de adsorción del γ - Bi_2MoO_6 .