

Tesis defendida por  
**Miguel Angel Estrada Arreola**  
y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Andrey Simakov  
Director del Comité

---

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza  
Miembro del Comité

---

Dr. Gabriel Alonso Núñez  
Miembro del Comité

---

Dr. Mikhail Shlyagin  
Miembro del Comité

---

Dra. Gabriela Pérez Osorio  
Miembro del Comité

---

Dra. Laura Viana Castrillón  
Coordinador  
del Posgrado en Física de Materiales

---

Dr. Jesús Favela Vara  
Director de la  
Dirección de Estudios de Posgrado

*Marzo 2014*

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



---

Programa de Posgrado en Ciencias  
En Física de Materiales

---

Catalizadores de Pd-Au soportados en óxidos inorgánicos para la oxidación selectiva en  
química fina

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Doctor en Ciencias  
Presenta:

Miguel Angel Estrada Arreola

Ensenada, Baja California, México  
2014

Resumen de la tesis de Miguel Angel Estrada Arreola, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

Catalizadores de Pd-Au soportados en óxidos inorgánicos para la oxidación selectiva en química fina.

Resumen aprobado por:

---

Dr. Andrey Simakov

## Resumen

El empleo de los catalizadores heterogéneos de Au en reacciones de química fina se ha incrementado notablemente a partir del descubrimiento de la actividad del Au con tamaños de partícula menores a 5 nm. La oxidación de alcoholes, es una de las reacciones que tiene mayor impacto económico en la industria de la síntesis de químicos orgánicos.

En este trabajo se prepararon catalizadores de Au y de Au-Pd empleando como soportes los óxidos de MgO, CeO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas, químicas y superficiales tanto de los soportes como de los catalizadores. La composición química elemental de las muestras preparadas se determinó por la técnica de plasma inductivamente acoplado (ICP). El área superficial y el tamaño de poro se evaluaron por adsorción de nitrógeno empleando la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La dinámica de formación de las nanopartículas de Au se monitoreo con la espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis). Se determinó el tamaño promedio de las partículas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El estado de químico de las especies de Au y Pd fue explorado por la espectroscopía de fotoemisión por rayos X (XPS) mientras, que la espectrometría de absorción de rayos-x (XAS) permitió estudiar la estructura de las nanopartículas formadas. La acidez de la superficie así como, la afinidad de la superficie para adsorber los reactivos y los productos fueron estimadas por la espectroscopia de infrarrojo usando transformadas de Fourier (FTIR).

Los catalizadores obtenidos fueron probados en las siguientes reacciones: i) oxidación de arabinosa para formar el ácido arabinónico, ii) la oxidación de hidroximatairesinol a oxomatairesinol, y iii) la esterificación oxidativa del alcohol bencílico para formar el benzoato de metilo en solución de metanol. La eficiencia de los catalizadores de Au depende de la naturaleza, el tamaño y la afinidad del soporte para estabilizar los reactivos y productos intermedios. Se encontró un efecto sinérgico entre el Au y el Pd para la oxidación de arabinosa. En las reacciones de oxidación de hidroximatairesinol y la esterificación del alcohol bencílico el factor determinante es la habilidad de la superficie para estabilizar y activar los componentes de la reacción.

Palabras Clave: **Au, Pd, oxidación, arabinosa, hidroximatairesinol, alcohol bencílico**

Abstract of the thesis presented by Miguel Angel Estrada Arreola as a partial requirement to obtain the Doctor in Science degree in Physic of materials

Pd-Au catalyts supported on inorganic oxides for the selective oxidation in fine chemistry.

Abstract approved by:

---

Dr. Andrey Simakov

### Abstract

In the last decade, with the discovering in 1987 of the catalytic activity of Au particles with size less than 5 nm, the use of heterogeneous gold catalyts has greatly increased for different reactions of fine chemistry. The oxidation of alcohols is one of the reactions that have a great economic impact in the industrial organic chemical synthesis, due to the wide application of the carbonyl compounds can be obtained.

In the present work gold and gold-palladium catalyts were prepared using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  as supports. Deposition-precipitation technique was applied for gold deposition while palladium was supported by chemical adsorption. Different techniques were used to study structural, electronic, chemical and surface properties of supports and catalyts. The chemical composition of prepared samples was determined by inductively coupled plasma (ICP). Surface area and pores were evaluated by nitrogen adsorption using the Brunauer-Emmett-Teller theory (BET). The formation of the gold nanoparticles was monitored with Ultra violet-visible spectroscopy (UV-Vis) *in situ* with simultaneous analysis of gas phase with mass-spectrometry. The transmission electron microscopy (TEM) was applied to estimate the average size of formed gold particles. The chemical state of gold and palladium species was explored by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) while X-ray absorption spectroscopy (XAS) permitted to evaluate the detailed structure of formed nanoparticles. Acidity of the catalyst surface as well as catalyst affinity to adsorption of reagents and products was estimated by Infrared spectroscopy using Fourier Transformation (FTIR).

Obtained catalyts were tested in the following reactions: i) oxidation of arabinose to arabinonic acid, ii) oxidation of hydroxymatairesinol into oxomatairesinol, and iii) oxidative esterification of benzyl alcohol to methyl benzoate ester in methanol solution. The catalytic efficiency of gold nanoparticles depends on their nature and size and the affinity of the support to stabilize key reaction components as well. A synergetic effect between Pd and Au was found for the oxidation of arabinose while ability of the catalyst surface to stabilize and activate reaction components is determinative factor in the oxidation of hidroximatairesinol and esterification of benzyl alcohol.

**Keywords: Au, Pd, oxidation, arabinose, hidroximatairesinol, benzyl alcohol**

### A mis padres

Herminia Arreola Alcauter y Xavier Cecilio Estrada Gonzales por su apoyo incondicional, y sus múltiples muestras de afecto y calidez que siempre encuentro en mi hogar.

### A mis hermanos

Francisco Javier y Juan Cecilio, por su palabras de aliento en los momentos difíciles y cuidar atentamente la salud de mi madre y el cariño a pesar de las distancia.

### A Sarahí y mis sobrinos Nathanael e Ikikunari

Quienes con su cariño e inocencia me hacen recordar lo fácil que es encontrar la felicidad con una sonrisa o un abrazo.

### A mis amigos y compañeros

Que son las personas que han estado más cerca de mí en los momentos de frustración y que además han sido un gran apoyo, ya sea con palabras de aliento o regañándome y por si fuera poco invitándome a conocer lugares nuevos para pasar momentos inolvidables.

## Agradecimientos

A mi director de tesis

Dr. Andrey Simakov

Por su acertada dirección, apoyo y confianza durante el desarrollo de este proyecto, además de compartir sus múltiples experiencias como científico.

Al comité de tesis conformado por

Dr. Felipe F. Castellón, Dr. Gabriel Alonzo, Dra. Gabriel Pérez y el Dr. Mikhail Shlyagin por su tiempo dedicado en los avances de tesis y en la revisión de este trabajo, así como sus observaciones y su apoyo en el desarrollo integral.

A las Dras. Elena Gusevskaya, Irina Simakova, Olga Simakova y el Dr. Dmitry Yu Murzin por su valiosa aportación en el trabajo de investigación, en las pruebas de actividad catalítica.

Al Dr. Sergey Beloshapkin por su apoyo en las mediciones y cálculos de la estructura fina por XAS.

A la Dra. Elena Smolentseva por su valiosa aportación en el trabajo de investigación, apoyo y amistad durante mi estancia en el posgrado. Gracias.

Al personal técnico del CICESE y CNyN-UNAM.

M.C. Eric Flores por su apoyo técnico en el laboratorio de catálisis.

M.C. Eloisa Aparicio por su apoyo técnico en difracción de rayos X.

Tec. Francisco Ruiz por su apoyo en las mediciones del microscopio de transmisión electrónica.

Ing. Pedro Casillas por su apoyo con la electrónica de los equipos de catálisis.

Tec. Juan Antonio Peralta y Tec. Margot Sainz responsables del laboratorio de cómputo.

Ing. Israel Gradilla por su apoyo técnico en las mediciones del microscopio electrónico de barrido,

M.C. Mario Vega por su apoyo técnico y dedicación en las mediciones de ICP.

Sr. Jaime Mendoza por su apoyo en la preparación de muestras para el análisis de TEM.

Tec. Alejandro Tiznado y Tec. Enrique Medina por su apoyo técnico en la construcción de los instrumentos necesarios para el desarrollo de este trabajo de tesis

Al personal académico y Administrativo del CICESE y CNYN-UNAM de quienes siempre he recibido un trato cordial y amable.

A mis profesores de la maestría el Dr. Leonel Cota, Dr. Miguel Avalos, Dr. Donald Homero Galvan, Dr. Felipe Castellón, Dr. Ever Arenas, M.C. Isabel Pérez, Dr. Wencel de la Cruz, por sus invaluable asesorías y aportaciones durante mi estancia en este centro.

Al CONACYT y a los proyectos DGAPA-PAPIIT IN 203813 y CONACYT IN179619 por su apoyo económico.

A mis amigos y compañeros de Ensenada especialmente Brenda, Viridiana, David, Isabel, Eunice, Oscar, Karla, Mariana, Noemí, Karla Paola, Cesar, Duilio, Belman, Rolando, Francisco, Jesse, Juan Jesús, Mitchel, Marychuy, Aldo, Felipe, Margarita, Ernesto, Sharon, Norma, Enrique, Ernesto y Priscilla, que han sido como una familia en Ensenada a la cual no tengo como agradecerles.

A mis vecinos quienes han cuidado y se han preocupado por mí, María Elena, Mariel, Ángel, Esperanza, Don Fermín, Don Francisco, Teresa y Flor.

A mis amigos de Morelia que pasar de estar tan lejos de alguna forma u otra me han apoyado.

A mis familiares y personas que siempre me han apoyado y brindado su amistad.

## Contenido

Resumen .....	ii
Abstract .....	iii
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras .....	ix
Lista de tablas .....	xv
Capítulo 1 .....	1
Introducción.....	1
1.1 Química verde .....	1
1.2 Química fina.....	6
1.3 Catalizadores heterogéneos de Au en las reacciones de química fina.....	8
1.4 Oxidación selectiva del lignano Hidroximatairesinol .....	20
1.5 Oxidación selectiva de la arabinosa .....	22
1.6 Oxidación selectiva del alcohol bencílico en presencia de metanol.....	23
1.7 Hipótesis .....	24
1.8 Objetivos.....	24
1.8.1 Objetivo general .....	24
1.8.2 Objetivos particulares.....	24
Capítulo 2.....	25
Materiales y métodos .....	25
2.1 Selección de los soportes utilizados .....	25
2.1.1 Método de depósito de Au .....	25
2.1.2 Método de adsorción química de Pd.....	28
2.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores.....	31
2.2.1 Área superficial y tamaño de poro del soporte determinado por el método BET .....	31
2.2.2 Estructura cristalina del soporte mediante XRD.....	33
2.2.3 Acidez de la superficie del soporte por adsorción de piridina como molécula de prueba por FTIR.....	34
2.2.4 Composición química elemental del catalizador por la técnica ICP .....	36
2.2.5 Estado electrónico de los catalizadores por XPS.....	38
2.2.6 Dinámica de formación de las NPs de Au, Pd o Pd-Au empleando la técnica de UV-Vis-masas- <i>in situ</i> .....	40
2.2.7 Tamaño promedio de las nanopartículas por TEM.....	42
2.2.8 Estructura de las nanopartículas por XAS.....	43
2.2.10 Reactores utilizados para las mediciones de la actividad catalítica .....	48
Capítulo 3.....	53
Discusión y resultados .....	53
3.1 Análisis de la composición química de los soportes y las muestras frescas.....	53
3.2 Análisis de la estructura cristalina de los catalizadores recién preparados ..	55
3.3 Análisis de las propiedades texturales.....	60
3.4 Análisis de la acidez de la superficie de los soportes .....	64
3.5 Composición química de los catalizadores.....	65
3.6 Análisis de la formación de las NPS metálicas de Au.....	67
3.7 Determinación del tamaño promedio de las nanopartículas. ....	77
3.8 Determinación del estado de oxidación de los metales en las nanopartículas.....	83
3.9 Estructura de las NPs mono y bimetálicas.....	92
3.10 Actividad catalítica en las reacciones de oxidación selectiva .....	98

3.10.1 Arabinosa a ácido arabinónico .....	99
3.10.2 Hidroximatairesinol a Oxomatairesinol .....	103
3.10.3 Oxidación del alcohol bencílico empleando metanol como solvente .....	109
Conclusiones.....	127
Referencias bibliográficas .....	128

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Diagrama de la composición química de la madera, los compuestos que se encuentran en los rectángulos azules son los compuestos primarios y los compuestos que no tienen rectángulos son los compuestos secundarios.	3
2	Esquema de una reacción química que presenta reacciones paralelas (productos B y C) y consecutivas (producto D).	7
3	Dependencia del tamaño de las partículas de Au (línea negra) y Pt (línea punteada) en la reacción de oxidación de CO (Haruta, 2002).	9
4	Efecto de la interacción oro-soporte platino-soporte en la actividad catalítica en la oxidación de CO (izquierda) y la selectividad en la epoxidación del etileno (derecha) (Haruta, 2002).	10
5	Empleo de los catalizadores Au en reacciones para la producción de químicos finos (Corma y García, 2008).	11
6	Efecto del método de depósito de Au en la actividad de la reacción de hidrogenación del 1.3 butadieno (Akita et al., 2002).	12
7	Selectividad en la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, promovido por el catalizador de Au soportado en CeO <sub>2</sub> (Corma y García, 2008).	13
8	Efecto del tamaño de la NP de Au en la actividad catalítica en la oxidación del alcohol bencílico, los catalizadores de Au/TiO <sub>2</sub> (cuadrados) Au/CeO <sub>2</sub> empleado como solvente 1,3,5 trimetilbenceno (izquierda) tolueno (derecha, triángulos) (Haider et. al., 2008).	13
9	Efecto de la presencia de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (barras negras) en la actividad catalítica de la reacción de oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico en los catalizadores Au/ZrO <sub>2</sub> (derecha) y Au/TiO <sub>2</sub> (izquierda) (Yang et al., 2008).	14
10	Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico (Yang et. Al 2008).	16
11	Activada catalítica de los catalizadores de Au-Pd en la reacción de acetoxidación de etileno (Mingshu y Goodman, 2008).	18
12	Distancia entre átomos de Pd en las superficies (100) y (111) (Mingshu y Goodman, 2008).	18

13	Camino de reacción para la transformación del lignano HMR sobre catalizadores de Au (Simakova et al., 2011).	21
14	Esquema de la reacción de oxidación aeróbica selectiva de la arabinosa.	22
15	Esquema de la reacción de oxidación y esterificación aeróbica selectiva de alcoholes.	23
16	Diagrama de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea.	27
17	Diagrama de las condiciones para el depósito de Pd empleando el método de quimisorción.	30
18	Tipos de isoterma de adsorción de acuerdo a la IUPAC (Rouquerol et al., 1999).	32
19	Espectros de adsorción de la piridina e identificación los sitios ácidos de Lewis y Brønsted.	36
20	Espectros de XPS de la señal 4f Au: Au/Ce-F (izquierda) y Au/Ce-O (derecha).	39
21	Micrografías obtenidas por TEM (izquierda) e histograma (derecha) de la muestra Au/Ce-R.	43
22	Racionalización cualitativa de la ausencia y presencia, respectivamente, de EXAFS en un gas monoatómico como kriptón (Kr) (a y c) y un gas diatómico como bromo (Br <sub>2</sub> ) (b y d) (Teo y Joy, 1981).	45
23	Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia de metanol.	50
24	Esquema de la distribución de los átomos de oro en la superficie.	51
25	Análisis EDS de los soportes: A) MgO, B) CeO <sub>2</sub> y C) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	54
26	Análisis EDS de los catalizadores recién preparados: A) Au/Mg-F, B) Au/Ce-F y C) Au/Al-F.	55
27	Difractograma de rayos X del MgO.	56
28	Difractograma de rayos X del CeO <sub>2</sub> .	57
29	Difractogramas de rayos X del Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	57
30	Comparación de los difractogramas de los soportes (líneas negras) con los catalizadores recién preparadas (líneas grises): A) Au/MgO y MgO; B) Au/CeO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> ; C) Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	59

31	Isotermas correspondientes a los óxidos metálicos empleados; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (círculos), MgO (triángulos) y CeO <sub>2</sub> (cuadrados).	60
32	Isotermas correspondientes a los óxidos metálicos empleados; A) MgO, B) CeO <sub>2</sub> y C) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , las líneas rojas corresponden a las muestras correspondientes después del depósito de Au.	61
33	Tamaño de poro correspondiente a las muestras de MgO A), CeO <sub>2</sub> B) y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C).	62
34	Espectros de UV-Vis in situ (izquierda) con espectro en línea de espectrometría de masa (derecha) para el tratamiento TPO realizado a la muestra Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68
35	Variaciones en la posición e intensidad del plasmón de Au durante TPO y el consumo de H <sub>2</sub> con respecto a la temperatura.	71
36	Espectros de UV-Vis in situ (izquierda) con espectro en línea de espectrometría de masa (derecha) para el tratamiento TPR realizado a la muestra Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	72
37	Variaciones en la posición e intensidad del plasmón de Au durante TPR y el consumo de H <sub>2</sub> con respecto a la temperatura.	73
38	Intensidad relativa de plasmón de Au en función de la temperatura; a la izquierda TPR y a la derecha TPO; MgO (círculo), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (triángulos) y CeO <sub>2</sub> (cuadrados).	74
39	Comparación del consumo de H <sub>2</sub> durante los tratamientos en TPR (barras) con la cantidad teórica de H <sub>2</sub> para reducir al Au(OH) <sub>3</sub> (la línea negra).	76
40	Esquema de la formación de las partículas de Au.	77
41	Micrografía de la muestra Au/Mg-F (izquierda) y su correspondiente histograma de la distribución de las partículas de Au.	79
42	Histograma de la distribución de las partículas de Au para la muestra Au/Mg-F.	79
43	Histogramas de las muestras frescas: A) Au/Mg-F, B) Au/Al-F y C) Au/Ce-F.	80
44	Histogramas de las muestras después de TPR: A) Au/Mg-H, B) Au/Al-H y C) Au/Ce-H.	81
45	Histogramas de las muestras después de TPO: A) Au/Mg-O, B) Au/Al-O y C) Au/Ce-O.	81

46	Histogramas de las muestras después de TPR: A) Pd-Au/Mg-H, B) Pd-Au/Al-H y C) Pd-Au/Ce-H.	82
47	Histogramas de las muestras después de TPO: A) Pd-Au/Mg-O, B) Pd-Au/Al-O y C) Pd-Au/Ce-O.	83
48	Resultados de XPS para las muestras: Au/Al-F (arriba), Au/Al-H (en medio) y Au/Al-O (abajo), la curva gris corresponde al espectro experimental y la curva negra a la aproximación.	84
49	Porcentajes de las especies de Au presentes en la superficie de los catalizadores después de los diferentes tratamientos térmicos.	85
50	Espectros de XPS para la muestra de Pd/MgO: Muestras fresca (arriba). Muestra después de TPR (en medio) y la muestras después de TPO (abajo), la curva gris corresponde al espectro experimental y la curva verde delgada a la aproximación.	87
51	Espectros de la señal 3d Pd 4d Au de XPS para la muestras: Pd-Au/Al (izquierda) y Pd-Au/Ce (derecha).	88
52	Esquema del efecto del soporte y el tratamiento térmico en el contenido relativos de las especies de Au.	91
53	Esquema del efecto del soporte y el tratamiento térmico en el contenido relativos de las especies de Au.	91
54	Espectros de XANES correspondiente de las muestras después de TPR, la línea punteada corresponde al borde de adsorción del Au <sup>0</sup> L <sub>3</sub> .	92
55	Distribuciones de radios atómicos correspondientes de las muestras después de TPR.	93
56	Espectros de XANES correspondiente de las muestras Pd TPO y TPR, Pd-Au TPO y TPR soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , la línea punteada corresponde al borde de adsorción del Pd <sup>0</sup> K.	95
57	Perfiles de distribución radial de los átomos de Au y Pd que describen el arreglo local de átomos para las muestras: a) y b) Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) y d) Pd-Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TPO (líneas negras), TPR (líneas grises), muestras de referencia e) PdO, f) laminilla de Pd y g) laminilla de Au.	95
58	Esquema del efecto del tipo de tratamiento térmico en la estructura de los catalizadores bimetálicos.	98
59	Formación de ácido arabinónico por la oxidación aeróbica selectiva de la arabinosa sobre los catalizadores soportados en alúmina (izquierda) y en ceria (derecha).	100

60	TOF y selectividad para la reacción de oxidación de la arabinosa a ácido arabinónico después de 50 min de reacción sobre nanopartículas de Au, Pd y Pd-Au soportadas en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , tratadas en H <sub>2</sub> (izquierda) ó en O <sub>2</sub> (derecha).	100
61	TOF y selectividad para la reacción de oxidación de la arabinosa a ácido arabinónico después de 50 min de reacción sobre nanopartículas de Au, Pd y Pd-Au soportadas en CeO <sub>2</sub> , tratadas en H <sub>2</sub> (izquierda) ó en O <sub>2</sub> (derecha).	101
62	Esquema del efecto de las especies de Au y Pd presentes en la superficie de los catalizadores en la formación del ácido arabinónico.	103
63	Productividad del OxoMAT en la reacción de oxidación aeróbica selectiva del HRM para el catalizador Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> después de TPR.	104
64	Productividad del OxoMAT en la reacción de oxidación aeróbica selectiva del HRM, Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> círculos y Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG triángulos.	106
65	Esquema de adsorción de la molécula del HMR, sobre los catalizadores de Au soportados.	107
66	Productividad de OxoMAT para los catalizadores de Au soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Después de TPO (□) y después de TPR (O).	108
67	TON de la oxidación del alcohol bencílico empleando metanol como solvente. Au/MgO (●), Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (□) y Au/CeO <sub>2</sub> (Δ).	111
68	Correlación entre la actividad catalítica después de una hora de reacción y la electronegatividad de los iones del metal del soporte.	112
69	Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores después de los tratamientos térmicos en H <sub>2</sub> a 350 °C y 500 °C y las muestras de referencia Au/MgO fresca, MgO y Mg(OH) <sub>2</sub> .	114
70	Distribución del tamaño de los poros para la muestra MgO (línea negra), Au/Mg-350 (línea gris círculos) y Au/Mg-500 (línea negra círculos).	115
71	Espectros de XPS de la señal 1s O para las muestras Au/Mg-350 (abajo) y Au/Mg-500 (arriba).	115

72	Espectros de IR de las muestras Au/Mg-350 (gris) y Au/Mg-500 tomados a 30 °C en flujo de Ar después de los tratamientos térmicos in-situ a 350 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C.	117
73	Espectros de UV-Vis in situ (izquierda) y los perfiles de los componentes de la fase gaseosa por espectrometría de masa (derecha) durante el tratamiento térmico en H <sub>2</sub> realizado a la muestra Au/Mg-F a 500 °C.	117
74	Variaciones en la posición, intensidad del plasmón de Au y el perfil de desorción de CO <sub>2</sub> durante TPR para la muestra Au/Mg-F.	119
75	Imágenes de TEM e histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Au en las muestras Au/Mg-350 (izquierda) y Au/Mg-500 (derecha).	120
76	Espectros experimentales de XPS para los catalizadores (línea gris) Au/Mg-350 (izquierda) y Au/Mg-500 (derecha), el ajuste de la señal 2s Mg (línea gris oscuro) y Au 4f (línea negra).	121
77	Actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico para las muestras Au/Mg-350 y Au/Mg-500.	123
78	Espectros de adsorción de IR para el BA (izquierda) y benzaldehído (derecha) adsorbidos a 30 °C en la muestra Au/MgO 350 °C (gris) y Au/MgO 500 °C (negra) la muestras fueron saturadas durante 30 en flujo de Ar.	124
79	Cambios de la intensidad relativa de las bandas $\nu$ CH <sub>2</sub> y $\nu$ (C=O) durante la desorción térmica del alcohol bencílico (izquierda) y benzaldehído (derecha) con rampa de calentamiento de 5 °C/min (derecha) en las muestras Au/Mg-350 (línea y símbolos grises) y Au/Mg-500 (línea y símbolos negros).	126

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Comparación entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea (Santo et al., 2010).	6
2	Efecto de cantidad de agua en la selectividad y actividad catalítica en la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico en los catalizadores Au/TiO <sub>2</sub> (Yang et al., 2008).	14
3	Efecto del solvente empleado en la selectividad y actividad catalítica en la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico sobre los catalizadores Au/ TiO <sub>2</sub> (Yang et al., 2008).	15
4	Velocidad de oxidación del glicerol para los diferentes catalizadores (Ketchie et al., 2007).	17
5	Óxidos inorgánicos adquiridos comercialmente.	28
6	Etiquetas de los catalizadores monometálicos de Au obtenidos por me método de DP.	28
7	Etiquetas de los catalizadores monometálicos de Pd obtenidos por me método quimisorción.	29
8	Etiquetas de los catalizadores bimetálicos de Pd-Au obtenidos por el depósito secuencial de Au y Pd.	30
9	Posición de las señales correspondientes a las especies de Au y Pd.	39
10	Estimación del tamaño de cristal de los óxidos comerciales.	58
11	Comparación del área superficial, volumen de poro y tamaño de poro de los soportes con los catalizadores de Au (negritas).	63
12	Acidez de los óxidos metálicos.	64
13	Porcentaje en peso de los metales (Au y Pd) y efectividad del método de depósito para los catalizadores de Au, Pd y Pd-Au.	66

14	Porcentajes de las especies de Au presentes en la superficie de los catalizadores después de los diferentes tratamientos térmicos.	86
15	Valores de energía de enlace y anchos de pico del Au 4f y Pd 3d de las muestras estudiadas.	88
16	Porcentaje de las especies de Au y Pd en los catalizadores bimetálicos.	89
17	Propiedades estructurales calculadas de los espectros EXAFS (Pd-K) mostrando las distribuciones radiales y el número de coordinación de las muestras analizadas.	96
18	Actividad catalítica de los catalizadores de Pd, Au y Pd-Au en la reacción de oxidación aeróbica selectiva de HMR2.	105
19	Propiedades de ácidos y tamaño de poro de las diferentes alúminas.	106
20	Conversión y selectividad de los catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol bencílico después de 8 horas de reacción (temperatura 110 °C, Presión de O <sub>2</sub> 10 atmósferas, concentración del alcohol bencílico 1.25 M y 10 mg de catalizador).	111
21	Estimación de la electronegatividad de los iones del metal de los soportes.	112
22	Estimación de los dominios de dispersión coherente de rayos X para las fases MgO, Mg(OH) <sub>2</sub> y Au, a través de los patrones de XRD usando la ecuación de Scherrer.	114
23	Conversión y selectividad de los catalizadores Au/Mg-350 y Au/Mg-500 en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (Temperatura 110 °C, Presión de O <sub>2</sub> 10 atmósferas, concentración del alcohol bencílico 1.25 M y 10 mg de catalizador).	123
24	Frecuencias (cm <sup>-1</sup> ) de estiramiento del CH <sub>2</sub> de la molécula BA y del grupo C=O de la molécula BALD las cuales están influenciadas por su adsorción en la superficie de los catalizadores Au/MgO 350 °C y Au/MgO 500 °C. Y las frecuencias correspondientes para la molécula disuelta de CCl <sub>4</sub> .	126

## Capítulo 1

---

### Introducción

#### 1.1 Química verde

En los últimos años se ha provocado impacto desfavorable para el medio ambiente por consecuencia del consumo desmedido de materias primas y energía, además, del abuso de algunos procesos químicos e incluso de los procesos de separación. Con la finalidad de disminuir este problema se propuso planear los procesos en la transformación de la materia de una forma más “amigable” con el ambiente. De esta forma, nace la química verde. La química verde, tiene su fundamento en el empleo de procesos, reactivos y productos químicos que permitan reducir y/o eliminar la generación de sustancias químicas peligrosas (Sharma y Mudhoo, 2010). Esta tiene como fundamento los siguientes 12 principios:

- I. **Prevención.** Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.
- II. **Economía atómica.** Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que se incorporen al máximo todos los materiales usados (reactivos) durante el proceso, en el producto final, minimizando la formación de subproductos.
- III. **Empleo de métodos que generen productos con toxicidad reducida.** Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o nula toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.
- IV. **Generar productos eficaces pero no tóxicos.** Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.
- V. **Reducir el uso de sustancias auxiliares.** Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes, reactivos, etc.) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.
- VI. **Disminuir el consumo energético.** Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose este

- consumo en la medida de lo que sea posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambientes.
- VII. **Utilizar materias primas renovables.** La materia prima ha de ser preferiblemente renovable en vez de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.
  - VIII. **Evitar la formación de derivados.** Se evitará la formación de subproductos (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
  - IX. **Empleo de catalizadores.** Se emplearán catalizadores (lo más selectivos posible), reutilizables, en lugar de reactivos estequiométricos.
  - X. **Generar productos biodegradables.** Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no se mantengan en el medio ambiente sino que se transformen en productos de degradación inocuos.
  - XI. **Desarrollar metodologías analíticas para su análisis en tiempo real.** Las metodologías analíticas serán desarrolladas posteriormente para permitir el monitoreo y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.
  - XII. **Minimizar el potencial de accidentes químicos.** Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

El principio VII indica el uso de reactivos renovables y que sean biodegradables, es decir biomasa. El concepto de biomasa tiene dos acepciones: i) Materia total de los seres que viven en un lugar determinado, expresada en peso por unidad e área o de volumen; ii) materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado.

Para el caso particular de esta investigación se tomará la segunda definición, de tal forma que se busca una fuente de biomasa para ser utilizada como materia prima para la formación de un producto químico de mayor valor agregado (por ejemplo el papel, cartón o muebles, así como energía) o un intermediario.

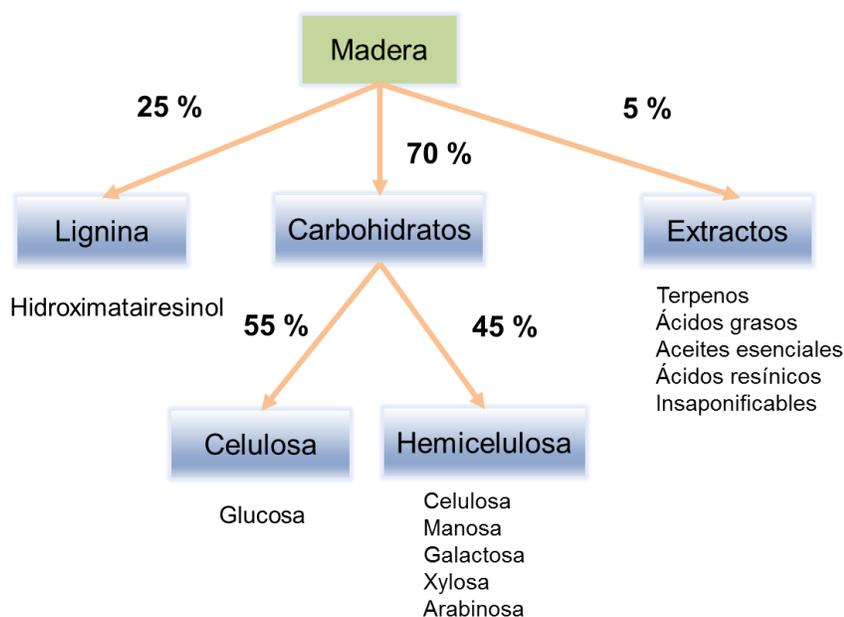
Por otra parte, si se analiza a detalle la composición de la madera, se encontrará que es una fuente de recursos renovables. Los árboles y las plantas tienen gran cantidad

de compuestos químicos los cuales pueden ser transformados químicamente en productos con aplicación en la industria farmacéutica, textil, de alimentos, cosmética y energética.

En el proceso de producción de papel generan gran cantidad de desechos, los cuales son eliminados liberándolos al ambiente para su biodegradación. Sin embargo, estos compuestos pueden utilizarlos como biomasa. Por lo tanto, fue necesario estudiar la composición estructural y químico de los árboles, para seleccionar algunos de estos compuestos que forman parte de la biomasa.

La madera se encuentra formada por un conjunto de células alargadas de diferente longitud que cumplen funciones tales como la conducción de la savia (alimento del árbol), transformación y almacenamiento de sustancias nutrientes: La madera está constituida de las siguientes partes: Corteza externa, cambium, albura, duramen (o corazón) y medula vegetal (Vignote, 2006).

La madera son células unidas mediante una membrana de lignina. Las células de la madera son elementos complejos que se encuentran formados por dos tipos de componentes *Primarios* y *Secundarios*. Las cantidades de los compuestos varían según el tipo de árbol del que se trate. La composición promedio de la madera se muestra en la figura 1.



**Figura 1. Diagrama de la composición química de la madera, los compuestos que se encuentran en los rectángulos azules son los compuestos primarios y los compuestos que no tienen rectángulos son los compuestos secundarios.**

La industria papelera y de la pulpa importante en cuanto al manejo de la madera. Para la producción de papel y el cartón se realiza una selección para separar nudos y la corteza. Estos son tratados como desechos sin embargo, contienen una gran cantidad y variedad de sustancias químicas que se pueden extraer. Entre estas sustancias se encuentran: las resinas, ácidos resinicos, terpenos, esteroides y sustancias fenólicas, y algunos lignanos. La depolimerización de biomasa lignocelulósica da como resultado la formación de compuestos de bajo peso molecular, entre ellos, azúcares, fenoles, aromáticos e hidrocarburos alifáticos, los cuales son reactivos importantes para la síntesis de otros compuestos químicos. En la última década se ha estudiado con gran interés la transformación química de la glucosa y sus derivados, para la generación de biodiesel. La oxidación de alcoholes monoterpénicos para generar el respectivo aldehído o cetona, los cuales tienen aplicaciones en la industria de los saborizantes y fragancias.

El principio IX de la química verde propone el uso de los catalizadores en las reacciones, ya que estos por definición: i) aumenta la productividad en las reacciones químicas, ii) permite obtener compuestos específicos en las reacciones, iii) disminuye el uso de energía y materias primas y, iv) minimiza los productos no deseados. La catálisis es una rama de la química que fue empleada con mayor auge a partir de los años 40's después de la Segunda Guerra Mundial y de la explotación masiva de los recursos petroleros (Barrault et al, 2002).

Etimológicamente la palabra catálisis proviene de dos palabras griegas, kata que significa disminución y lysis cuyo significado es romper, por lo tanto, este término se refiere a la disminución de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas.

La industria química en los años 80's se enfocó al desarrollo de catalizadores capaces de promover las rupturas de moléculas pesadas del petróleo en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas y otros derivados del petróleo. En la actualidad, los catalizadores se emplean en la producción de numerosos intermediarios orgánicos usados para la obtención de plásticos, fibras, elastómeros, colorantes, pesticidas, resinas, pigmentos, medicamentos, etc. (Thomas. y Thomas, 1997). En la industria química aproximadamente el 85-90 % de todos los procesos químicos se basan en reacciones catalíticas.

Se entiende por catálisis a el conjunto de procesos a través de los cuales se incrementa la velocidad de una reacción química sin afectar la conversión en el equilibrio, mediante el empleo de un agente externo conocido como catalizador, el cual cumplirá con la función de modificar el mecanismo de reacción estableciendo nuevas rutas que generalmente requieren menor energía para su activación. Los catalizadores no alteran sus propiedades físicas ó químicas antes o después de la reacción química (Fuentes y Díaz, 1995).

En la actualidad el empleo de catalizadores es necesario en la química ambiental, ya que permite la reducción de los contaminantes atmosféricos provenientes de los escapes de los automotores y chimeneas industriales (Chorkendorff, y Niemantsverdriet, 2003). Se ha estimado que el impacto económico de la catálisis es de más de 10 billones de dólares al año en todo el mundo (Web Institute for interfacial Catalysis <http://iic.pnl.gov/research/index.stm>, 2005).

La catálisis se clasifica en 3 grandes grupos: homogénea, heterogénea y enzimática: i) los catalizadores homogéneos se caracterizan por tener todas las especies cinéticamente activas en una sola fase; la velocidad de reacción no depende de las concentraciones y no presenta el fenómeno de envenenamiento (pérdida de especies activas); ii) la catálisis heterogénea se caracteriza por tener dos fases y una superficie de contacto en la cual se lleva a cabo la reacción. La fase gaseosa o líquida, es una reserva de moléculas a reaccionar, o bien, moléculas que no reaccionaron. La ventaja principal de este tipo de catálisis es la facilidad de separar el catalizador de los reactivos y productos; y iii) la catálisis enzimática es una mezcla orgánica que generalmente contiene una proteína con un coloide liofílico, se caracteriza por ser altamente selectiva y requiere bajas temperaturas (Fuentes y Díaz, 1995). En la tabla 1 se presentan las ventajas y desventajas del empleo de los catalizadores heterogéneos y homogéneos (Santo et al., 2010):

La catálisis heterogénea tiene un papel fundamental en el desarrollo sustentable de los procesos industriales, debido a la facilidad para separar los productos y así reduce el costo de producción. Sin embargo, es necesario contar con un sistema que presente actividad y selectividad que sean comparables con los catalizadores homogéneos (Santo et al., 2010).

Tabla 1. Comparación entre catálisis homogénea y catálisis heterogénea (Santo V., et al., 2010, p, 3830).

Parámetro	Catalizador homogéneo	Catalizador heterogéneo
Forma del catalizador	Complejos de los metales	Sólidos (metal u sales de los metales)
Actividad	Alta	Variable (cambia con el uso)
Selectividad	Alta	Variable (cambia con el uso)
Condiciones de reacción (presión y temperatura)	Suaves	Drástico
Tiempo de vida promedio	Variable	Largo (meses)
Sensibilidad al envenenamiento	Bajo (casi nulo)	Alto
Problemas de difusión	Ninguno	Posible
Reutilización	Difícil y caro	Fácil
Separación de los productos	Difícil	Fácil
Determinación del mecanismo de reacción	Posible	Difícil

## 1.2 Química fina

La química fina está enfocada a la síntesis de compuestos químicos específicos. Los productos de química fina son moléculas que se producen y se venden en virtud de su estructura química, estos compuestos se producen en cantidades limitadas menos de 1000 toneladas por año y tienen un precio relativamente altos, 10 dólares/Kg, debido

a la complejidad de su obtención y necesidades de pureza. La pureza de los compuestos químicos obtenidos está determinada por la selectividad de la reacción y la efectividad de los métodos de separación (Barrault et al, 2002).

La selectividad en una reacción química es la razón del número de moles del compuesto deseado y los moles consumidos (Sharma y Mudhoo, 2010). Este concepto se emplea cuando una reacción produce más de un producto ya sea por reacciones paralelas (figura 2 la formación de los productos C y B) o por reacciones consecutivas (figura 2 la formación del producto D).

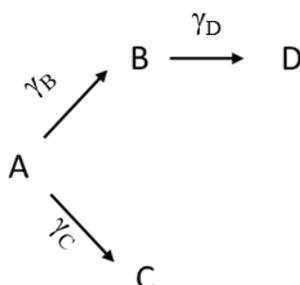


Figura 2. Esquema de una reacción química que presenta reacciones paralelas (productos B y C) y consecutivas (producto D). Donde  $\gamma$  representa la velocidad de formación.

$$S_i = \frac{n_i}{n_r} \quad (1)$$

Donde:

$S_i$  = La selectividad del producto i

$n_i$  = los moles del producto i

$n_r$  = los moles del reactivo consumido.

En la selectividad de las reacciones influyen varios factores (estructurales y químicos). La selectividad se clasifica en los siguientes tipos:

**Quimioselectividad:** Es la preferencia de un grupo funcional para reaccionar con otros grupos. Este tipo de selectividad puede ser afectada por la concentración de los reactivos y la acidez de la mezcla de reacción.

**Regioselectividad:** es la preferencia que tiene molécula para romperse o crear un enlace en una dirección en particular por encima de todas los demás posibles. El tamaño de los poros, la temperatura y presión de la reacción afecta este tipo de selectividad (Beller y Bolm, 2004.).

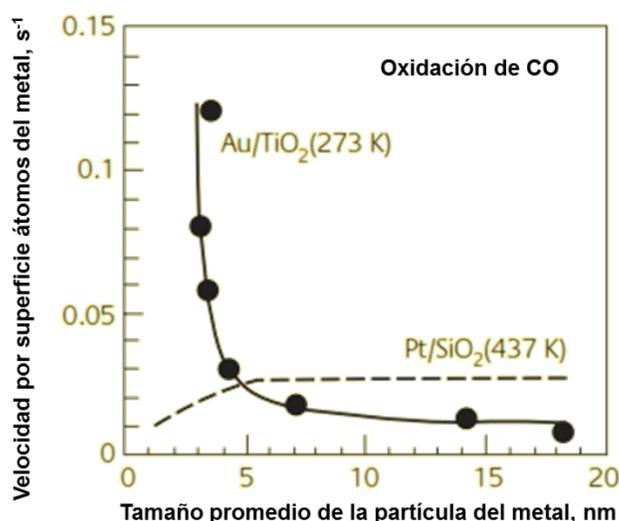
Sin embargo, hay otros factores que deben de tomarse encuentra como las incertidumbres en la estructura del sitio activo y en la variedad de especies presentes en la superficie del catalizador que son catalíticamente activas. En general, los catalizadores sólidos poseen una gran cantidad de sitios activos, cada uno con su propia actividad y selectividad. Por ejemplo, en una partícula de metal dispersado, los átomos situados en los pasos, esquinas o terrazas superficiales son diferentes uno del otro, por lo tanto, influye en la energía asociada con la adsorción de las especies de sustrato ó molécula a reaccionar (Santo et al., 2010).

### 1.3 Catalizadores heterogéneos de Au en las reacciones de química fina

El oro ha sido usado, debido a su resistencia a la oxidación, durante miles de años como moneda, joyería y otras aplicaciones artísticas. Además, durante mucho tiempo las investigaciones en catálisis heterogénea sobre partículas de oro se vieron limitadas, hasta el descubrimiento de su actividad en la reacción de oxidación de CO y en la reacción de hidroclicación de etileno (Zhang et al., 2012).

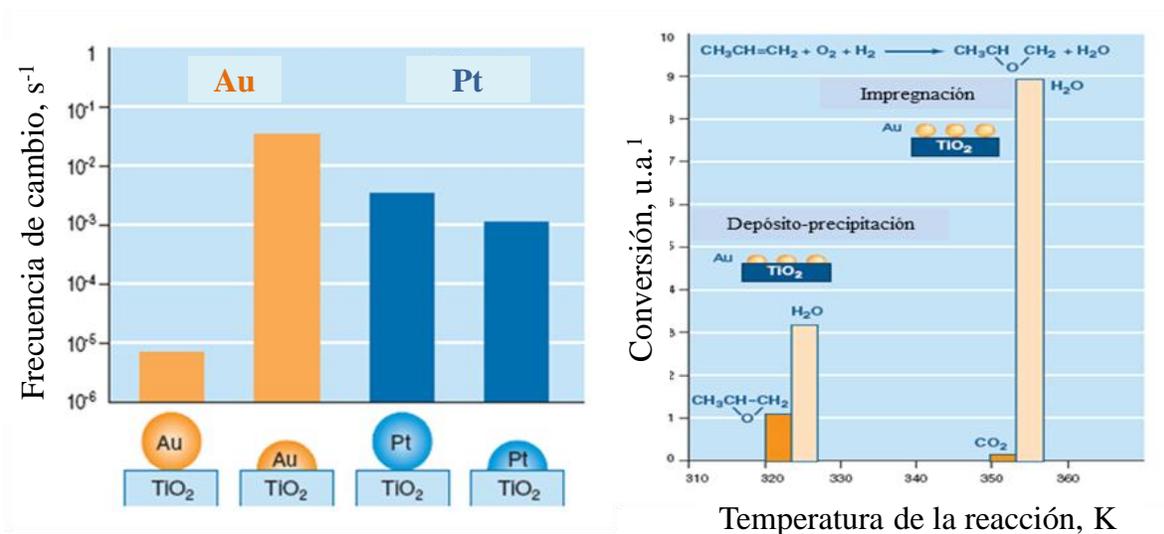
El empleo de los catalizadores heterogéneos de oro, data de 1970, cuando se revela una baja actividad en las reacciones de hidrogenación de alquenos utilizando oro (Bond y Sermo, 1973). Por otra parte, para algunas reacciones (formación de peróxido de hidrógeno a partir de  $H_2$  y  $O_2$ ) se utilizaron catalizadores bimetálicos, con la finalidad de modificar la actividad de otros metales por la presencia de Au, este último considerado como inactivo. Sin embargo, el grupo de Haruta (1997) descubrió la alta actividad catalítica del oro en la oxidación de CO a temperaturas entre 25 °C y -70 °C, las cuales son excepcionalmente bajas para un sistema catalítico. La clave del descubrimiento radicó en la preparación de nanopartículas de oro (NPs de Au) con tamaños menores a 5 nm, soportadas en óxidos con propiedades de óxido-reducción (redox). Estas partículas se obtuvieron por el método de depósito-precipitación (DP) y co-precipitación (Haruta, 1997). Este grupo concluyó que la actividad de los catalizadores de Au en la oxidación de CO se incrementó notablemente conforme el de

tamaño de las NPs de Au más pequeñas (~5 nm). El tamaño de las NPs de Au se controló variando la acidez de la solución que contiene las sales precursoras (Haruta, 2002,). Esta observación ocurre al contrario para las NPs de Pt, el cual es un catalizador efectivo en varias reacciones (figura 3).



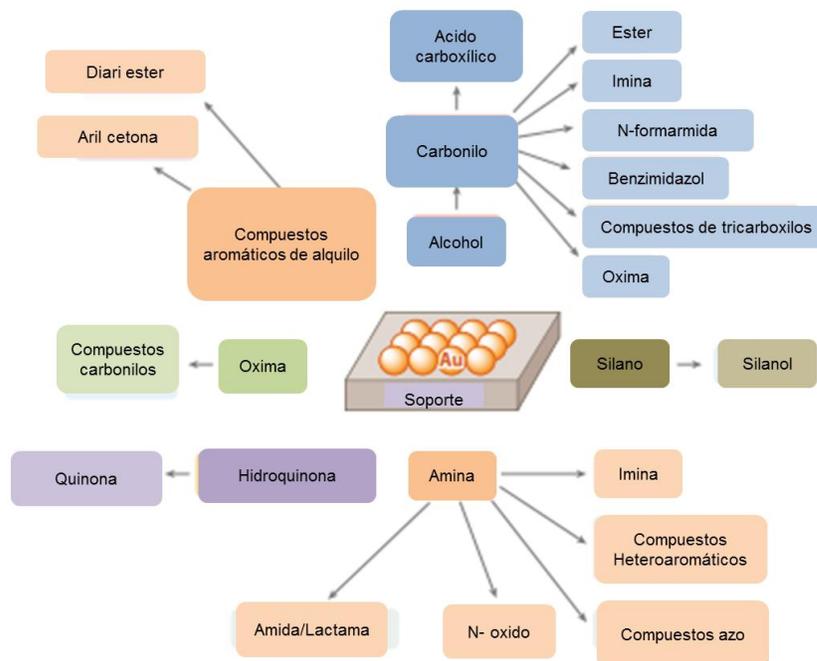
**Figura 3.** Dependencia del tamaño de las partículas de Au (línea negra) y Pt (línea punteada) en la reacción de oxidación de CO (Haruta, 2002, p. 158).

Haruta y colaboradores, en el año 2002, encontraron que el método de síntesis afecta a la actividad catalítica en la oxidación de CO y del soporte influye en la formación nuevos sitios activos (partículas esféricas o semiesféricas). El método de depósito-precipitación resultó una interacción fuerte entre el soporte y la fase activa, formando las NPs Au semiesféricas (más activas) comparados con las NPs esféricas (Haruta, 2002) (figura 4, Haruta, 2002). El resultado anterior se debe, a que las especies activas para el Au se encuentran en la interfase de Au-soporte. Sin embargo, las especies activas para el Pt son el Pt<sup>0</sup>, el cuales pueden absorber ambos reactivos de tal forma que la cantidad de sitios activos no se ve afectada por la formación se semiesferas (figura 4).



**Figura 4.** Efecto de la interacción oro-soporte platino-soporte en la actividad catalítica en la oxidación de CO (izquierda) y la selectividad en la epoxidación del etileno (derecha) (Haruta, 2002, p, 161).

Estos resultados dieron paso a un creciente interés por el estudio de los catalizadores de Au, con la finalidad de encontrar una explicación sobre los diferentes factores que influyen para aumentar la efectividad de los catalizadores de Au en las reacciones químicas. A pesar de las investigaciones, en la actualidad aún hay un debate sobre que especies de oro son las más activas. Además, estas investigaciones abrieron paso al empleo de los catalizadores Au para la síntesis y producción de químicos finos con aplicaciones principalmente en la industria farmacéutica, alimenticia y cosmética, a través de reacciones de oxidación de alcoholes y aldehídos, epoxidación de propileno, hidroclicación de etileno, adición de cadenas C-C (Corma y Gracia, 2008). En la figura 5 se muestran las diferentes reacciones de oxidación aeróbica en las que se emplean los catalizadores de Au.



**Figura 5. Empleo de los catalizadores Au en reacciones para la producción de químicos finos (Mallat y Baiker, 2012, p.13).**

A partir del año 2006 se publicaron dos artículos los cuales se enfocan en la revisión de los catalizadores de Au empleados en reacciones de química fina; uno de ellos por Huntchings (2006); y otro que se publicó posteriormente en el 2008 por A. Corma. En estos artículos se discutió sobre algunos de los factores más importantes, dependiendo del tipo de reacción, que deberían de considerar en las reacciones para obtención de químicos finos.

La hidrogenación catalítica es una de las reacciones más importantes que se emplean en la industria, en este tipo de reacciones normalmente se utilizan catalizadores heterogéneos de metales que pertenecen al grupo VIII al X de la tabla periódica, los catalizadores como Pd, Ru, Pt y Ni tienen el mejor desempeño. Sin embargo, los catalizadores de Au se convirtieron un sistema que promete mucho en las reacciones de hidrogenación selectiva al inmovilizar las NPs de Au sobre diferentes soportes de (Corma y Gracia, 2008).

Akumura y colaboradores prepararon una serie de catalizadores de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inmovilizados por diferentes métodos y se probó su actividad en la hidrogenación del 1,3-butadieno (figura 6). Este grupo de investigación encontró que el método de

depósito de Au que dio los mejores resultados fue el método de depósito-precipitación (Akita et al., 2002).

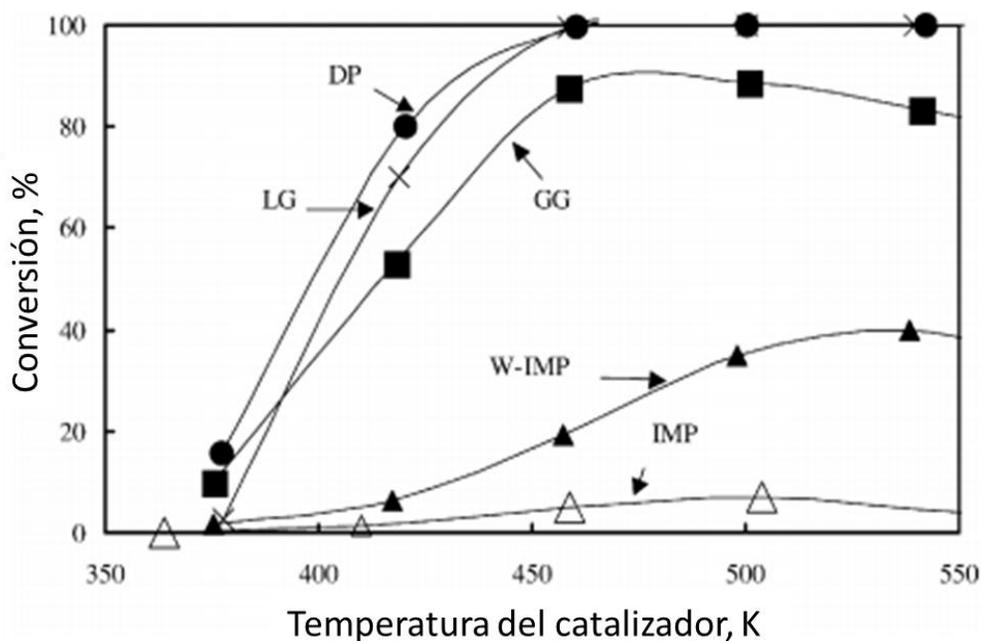
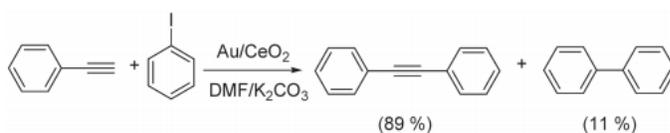


Figura 6. Efecto del método de depósito de Au en la actividad de la reacción de hidrogenación del 1,3 butadieno. Depósito precipitación (DP), injertó en fase líquida (LG), injertó en fase gaseosa (GG), impregnación sin lavado con agua caliente (W-IMP) e impregnación (IMP) (Akita et al., 2002, p 266).

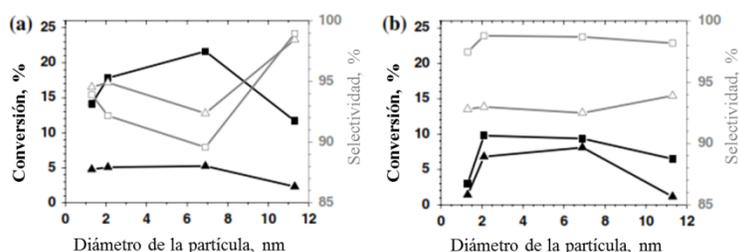
Otra reacción en la que se han aplicado catalizadores de oro son en las reacciones de adición C-C de alquinos terminales y haluros de arilo. El grupo de Corma y colaboradores, sintetizaron catalizadores de oro utilizando como soporte el  $\text{CeO}_2$ . Las pruebas de actividad se realizaron empleando iodobenceno, fenilacetileno y carbonato de potasio con DMF (N,N-dimetilformamida) a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , condiciones con las cuales obtuvieron selectividades de 89 % de 1,2-difenilacetileno y 11 % de bifenilo (figura 7). Estos catalizadores presentan especies de oro de  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}^+$  y  $\text{Au}^{3+}$ . Se encontró que la presencia de las especies de  $\text{Au}^+$  son las que promueven los efectos positivos en la actividad catalítica. Por otra parte, se observó que al realizar lavados con acetonitrilo se puede regenerar el catalizador y no se presenta la lixiviación de las especies de oro (Corma y Gracia, 2008).



**Figura 7. Selectividad en la reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira, promovido por el catalizador de Au soportado en CeO<sub>2</sub> (Corma y Gracia, 2008, p. 2108).**

Desde que Haruta (2008) mostró que las NPs de Au eran activas en la oxidación de CO, de forma natural se abrió la posibilidad de estudiar los catalizadores de Au en las reacciones de oxidación, siendo una de las primeras opciones la oxidación de alcoholes. Paralelo a este hecho, se estudió el empleo de metales nobles en la oxidación de alcoholes, particularmente Pt y Pd, tanto como complejos para la catálisis homogénea como partículas soportadas para catálisis heterogénea (Corma y Gracia, 2008).

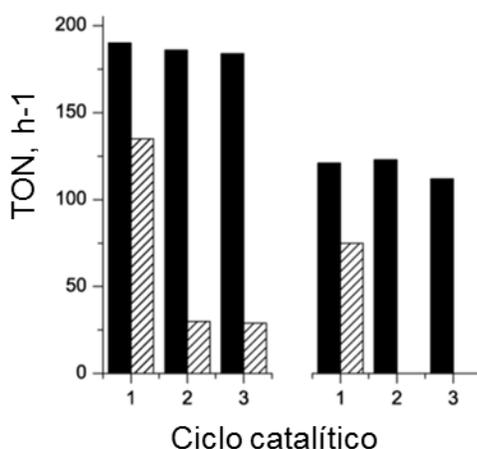
Se ha estudiado gran variedad de catalizadores de Au soportados en óxidos con diferentes propiedades químicas en la reacción de oxidación aeróbica selectiva de alcoholes para la formación de aldehídos. Además, se ha estudiado el efecto del tamaño de la partícula de Au en catalizadores soportados de CeO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> empleados para la oxidación selectiva de alcohol bencílico para formar el benzaldehído (figura 7). Se demostró que la actividad catalítica de los sistemas que tenían un tamaño de partícula de Au entre 6-5 nm eran los mejores. Tamaños de partícula mayores o menores a estos presentaron la disminución de la actividad (Haider et al. 2008).



**Figura 8. Efecto del tamaño de la NP de Au en la actividad catalítica en la oxidación del alcohol bencílico, los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> (cuadrados) Au/CeO<sub>2</sub> empleado como solvente 1,3,5 trimetilbenceno (izquierda) tolueno (derecha, triángulos) (Haider et al., 2008 p. 175).**

Por otra parte, al agregar una base inorgánica se provoca un aumento en la actividad catalítica y la selectividad en la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído.

La selectividad paso del 10 % a 90 %, la forma en la que actúa la base ( $K_2CO_3$ ) es provocando la formación de sitios de Au-OH que sirven como promotores de la oxidación, un efecto parecido se observó al usar carbonato de bismuto como soporte (Yang et al., 2009). Además, del uso de las bases como promotores en la reacción, se encontró que la presencia de agua en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva aumenta 7 veces la actividad en catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> (tabla 2 y 3 Yang et al., 2008).



**Figura 9. Efecto de la presencia de  $K_2CO_3$  (barras sólidas) en la actividad catalítica de la reacción de oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico en los catalizadores Au/ZrO<sub>2</sub> (derecha) y Au/TiO<sub>2</sub> (izquierda). (Yang et al., 2008).**

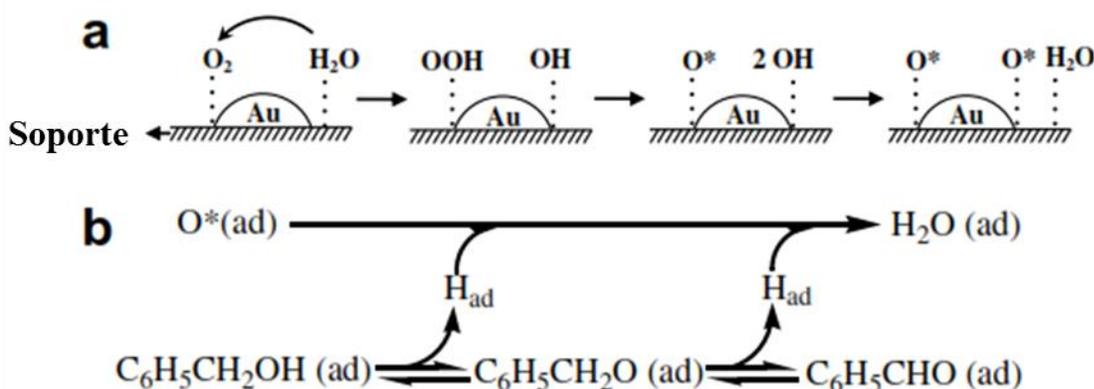
Tabla 2. Efecto de cantidad de agua en la selectividad y actividad catalítica en la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico en los catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> (Yang et al., 2008, p. 2279).

Relación de agua /sustrato mol/mol	Conversión	Selectividad		
		Benzaldehído	Ácido benzoico	Benzoato de bencilo
0	15	65	14	21
10	70	69	9	22
19	79	66	10	24
29	83	67	10	23
38	72	66	10	24

Tabla 3. Efecto del solvente empleado en la selectividad y actividad catalítica en la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico sobre los catalizadores Au/ TiO<sub>2</sub> (Yang et al., 2008, p. 2279).

Solvente	Conversión	Selectividad		
		Benzaldehído	Ácido benzoico	Benzoato de bencilo
p-xileno	12	99	0	0
Sin solvente	15	65	14	21
Etanol	26	64	17	13
Agua	83	67	10	23

A pesar de las distintas investigaciones, aún no es del todo claro el rol que tiene el oxígeno en las reacciones de oxidación aeróbica que emplean el agua como solvente. Sin embargo, se han generado algunas teorías: i) una de las posibles explicaciones implica la disociación directa del átomo de oxígeno sobre el catalizador durante la reacción de oxidación; ii) la otra explicación se basa en la formación del radical hidroperoxilo que se lleva a cabo por la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O (HO<sub>2</sub>) y la prolongación del átomo de O que se encuentran adsorbidos en la superficie. Por lo tanto, esta ruta requiere la disociación del O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en contacto con la superficie del catalizador. Sin embargo, esta disociación no es favorable en la superficie del Au y/o metales nobles y puede ser inhibida por la presencia de grupos hidroxilos de la superficie como se muestra en la figura 10. Además se ha reportado que la presencia de agua puede aumentar las vacancias oxígeno en algunas superficies de óxidos reducibles.



**Figura 10. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación aeróbica selectiva del alcohol bencílico (Yang et al., 2008, p. 2280).**

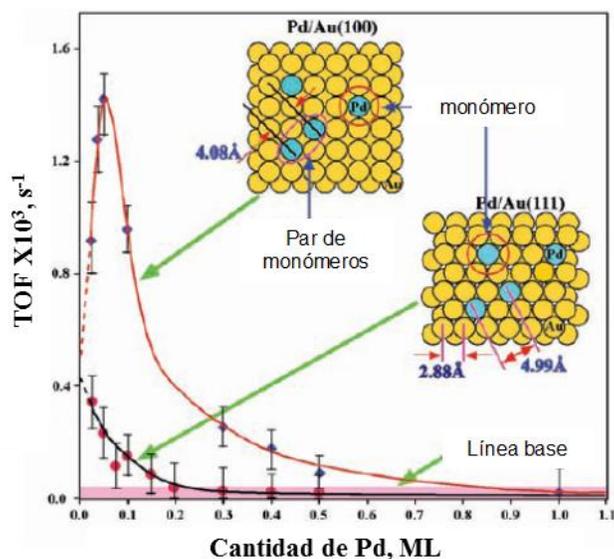
Por otra parte, el estudio de los catalizadores de oro bimetalicos se han enfocado en mejorar su efectividad en las reacciones químicas por la presencia de un segundo metal y el efecto sinérgico entre los ellos. Se han sintetizado catalizadores de Au-Ni (Yang F., et al., 2013), Au-Ag (Sandoval A., et al., 2011), Au-Pt (Serna P., et al., 2009), Au-Cu (Sandoval et al., 2013), Au-Ir (Guan y Hensen, 2013) y Au-Pd (Villa et al., 2010) y probado su actividad catalítica en diversas reacciones. Sin embargo, se ha enfoca en mayor proporción en él estudió de los catalizadores de Au-Pd. Uno de los estudios de catalizadores bimetalicos de oro-paladio fue realizadó por Ketchie y colaboradores en el 2007 quienes sintetizaron los catalizadores empleando diferentes métodos. Este grupo muestra que la actividad catalítica en la oxidación selectiva del glicerol de los catalizadores bimetalicos de Au y Pd mejora, comparándola con los monometálicos. La actividad de los catalizadores de oro en la reacción de oxidación selectiva del glicerol (tabla 4) es buena, ya que produce de 2.4 moles de glicerol convertidos por mol de oro por segundo (TOF), sin embargo, la selectividad de este catalizador es baja a ácido glicérico (0.64). Por otra parte, la actividad de los catalizadores de Pd es de 0.3 TOF, pero su selectividad es notablemente mayor, 0.84 (Ketchie et al., 2007).

Tabla 4. Velocidad de oxidación del glicerol para los diferentes catalizadores (Ketchie, et al., 2007, p, 267).

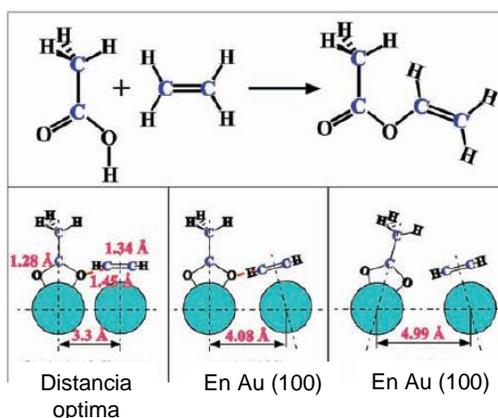
Catalizador	Velocidad de oxidación (mol de glicerol mol de metal <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Selectividad de ácido glicérico al 50% de conversión
Pd	0.3	0.82
Au	2.4	0.65
AuPd	1.2	0.84

Mingshu y colaboradores (2005), reportaron que los catalizadores bimetálicos de Au-Pd son efectivos para producción de acetato de vinilo a partir a acetona y etileno, específicamente este grupo depositó Pd en superficies de Au con índices de Miller (100) y (111). Encontraron que se incrementa notablemente la actividad catalítica cuando el Pd es depositado en sobre la superficie (111) (Mingshu y Goodman, 2008) (figura 11).

Este grupo demostró que para los catalizadores bimetálicos también es importante considerar la separación entre átomos, concretamente en la regioselectividad para la formación de acetileno a partir de la acetona y el etileno. Este grupo estimó la separación óptima entre los dos reactivos, aproximadamente 3.3 Å. Esta estimación se comparó con la separación entre átomos de oro para la superficie (111) y considerando la sustitución de dos átomos vecinos de Pd, con la distancia en la dirección (100), encontraron que la superficie que se acerca a la distancia óptima es para los átomos de Pd sustituidos en la dirección (100) y además corresponde al catalizador que mostró el mejor desempeño catalítico. En la figura 11 se muestran las curvas de actividad y en la figura 12 se muestra la distancia entre átomos de oro en las diferentes superficies.



**Figura 11. Activada catalítica de los catalizadores de Au-Pd en la reacción de acetoxidación de etileno (Mingshu y Goodman, 2008, p.292).**



**Figura 12. Distancia entre átomos de Pd en las superficies (100) y (111) (Mingshu y Goodman, 2008, p. 293).**

Las reacciones de oxidación de alcoholes constituyen el núcleo de la tecnología de las transformaciones químicas, uno de los objetivos del empleo de catalizadores en este campo es desarrollar procesos de oxidación verde. Los catalizadores de oro tienen el potencial para desarrollar este tipo de procesos que además sean más económicos más productivos comparados con los que actualmente se emplean (Zhang et al., 2012).

La oxidación selectiva de alcoholes es una de las reacciones más importantes en la química fina. Los aldehídos y las cetonas se producen por medio de la oxidación

selectiva de alcoholes en presencia de cantidades estequiometrias de sales de cromo, cloruro de oxalilo (CICOCOCI) o átomos de yodo hipervalente ( $I^3$ ). Recientemente, hay un interés por los procesos de oxidación aeróbica, en los cuales se emplea el aire u oxígeno como oxidante en lugar de óxidos o anhídridos. La razón principal de este enfoque se debe al bajo costo de oxígeno molecular y el hecho de que es un oxidante "verde" pues su único subproducto es el agua (Zhang et al., 2012).

La desactivación más comúnmente observada en las reacciones de oxidación, en catalizadores que usan metales nobles como fase activa, se debe a la sobre oxidación del sitio activo. Además, se ha observado que la velocidad de oxidación es mucho mayor para una superficie reducida que sobre para unas superficie oxidada. Por lo que generalmente este tipo de catalizadores se les realiza un pre tratamiento en flujo de  $H_2$  o en un gas inerte para reducir su superficie antes de que lleve a cabo la reacción.

Además, en un reactor batch la velocidad de oxidación del alcohol disminuye con el tiempo de reacción esto se debe a la que la concentración del alcohol disminuye, por lo tanto la cantidad de oxígeno suministrado también debe de disminuir o bien incrementar la temperatura para ayudar a completar la reacción. Un efecto que se presenta constantemente en la catálisis por metales nobles es la formación de subproductos que se adsorben fuertemente a la superficie del catalizador, generalmente las reacciones paralelas que ocurren son condensaciones aldolicas o oligomerización de los compuestos carboxílicos. La sinterización del metal y la disociación son procesos irreversibles. La sinterización de los metales se atribuye al proceso de migración de átomos perdida del área superficial, el transporte de átomos de la superficie metálica es provocado por moléculas quelantes. La disociación de las especies metálicas se debe a las concisiones de pH, básicas o ácidas, que requiere las reacciones, o la presencia de agentes que puedan formar ligandos. En el caso de condiciones más suaves las especies disueltas se re-depositan en partículas más grandes, que son termodinámicamente más estables, y dan como resultados el aumento de tamaño de la partícula y por lo tanto la disminución en el área de sitios activos. La disociación del metal se puede disminuir al bajar la concentración de oxígenos al final de la reacción cuando la concentración del alcohol también es baja. Sin embargo, la lixiviación es un factor muy importante cuando se presenta la formación

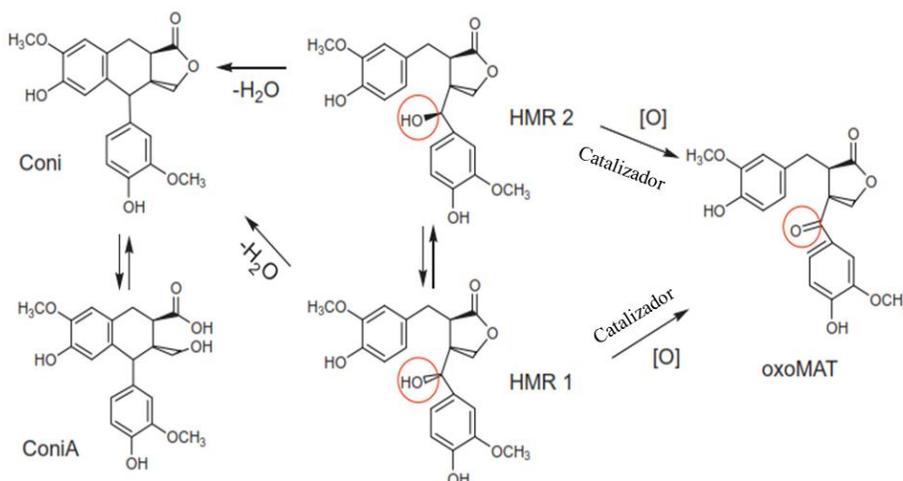
de ácidos carboxílicos para el caso de los metales nobles (Zhang et al., 2012). Otra de las técnicas empleadas para prevenir la desactivación del catalizador es dopar el Au con otros metales nobles como Pd y Pt, y han mostrado una mayor actividad y resistencia a la desactivación debido el efecto sinérgico.

Con la revisión anterior es posible estimar que es necesaria una caracterización más detallada de las especies activas en los catalizadores y de interacción entre las partículas de oro-paladio para poder concluir si es efecto de la sinergia de los dos metales, así tener el conocimiento de cómo afectan las condiciones de reacción al sistema y el posible empleo de oxidantes verdes.

En este trabajo de investigación se estudió las reacciones de oxidación de algunos compuestos que pueden ser extraídos de la madera. Más concretamente se enfoca en la oxidación de algunos aceites esenciales, un lignano (hidroximatairesinol) y una hemicelulosa (arabinosa).

#### **1.4 Oxidación selectiva del lignano Hidroximatairesinol**

La oxidación selectiva del Hidroximatairesinol (HMR) a oxomatairesinol (oxoMAT) es una reacción de oxidación de alcohol secundario a su correspondiente cetona. En la figura 13 se muestra las diferentes rutas de reacción del HMR sobre los catalizadores de Au. El HMR se obtiene de manera natural con una mezcla de dos diastómeros del HMR que son el 7R, 8R, 8'R(-)-7alohidroxmatairesinol (HMR-1) y (7S, 8R, 8'R)(-)-7alo-hidroxmatairesinol (HMR-2) las cuales se pueden ser isomerizados mutuamente. La relación entre el HMR-2 y HMR-1 es igual a 2. A partir de ambos isómeros puede formar el oxoMAT. También, se puede formar otros lignanos como el conidendrino (Coni) y el ácido conidendrínico (ConiA) que se presenta por la deshidrogenación del HMR seguido de un cierre del anillo.

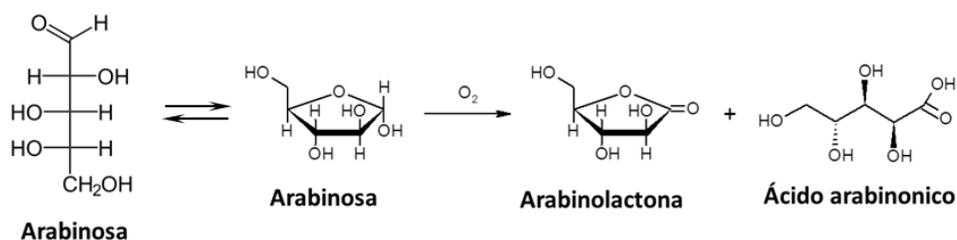


**Figura 13. Camino de reacción para la transformación del lignano HMR sobre catalizadores de Au (Simakova et al., 2011, p. 55).**

Los lignanos como el HMR pueden ser extraídos en cantidades considerables del obeto de Normandía (*Picea abies*), el cual está constituido de lignanos entre el 65-85 % de peso. Estudios recientes han demostrado que los lignanos son activos como agentes promotores de la salud humana. Por ejemplo, una dieta rica en lignanos disminuye el riesgo de varios tipos de cáncer y problemas cardiovasculares debido a sus propiedades como antioxidante. El lignano matairesinol (MAT) y su forma de óxido (oxoMAT) mostraron una gran capacidad de remoción de residuos debido a su propiedades de superóxidos. Además, absorben los rayos UV, por lo tanto, tiene aplicaciones en la industria cosmética y farmacéutica como productos para el cuidado de la piel y el cabello, también se pueden emplear como fijadores de color. Sin embargo, el oxoMAT no se puede extraer en grandes cantidades de la corteza de los árboles, por lo cual es sintetizado empleando el hidroximatairesinol como materia prima para provocar su oxidación. Uno de los métodos empleados para obtener el oxoMAT a partir del HMR es la radiación con luz en presencia del 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) como agente oxidante (Eklund et al., 2003). Con la finalidad de desarrollar un proceso más efectivo se emplearon catalizadores heterogéneo en presencia de aire como agente oxidante. Se encontró que los catalizadores de oro, presentan selectividades del 100 % y la mejor mayor conversión usando como solventes el 2 propanol y agua, al contrario que el catalizador de Pd/C (Simakova et al., 2011).

## 1.5 Oxidación selectiva de la arabinosa

Las hemicelulosas se encuentran en grandes cantidades en el árbol del Acre, árbol originario de Europa. Algunos compuestos que forman parte de las hemicelulosas son: xilosa, manosa, galactosa, ramosa y la arabinosa. El acre contiene aproximadamente el 15 % en peso de arabinolacnatanos (AC). La relación promedio entre la galactosa, arabinosa y ácido glucurónico en los arabinogalactanos es de 5:1:0.08. Una de las últimas reacciones es la oxidación de arabinosa a ácido arabinónico. En la literatura se encuentra ampliamente reportada la reacción de oxidación de la glucosa para obtener productos que se utilizan para mejorar la salud humana. Sin embargo, la oxidación de la arabinosa se ha estudiado en mucha menor proporción. Se encontró los producto de la oxidación de arabinosa tienen aplicación como conservador para la comida, en la industria de los detergentes, así como, en la industria cosmética y la medicina, además estos compuestos son hidrocarburos que se caracterizan por ser biodegradables y presentar biocompatibilidad con el cuerpo humano. La reacción de oxidación de la arabinosa se muestra en la figura 14.



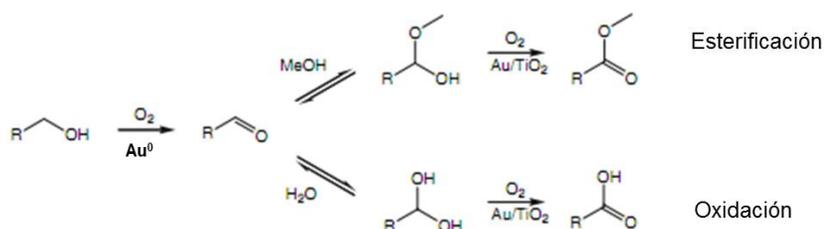
**Figura 14. Esquema de la reacción de oxidación aeróbica selectiva de la arabinosa.**

El grupo de investigación de Prütze (2007) y colaboradores mostró que los catalizadores de oro sintetizados con el método de depósito-precipitación y soportados en alúmina o titania son los más activos en la oxidación selectiva de varios monosacáridos (arabinosa, ribosa, xilosa, manosa, entre otros) comparándolos con los catalizadores de Pd y Pt.

## 1.6 Oxidación selectiva del alcohol bencílico en presencia de metanol.

Los compuestos terpénicos, son sustancias renovables que se encuentran en las biomásas (~5 % en peso), los cuales se utiliza en la industria del perfume y alimenticia (como saborizantes). Durante varios años se ha estudiado las oxidaciones catalíticas de los terpenos, empleado como fase activa el rutenio, cobalto, paladio, y el cromo. Estas reacciones en general requieren algunos co-catalizadores, el objetivo de esta oxidación aumentar el valor agregado a los reactivos naturales (aceites esenciales), con la ayuda de procesos de oxidación aeróbica libre de aditivos de para alcoholes y obtener sus correspondientes fragancias de los aldehídos y cetonas.

Los metil ésteres son usados comercialmente como solventes, diluyentes y agentes saborizantes. La síntesis consiste en una reacción de dos etapas la cual incluye la esterificación del ácido carboxílico, o sus derivados los cuales se obtiene en la etapa de separación. Solo algunos de los catalizadores empleados pueden obtener los esterres en una sola etapa en presencia de oxígeno, por ejemplo los catalizadores de Au. Algunos de los catalizados que se conocen por ser activos en la oxidación aeróbica son los de Au soportado en ceria o titania modificada con silica hexagonal mesoporosa (HSM) sistema que fue efectivo en la oxidación aeróbica en un solo paso en la esterificación de alcohol bencílico. Sin embargo, este sistema fue activo únicamente en presencia de una base como co-catalizador (carbonato de potasio), igual que en los otros sistemas utilizados para esta reacción. El esquema del camino de reacción para la oxidación y esterificación de alcoholes se presenta en la figura 15.



**Figura 15. Esquema de la reacción de oxidación y esterificación aeróbica selectiva de alcoholes.**

La oxidación de alcoholes sobre catalizadores de oro, generalmente requieren la presencia de una bases como promotor, ya que el ácido carboxílico formado durante la reacción suele ser un veneno para este tipo de catalizadores, ya que presentan una alta

afinidad por la superficie del oro metálico. Sin embargo, se ha trabajado en encontrar un catalizador que sea capaz de realizar la oxidación aeróbica si presencia de una base. Una de las sugerencias que se plantearon, con la finalidad de prevenir la desactivación para este tipo de reacciones, es agregar metanol en cantidades estequiometrias a la cantidad formada del ácido carboxílico. En estas reacciones el metanol puede atrapar al ácido carboxílico formado además es inerte en la oxidación aeróbica y por lo tanto dan como resultado la formación de esteres como se muestra en la figura 15.

### **1.7 Hipótesis**

Los catalizadores de oro (Au) soportados y/o modificados con paladio (Pd) presentarán alta eficiencia en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva de compuestos derivados de la madera.

### **1.8 Objetivos**

Tomando en cuenta la hipótesis planteada en este trabajo de investigación se plantearon los siguientes objetivos a cumplir:

#### **1.8.1 Objetivo general**

Estudiar la eficiencia de los catalizadores de Au soportados en alúmina, ceria o magnesia y/o modificados con Pd en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva de: hidroximatairesinol, arabinosa y alcohol bencílico.

#### **1.8.2 Objetivos particulares**

- Caracterizar los soportes respecto a sus propiedades estructurales, químicas y morfológicas.
- Sintetizar los catalizadores mono (Au, Pd) y bimetálicos (Au-Pd) empleando las técnicas de depósito-precipitación y quimisorción.

Estudiar el efecto del soporte y del tipo de tratamiento térmico en la formación de las especies de Au, Pd y Au-Pd.

Evaluar la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores sintetizados, en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva de arabinosa, hidroximatairesinol y alcohol bencílico en presencia de metanol.

## Capítulo 2

---

### Materiales y métodos

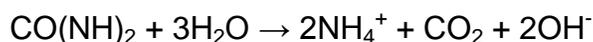
Los materiales y métodos descritos en esta sección describen a detalle las condiciones a las cuales se realizó la síntesis, caracterización y pruebas de actividad catalítica de los materiales.

#### 2.1 Selección de los soportes utilizados

La selección de los soportes estudiados en este trabajo de investigación se realizó en base a sus propiedades físicas y químicas. Se seleccionó un soporte con propiedades ácidas, como es el caso del alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), un soporte con propiedades básicas magnesia ( $\text{MgO}$ ), y un soporte con la capacidad de proporcionar movilidad de oxígeno ceria ( $\text{CeO}_2$ ). Además, se busca el empleo de catalizadores con alta área superficial.

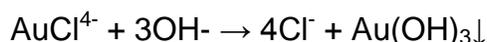
##### 2.1.1 Método de depósito de Au

Existen varias técnicas para el depósito del Au en los soportes. Una de las técnicas que permite obtener tener mejor control del tamaño de partícula es la técnica de depósito-precipitación (DP). Haruta y colaboradores implementaron esta técnica empleando NaOH como agente precipitante (DP-NaOH). Sin embargo, no es el único agente precipitante también se emplea la urea, con la finalidad de controlar mejor la etapa de hidrólisis y mantener un pH homogénea en toda la solución. La reacción por medio de la cual se forman los grupos OH a partir de la urea es la siguiente:



La hidrólisis es la etapa que permite la transformación del precursor de Au ( $\text{HAuCl}_4$ ), por lo tanto provoca un incremento del pH por la descomposición de precursor de Au (que es ácido) y la su transformación-precipitación a hidróxidos de Au. Los primeros en recurrir a esta técnica para el depósito de oro fueron G. Bond y D. Thompson (1999). Además, este método de depósito suele presentar un buen

porcentaje de efectividad de Au~90% (Zanella et al., 2002). La siguiente reacción muestra la transformación del precursor de Au a Au(OH)<sub>3</sub> (precipitado).



El procedimiento que se siguió para el depósito de Au por el método DP-Urea, fue el propuesto por Zanella y col. en el 2002. Este procedimiento consiste en colocar 1 g del soporte en un volumen de 100 ml de una solución que contenga una concentración de 0.0016 M del precursor de oro y 0.42 M de urea. El pH de la solución inicial fue aproximadamente de 3. La solución se sometió a una agitación durante 4 horas a temperatura constante de 80 °C para la reacción de hidrólisis y la precipitación del Au(OH)<sub>3</sub>. Las dos reacciones (hidrólisis y precipitación) se llevaron a cabo simultáneamente y por efecto de la neutralización del ácido presente en la sal precursora de oro con el producto de descomposición de la urea, se observó el aumento del pH hasta 7. La formación de los hidróxidos de oro pudo formar dos productos intermedios Au(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> y Au<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>.

Después las 4 horas requeridas para el depositar el Au, se realizó la separación de la solución del sólido, por decantación. Una vez separado el sólido se realizó 2 etapas de lavado para eliminar los aniones de cloro residuales. En la primera de lavado se empleó hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) 25 M con la finalidad de darle estabilidad al Au(OH)<sub>3</sub> recién formados, este lavado fue una variante propuesta en este trabajo; y el segundo lavado se realizó con agua des-ionizada hasta que en el líquido empleado para lavar se detecto un pH de 7. Posteriormente se realizó el secado de los sólidos a temperatura ambiente por 24 horas. El sólido obtenido fue almacenado en un lugar oscuro y bajo refrigeración. En la figura 16 se muestra el diagrama con las condiciones en cada etapa de la síntesis.

La forma en la cual se realizaron los cálculos se muestra en las ecuaciones (2 y (3). La cantidad de gramos del precursor de oro se calculó con la ecuación (2):

$$w_{\text{HAuCl}_4} = /M * PM_{\text{HAuCl}_4} * w_{\text{soporte}} * 0.1\text{H}_2\text{O}/g\text{soporte} \quad (2)$$

Donde:

$w_{\text{HAuCl}_4}$  = peso de precursor de oro, g

M = molaridad de solución, mol/l.

$w_{\text{soporte}}$  = peso del soporte, g.

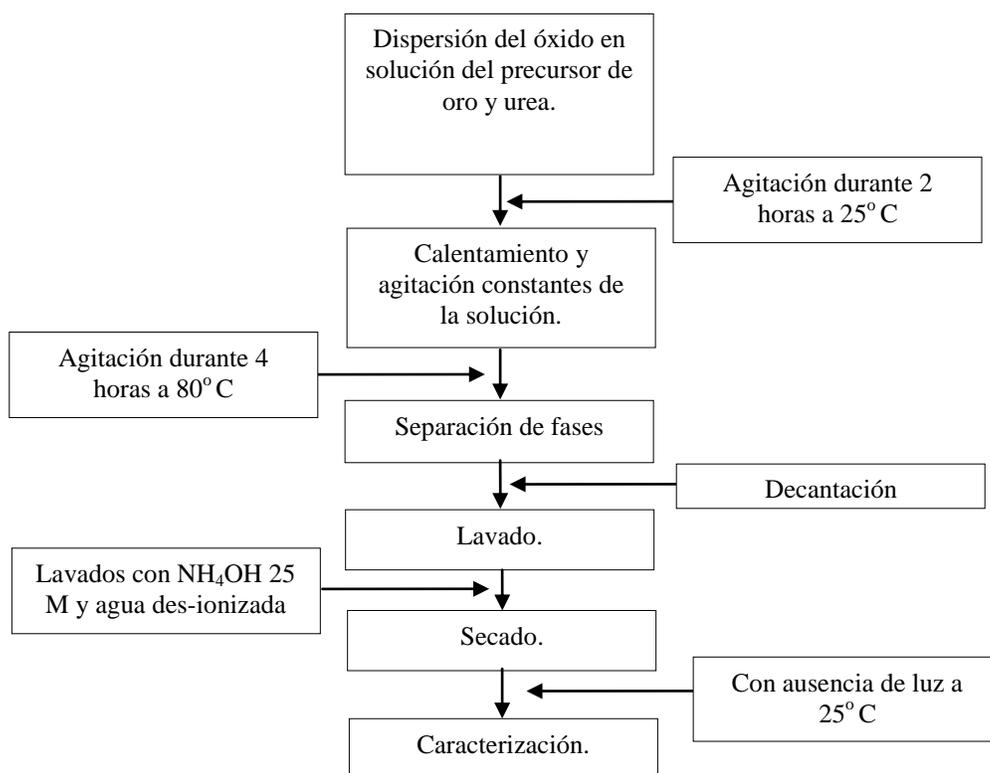
La cantidad de urea se determina por la ecuación (2):

$$w_{urea} = M * PM_{urea} * w_{soporte} * 0.1 \text{ l H}_2\text{O/gsoporte} \quad (3)$$

Donde:

$W_{urea}$  = peso de la urea, g.

M = molaridad de la solución, mol/l.



**Figura 16. Diagrama de las condiciones para el depósito de oro empleando el método de depósito-precipitación con urea.**

En la tabla 5 se presenta la pureza y el proveedor de los óxidos inorgánicos empleados como soportes en la síntesis de los catalizadores.

Tabla 5. Óxidos inorgánicos adquiridos comercialmente.

Soporte	Proveedor	Pureza
CeO <sub>2</sub>	Alfa Aesar	99.9%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99.9%
MgO	Mallinkrodt	99.9%

Una vez que el Au se depositó en los óxidos inorgánicos, se establecieron las etiquetas presentadas en la tabla 6 con la finalidad de facilitar la identificación de los catalizadores monometálicos de Au.

Tabla 6. Etiquetas de los catalizadores monometálicos de Au obtenidos por me método de DP.

catalizador	Porcentaje de Au
Au/Ce-F	3%
Au/Al-F	3%
Au/Mg-F	3%

### 2.1.2 Método de adsorción química de Pd

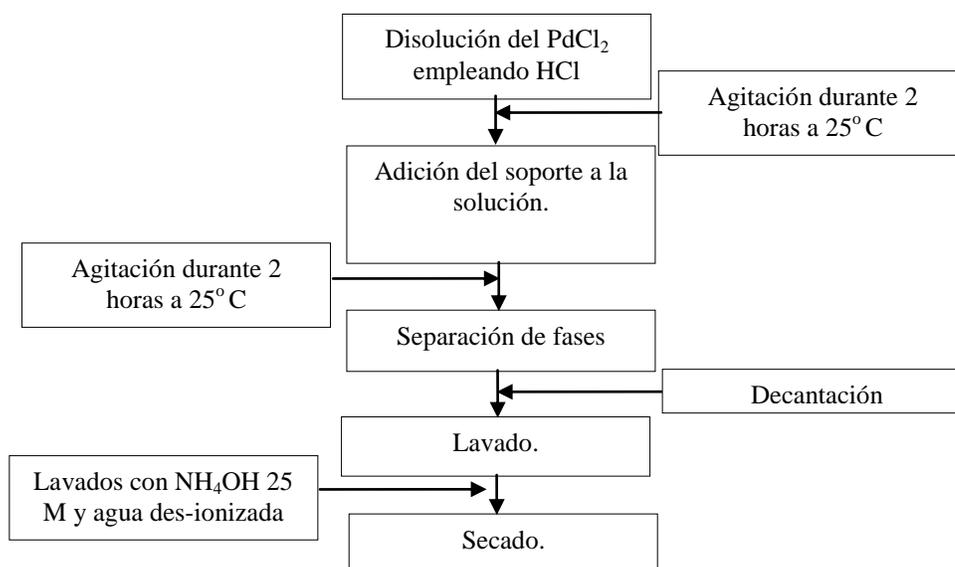
Para el depósito de Pd se empleó la técnica de quimisorción de Pd<sup>2+</sup> para la obtención de los catalizadores monometálicos y bimetálicos, en los últimos se se

aprovecha el  $\text{Au}(\text{OH})_3$  depositado en la superficie para realizar un depósito selectivo del Pd sobre el Au. En el caso de los catalizadores monometálicos los grupos OH que se encuentran en la superficie del soporte permiten a la adsorción del Pd (que se encuentra en la fase líquida). El depósito del paladio se realizó empleando el método de quimisorción del anión de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  el cual es formado por la interacción del precursor  $\text{PdCl}_2$  (Alfa Aesar) en contacto con ácido clorhídrico. El método de quimisorción es el más empleado para el depósito de Pd para una gran variedad de soportes, este método tiene dos variantes: la formación de un complejo catiónico de Pd empleado amoníaco para la formación de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ; o la formación del complejo aniónico  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . Este último es más empleado ya que resulta ser muy estable en soluciones de pH ácidos y neutros y previene la hidrólisis del precursor debido a la presencia del Cl.

Para el empleo del método de depósito de Pd se siguieron los siguientes pasos: el precursor de Pd fue diluido en HCl (1 ml) posteriormente se agregó 100 ml de agua des-ionizada y 1 gramo de soporte. La dilución se mantuvo en contacto con el soporte durante 12 h con agitación magnética y a temperatura ambiente (figura 17). Posteriormente, la solución fue filtrada y lavada bajo condiciones las mismas condiciones empleadas en la técnica de DP-urea (depósito del Au). Las etiquetas asignadas a las muestras se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Etiquetas de los catalizadores de Pd obtenidos por el método de quimisorción, es decir, las muestras frescas o recién preparadas.

Catalizador	Porcentaje de Pd
Pd/Ce-F	1%
Pd/Al-F	1%
Pd/Mg-F	1%



**Figura 17. Diagrama de las condiciones para el depósito de Pd empleando el método de quimisorción.**

Para la síntesis de los catalizadores bimetálicos se recurrió al depósito secuencial de los metales, depositando primero el Au por el método de DP-urea, después de realizar los lavados para dejar la superficie libre de Cl y residuos de urea, se prosiguió con el depósito de Pd por el método de quimisorción, aprovechando la formación del  $\text{Au}(\text{OH})_3$  como sitios disponibles de la superficie la adsorción de Pd. Los catalizadores bimetálicos fueron etiquetados como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Etiquetas de los catalizadores bimetálicos de Pd-Au obtenidos por el depósito secuencial de Au y Pd.

Catalizador	Porcentaje de Au
Pd-Au/Ce-F	1%
Pd-Au/Al-F	1%
Pd-Au/Mg-F	1%

## 2.2 Técnicas de caracterización de los catalizadores

Las técnicas de caracterización seleccionadas tienen como objetivo revelar las propiedades físicas y químicas de los materiales. Entre estas propiedades de interés se encuentran las propiedades estructurales, texturales, superficiales, composición química y estado de oxidación tanto de los soportes como de los catalizadores.

### 2.2.1 Área superficial y tamaño de poro del soporte determinado por el método BET

El área superficial es una medición que estima la disponibilidad para adsorber  $N_2$  en los sólidos; en catálisis es importante, ya que es un parámetro que se relaciona con la dispersión de la fase activa y capacidad de adsorción de los reactivos, a mayor área superficial mayor dispersión de los sitios activos.

El área superficial de las muestras se determinó por medio de adsorción de  $N_2$  a su temperatura de ebullición ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Esta técnica de caracterización se realizó usando un equipo modelo Tristar II, en el cual las muestras fueron colocadas en unos viales de vidrio e introducidas en un baño de  $N_2$  para disminuir la temperatura, y se empleó  $N_2$  en estado gaseoso para realizar la adsorción. El área superficial se determinó con la ecuación de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (ecuación (4)), en el intervalo de linealidad de la isoterma de adsorción, a presiones relativas  $p/p^0$  de 0.05 a 0.3, donde  $p$  es la presión vapor y  $p^0$  la presión de saturación de  $N_2$ .

La metodología que se empleó fue la siguiente: se pesó aproximadamente 0.25 g de muestra y se colocó en los tubos, se prosiguió a realizar un vacío ( $1 \times 10^{-6}$  Torr) con la finalidad de una atmósfera limpia durante el experimento. Previamente, las muestras fueron tratadas en vacío con una bomba mecánica de  $10^{-3}$  Torr a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 h, este tratamiento se realizó con la finalidad de limpiar la superficie de posibles impurezas que se encuentren adsorbidas. Una vez que el  $N_2$  fue inyectado a los recipientes de vidrio, el equipo realizó las mediciones de la presión parcial hasta que esta era estable, de esa forma se obtuvieron gráficos volumen de  $N_2$  adsorbido en función de la presión parcial.

Ecuación de BET:

$$\frac{p}{V(p - p^0)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{C - 1}{V_m C} \right] \frac{p}{p^0} \quad (4)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a la presión de trabajo, l.

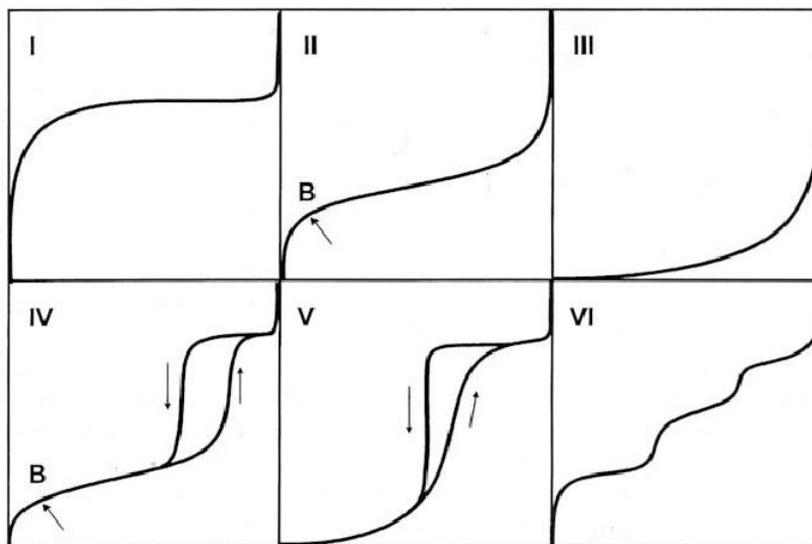
p = Presión atmosférica, torr.

$p^0$  = Presión de saturación, torr

C = Constante de velocidad de adsorción, u.a.

$V_m$  = Volumen ocupado por la monocapa, l.

En la literatura se encuentran diferentes isothermas de adsorción que corresponden a las propiedades de los sólidos porosos analizados. A pesar de esta diversidad, la mayoría de estas isothermas, pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC como se observa en la figura 18 (Rouquerol et al., 1999).



**Figura 18. Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC (Rouquerol et al., 1999, p. 19).**

Las características asociadas a los sólidos de acuerdo a los diferentes tipos de isothermas de adsorción son las siguientes:

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 1 \times 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza la saturación

horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ), a presiones medias y altas aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. En la ordenada del punto B da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir por unidad de masa, la superficie del sólido con una capa monomolecular. (Capacidad de monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del lazo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: Se comporta como la isoterma del Tipo II a bajas presiones, sin embargo esta isoterma presenta un ciclo de histéresis. El cual, es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que llenado de los poros está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido.

Tipo V: Esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI: Se asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de la morfología del sistema.

### **2.2.2 Estructura cristalina del soporte mediante XRD**

La difracción de rayos X (XRD *X-ray diffraction* por sus siglas en inglés) permite determinar la estructura cristalina y en algunos casos la composición química del sólido estudiado. Además, de manera indirecta es posible estimar el tamaño de cristales de cada señal.

La caracterización se llevó a cabo con un Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert, el cual tiene el tubo de rayos X fijo, tanto el portamuestras como el detector están en movimiento. Las condiciones de operación a las que se realizaron las mediciones de los difractogramas de las muestras fueron: una radiación Cu-K $\alpha$  con una longitud de onda 1.54 nm, un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA; una velocidad de paso de 0.02 en 2 $\theta$ /min (eje de las abscisas) en el intervalo de análisis de 20° a 80°.

Una vez obtenidos los patrones de difracción e identificados los planos cristalinos en cada reflexión por su comparación con los patrones de difracción de base de datos (JCPCS), la estimación del tamaño de cristal se realizó únicamente para la señal más intensa de cada difractograma empleando la ecuación (5), propuesta por Scherrer, la cual, permite determinar el tamaño de cristal en cada plano cristalino en función del ancho del pico y su posición en el patrón de difracción de cada muestras.

$$d_c = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (5)$$

Donde:

$d_c$  = diámetro del cristal, nm.

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación, nm.

$\theta$  = ángulo de difracción, radianes.

K = constante de Scherrer, radianes.

B = ancho del pico a la altura media, radianes.

La constante de Scherrer depende de la morfología del cristal, los valores que se toman están en un intervalo de 0.89 a 1.39, para ésta estimación se usó un valor de 1.

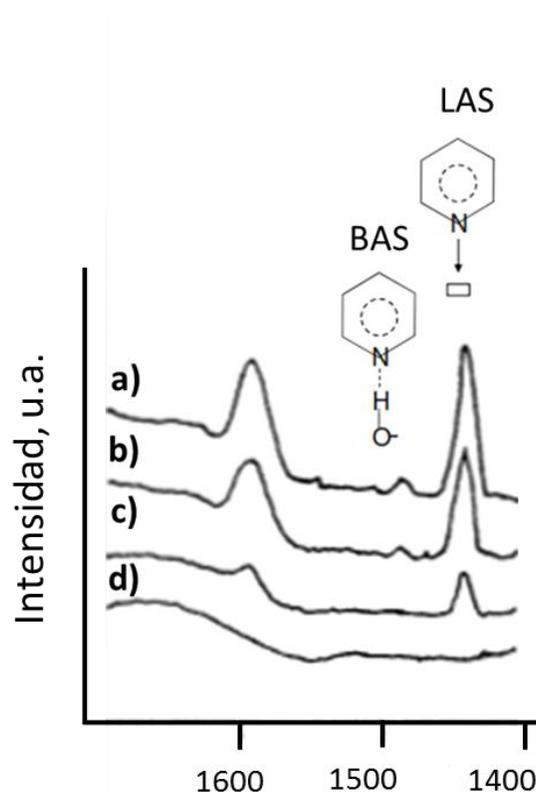
### **2.2.3 Acidez de la superficie del soporte por adsorción de piridina como molécula de prueba por FTIR**

La espectroscopia de infrarrojo FTIR (*Fourier transformed infrared*, por su siglas en inglés) es un análisis que permite identificar los modos vibraciones de una molécula por medio de la irradiación de un láser. El barrido del equipo normalmente es de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>. En este intervalo de análisis se puede identificar los grupos funcionales que conforman una molécula, siempre y cuando el dipolar sea diferente de

cero. De tal forma, que es posible emplear esta técnica para caracterizar sitios específicos de la superficie de los catalizadores, ya que, las vibraciones caracterizadas de los grupos funcionales se modifican por la interacción con la superficie de los catalizadores o soportes.

El análisis cualitativo y cuantitativo de los sitios ácidos se realizó empleando un espectroscopio de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y se utilizó piridina como molécula de prueba, se estudió la vibración de flexión en la región de 1600 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Estos análisis fueron hechos en el laboratorio de Química Industrial de la Universidad de Abo Akademi en Biskopsgatan, Turku, Finlandia. Los óxidos metálicos se colocaron en una celda. La piridina fue adsorbida previamente a 100 °C hasta llegar a la saturación, se incrementó la temperatura, cada 100 °C para realizar una medición del espectro con la finalidad de identificar la fuerza de los sitios. Los sitios ácidos débiles se asignaron al intervalo de temperatura de 250 - 350 °C, los sitios ácidos medios a 350-400 °C y los ácidos fuertes a temperaturas mayores de 450 °C. Las señales que se identificaron en los espectros fueron: 1595  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a los sitios ácidos de Brønsted (BAS); y la banda de 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los sitios ácidos de Lewis (LAS). La diferencia de las áreas obtenidas de los espectros que se tomaron en cada temperatura con respecto al espectro inicial están relacionados a la cantidad de piridina adsorbida y por lo tanto, a la cantidad en moles de sitios ácidos presentes en la superficie. En la figura 19 se muestran las posiciones correspondientes a las vibraciones de piridina así como la forma en la que interactúan con la superficie del óxido metálico según los sitios ácidos de Lewis (LAS) y Brønsted (BAS).

Como se observa en la figura 19, se puede identificar según la posición de la banda de la piridina que tipo de sitios ácidos contiene la superficie. Los grupos OH que se encuentran en la superficie son los responsables de los BAS y los cationes del metal correspondiente formados por defectos de la red son los causantes de la formación de los LAS. La cantidad y proporción de estos picos depende del material en el que se encuentren adsorbidos. Las propiedades ácidas o básicas de las superficies afectan de manera directa en las reacciones químicas, sobre todo en las reacciones paralelas y consecutivas, ya que estas pueden presentar el fenómeno de quimioselectividad o regioselectividad.



**Figura 19. Espectros de adsorción de la piridina e identificación los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Las curvas corresponde a la muestra tratada a: a) RT, b) 350 °C, c) 450 °C y d) 500 °C (Kubů M., Zones S. I., Čejka J., 2010, p. 1333).**

#### 2.2.4 Composición química elemental del catalizador por la técnica ICP

El análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos presentes en los materiales, es más apropiado cuando se analiza todo el material (bulto). La técnica de plasma acoplado inductivamente (Ion Coupled Plasma, por sus siglas en inglés ICP) permite analizar la composición química elemental del material en bulto. Sin embargo, la preparación de las muestras para poder realizar el análisis suele ser muy compleja. Como requisito para realizar las mediciones, es necesario disolver completamente las muestras usando una mezcla de ácidos. Además, es necesario contar con muestras patrones, por lo tanto solo se pueden analizar los elementos que se tienen como patrones. El equipo utilizado fue el ICP Emission Spectrometer Varian Liberty 110 bajo las siguientes condiciones: presión de Ar para producir el plasma de 150 KPa,

temperatura del plasma 1500 °C, velocidad de la bomba para inyectar la solución de las muestras a 25 rpm con un diámetro interno del tubo de 2 mm, tiempo de estabilización del equipo 15 s, tiempo de análisis de 10 s, y tiempo entre análisis para limpiar las líneas de inyección de muestra de 30 s.

Se pesaron aproximadamente 50 mg de las muestras (soportes y catalizadores) y se colocaron en un tubo de vidrio para someterlo a un tratamiento térmico a 350 °C durante 2 h, y así eliminar el agua adsorbida sobre la superficie. Posteriormente, las muestras se colocaron en un recipiente de vidrio y se agregaron 10 ml de agua regia (HNO<sub>3</sub>, HCl en proporción 3:1) de dos en dos ml hasta lograr disolverlos completamente (proceso de digestión). Durante la digestión las muestras fueron tratadas con un equipo de ultrasonido a 40 °C hasta la disociación completa del sólido.

La preparación de los estándares de cada uno de los elementos se realizó empleado patrones con las siguientes concentraciones: Ce 1000 ppm Alfa Aesar, Mg 1000 ppm Alfa Aesar, Al 1000 ppm, Au 1000 ppm Alfa Aesar y Pd 1000 ppm Alfa Aesar. Los patrones se emplearon para realizar los patrones y sus correspondientes curvas de calibración. Las concentraciones que se prepararon 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm y 100 ppm aforados a 100 ml, de cada elemento. La concentración de estándares se calculó con la ecuación (6). Para la medición de los volúmenes se utilizaron pipetas calibradas.

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} \quad (6)$$

Donde:

C<sub>1</sub> = concentración de la solución patrón, ppm

V<sub>1</sub> = volumen que se debe de tomar de la solución patrón, ml.

C<sub>2</sub> = concentración deseada, ppm

V<sub>2</sub> = volumen al que se realiza el aforo, ml

Sustituyendo para 5 ppm:

$$V_1 = \frac{5\text{ppm} * 100\text{ml}}{1000\text{ppm}} = 5\text{ml}$$

Los porcentajes en peso teórico, fueron tomados de cálculos anteriores (sección 2.1.1). La ecuación (7) se utilizó para el cálculo de las partes por millón (ppm) teóricas.

$$pmm = \frac{w_i}{V} \quad (7)$$

Donde:

ppm = partes por millón, mg/l.

$w_i$  = peso del componente i, mg.

V = volumen de la solución, l.

Por lo tanto, después de realizar este análisis no fue posible conocer la concentración real de los diferentes elementos químicos que conforman a los catalizadores.

### 2.2.5 Estado electrónico de los catalizadores por XPS

La técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X (X-ray Photoemission Spectroscopy, XPS, por sus siglas en inglés) permite determinar los elementos químicos presentes en la superficie del material así como el ambiente químico de cada elemento.

Los análisis de XPS fueron obtenidos en un equipo Kratos axis 145, usando un programa de análisis Shiley. La presión base en la cámara de análisis fue de  $1 \times 10^{-10}$  torr, tiene una fuente de rayos X se analizó con radiación correspondiente a la línea de emisión  $K_{\alpha}$  monocromática de Al con la energía característica de 1486.58 eV, para el análisis de alta definición se emplearon ventanas de resolución de 20 eV y un analizador semiesférico.

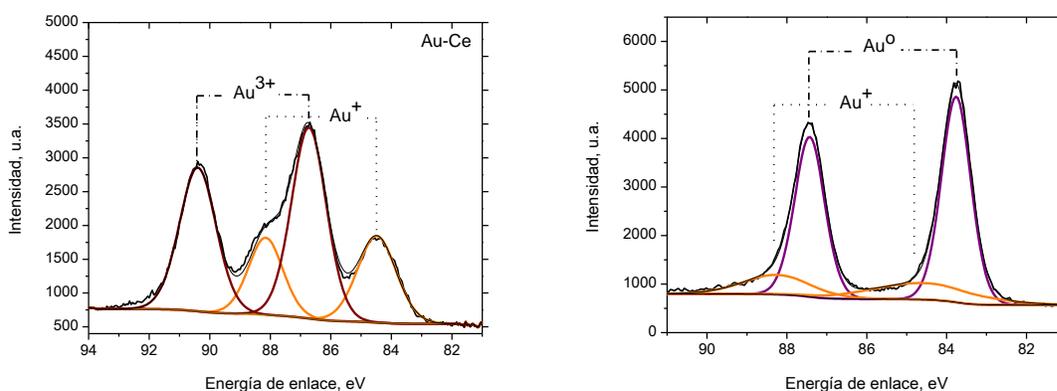
En este trabajo se analizó solo las señales correspondientes de Au 4f y Pd 3d. El espectro correspondiente a la señal 4f del Au, se caracteriza por presentar dos componentes spin-orbita, Au 4f<sub>7/2</sub> y Au 4f<sub>5/2</sub> y una separación de 3.67 eV. Además, es posible encontrar 3 dobletes, los cuales corresponde a las tres diferentes especies de Au (tabla 9).

Por otra parte, los espectros de Pd también se caracterizan por presentar dos componentes spin-orbita, Pd 3d<sub>5/2</sub> y Pd 3d<sub>3/2</sub>, separados por 5.26 eV, y generalmente presentan dos dobletes que corresponden a las diferentes especies de Pd. Las cuales pueden ser PdO o bien a Pd (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> se formaron durante los lavados con NH<sub>4</sub>(OH) que se empleó para eliminar el Cl que pudiese quedar en las superficie (tabla 9).

Tabla 9. Posición de las señales correspondientes a las especies de Au y Pd.

Posición, eV	Especies metálicas
83.7	Au <sup>0</sup>
84.3	Au <sup>+</sup>
86.7	Au <sup>3+</sup>
335.1	Pd <sup>0</sup>
336.6	Pd <sup>2+</sup>
337.6	Pd(OH) <sub>2</sub>

Después de obtener los espectros correspondientes de las muestras, se realiza un análisis del ambiente químico, tomando en cuenta las diferentes señales de acuerdo a la tabla 9. A este análisis se le denomina deconvolución, ya que como su nombre lo indica consiste en descomponer la señal en diferentes componentes. El ajuste de la curva se presenta en la figura 20, en esta se muestran las señales asignadas a las especies de oro.



**Figura 20. Espectros de XPS de la señal 4f Au: Au/Ce-F (izquierda) y Au/Ce-O (derecha).**

### **2.2.6 Dinámica de formación de las NPs de Au, Pd o Pd-Au empleando la técnica de UV-Vis-masas-*in situ***

La técnica de UV-Vis generalmente se utiliza para identificar grupos funcionales de algunos compuestos químicos (líquido) o bien la energía de brecha prohibida para semiconductores (sólido). Sin embargo, la longitud de onda con la cual son irradiadas las muestras permite identificar el plasmón de algunos elementos químicos (Oro, Plata y cobre). Para las muestras estudiadas esta técnica se empleó con la finalidad de identificar la formación del Au<sup>0</sup>, el cual se caracteriza por presenta una señal con un máximo entre 500-600 nm. Los espectros de UV-vis se obtuvieron de las muestras sólidas (polvo), se barrió en longitudes de onda del ultravioleta de 220-370 nm; visible Vis de 370-700 nm; y cercano ó infrarrojo de 700-950 nm. El análisis se realizó en el modo de reflectancia difusa ya que los materiales por su naturaleza (polvos) dispersan el haz incidente de forma irregular.

Esta técnica da la posibilidad de detectar la presencia de Au metálico en la región de 500-600 nm y la presencia de cationes de Pd o Au en la zona de transferencia de carga (230-280 nm y 350-400 nm, respectivamente) y la adsorción no estructurada del Pd<sup>0</sup> a partir de los 700 nm.

Los espectros de adsorción se obtuvieron en el modo reflectancia difusa empleando un espectrofotómetro Avaspec-2048 equipado con una fuente de luz AvaLight-DHS (Avantes). Las muestras fueron analizadas utilizando intervalo de longitud de onda entre 220 nm a 950 nm. Las muestras se colocaron en reactor de cuarzo en forma de U con 3 mm de diámetro interno y 5 mm de diámetro externo, la longitud aproximada del reactor fue de 30 cm. Se colocó fibra de cuarzo (material inerte el cual además no presenta bandas asociadas en la región de barrido) en el fondo del reactor con la finalidad de evitar movimientos por los cambios de presión. Como referencia se tomó MgO Malinkcrof. Se utilizó una fibra óptica resistente a la temperatura de la compañía Avantes, dicha fibra se colocó a una distancia de 5 mm del reactor.

El análisis de los componentes de la fase gaseosa se realizó simultáneamente por medio de una tubería que conecta la salida del reactor con el equipo de

espectrometría de masas HPR 20 (Hidden). Este equipo trabajó en un vacío de  $10^{-6}$  Torr.

El espectrómetro de masas se apoya en las diferencias de masa entre moléculas, para realizar el análisis cualitativo y cuantitativo. Los compuestos en flujo de salida del reactor entran a una cámara donde son ionizados. Los iones se envían en un compartimiento de aceleración y se induce un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae o repele a cada uno de los iones con la misma fuerza, aprovechando esta propiedad los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos. El detector mide la distancia que se desvía cada ion y calcula el cociente masa por unidad de carga.

En el analizador total de masa los iones con cierta carga son desviados por la fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos, esta fuerza puede ser explicada mediante la fuerza de Lorentz (F). La fuerza de Lorentz determina la relación de masa/carga. Basándose en este cociente el analizador dirige los iones mediante la variación del campo magnético o eléctrico.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (8)$$

Donde:

F = fuerza de Lorentz.

E = es la fuerza del campo eléctrico.

B = es la inducción del campo magnético.

q = es la carga de la partícula.

V = la velocidad.

Para filtrar los iones de acuerdo a su relación masa/carga se utiliza el método denominado cuadrupolo; el cual consiste de 4 barras alargadas en formación cuadrada, conectadas eléctricamente entre sí en pares opuestos. A dichos polos se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin problema, desviándose todos los demás que no están sintonizados

El detector registra la carga inducida o la corriente producida cuando un ion pasa cerca o golpea una superficie. Típicamente se utiliza un cierto tipo de multiplicador de electrones (electromultiplicador), su funcionamiento se basa el efecto cascada producido al impactar un determinado ion (o iones) en el mismo.

Para obtener los análisis de TPR/TPO se utilizó un rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta llegar a 350 °C, el flujo de gas (O<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>) fue de 80 ml/min con una concentración de 5 % de O<sub>2</sub> ó H<sub>2</sub>, se empleó el He como el gas de arrastre y Ar como trazador. El contenido relativo de los gases en la fase gaseosa se estimó considerando los posibles fragmentos de cada compuesto de acuerdo a la librería del espectrómetro, el hidrógeno consumido se calculó usando como referencia la mezcla de gases inicial.

### **2.2.7 Tamaño promedio de las nanopartículas por TEM**

El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM, por su sigla en inglés, Transmission Electron Microscope) permite generar una imagen con los electrones transmitidos a través de una muestra muy delgada, amplificada hasta 1,000,000 de veces y con una resolución de aproximadamente 0.2 nm. El uso del TEM entre otras aplicaciones sirve para estudiar el tamaño y la forma de las nanopartículas. Para nuestros fines esta técnica fue de utilidad para identificar las nanopartículas de Au y de Pd depositadas en los óxidos metálicos.

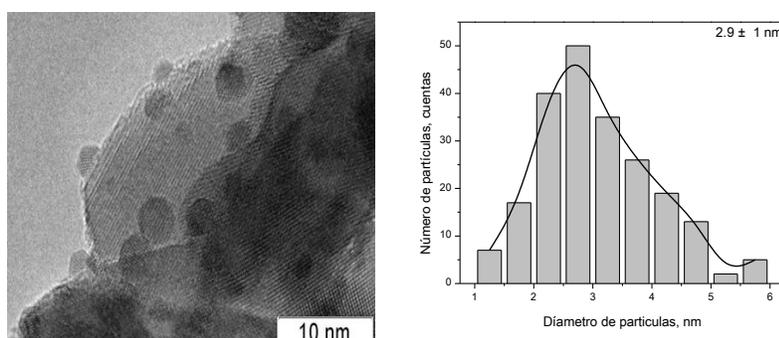
La máxima resolución de un microscopio está limitada fundamentalmente por la longitud de onda de la fuente de iluminación usada para construir la imagen amplificada y la longitud de onda está relacionada con la velocidad y la masa de las partículas. El TEM, como ya se mencionó, utiliza electrones como fuente de iluminación para producir la imagen. La longitud de onda de un electrón excitado por un voltaje de aceleración de 50 kV es aproximadamente de 0.005 nm, mientras que la de la luz visible está entre 400 y 700 nm, una diferencia de hasta 100,000 veces más. Al aumentar la energía de los electrones se obtiene una longitud de onda más pequeña, por consecuencia, se incrementa también la resolución espacial.

La caracterización por esta técnica se realizó después de que el Au y/o Pd se depositaron en los soportes nanoestructurados. Esto con la finalidad de conocer el

tamaño inicial de las especies depositadas. Además, analizaron las muestras después de los tratamientos térmicos TPR.

Las imágenes de TEM fueron tomadas en un equipo Jeol 2010 a 200 KeV como voltaje de aceleración; la presión base de la cámara fue de  $10^{-5}$  Pa. Las muestras fueron finamente molidas y dispersadas en alcohol isopropílico, posteriormente se depositan en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón.

La estimación del tamaño promedio de partícula de Au o Pd se realizó cuantificando como mínimo 200 partículas de Au. Las partículas de Au se identificaron fácilmente por contraste. En las micrografías, las partes más oscuras corresponde a elementos más densos, en nuestro caso el elemento más denso es el Au. En la figura 21 se observa la imagen correspondiente a una muestra y el histograma obtenido después de medir más de 200 partículas de Au.



**Figura 21. Micrografías obtenidas por TEM (izquierda) e histograma (derecha) de la muestra Au/Ce-R.**

### 2.2.8 Estructura de las nanopartículas por XAS

El análisis de la estructura fina extendida por la espectroscopia de absorción de rayos X (por sus siglas en inglés, XAS) de permite el estudio del número de coordinación y ambiente químico de los materiales, a través del análisis de la variación en la absorción de rayos X en función de la energía del fotón. La absorción, normalmente se expresada en términos del coeficiente de absorción ( $\mu$ ), puede ser determinada a partir de una medición de la atenuación de rayos X una vez que hayan pasado por el material. Cuando la energía de fotones de rayos X ( $E$ ) se sintoniza a la energía de amarre de alguno de los electrones de niveles centrales de un átomo en el material ocurre un incremento abrupto en el coeficiente de absorción, conocido como el

límite de absorción. Para átomos aislados, el coeficiente de absorción disminuye monótonicamente en función de la energía más allá del límite de adsorción. Para átomos, ya sea en una molécula o materia condensada, la variación del coeficiente de absorción a energías por arriba del límite de absorción despliega una estructura fina compleja llamada EXAFS. (EXAFS, por sus siglas en inglés, Extended X-ray Analysis of Fine Structure).

Desde un punto de vista cualitativo, la probabilidad de que un fotón de rayos X sea absorbido por un electrón central depende de los estados inicial y final del electrón. El estado inicial es el nivel central localizado correspondiente al límite de absorción. El estado final es cuando el fotoelectrón lanzado. Si el átomo absorbente es rodeado por un átomo vecino, la onda del fotoelectrón saliente será retrodispersada por el átomo vecino, produciendo una onda de electrón entrante. El estado final es la suma de todas las ondas entrantes y salientes, una por cada átomo vecino.

La frecuencia de cada onda en EXAFS depende de la distancia entre el átomo absorbente y el átomo vecino ya que, la onda del fotoelectrón debe viajar del absorbente al dispersante y de regreso. Durante el viaje, el fotoelectrón realmente experimenta un cambio de fase (interacción coulombiana) del absorbente dos veces (es decir, una saliendo y otra regresando) y el cambio de fase del dispersante (dispersión). El cambio de fase de la onda puede ser obtenido por un modelo de interacción de los compuestos o de cálculos, de los cuales, se determinan las distancias interatómicas en los alrededores del absorbente. Por otro lado, la amplitud de onda de EXAFS depende del número y la potencia de la retrodispersión del átomo vecino, así como de su enlace y la distancia con el absorbente. A partir de un análisis de los perfiles de dispersión, se puede evaluar cuantitativamente los tipos y números de átomos alrededor del absorbente.

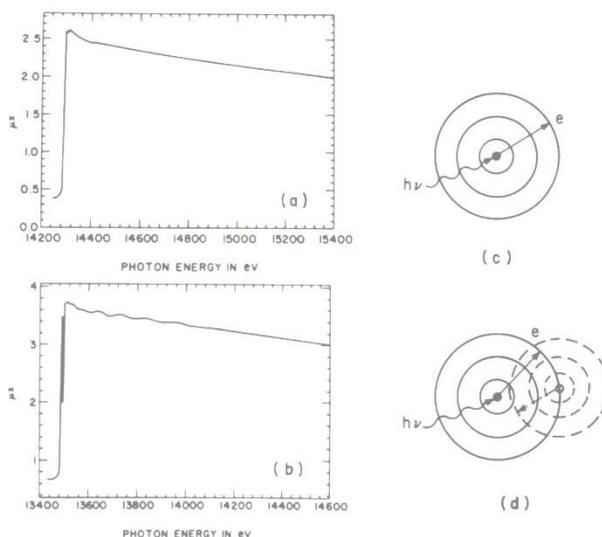
Esta espectroscopia (EXAFS) puede determinar en el ambiente inmediato alrededor de cada especie absorbente (por lo general, aproximadamente 6 Å, correspondiendo a 1-3 capas de coordinación). Otros materiales o impurezas presentes en la muestra, que no contengan al absorbente, o que no estén directamente enlazados con él, no interferirán. Además, la técnica es altamente versátil, ya que puede ser aplicada con el mismo grado de exactitud (0.01 ~0.03 Å) a la materia sólida (cristalina o amorfa), líquida, solución o en estado gaseoso.

La espectroscopia EXAFS se refiere a la medición del coeficiente de absorción de rayos X  $\mu$ , en función de la energía del fotón  $E$ , por arriba del umbral de un límite de absorción. La figura 22 muestra sistemáticamente un límite de un absorbente. En un experimento de transmisión,  $\mu$  o  $\mu x$  ( $x$  es el grosor de la muestra) es calculado con la ecuación

$$\mu x = \ln I_0 / I \quad (9)$$

Donde  $I_0$  e  $I$  son las intensidades de los haces incidente y transmitido, respectivamente.

Los espectros de EXAFS refieren a la región 40-1000 eV arriba del límite de absorción. Cerca y por debajo del límite, aparecen generalmente unos picos de absorción debidos a la excitación de los electrones centrales a algunos estados ligados (orbitales  $1s$  a  $nd$ ,  $(n+1)s$ , o  $(n+1)p$  orbitales para el límite  $K$ , y  $2s$  para el límite  $L_I$ ,  $2p$  para los límites  $L_{II}$ ,  $L_{III}$  al mismo conjunto de orbitales vacantes, etc.). Esta región “pre-edge” contiene información valiosa de enlaces tal como la energía de orbitales virtuales, la configuración electrónica y el eje de simetría. La posición del límite “edge”, contiene también información acerca de la carga en el absorbente (Teo y Joy, 1981).



**Figura 22. Racionalización cualitativa de la ausencia y presencia, respectivamente, de EXAFS en un gas monoatómico como kriptón (Kr) (a y c) y un gas diatómico como bromo ( $Br_2$ ) (b y d) (Teo y Joy, 1981, p. 16).**

EXAFS es un efecto de interferencia de estado final que involucra la dispersión de un fotoelectrón saliente de átomos vecinos. Para un gas monoatómico, tal como el Kr, (figura 22) sin átomos vecinos, la expulsión de un fotoelectrón por la absorción de un fotoelectrón de rayos X, viajará como una onda esférica con una longitud de onda  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ , donde:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad (10)$$

Donde:

$E$  = es la energía del fotón incidente

$E_0$  = es el umbral de energía de ese límite particular de absorción.

En la figura 22 la presencia de átomo vecinos (b y d), este fotoelectrón saliente puede ser retrodispersado de átomos vecinos produciendo una onda entrante la cual puede interferir constructiva o destructivamente con la onda saliente cerca del origen, resultando en el comportamiento oscilatorio de la velocidad de absorción (figura 22 b). La amplitud y la frecuencia de esta modulación sinusoidal de  $\mu$  vs  $E$  depende del tipo (y enlace) de los átomos vecinos y sus distancias lejos del absorbente, respectivamente.

Para que EXAFS proporcione química y estructural exacta, se deben hacer tres suposiciones: 1) EXAFS es una simple suma de ondas debidas a varios tipos de átomos vecinos (esto implica que la dispersión múltiple es relativamente sin importancia); 2) la función de amplitud es transferible para cada tipo de retrodispersor  $B$ ; y 3) la función fase es transferible para cada par de átomos  $A-B$  (donde  $A$  es el absorbente y  $B$  es el retrodispersador) (Teo y Joy, 1981). La transferibilidad implica que estas funciones son relativamente insensibles a enlaces químicos por energías 60-1000 eV arriba del límite de absorción, tal que una vez determinado para un sistema conocido, pueden ser aplicados para sistemas desconocidos los cuales contienen los mismos elementos correspondientes.

Se debe enfatizar que, de esas tres suposiciones, la fase transferibilidad ha demostrado ser la mejor aproximación lo cual significa que EXAFS es una técnica excelente para a determinación de distancias interatómicas.

Hay dos aproximaciones para el análisis de datos EXAFS: las técnicas Transformada de Fourier (FT) y el Ajuste de Curvas (CF). En esta investigación solo se usó el método FT involucra la transformación Fourier de  $k^n \chi(k)$  en espacio  $(k)$  momento sobre  $k$  finita en el intervalo  $k_{min}$  a  $k_{max}$  para dar una función de distribución radial  $\rho_n(r')$  en espacio distancia  $(r')$ .

$$\rho_n(r') = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{i2kr'} dk \quad (29)$$

Cada pico en  $\rho_n(r')$  es desplazado de la distancia verdadera  $r$  por  $\alpha = r - r'$  donde la cantidad  $\alpha$  aproximadamente  $0.2 \sim 0.5$  Å dependiendo de los elementos involucrados.  $\alpha$  puede ser obtenida de compuestos modelos y transferida a sistemas desconocidos para predecir distancias. Para sistemas relacionados más cercanamente, el número aproximado de átomos vecinos puede ser calculado por  $N = \frac{Ar^2}{A_s r_s^2} N_s$  donde  $N_s$ ,  $A_s$ ,  $r_s$  y  $A$ ,  $N$ ,  $s$  son el número de átomos, las áreas de los picos de la FT (o la altura de los picos si los dos factores Debye-Waller son similares) y las distancias interatómicas en compuestos estándar y desconocidos respectivamente. Este método trabaja muy bien para sistemas con picos bien separados. Su debilidad es que cuando las funciones de fase no son exactamente lineales el desplazamiento  $\alpha$  dependerá de  $E_0$ , la ponderación de los datos antes de la transformación de Fourier, el intervalos de los datos en espacio  $k$  y los factores Debye-Waller.

Específicamente, el análisis de XAS permite estimar el número de coordinación y el estado electrónico de las especies de Au y Pd. El número de coordinación (N) de un átomo es el número de primeros vecinos más cercanos, el cual es un parámetro característico de la geometría y el tamaño de un cumulo. Para cúmulos metálicos, su tamaño se puede estimar por el análisis de estructura fina de los espectros de adsorción de rayos X (EXAFS).

Los espectros obtenidos durante el análisis EXAFS fueron tratados usando un

procedimiento estandarizado reportado por Kochubey (1988). La radiación de fondo se corrigió extrapolando la región previa al borde de región dentro de la región de EXAFS en su forma de polinomio. El punto de inflexión de espectro del borde de adsorción de los rayos X, fue usado como punto inicial ( $k=0$ ) del espectro de EXAFS. La función de distribución radial de los átomos (RDF) se calculó a partir de los espectros EXAFS en  $k^3\chi$  usando la transformada de Fourier dentro del intervalo de radiación de 3 - 12 Å. El ajuste de la curva se realizó de acuerdo al EXCURV92 code programa que se empleó para determinar las distancias entre átomos y el número de coordinación (CN). El factor de Debye-Waller se fijó en  $2\sigma^2 = 0.009-0.013$  Å.

### **2.2.10 Reactores utilizados para las mediciones de la actividad catalítica**

En esta sección se describirán los reactores en los cuales se llevaron a cabo las pruebas de la actividad y la selectividad de los catalizadores, así como de las técnicas implementadas para el análisis de los reactivos y productos.

#### **2.2.10.1 Oxidación selectiva de hidroximateiresinol**

El lignano hidroximateiresinol (HMR) se extrajo del obeto de Normandia, específicamente de los nudos y las virutas, los cuales se mezclaron con acetona y agua. El extracto se concentró en una rota vapor posteriormente, el concentrado fue purificado por cromatografía flash. La pureza de la mezcla se estimó mediante cromatografía de líquidos y fue de 95 %. Los contaminantes que se encontraron en mayor cantidad fueron el Coni y ConiA (figura 13).

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio con agitación a presión atmosférica equipado con una chaqueta de calentamiento, como medio de transferencia de calor se usó aceite de silicón; un condensador de reflujo, la temperatura de enfriamiento (del condensador) fue de  $-20$  °C, una trampa de aceite, una turbina de hoja delgada y deflectores de agitación.

En el reactor se colocó aproximadamente 6 mg de catalizador o soporte, se midieron las propiedades catalíticas del soporte con la finalidad de eliminar su efecto en la actividad catalítica de los metales (Au y/o Pd) en el catalizador. Estas pruebas fueron

realizadas en colaboración con el laboratorio de química industrial de la Abo Akademi University en Biskopsgatan Turku, Finlandia. El tamaño de grano usado del catalizador fue entre 43-63  $\mu\text{m}$ , con la finalidad de eliminar las limitaciones de transferencia de masa. El catalizador fue pre activado in-situ con un flujo de 100 ml/min de hidrógeno de 99.9999 % de pureza a 150  $^{\circ}\text{C}$ . Después de tratamiento, el reactor se enfrió hasta 70  $^{\circ}\text{C}$  en flujo de 100 ml/min de nitrógeno (99.9999 % de pureza). La solución de la mezcla inicial consta de 100 ml, la concentración de HRM fue de 1 mM y se utilizó 2 % volumen de propano (Sigma-Aldrich 99.8 % pureza). Para cuantificar la concentración de los reactivos y productos durante la reacción, se tomaron alícuotas del reactor a diferentes intervalos de tiempo y fueron analizadas en con cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), usando una columna HP-1 (longitud de 25 m, diámetro interno 0.2 mm y un espesor de 0.11  $\mu\text{m}$ ) con un detector de ionización de flama (FID) que opero a 300  $^{\circ}\text{C}$ , previo al análisis el cromatografía fue agregado betulinol como estándar. Los intervalos de temperatura en el que trabajo la columna fueron 120  $^{\circ}\text{C}$  (por un minuto) y la temperatura se incrementó con una rampa de calentamiento de 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 300  $^{\circ}\text{C}$  (por 10 min). Los picos correspondientes a los compuestos analizados fueron verificados con análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS, Hewlett Packard) que operaron a las mismas condiciones que el HPLC.

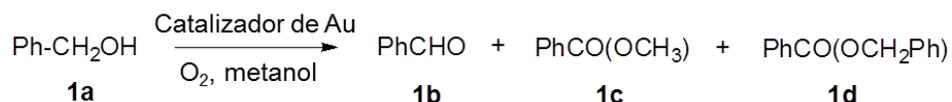
### **2.2.10.2 Oxidación selectiva de arabinosa**

Para los estudios de actividad catalítica se empleó una solución acuosa de arabinosa de concentración 0.1 M, estas pruebas fueron realizadas en colaboración con el laboratorio de química industrial de la Abo Akademi University en Biskopsgatan Turku, Finlandia. Se empleó un reactor semibatch de una capacidad de 300 ml de capacidad, con un pH controlado a 8 utilizando un equipo Methohm Titrino 751 por adición de una solución 2.5 M de NaOH. La fase fluida constó de un flujo de aire de 20 ml/min a presión atmosférica. Antes de introducir el catalizador fue reducido en  $\text{H}_2$  99.9999 % de pureza a 60  $^{\circ}\text{C}$  por 10 min, posteriormente el reactor se llenó con  $\text{N}_2$ . Se pesaron 0.25 g, con un tamaño de grano menor a 50 micrometros. La reacción se inició cuando se agregó el flujo de oxígeno y nitrógeno usando un controlador de flujo (Brooks585E). Periódicamente se tomaron muestras del reactor para monitorear la

concentración de los productos con cromatografía de líquidos de alta precisión (HPLC), equipado con una columna de carbohidrato, Bio-Rad Aminex HPX-87C.

### 2.2.10.3 Oxidación selectiva del alcohol bencílico

La reacción se llevó a cabo en un reactor batch de acero inoxidable equipado con un agitador magnético, estas pruebas de actividad se realizaron en colaboración con el laboratorio de química de la Universidad Federal de Minas Gerais en Minas Gerais, Brasil. La concentración del alcohol correspondiente fueron de 1.2 milimolar y 2 ml de solvente, se colocaron aproximadamente 40 mg de catalizador. Se inyectó oxígeno al reactor hasta llegar a una presión de 10 atm y se colocó en un baño de aceite para homogenizar la temperatura a 120 °C. La concentración de los reactivos y productos se determinaron usando un cromatografía de gases Shimadzu 17, con una columna capilar Carbowax 20<sup>o</sup>M. En ciertos intervalos de tiempo se detuvo la agitación del reactor para tomar una alícuota y así poder realizar el análisis de los productos en la cromatografía de gases. Las estructuras de los productos fueron confirmadas con la ayuda de un espectrómetro de masas (Shimadzu QP2010-PLUS instrument, 70 eV).



**Figura 23. Reacción de oxidación del alcohol bencílico en presencia de metanol. Los productos de la reacción son 1b) Benzaldehído, 1c) Benzoato de metilo y 1d) Benzoato de bencilo.**

La actividad catalítica se presentó en términos de TON (por sus siglas en inglés, *Turn Over Number*). Los valores de TON se calcularon con la siguiente ecuación:

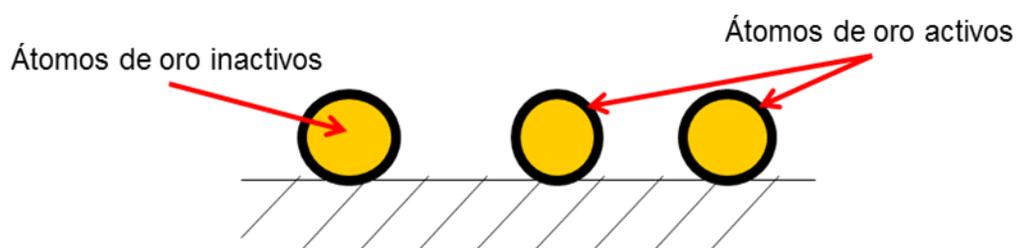
$$\text{TON} = [n(1b)+2n(1c)]/n(\text{Au}) \quad (11)$$

Donde:

n= Número de moles de los productos de acuerdo a la figura 24.

nAu = Número de moles de Au sobre su superficie de la partícula.

Para la estimación de la cantidad de sitios activos se tomó en cuenta el diámetro de la partícula de oro. Se propuso que los átomos activos de oro se encuentran en la superficie de las partículas, como se observa en la figura 24.



**Figura 24. Esquema de la distribución de los átomos de oro en la superficie.**

Las ecuaciones empleadas para realizar en los cálculos de los moles de Au activo se presentan en las siguientes ecuaciones (12, 13, 14 y 15). Primero es necesario determinar la cantidad de átomos en la superficie por medio de la ecuación (12):

$$Au^0_{superficie} = \frac{A_{s\ PAu}}{A_{s\ Au}} \quad (12)$$

Donde:

$Au^0_{superficie}$  = Átomos de oro en la superficie de partícula de oro, u.a.

$A_{s\ PAu}$  = Superficie de una partícula esférica de oro determinado por TEM,  $nm^2$ .

$A_{s\ Au}$  = Superficie de un átomo de oro de acuerdo al diámetro (0.358nm),  $nm^2$ .

Una vez obtenido este valor es necesario calcular la cantidad total de átomos en la partícula con la ecuación (13).

$$Au^0_{\text{totales}} = \frac{V_{P\ Au}}{V_{\text{Átomo Au}}} \quad (13)$$

Donde:

$V_{P\ Au}$  = Volumen de una partícula de oro determinado por TEM,  $\text{nm}^3$ .

$V_{\text{Átomo Au}}$  = Volumen de un átomo de oro de acuerdo al diámetro (0.358nm),  $\text{nm}^3$ .

$Au^0_{\text{totales}}$  = Átomos totales de oro, u.a.

La fracción de átomos en la superficie de la partícula se determinó con la ecuación (14).

$$F_{ac\ Au0} = \frac{Au^0_{\text{superficie}}}{Au^0_{\text{totales}}} \quad (14)$$

Donde:

$F_{ac\ Au0}$  = Fracción de oro metálico activo, u.a.

El cálculo del número de moles de Au se realizó con la ecuación (15):

$$n_{Au} = F_{T\ ac} * C_{Au} * w \quad (15)$$

Donde:

$C_{Au}$  = Contenido de oro de el catalizador, mol/g.

$w$  = Peso de muestra, g.

$n_{Au}$  = número de moles de oro, mol.

## Capítulo 3.

---

### Discusión y resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización aplicadas, así como el análisis y discusión de estos. Dichos resultados están enfocados a cumplir con los objetivos planteados en la sección 1.8.

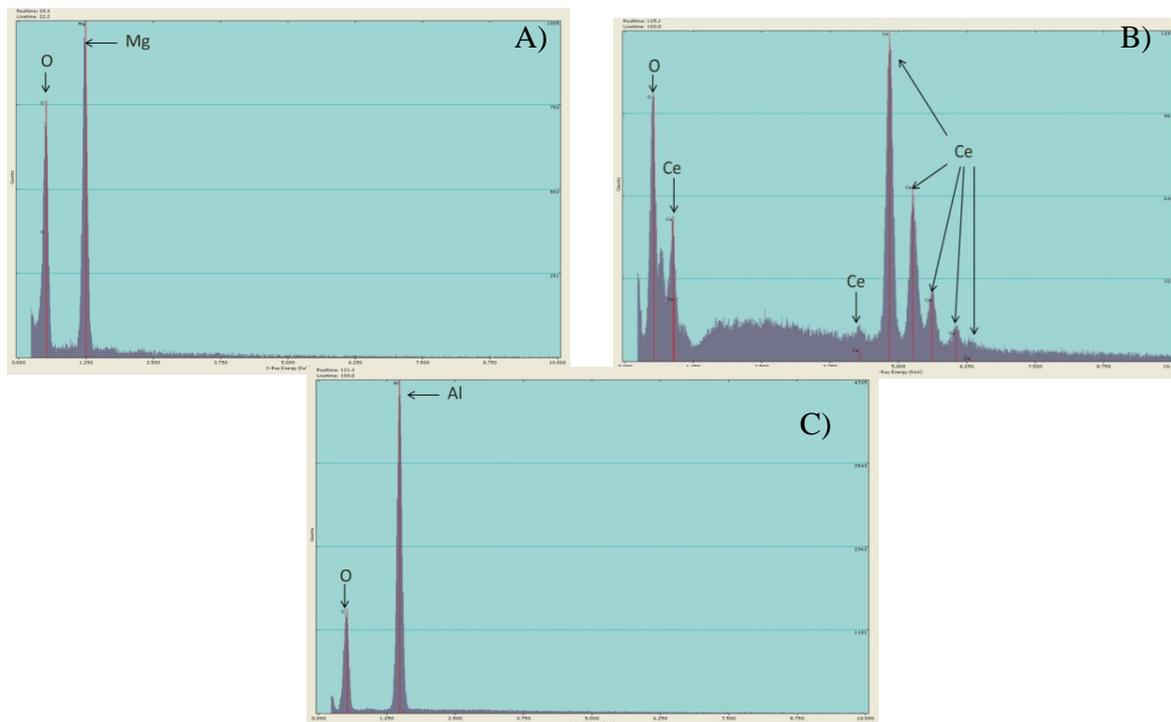
#### 3.1 Análisis de la composición química de los soportes y las muestras frescas.

La presencia de impurezas (elementos no deseados) en los reactivos empleados para la síntesis generalmente suele causar resultados inesperados por lo tanto, es importante comprobar la ausencia de estas. Específicamente, para este caso es necesario comprobar la pureza de los materiales empleados como soportes, los óxidos de Mg, Ce y Al. La técnica de espectroscopia electrónica de barrido es uno de los análisis rápidos y confiables de la composición química elemental de un sólido. Por lo tanto, se realizó un análisis de EDS con la finalidad de comprobar la pureza de estos materiales. En la figura 25 se muestran los resultados obtenidos de este análisis.

Este resultado nos permite concluir que los soportes no presentan impurezas que sean detectables por esta técnica. La cantidad de oxígeno y los diferentes metales se aproxima a la composición molar para cada caso: para el MgO 1:1 (A), CeO<sub>2</sub> (1:2) y para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3:2). Por lo tanto, se puede asumir que, antes del depósito de oro no se encuentra alguna impureza, en caso de encontrarla será necesario realizar análisis de la pureza de los reactivos empleados (urea y el precursor de Au, AuHCl<sub>4</sub>).

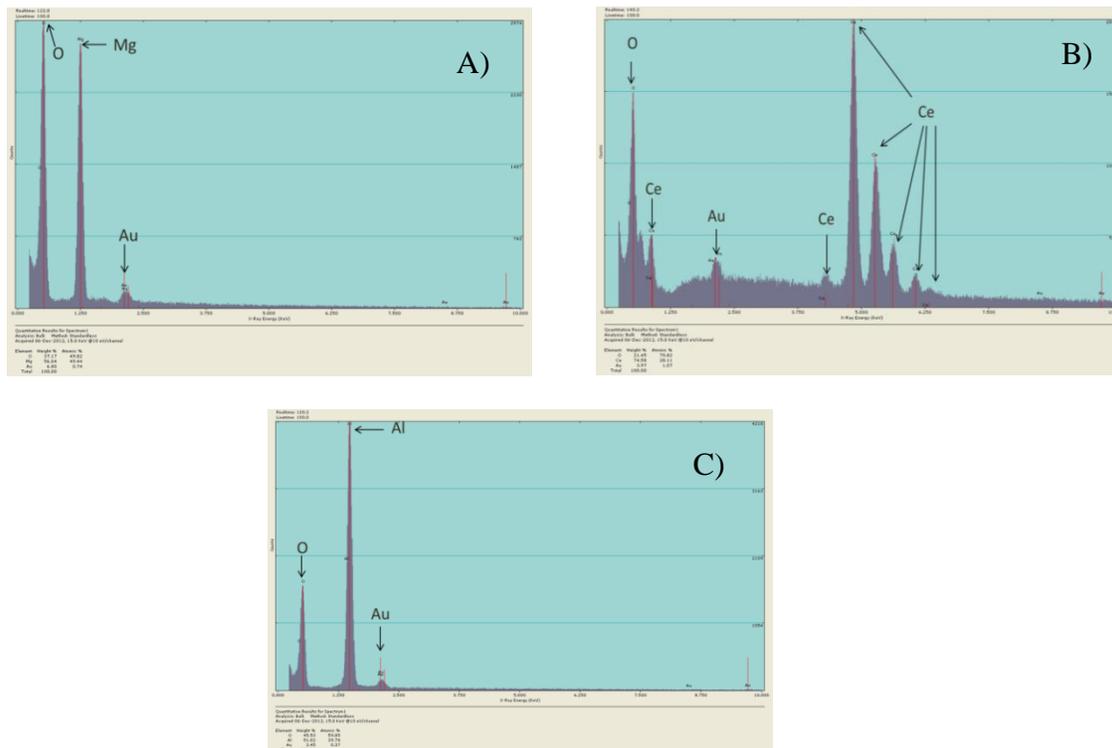
Si bien este análisis no se caracteriza por presentar una buena sensibilidad a la detección de elementos químicos, si resulta ser una muy buena aproximación de la pureza de los materiales. Además, la rapidez con la cual se puede realizar en el análisis es la ventaja principal de este equipo.

Después de confirmar la pureza de los soportes se realizó un análisis los catalizadores frescos (recién preparadas), es decir después del depósito de Au. Los resultados de estos análisis se presentan en la figura 26.



**Figura 25. Análisis EDS de los soportes: A)  $MgO$ , B)  $CeO_2$  y C)  $Al_2O_3$ .**

Por medio de este análisis es posible observar que para ninguno de los casos se encontró impurezas, lo que indica que los reactivos se encontraban en buenas condiciones al igual que el material de laboratorio empleado para los depósitos. Además, se observa la presencia de Au todos los catalizadores preparados, lo cual nos demuestra que fue método depósito fue exitoso. Al estudiar con mayor detalle los espectros de se observa la relación en el oxígeno y los metales Mg, Ce y Al ya no corresponde a las cantidades estequiométricas, esto se debe a que la presencia del Au depositado en forma de  $Au(OH)_3$  y el oxígeno de este compuesto modificó la relación molar entre el metal y el oxígeno.



**Figura 26. Análisis EDS de los catalizadores recién preparados: A) Au/Mg-F, B) Au/Ce-F y C) Au/Al-F.**

Conclusiones parciales.

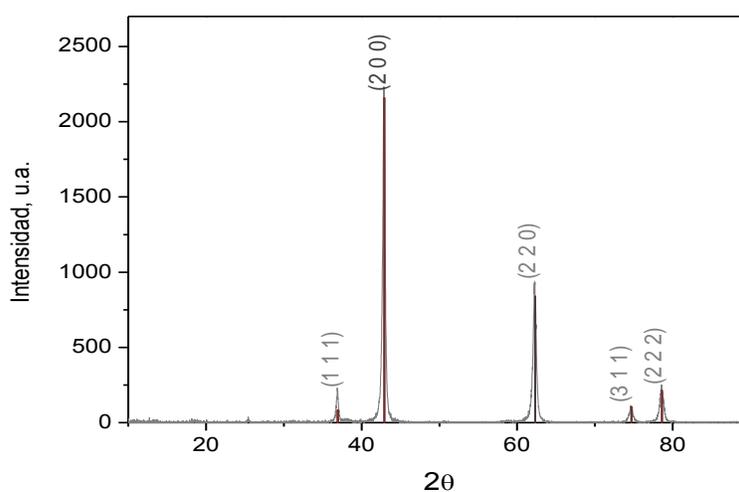
Los resultados obtenidos por la aplicación de esta técnica de caracterización nos permiten concluir, que los catalizadores fueron exitosamente preparados. Además, no fue posible confirmar la presencia de Pd, debido a que posiblemente la cantidad de Pd depositando esta fuera del límite de detección (que el cual es aproximadamente 1 % , sin embargo depende del compuesto a analizar.

### 3.2 Análisis de la estructura cristalina de los catalizadores recién preparados

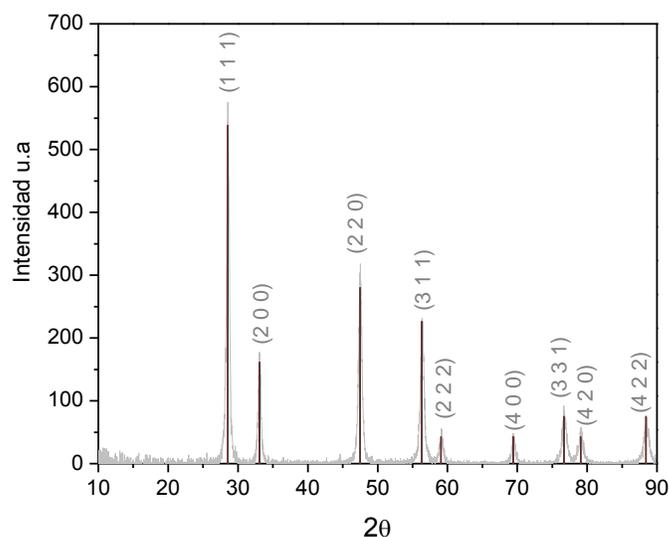
Las propiedades estructurales de los materiales tales como, la fase cristalina y el tamaño de cristal son factores de gran importancia en la caracterización de los catalizadores. El análisis de difracción de rayos X nos permite identificar el tipo de estructura tiene alúmina, ceria y magnesia. La fase cristalina determina la naturaleza del soporte y al conocer esta naturaleza nos es posible estimar la afinidad entre el

soporte y los metales de fase activa (Au y Pd) (Bernal et al., 1999; Yuechang et al., 2012; Loosdrecht et al., 1997).

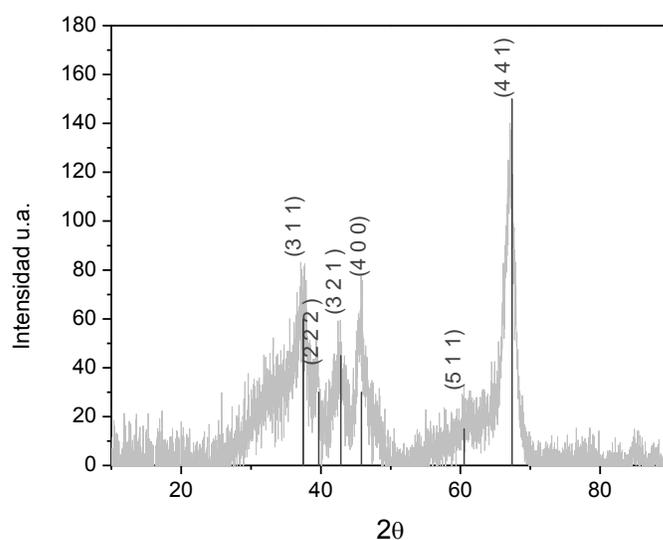
Los difractogramas obtenidos de los óxidos empleados como soportes se compararon con las fichas técnicas de la base de datos JCPDS-ICDD (JCPDS-ICDD. International Centre for Diffraction Data (2000). <http://www.icdd.com/products/journals.htm>); con la finalidad de identificar sus fases cristalinas, tamaño de cristal y composición química de los soportes. En las siguientes 3 figuras 27, 28 y 29 se muestran los difractogramas que pertenecen a los óxidos de Mg, Ce y Al y la comparación con sus correspondientes patrones de difracción.



**Figura 27. Difractograma de rayos X del MgO.**



**Figura 28. Difractograma de rayos X del CeO<sub>2</sub>.**



**Figura 29. Difractogramas de rayos X del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

En los difractogramas de las figuras anteriores se puede observar que los óxidos de Mg y Ce presentan picos agudos e intensos, por lo tanto forman cristales bien definidos. Sin embargo, para el óxido de Al los picos son poco intensos y anchos indicando poca cristalinidad.

Se encontró que el difractograma obtenido del óxido de magnesio (figura 28) corresponde al patrón de difracción correspondiente a la ficha técnica número **450946**

mostrando que corresponde a una estructura cúbica simple, los picos ubicados en  $36.9^\circ$ ,  $42.9^\circ$ ,  $62.3^\circ$ ,  $74.6^\circ$  y  $78.6^\circ$  corresponden a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222).

El difractograma del óxido de cerio (figura 29) presentó picos pronunciados y angostos en las posiciones  $28.6^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.5^\circ$ ,  $56.4^\circ$ ,  $59.2^\circ$ ,  $69.5^\circ$ ,  $76.8^\circ$ , y  $79.1^\circ$ , la primer pico señal es el más intenso, según la ficha técnica número corresponde a la estructura cúbica tipo fluorita **340394** estas señales pueden ser indexadas como los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420).

El difractograma del óxido de aluminio se caracteriza por la presencia de picos no muy intensos y más anchos comparados con los óxidos de cerio y magnesio, ubicados en las posiciones  $39.7^\circ$  y  $45.8^\circ$  y  $67.3^\circ$ , el último pico es el más intenso. Estas posiciones corresponden a los planos cristalográficos (222), (400) y (441), por comparación con la ficha técnica número **040880**, la cual indica que se refiere a la estructura tipo  $\chi$ -alúmina cúbica.

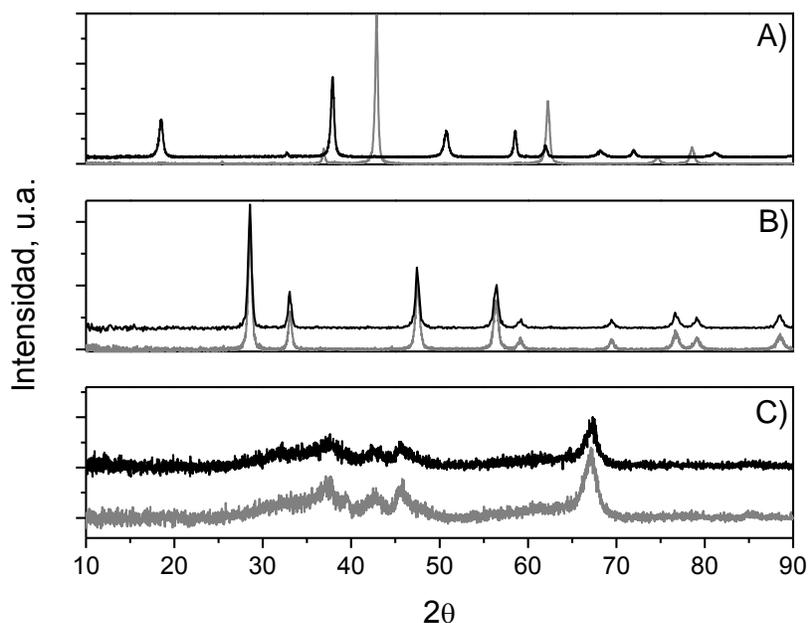
La estimación del tamaño de cristal de los óxidos comerciales se presentan en la tabla 10. Estos valores se obtuvieron mediante la ecuación de Scherrer, descrita en la sección 2.2.1. Tomando en cuenta, el ancho del pico y la posición de la dispersión coherente dominante de cada óxido que se observó en su difractograma correspondiente.

Tabla 10. Estimación del tamaño de cristal de los óxidos comerciales.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)	Plano
MgO	27	(2 0 0)
CeO <sub>2</sub>	43	(1 1 1)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	(4 4 1)

Como se observa en la tabla 10 el CeO<sub>2</sub> y el MgO presentan tamaños de cristales más grande comparados con el estimado para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como consecuencia, podría esperarse que el óxido de Al presentará mayor área superficial que los de Ce y Mg.

Con la finalidad de determinar si el método de depósito de Au podía afectar a estructura cristalina de los óxidos empleados, se realizaron el análisis de XRD a las muestras recién preparadas (sin tratamiento térmico) de los catalizadores de Au. Los difractogramas resultantes se encuentran muestran en la figura 30.



**Figura 30. Comparación de los difractogramas de los soportes (líneas negras) con los catalizadores recién preparadas (líneas grises): A) Au/MgO y MgO; B) Au/CeO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>; C) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

En la figura 30 se puede apreciar claramente que para los catalizadores soportados en los óxidos de Ce y Al no se afecta su estructura cristalina después del depósito del Au. Sin embargo, cuando se analizó el caso del óxido de Mg, este cambió su estructura cristalina y composición química a hidróxido de Mg, el cual, presenta una estructura hexagonal tipo brucita. Este tipo de comportamiento se puede esperar en materiales con propiedades básicas es decir con puntos isoeléctricos (IEP, por sus siglas en inglés) mayores a 8 (Toebe M. L., et al., 2001). La estructura cristalina del catalizador Au/Mg(OH) recién preparado coincide con el patrón de difracción reportados para la ficha **822453** que es una estructura hexagonal tipo brucita. Los picos más intenso se encuentran situados en 20.0°, 33.7°, 39.5°, 40.7°, 53.8°, 60.2°, 64.2°, 70.8°, 73.3°, 74.5°, 85.0° y 88.2° siendo el más intenso el situado en 39.5°.

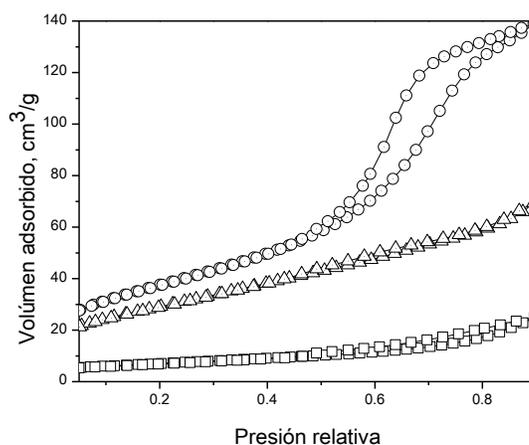
En los difractogramas presentados en la figura 30 no se detectó la presencia de  $\text{Au}^0$  debido a que en las muestras frescas se encuentra depositado el únicamente  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , para el cual, hasta el momento no se tiene reportes de patrones de difracción. Conclusiones parciales.

El método de depósito de la fase activa modifica la estructura cristalina y la naturaleza únicamente en el caso del  $\text{MgO}$ , provocando la formación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 3.3 Análisis de las propiedades texturales

La superficie específica es una de las propiedades que impacta de manera indirecta en la eficiencia de los catalizadores. Ya que, mientras mayor sea la superficie específica se espera una mejor dispersión de las fases activas y mayor disponibilidad de sitios de adsorción de los reactivos y productos. La reacción química se favorece la si este sitio de adsorción se encuentra situado cerca de un sitio activo (Kapoor, et al., 2001). Por otra parte, el tamaño de poro tiene impacto en la difusión de los reactivos y productos en el catalizador. Generalmente, el tamaño de poro tiene mayor impacto cuando la molécula a adsorber requiere una posición específica o bien el tamaño de esta es muy grande.

En la figura 31 se muestran las isotermas de adsorción-desorción que corresponden a los diferentes óxidos metálicos.



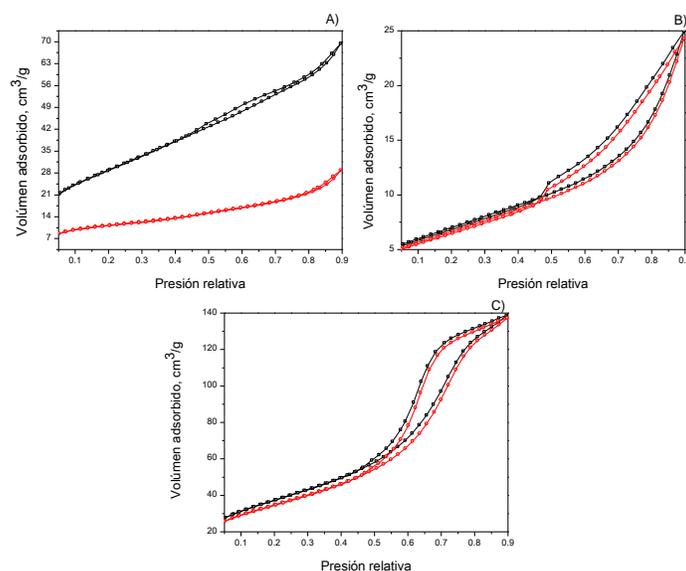
**Figura 31. Isotermas correspondientes a los óxidos metálicos empleados;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (círculos),  $\text{MgO}$  (triángulos) y  $\text{CeO}_2$  (cuadrados).**

Como se observa en la figura 31, las muestras presentan un lazo de histéresis característica para isothermas de tipo IV, que corresponde a materiales mesoporoso. La isoterma que corresponde al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó un lazo de histéresis más pronunciado, por lo tanto, esta muestra presentará mayor impacto en el efecto de condensación capilar.

La isoterma de  $\text{CeO}_2$  también presentó un lazo de histéresis. Sin embargo, no fue tan abierto como con la muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En la isoterma correspondiente al  $\text{MgO}$  este lazo de histéresis es casi insignificante, sin embargo, está presente.

Con este tipo de gráficos se puede estimar aproximadamente el volumen necesario para llenar una monocapa, este valor corresponde al primer punto de inflexión de la curva de adsorción, los cuales corresponde a  $43 \text{ cm}^3$ ,  $24 \text{ cm}^3$  y  $6 \text{ cm}^3$  para la alúmina, magnesia y ceria, respectivamente.

Por otra parte, es necesario determinar el efecto que tiene el depósito de Au en la estructura de los materiales. Ya que, para la muestra de  $\text{MgO}$  el depósito de Au cambio la composición química y la estructura del material. La comparación de las isothermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores se presenta en la figura 32.

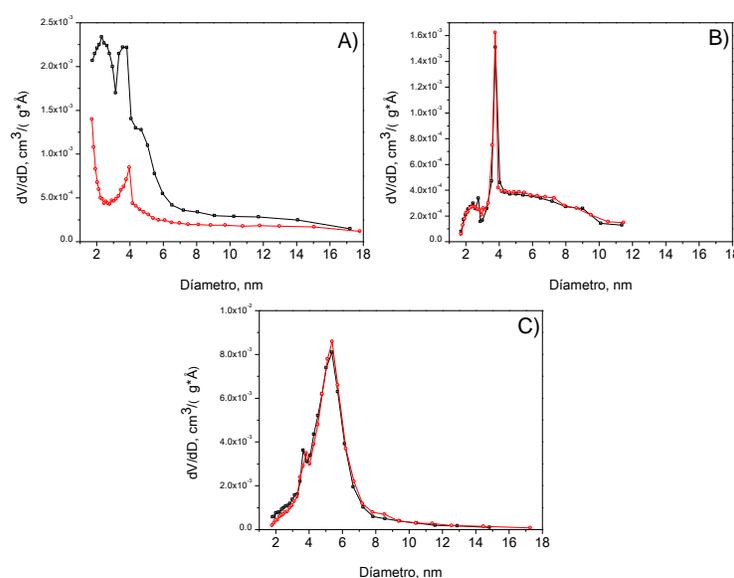


**Figura 32. Isothermas correspondientes a los óxidos metálicos empleados; A)  $\text{MgO}$ , B)  $\text{CeO}_2$  y C)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las líneas rojas corresponden a las muestras correspondientes después del depósito de Au.**

Como se observa en la figura 32 el depósito de Au solo afecto a la isoterma del  $\text{MgO}$  (el cambio de estado). La diferencia de las isothermas del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  después

del depósito de Au es insignificante. Este resultado, indica que la cantidad de Au depositado no afecta a las propiedades texturales del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ . Además, la cantidad de Pd depositado en los catalizadores monometálicos y bimetálicos es 3 veces menor que para el Au. Por lo tanto, el depósito de Pd, no debe de afectar a las propiedades texturales.

El análisis del tamaño de poro se presenta en la figura 33, este análisis permite hacer una estimación del tipo de poros que presenta la muestra y correlacionar con isotermas de adsorción-desorción.



**Figura 33. Tamaño de poro correspondiente a las muestras de MgO A),  $\text{CeO}_2$  B) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  C). Las líneas rojas corresponden a las muestras correspondientes después del depósito de Au.**

Como se observa en la figura 33 la derivada del volumen (ordenadas) con respecto al tamaño de poro (abscisas) permite determinar la distribución de tamaño de los poros para las curvas de desorción. El tamaño de poro y el volumen del poro están relacionados con el fenómeno de condensación capilar.

La muestra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta un tamaño de poro de 5 nm, esta muestra presenta el tamaño de poro más grande y el mayor volumen, resultados que corresponden a el lazo de histéresis observado para esta muestra. Por otra parte, las muestras de MgO y  $\text{CeO}_2$  presentan un pico que corresponde a un tamaño aproximado de poro a 2 nm. Este tamaño de poro en el límite de los mesoporoso probablemente esta es la razón del lazo de histéresis tan estrecho que presentaron en las isotermas.

Para la muestra de  $\text{CeO}_2$  el pico ancho que encuentra situado en los 6 nm, es el responsable del fenómeno de la histéresis en la misma figura. Por otra parte, en la muestra del  $\text{MgO}$  no se observan picos en tamaños de poros mayores a 2 nm, por lo tanto, podría comportarse como un material con microporos.

En la tabla 11 se presenta un resumen del área superficial, tamaño y volumen de poro que realizaron para las diferentes muestras.

Tabla 11. Comparación del área superficial, volumen de poro y tamaño de poro de los soportes con los catalizadores de Au (negritas).

Muestra		SBET, $\text{m}^2/\text{g}$		Poros			
				Volumen, $\text{cm}^3$		Tamaño, nm	
MgO	<b>Au/MgO</b>	105	<b>41</b>	0.11	<b>0.04</b>	4	<b>5</b>
$\text{CeO}_2$	<b>Au/ <math>\text{CeO}_2</math></b>	14	<b>23</b>	0.04	<b>0.04</b>	6	<b>6</b>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	<b>Au/ <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	136	<b>125</b>	0.21	<b>0.2</b>	5	<b>5</b>

Se observa que el óxido con mayor área superficial fue el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $105 \text{ m}^2/\text{g}$ , y tiene un tamaño de poro aproximado a 5 nm; El segundo material con mejor área superficial es el  $\text{MgO}$  con  $105 \text{ m}^2/\text{g}$  y un menor tamaño de poro de 4 nm. El  $\text{CeO}_2$  presenta la menor área superficial pero un tamaño mayor 6 nm mayor tamaño de poro con respecto a la alúmina. La muestra con mayor volumen de poro en este caso corresponde a la muestra que presenta la mayor área superficial y un tamaño de poro de 5 nm.

En la tabla 11 también se observa que las propiedades de los soportes no se modifican drásticamente con el depósito del precursor de Au, se determinó que para las muestras de  $\text{Au/CeO}_2$  y  $\text{Au/Al}_2\text{O}_3$  método de depósito de Au no afecta a estas propiedades. Sin embargo, para el caso del catalizadores  $\text{Au/MgO}$  las propiedades de área superficial y volumen de poro si se modificaron notablemente, este efecto es resultado del cambio de la estructura y de química de soporte al pasar de ser  $\text{MgO}$  y transformase en  $\text{Mg(OH)}_2$  durante la hidrólisis del precursor de Au.

Conclusiones parciales.

En los resultados anteriores, se observó que el método de depósito de Au solo afecta la al sistema  $\text{Au/MgO}$ , ya que esté, forma  $\text{Mg(OH)}_2$ . Para el caso de los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  no se afectó el área superficial y el tamaño de poro debido a que las

cantidad que se depositó relativamente baja, si se compara con la cantidad de poros existentes y probablemente las partículas depositadas son suficientemente pequeñas como para no manifestarse en cambios notorios para las propiedades estructurales de los óxidos empleados.

### 3.4 Análisis de la acidez de la superficie de los soportes

Uno de los factores que afecta a la selectividad en las reacciones el tipo de sitios superficiales del catalizador, una forma de titular la presencia de sitios ácidos o básicos es mediante el empleo de moléculas de prueba y espectroscopia con IR, algunas de las que se usan son el CO, NH<sub>3</sub> y piridina para sitios ácidos. Para determinar la acidez de los soportes empleados se realizó un análisis de adsorción de una molécula de prueba, en nuestro caso la piridina, la cual fue detectada por FTIR. Para realizar esta adsorción primero fue necesario limpiar la superficie con un tratamiento térmico de 25 °C hasta 350 °C, posteriormente se enfrió la muestra, para realizar la adsorción de piridina a TA, se realizó el primer calentamiento hasta 50 °C y se tomó el espectro de nuevo a TA, para su comparación. La cantidad de piridina adsorbida se determinó por espectrometría de masa, la temperatura en la que desaparece la señal de piridina se utiliza para determinar si se encontraron sitios ácidos débiles, medios o fuertes. Los resultados obtenidos de los sitios ácidos para los óxidos estudiados se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Acidez de los óxidos metálicos.

Muestra	LAS, $\mu\text{mol/g}$		
	Débil	Medio	Fuerte
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	10	0
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0	10	0
<b>MgO</b>	--	--	--

Como se observa en la tabla anterior, solo se encontraron LAS para las muertas estudias, los cual es un indicativo que este tipo de sitios que corresponde a la presencia de defectos estructurales tienen mayor presencia en la superficie, que los sitios que esta relaciones a la cantidad de OH que puede adsorber la superficie. Los resultados encontrados para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  (óxidos que tienen IEP entre 4-9) demuestran que presentan sitios ácidos entre medios y débiles característicos de los sólidos anfóteros. Para la Muestra de MgO no fueron encontrados sitios ácidos, lo cual nos indica que las de las características de que esta superficie presenta propiedades básica.

Conclusiones parciales.

El análisis de acidez nos indica que el soporte que presenta las propiedades más acidas es el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguido por el  $\text{CeO}_2$  y finalmente el MgO que se caracterizar por ser un soporte con propiedades básicas.

### **3.5 Composición química de los catalizadores**

La composición química de los catalizadores es uno de los parámetros más importantes, ya que, permite hacer estimación más adecuada de la cantidad de moles de fase activa en cada catalizador. Como fue establecido en la sección de materiales y métodos, la cantidad de metales que desea depositar en los catalizadores fue de 3 % en peso de Au y 1% de Pd.

Por otra parte, al conocer la composición química de las muestras, se puede estimar la efectividad de método de depósito empleado para los soportes seleccionados, como se muestra en la tabla 13.

Como se observa en la tabla 13, el método de depósito (DP-urea) del Au fue muy efectivo para todos los soportes. Además, se observó que para los catalizadores monometálicos de Au, el soporte que presento la mayor efectividad de depósito de Au fue el  $\text{CeO}_2$ , seguido por el MgO y finalmente el que presento menor efectividad sobre el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Es posible correlacionar estos resultados con las propiedades de los soportes, ya que, para esta técnica de depósito el tipo de soportes seleccionado facilitó el depósito del Au (Haruta, 2002). Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que el MgO se puede hidrolizar durante el depositado de Au, dando paso a la formación defectos

estructurales o vacancias de oxígeno, las cuales resultan ser favorables para la adsorción de Au (Radha et al., 2003). Un efecto similar se presenta para el caso del soporte del  $\text{CeO}_2$ , pues este soporte es empleado en muchos catalizadores por su característica de ser reducible, la cual resulta ser muy favorable (Acosta et al., 2012).

Tabla 13. Porcentaje en peso de los metales (Au y Pd) y efectividad del método de depósito para los catalizadores de Au (3 %), Pd (1 %) y Pd-Au.

<b>Muestra</b>	<b>% Pd</b>	<b>% Au</b>	<b>Efectividad del método de depósito del Pd, %</b>	<b>Efectividad del método de depósito del Au, %</b>
<b>Pd/MgO</b>	0.48		48	
<b>Au/MgO</b>		2.66		89
<b>Pd-Au/MgO</b>	0.14	1.72	14	57
<b>Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.43		43	
<b>Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		2.22		74
<b>Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.21	2.80	21	93
<b>Pd/CeO<sub>2</sub></b>	0.25		25	
<b>Au/CeO<sub>2</sub></b>		2.69		90
<b>Pd-Au/CeO<sub>2</sub></b>	0.25	2.82	25	93

Para los catalizadores bimetálicos Pd-Au, y en el caso de los soportes del  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se incrementó la cantidad de Au depositado, una de las posibles razón es que el ácido clorhídrico empleado para la disolver el  $\text{PdCl}_2$  o las condiciones básicas de los lavados, pudo atacar a los óxidos provocando la lixiviación del Ce y el Al, de esta forma, se generó un aumentó en el contenido relativo de Au en las muestras. O bien, pudiera caer en el margen de error del análisis. Sin embargo, para la muestra de Pd-Au soportado sobre MgO se observó una disminución considerable en la cantidad del Au depositado, probablemente en esta muestra el  $\text{Au}(\text{OH})_3$  formado durante el depósito es menos estable que para los otros soportes.

Para las muestras de Pd la efectividad de método de depósito fue muy baja (menor al 50 %), la muestra que presento la mayor cantidad de Pd fue Au/MgO, seguida de la muestra soportada en  $\text{CeO}_2$  y finalmente para la muestra depositada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La efectividad del depósito, podría ser completamente relacionada a la presencia

de vacancias de oxígeno. Sin embargo, para este método de depósito hay otro factor que es sumamente importante, el punto isoeléctrico (IEP) el cual es de 12.1 para el MgO, entre 7-9 para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 6.7 para el  $\text{CeO}_2$  (Toebes et al., 2001), este parámetro indica que el depósito de aniones es más favorable para IEP mayores que corresponden a soportes con propiedades básicas, y los IEP que corresponden la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  se reporta para soportes que se comportan como anfóteros. Para las muestras bimetalicas la cantidad de Pd disminuyo considerablemente, posiblemente se debe a que parte de la superficie estaba cubierta con Au y la superficie del  $\text{Au}(\text{OH})_3$  no presenta gran afinidad por el  $\text{Pd}^{2+}$ .

Conclusiones parciales.

Es análisis nos permite concluir, que los métodos de depósito de Au y Pd fueron exitosos. Además, el depósito consecutivo de Pd disminuyó la cantidad de Pd depositado en las muestras bimetalicos comparados las con los catalizadores monometálicos de Pd.

### **3.6 Análisis de la formación de las NPS metálicas de Au**

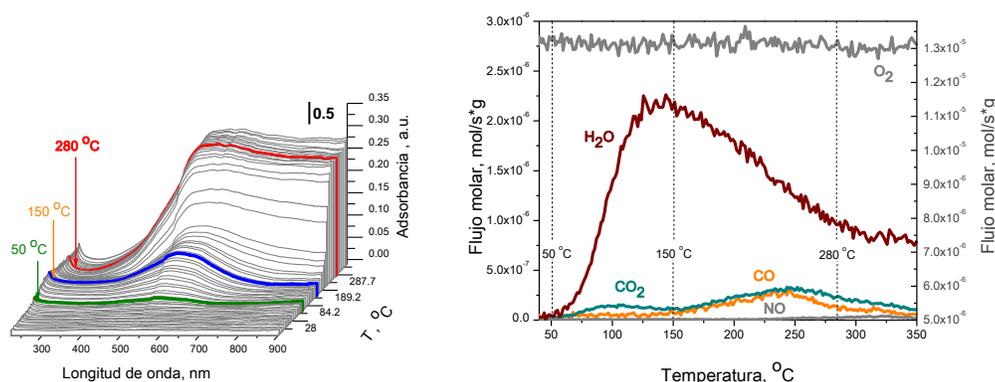
La técnica de espectroscopía de UV-vis se ha empleado durante mucho tiempo de forma muy eficiente para la caracterización de estados electrónicos de catalizadores heterogéneos, en el caso de los metales que presentan la señal característica del plasmón, para este caso en particular el Au. Por ello es necesario conocer las diferentes señales que podrían esperarse, las cuales son: Transferencia de carga entre el Au-O situada entre 300 - 400 nm y la señal característica del plasmón de Au situada entre 500-600 nm. Además, por medio del análisis de la fase gaseosa mediante la espectrometría de masas, fue posible detectar la desorción de  $\text{CO}_2$  y CO y algunos otros compuestos resultados de la descomposición del precursor de Au o bien que se encontraban adsorbidas en la superficie del catalizador. La implementación de estas dos técnicas en continuo permitió realizar los estudios de formación de las partículas de Au durante los tratamientos térmicos.

El espectro de UV-Vis de la muestra fresca tiene una señal que comienza su absorción de luz a 650 nm y un máximo situado en 350 nm, esta señal es característica

para el  $\text{Au}(\text{OH})_3$  (Smolentseva et al., 2011). Los espectros mostrados en esta imagen se restaron tomando como referencia el espectro inicial a temperatura ambiente.

Este análisis se realizó para todas las muestras (soportes y catalizadores), en las cuales se observaron la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida, mediante la espectrometría de masas, en la superficie de los soportes en el intervalo de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . En cuanto a la cantidad desorbida de  $\text{CO}_3^-$  (espectrometría de masas) por se encontró desorción de carbonatos en el caso de los dos tratamientos, lo que nos indica en el intervalo de temperatura ( $25\text{ }^\circ\text{C}$  -  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) es suficiente para limpiar la superficie de los soportes, siempre se desorbió mayor cantidad de  $\text{CO}_3^-$  en los tratamientos en  $\text{O}_2$ .

En el estudio realizado a los catalizadores monometálicos de Au durante TPO, se observaron cambios notorios en los espectros de UV-Vis (figura 34 izquierda), ya que apreció la banda situada en  $540\text{ nm}$  (plasmón), la cual revela que se están formando partículas de  $\text{Au}^0$ , tanto el máximo de la señal coma intensidad cambiaron conforme se aumentó la temperatura. Los resultados de la espectrometría de masas se presentan en la figura 34 a la derecha, en estos se puede observar claramente los componentes en fase gaseosa durante el tratamiento térmico en  $\text{O}_2$ .



**Figura 34. Espectros de UV-Vis *in situ* (izquierda) con espectro en línea de espectrometría de masa (derecha) para el tratamiento TPO realizado a la muestra  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

En la figura 34 se observan cambios en los espectros de UV-Vis (izquierda) y los componentes en la fase gaseosa (derecha), ya sea por productos de la descomposición del precursor de oro,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  generado, por la técnica de depósito-precipitación utilizando a la urea como agente precipitante, o bien, compuestos que fueron

desorbidos de la superficie del catalizador como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{NO}$  durante el tratamiento térmico en el intervalo de temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  en flujo de oxígeno.

En la figura 34 (izquierda), se observó que a partir de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  comienza con la formación de una señal en los espectros de UV-Vis, la cual se encuentra situada en la longitud de onda de  $540\text{ nm}$ , el aumento en la intensidad de esta señal indica mayor cantidad de las NPs de Au metálicas formadas. La forma del plasmón de oro depende del ambiente químico y del tamaño de la partícula de oro.

Por otra parte, en la figura 34 se presentan los perfiles de los componentes en fase gaseosa, determinados por espectrometría de masas. A partir de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  se observó desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . A temperaturas mayores a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  se presenta un segundo pico de desorción de  $\text{CO}_2$ , el cual quizás esté relacionado a la descomposición térmica de la urea remanente en la superficie del catalizador, además, se encontró un producto de su descomposición como lo es el  $\text{NO}$ , ya que la urea es la única fuente de nitrógeno que tiene muestra.

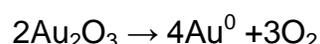
En la figura 35 se presenta un estudio más detallado de la formación de las NPs de Au. La formación de las NPs metálicas de Au se puede separar en 3 etapas.

La primera etapa comienza una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , en la cual que se observó, en los espectros de UV-Vis in situ, la formación de la señal del plasmón de  $\text{Au}^0$  situada en una longitud de onda de  $540\text{ nm}$ . A esta misma temperatura se detectó en los perfiles de espectrometría de masas la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  compuestos que podrían ser adsorbidos de la superficie de la muestra fresca, sin embargo, como se observan estas dos eventos simultáneamente (formación del plasmón-desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ) se podría esperar que fueran causados por la descomposición térmica del precursor de Au. Con forme se aumentó la temperatura se observó un aumento en la intensidad del plasmón de  $\text{Au}^0$  y la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa también aumenta gradualmente hasta la temperatura de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

La segunda etapa de formación comienza a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , en esta etapa se observó por espectrometría de masas que la cantidad de  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa (figura 34 izquierda) aumento notoriamente, además, en los espectros de UV-vis se observó un aumento en la velocidad a la que se incrementa la intensidad del plasmón de  $\text{Au}^0$ . En esta etapa a partir de los  $200\text{ }^\circ\text{C}$  se observó un aumento muy rápido de en la

intensidad del plasmón indicándonos que la cantidad de partículas formadas aumento. Este comportamiento nos permite asumir que un nuevo proceso está dominado la dinámica de la formación de las partículas de Au<sup>0</sup>, si se considera la formación NO (figura 34 izquierda), el cual solo podría ser producido por la reacción del oxidación de NH<sub>3</sub> con el O<sub>2</sub> que se está usando durante el tratamiento térmico. El NH<sub>3</sub> está recubriendo al precursor de Au después de los lavados, por lo tanto las partículas de Au<sup>0</sup> quedan descubiertas. Cuando el recubrimiento es retirado puede esperar el fenómeno de aglomeración por efecto de la temperatura.

En estudios TPD del Au(OH)<sub>3</sub> se demostró que la temperatura de descomposición del Au(OH)<sub>3</sub> comienza a los 250 °C y su subproductos son H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, de acuerdo a las siguientes reacciones (Soares et al., 2005).



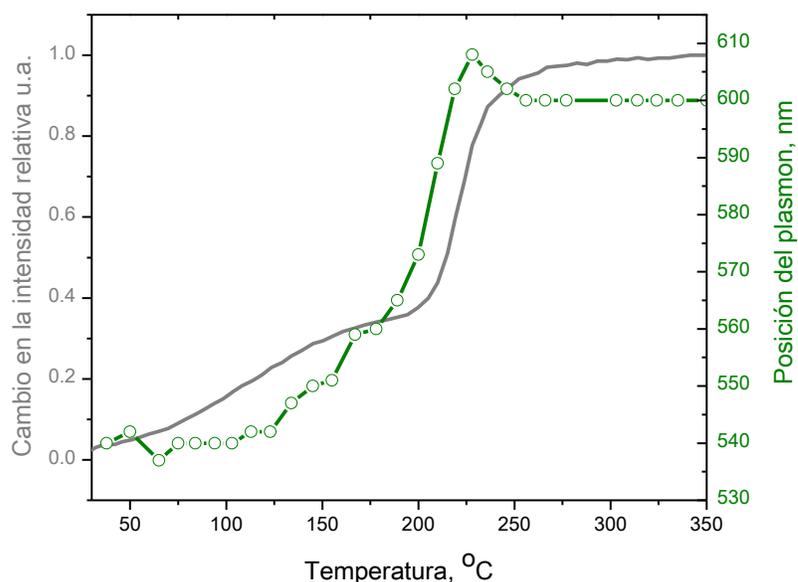
Después de 300 °C presenta la tercer y última etapa en la cual ya no se observaron cambios significativos en los espectros de UV-Vis ni en los perfiles obtenidos por espectrometría de masas.

Además, de los resultados presentados el grupo de investigación de Sandoval y colaboradores (2011) que a 100 °C se descompone este precursor. Los materiales sintetizados en este trabajo fueron obtenidos por un método similar, por lo que nuestros resultados son muy similares. Por otra parte, análisis *in situ* con espectrometría de masas permite obtener información del proceso de descomposición, por lo cual se podría asumir que nuestra la información presenta en este trabajo más exacta que las mediciones ex situ.

Si se relacionan los dos análisis es posible concluir que en el intervalo de 50 °C a 200 °C la formación de las NPs de Au se debe a la descomposición del precursor por efectos térmicos y mientras más profunda es la descomposición térmica del precursor de la señal del plasmón de Au es más aumenta intensa. Después de 225 °C si observa únicamente la aglomeración las NPs de Au formadas.

Los espectros de Uv-vis in situ permiten obtener estudio dinámicos de la posición y la intensidad del plasmón de Au<sup>0</sup> con forme aumenta la temperatura. En la figura 35 muestran los cabios que presento el plasmón de Au durante el tratamiento térmico. En esta figura se observa que la posición del plasmón de las nanopartículas de Au<sup>0</sup> cambia

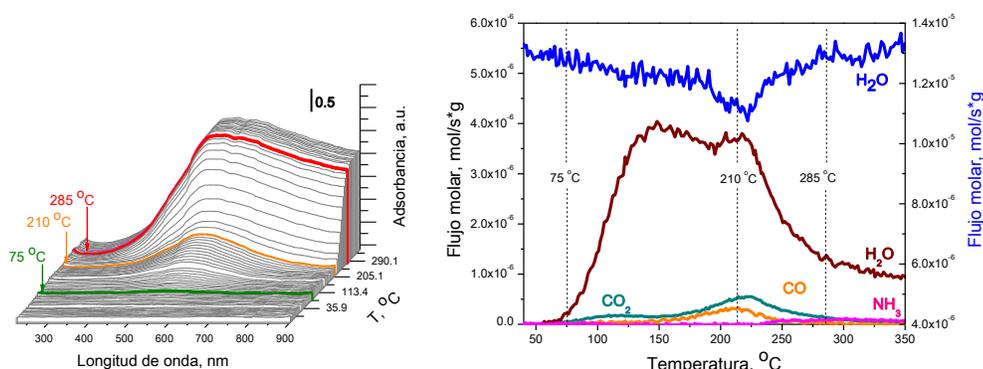
de 540 nm a 550 nm en el intervalo de temperatura de 50 °C a 150 °C. es decir, presentan un corrimientos hacia el rojo. De acuerdo a la literatura se determinó que los corrimientos hacia el rojo se observan cuando la nanopartículas de oro tiene una  $\epsilon > 3$ , o bien, las partículas están encerradas en una estructura. En esta etapa se observa una el cambio en la intensidad del plasmón es lenta por lo tanto, la dinámica de formación de la nanopartículas también es lenta.



**Figura 35. Variaciones en la posición e intensidad del plasmón de Au durante TPO y el consumo de  $H_2$  con respecto a la temperatura.**

En la figura anterior se observa que en el intervalo de temperatura de 150 °C a 280 °C la posición del plasmón cambia significativamente, de 555 nm a 590 nm, hacia el rojo. Sin embargo, el aumento en la intensidad del plasmón es menor de 150 °C a 230 °C en comparación con la primera etapa. Conforme aumenta la temperatura, entre 200 °C y 225 °C se detectó desorción de NO (figura 35), esta desorción se relaciona con los cambios observados en los espectros de UV-vis, los cuales indican la formación de las NPs de Au metálicas más rápida, por el aumento tan drástico en la intensidad. A temperaturas mayores de 230 °C, el plasmón presenta corrimientos hacia el azul de 610 a 600 nm, estos resultados concuerdan con los reportados para partículas de oro libres con un  $\epsilon \sim 1$ .

En la siguiente etapa de formación de las NPs de Au, en temperaturas de 280 °C y 350 °C, no se observaron cambios significativos en la intensidad y posición del plasmón, por lo tanto, se asume que solo se llevó a cabo el fenómeno de aglomeración de estas partículas formadas en las etapas anteriores (Smolentseva et al., 2011).



**Figura 36. Espectros de UV-Vis *in situ* (izquierda) con espectro en línea de espectrometría de masa (derecha) para el tratamiento TPR realizado a la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

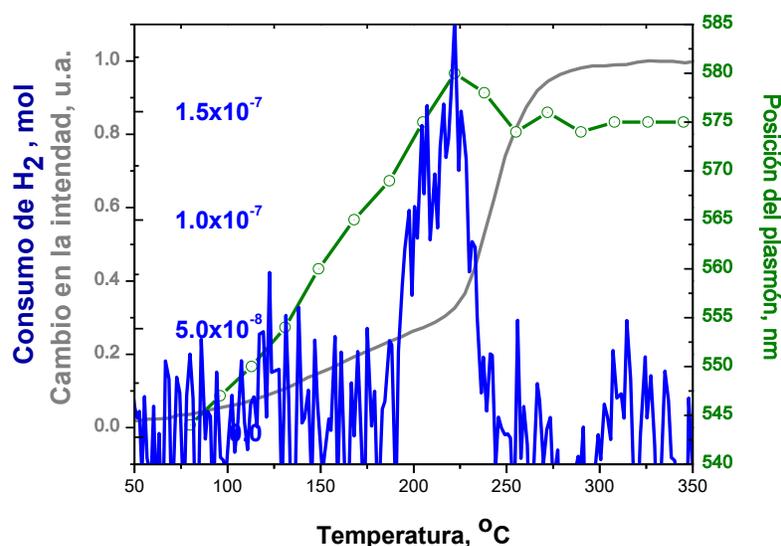
En esta figura 36 se presenta los cambios en los espectros de UV-Vis y los componentes en la fase gaseosa durante TPR en el intervalo de temperatura de 25 °C a 350 °C del catalizador Au/Al.F. Se observó la formación de una señal situada en 550 nm a partir de 75 °C, el máximo observado es menor que para el tratamiento con TPO y esto se debe a que la presencia el ambiente químico modifica la forma y la posición del máximo del plasmón de Au.

En la figura 36 (izquierda), se observan los espectros de UV-Vis y los componentes en fase gaseosa fueron determinados por espectrometría de masas figura 36 (derecha). En esta figura permite determinar que a partir de 75 °C hay desorción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Además, se observa que la dinámica de formación de las NPs de Au es lenta entre 75 °C y 210 °C. Este intervalo es similar al que presento durante TPO, por lo tanto se podría asumir que el tipo de flujo no afecta, sin embargo, si afecta el estado químico de la partícula de oro formada.

En la figura 36 también se observa que a una temperatura de 175 °C se detectó consumo de H<sub>2</sub> acompañado de un incremento en la cantidad de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO en la fase gaseosa. Este resultado se atribuye a que el H<sub>2</sub> ayuda la descomposición de los

componentes que se encuentran en la superficie del precursor de oro, ya que, no se observaron cambios en la intensidad del plasmón ni en dinámica de formación de las partículas de oro.

Los resultados obtenidos de los cambios en la intensidad y máximo del plasmón de Au se presentan en la figura 37.



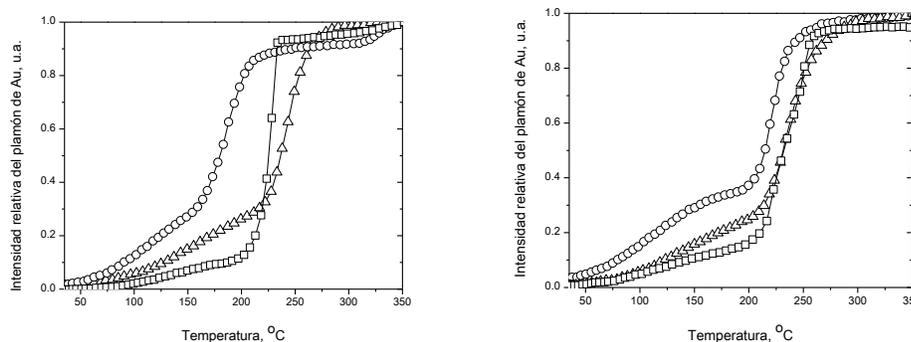
**Figura 37. Variaciones en la posición e intensidad del plasmón de Au durante TPR y el consumo de H<sub>2</sub> con respecto a la temperatura.**

En la figura se observa, que en el intervalo de temperatura de 210 °C a 285 °C inicia la etapa de formación rápida (un aumento significativo en la velocidad de formación del plasmón de Au<sup>0</sup>), además, se detectó consumo de H<sub>2</sub> en el intervalo de 190 hasta 250 °C y un incremento en la cantidad de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> desorbidos. La cantidad de H<sub>2</sub> consumido solo fue solo el 33 % de que se teóricamente se tendría que consumir para reducir todo el precursor de oro. De tal forma, que el proceso de reducción del Au está ocurriendo en mayor proporción por la descomposición térmica del precursor de oro. La tercer y última etapa comienza a 285 °C, en esta etapa, no se observa cambios en la intensidad del plasmón, por lo que, se asumió que ya se formaron la mayoría de las partículas de Au, manteniendo así, la intensidad del plasmón estable.

Por otra parte, a temperaturas mayores a 285 °C por espectrometría de masas únicamente se observa la desorción de  $\text{NH}_3$ , ya que el resto de los componentes de la fase fluida disminuyen poco a poco.

Al considerar el efecto de los dos tratamientos térmicos, nos fue posible, determinar que el tratamiento TPO únicamente prese presenta la descomposición térmica del precursor de Au ( $\text{Au}(\text{OH})_3$ ), sin que el ambiente químico influya demasiado en el proceso de descomposición. Sin embargo, en el tratamiento térmico TPR, además de la descomposición térmica del precursor de Au, se presenta una descomposición química, a través de la cual únicamente se reduce aproximadamente el 33 % del precursor de Au.

En cuanto a la forma y la posición del plasmón de Au en los tratamientos térmicos en flujo de  $\text{O}_2$  se observaron plasmones más anchos y con máximos que se encontraban a mayores longitudes onda que para las muestras tratadas en flujos de  $\text{H}_2$ . Una característica más, es que para los tratamientos en  $\text{O}_2$  la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue más limpia que con los tiramientos en  $\text{H}_2$ , esto se determina por medio de la cantidad de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  que son desorbidos del soportes, esta diferencia tiene gran influencia en la temperatura a la cual se descompone el precursor de Au, ya que es menor para los tratamientos en  $\text{O}_2$



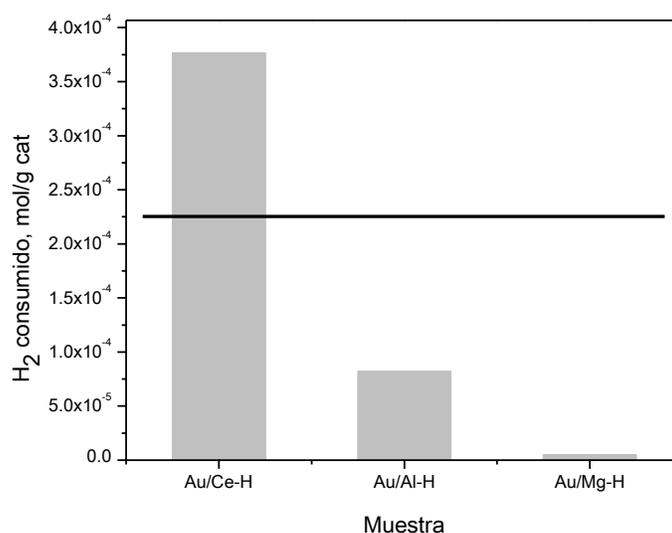
**Figura 38. Intensidad relativa de plasmón de Au en función de la temperatura; a la izquierda TPR y a la derecha TPO; MgO (circulo),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (triángulos) y  $\text{CeO}_2$  (cuadrados).**

La diferencia entre las diferentes muestras y los tratamientos térmicos se muestra en la figura 38. En la figura se observa que la muestra de Au/Ce-F tiene un comportamiento diferente, ya que, es un soporte reducible, cuya temperatura de reducción generalmente es mayor a los 600 °C. Sin embargo, el precursor de Au

depositado logro modificar la temperatura de reducción, probablemente, se debió a una interacción fuerte, entre el Au y el  $\text{CeO}_2$  (figura 38 cuadrados).

Como se puede observar en la figura 38 los tratamientos térmicos durante TPO no modifican notablemente las temperaturas a las cuales inician y terminan la formación de las partículas de Au, ya que, en este tratamiento solo se presenta el fenómeno de descomposición térmica. Sin embargo, en tratamientos en TPR si hay un efecto muy notorio respecto a las diferentes muestras, ya que para el caso de la muestras Au/Ce-F y Au/Al-F se observó una velocidad de formación muy rápida de las NPs de Au a temperaturas mayores de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y los intervalos de temperatura difieren (inicio y terminación) entre un soporte y otro. Para la muestras de Au/Mg-F los diferentes tiramientos no afectaron significativamente la dinámica de formación, probablemente porque este soporte se caracteriza por ser muy hidrofílico y esta característica le proporcione mayor estabilidad a el precursor de Au.

En la figura 39 se observa que la cantidad de  $\text{H}_2$  consumido para los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MgO es muy pequeña (30 % y 5 % respectivamente) comparándola con la cantidad teórica necesaria (figura 39 línea negra). Este resultado indicó que en su mayoría el proceso de la formación de las NPs de Au ocurrió por descomposición térmica del precursor de Au. Por otra parte, la cantidad de  $\text{H}_2$  consumido el catalizador de Au soportado en  $\text{CeO}_2$  consumió casi dos veces la cantidad necesaria para reducir al precursor de Au, una posible razón es que al activar el proceso de descomposición del Au se está activando el proceso de óxido reducción, y por lo tanto, el consumo de observado corresponde a una mezcla de los dos procesos (Reducción química del precursor de oro y reducción química del soporte) que ocurrieron a mismo tiempo.



**Figura 39. Comparación del consumo de H<sub>2</sub> durante los tratamientos en TPR (barras) con la cantidad teórica de H<sub>2</sub> para reducir al Au(OH)<sub>3</sub> (la línea negra).**

Para las muestras de monometálicas de Pd se realizaron el mismo tipo de análisis, sin embargo, la cantidad depositada en los soportes no fue suficiente como para observar las señales características o bien la temperatura a la cual nos permitía trabajar la sonda de UV-vis no fue suficiente.

Respecto a las muestras bimetalicas, se observó que las etapas de formación de las partículas de Pd-Au fueron similares a las seguidas por UV-Vis in situ para muestras monometalicas de Au. Las diferencias más se encontraron fueron en la temperatura a las cuales que se presentó el consumo de H<sub>2</sub>. Para la muestra de Pd-Au/MgO se observaron dos picos de consumo de H<sub>2</sub> uno situado a 132 °C y otro situado en 223 °C, sin embargo, para la muestra monometalica de oro soportada en el mismo soporte esta temperatura fue 210 °C. En cuanto a la forma del plasmón se observaron señales más anchas para los catalizadores bimetalicos comparándolo con las muestras monometalicos. Esta misma observación se encontró para el resto las muestras indicando que siempre la temperatura de inicio de reducción para las muestras bimetalicas es menor. Para las muestras soportadas en alúmina la diferencia de temperatura fue de 10 °C, sin embargo para la muestra soportada para el CeO<sub>2</sub> fue de 30 °C y el consumo de H<sub>2</sub> mayor para la muestra bimetalica.

Conclusiones parciales.

El proceso de formación de las nanopartículas metálicas de Au consiste en dos etapas: i) la formación de los núcleos metálicos de Au por la descomposición térmica del  $\text{Au}(\text{OH})_3$  y ii) la formación de las nanopartículas de Au por la aglomeración de los núcleos formados. Estas etapas dependen de la naturaleza del soporte y el gas empleado para el tratamiento (oxígeno o hidrógeno). En la figura 40 se muestran las etapas de formación en intervalos de temperatura, sin embargo debido a la naturaleza del proceso la segunda y tercera etapa se consideran como etapas de aglomeración.

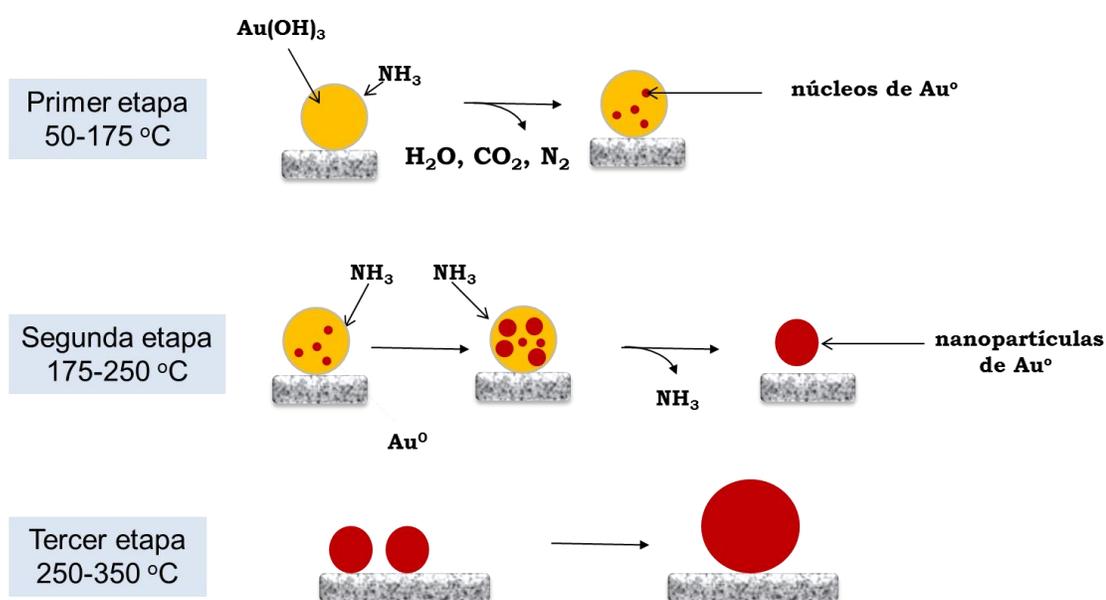


Figura 40. Esquema de la formación de las partículas de Au.

### 3.7 Determinación del tamaño promedio de las nanopartículas.

La técnica de espectroscopia electrónica de transmisión es una herramienta que permite conocer el tamaño promedio de las partículas. En el caso de algunas reacciones químicas el tamaño de es uno de los factores más importante que impactan sus propiedades catalíticas.

Como parte de los objetivos planteados está el conocer como los diferentes tratamientos térmicos y la presencia del segundo metal modifica el tamaño de partícula.

Con la finalidad de realizar una aproximación adecuada del tamaño promedio de estas partículas se cuantificaron como mínimo 200 partículas, se utilizó la fórmula:

$$d_m = \frac{\sum_i (x_i d_i)}{\sum_i x_i} \quad (16)$$

Donde:

$d_m$  = diámetro promedio de las partículas, nm.

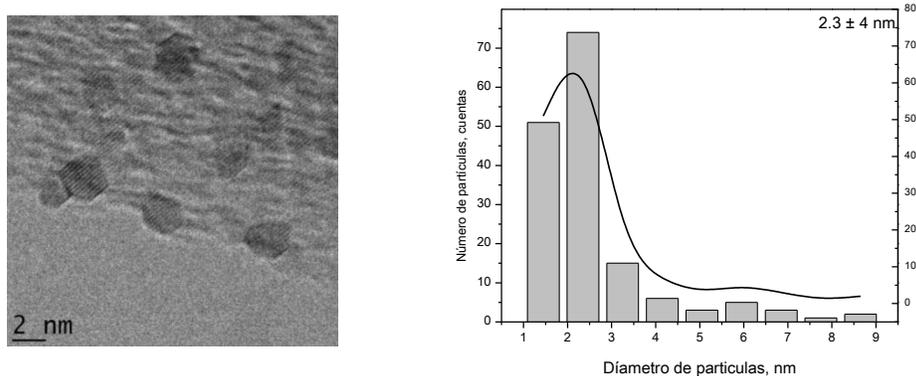
$d_i$  = diámetro de una nanopartículas.

$X_i$  = número de partículas con el diámetro  $d_i$ .

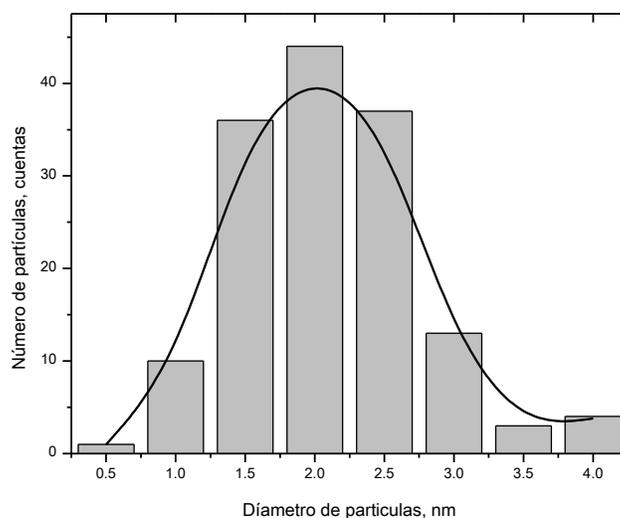
En la figura 41 se presenta una micrografía que corresponde a la muestra de Au/Mg-F en la cual se puede observar que el tamaño de la partícula de Au (objetos más oscuros) es menor a los 2.3 nm. Fue posible asegurar que los objetos observados son especies metálicas de Au, ya que las distancias interplanares que se encontraron fueron muy cercanas a las características del Au<sup>0</sup>. Las posibles razones por las cuales se formaron las partículas metálicas, son que, las condiciones de vacío que requiere el equipo para poder realizar el análisis combinado con el solvente que se empleó para dispersar las partículas (alcohol isopropílico), pueden ayudar a la reducción química del precursor de Au o/y provocarse cambios en la superficie que está en contacto con el precursor de Au generando su autorreducción (como se discutió en la sección anterior); Otra razón y no por ello menos importante podría ser que la segunda razón, la cantidad de energía (choque de los electrónicos) que se hizo incidir a la muestra para generar la imagen por los electrones transferidos, genera o provoca la reducción.

En el histograma (figura 41 izquierda) se observa que la hay una menor proporción de partículas con tamaños menores a 4 nm, lo que provoca que la distribución de las partículas presentase una distribución con un sesgo positivo (tamaños más grandes), por lo tanto, el factor que se tomó en cuenta para realizar la estimación del tamaño promedio fue la mediana. Por otra parte, también se observa que el 75 % de las partículas se encuentran situadas en tamaños de partícula de 1 a 4 nm, el resto de los tamaños encontrados presentan una distribución muy amplia y si se toman en cuenta estos valores la desviación estándar no sería significativa en el

análisis. En consecuencia se realizó la medición de la desviación estándar solo de las partículas con tamaño entre 1-4 nm. De tal forma el grafico resultante se presenta en la figura 42.

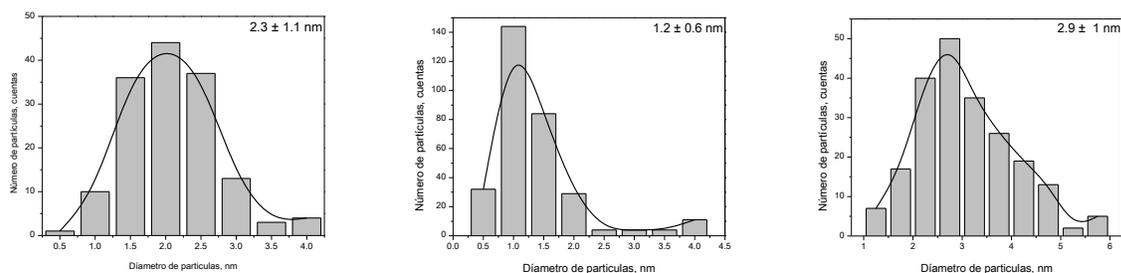


**Figura 41. Micrografía de la muestra Au/Mg-F (izquierda) y su correspondiente histograma de la distribución de las partículas de Au.**



**Figura 42. Histograma de la distribución de las partículas de Au para la muestra Au/Mg-F.**

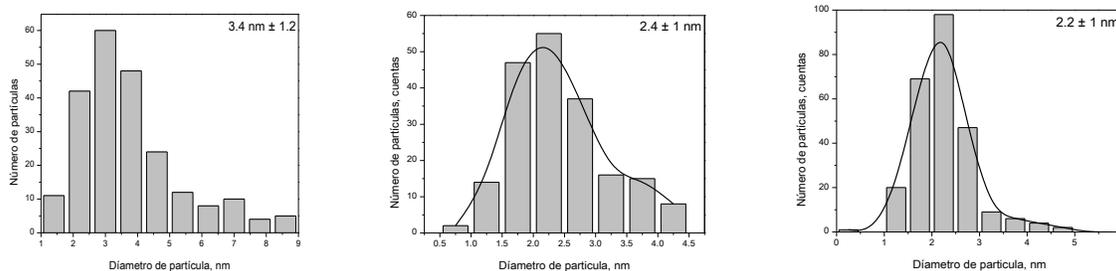
En la figura anterior se observa que la distribución del tamaño de partícula de Au presentó un sesgo positivo muy ligero, de tal forma que le parámetro que se empleó para la estimación del tamaño de partícula fue la mediana. De la misma forma se realizaron las mediciones para el resto de las muestras.



**Figura 43. Histogramas de las muestras frescas: A) Au/Mg-F, B) Au/Al-F y C) Au/Ce-F.**

En la figura 43 se presentan los histogramas correspondientes de las muestras frescas, en estos histogramas se presenta el tamaño promedio de las partículas frescas (que inicialmente se depositaron sobre la superficie de los catalizadores). Como era de esperarse se mantiene una relación entre el área superficial con el tamaño de partícula depositada, el óxido metálico que presentó la mayor área superficial fue en el que se encontró el tamaño de partícula de oro más pequeño y el del área superficial menor presentó el tamaño más grande. Por otra parte, se observó mayor homogeneidad en cuanto a la distribución de partículas en las muestras de Au/Mg-F. Sin embargo, esta muestra presentó mayor desviación estándar. En las muestras Au/Al-F y Au/Ce-F, se encontró un sesgo positivo en la distribución del tamaño de partículas, siendo mayor para Au/Al-F, lo que indica que a pesar de presentar en promedio un tamaño de partícula pequeña existe una proporción de las partículas con tamaños superiores.

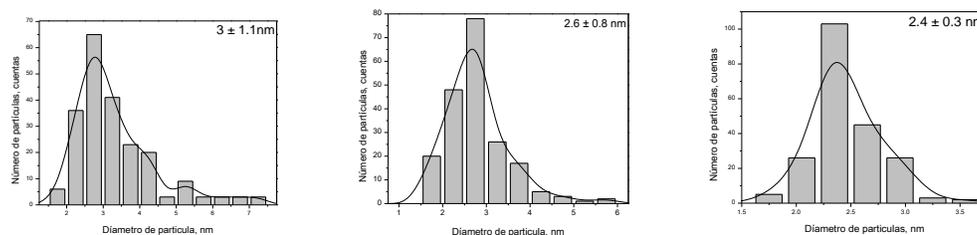
La estimación del tamaño de las partículas metálicas después del tratamiento en  $H_2$  se presenta en la figura 44. En la cual se puede observar que en general el tamaño de partícula aumentó con respecto a las muestras frescas, lo que indica que el tratamiento térmico a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  es suficientemente alta para provocar la difusión de las partículas de Au en la superficie (normalmente la temperatura de difusión es tomada como la mitad de la temperatura de fusión). Sin embargo, fue demostrado por un grupo teórico que para partículas de Au con tamaño de  $2.5\text{ nm}$  la temperatura de difusión es de  $125\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 44. Histogramas de las muestras después de TPR: A) Au/Mg-H, B) Au/Al-H y C) Au/Ce-H.**

La figura anterior se observa que para las 3 muestras se presenta un sesgo positivo. Para las muestras del Au depositado en el MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el aumento el tamaño de las NPs de Au fue del doble respecto a la muestra fresca. Sin embargo, para el CeO<sub>2</sub> el cual es un óxido reducible, el tamaño promedio de partícula disminuyo, probablemente se debido a que al reducir la superficie durante el tiramiento térmicos (sección anterior) provoco una redistribución de las NPs de Au hacia los defectos formados en el óxido.

Los resultados de la estimación del tamaño de partícula que corresponden a las muestras tratadas en O<sub>2</sub> se presentan en la figura 45. En esta figura se observaron características muy similares muestras tratadas en H<sub>2</sub>.

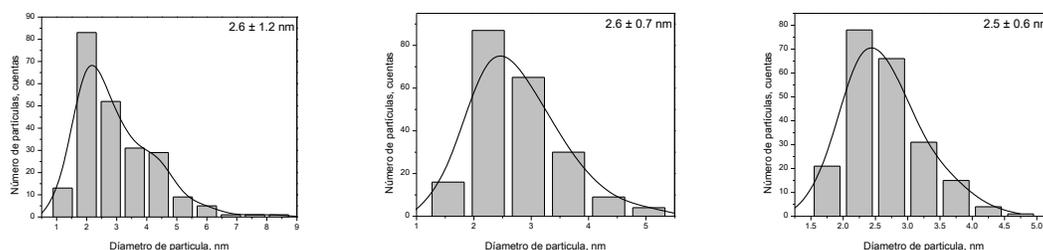


**Figura 45. Histogramas de las muestras después de TPO: A) Au/Mg-O, B) Au/Al-O y C) Au/Ce-O.**

En la figura anterior se observó cómo afecta el tratamiento térmicos al promedio de las NPs de Au formadas, para el caso de la muestra Au/Mg-O se encontró un tamaño de partícula menor, este resultado podría estar relacionado con el grado de limpieza en la superficie del soporte con los diferentes tiramientos térmicos (sección anterior), es decir hay mayor cantidad de compuestos desorbidos en un tratamiento en H<sub>2</sub> que en O<sub>2</sub> para esta muestra, lo que impacta en la temperatura de formación de las NPs de Au, es menor la temperatura de formación para el tratamiento en H<sub>2</sub> por lo tanto presenta mayor tiempo de difusión de las NPs de Au. Se observó el efecto contrario

para el Au depositado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  debido a que estas superficie desorben mayor cantidad de componentes en tratamientos con  $\text{O}_2$ .

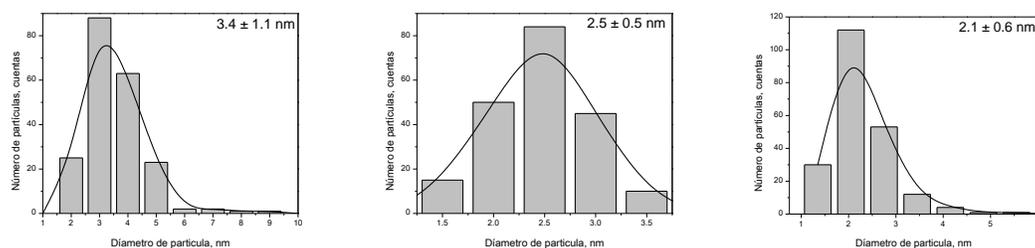
El efecto del segundo metal en las muestras tratadas en  $\text{H}_2$  se presenta en la figura 46. En esta figura se observó una homogeneidad en el tamaño promedio de partículas y en la distribución de este tamaño.



**Figura 46. Histogramas de las muestras después de TPR: A) Pd-Au/Mg-H, B) Pd-Au/Al-H y C) Pd-Au/Ce-H.**

En la figura anterior se observa que solo para la muestra Pd-Au/Mg-H tiene un efecto significativo la presencia del segundo metal, formando las NPs con menor tamaño comparadas con las muestras monometálicos en el mismo tratamiento. Para las otras dos muestras es cierto que se presentó un aumento en el tamaño de la nanopartículas, sin embargo esto aumento cae dentro de las desviación estándar que se indica en cada histograma.

De la misma forma se determinó el tamaño promedio de partículas para las muestras bimetálicas tratadas en  $\text{O}_2$  (figura 47). En este caso se observó el efecto contrario para las muestras Pd-Au/Mg-O comparada con el monometálicos, probablemente el complejo de Pd depositado afecta en gran a la superficie del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Si bien no se encontraron efectos muy notorios, es necesario recordar que en cuanto propiedades del plasmón de Au observado si presentan cambios significativos y considerar el estado de oxidación de los metales en la superficie, resultados que se presentan en la siguiente sección.



**Figura 47. Histogramas de las muestras después de TPO: A) Pd-Au/Mg-O, B) Pd-Au/Al-O y C) Pd-Au/Ce-O.**

### Conclusiones parciales.

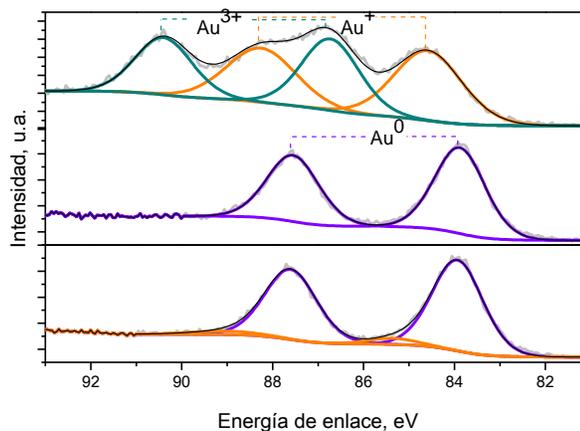
Este análisis nos permite confirmar que la técnica de DP-Urea para el Au y quimisorción para el Pd, permite obtener las nanopartículas monometálicas y bimetalicas fresca con un tamaño entre 1.2 – 2.9 nm soportadas en óxidos de Al, Ce y Mg. Después de los tratamiento térmicos el tamaño de partículas vario entre 2.4 - 3.4 nm y el gas empleado en el tratamiento térmicos no afecta drásticamente el tamaño de las nanopartículas.

### 3.8 Determinación del estado de oxidación de los metales en las nanopartículas.

El estado de oxidación del Au es un factor que puede afectar, como se ha mostrado en algunas publicaciones, tanto a la actividad como a la selectividad de las reacciones química, ya que el estado de oxidación del Au, es necesario para la activación del oxígeno. Sin embargo, se sabe los sitios de adsorción para los alcoholes generalmente están en el soporte o bien el estados metálico del oro.

La técnica de XPS provee información de los elementos que se encuentran en la superficie de los materiales, así como de su estado de oxidación. La espectroscopia de fotoemisión de rayos X para los catalizadores monometálicos de Au fue realizado en ventanas de alta resolución para la señal espectroscópica del Au 4f.

Al igual que en las técnicas anteriores se realizaron análisis de las muestras frescas, con la intención de estimar que porción del Au depositado se encontró en estado de hidróxido ( $\text{Au}^{3+}$ ) en relación con la formación de otros tipos de complejos con un estado de oxidación diferente ( $\text{Au}^+$ ). Además, se realizó el análisis de las muestras después de los tratamientos térmicos en oxígeno o hidrógenos, los resultados para la muestra de Au depositada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se muestran en la figura 48.



**Figura 48. Resultados de XPS para las muestras: Au/Al-F (arriba). Au/Al-H (en medio) y Au/Al-O (abajo), la curva gris corresponde al espectro experimental y la curva negra a la aproximación.**

En la figura anterior se observa que para el catalizador recién sintetizado se encuentra en la superficie aproximadamente un 50 % de especies de Au en forma de hidróxido. La otra mitad de las especies de Au formadas son complejos de Au diferentes al esperado.

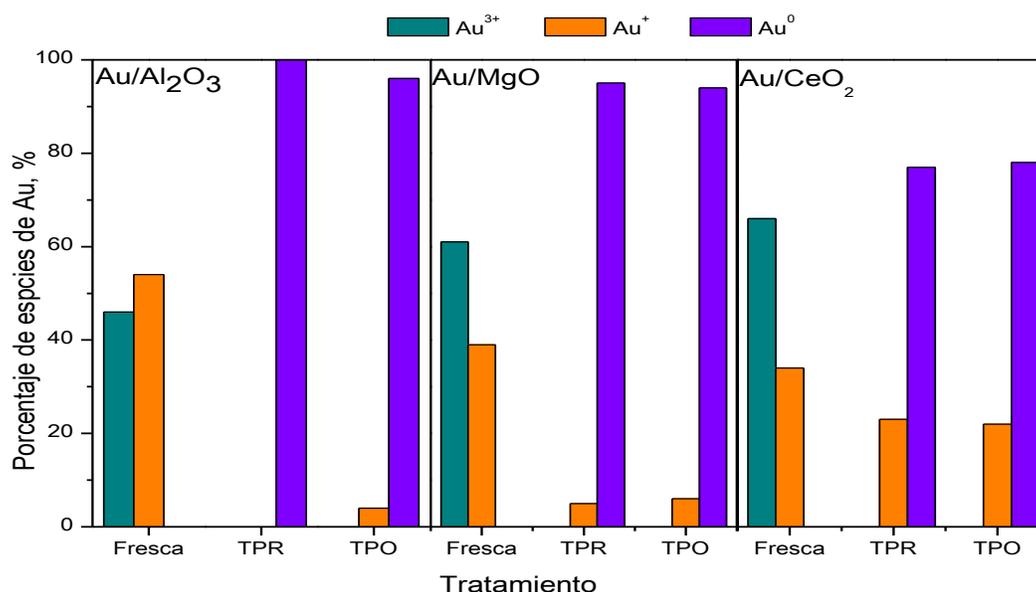
Después del tratamiento térmico en  $H_2$  (figura 48 en medio) se encontró sobre la superficie únicamente la presencia de  $Au^0$ . Este resultado indica que la temperatura de  $350\text{ }^\circ\text{C}$  del tratamiento es suficiente para reducir todas las especies del precursor de oro. Para las muestras soportadas en  $Al_2O_3$  y el soporte no interfiere con en la formación de las partículas metálicas de Au. Esta observación concuerda con los resultados obtenidos con la espectroscopia de UV-vis, que mostró la formación de las partículas metálicas a partir de  $225\text{ }^\circ\text{C}$ .

Por otra parte, la muestra tratada en flujo de  $O_2$  (figura 48 abajo) se encontró que las especies presentes en la superficie son principalmente  $Au^0$ , sin embargo, hay una pequeña porción que corresponde a las especies de  $Au^+$ , estas especies se pueden formar si el soporte por medio de los defectos estructurales puede estabilizar a las especies de Au, o bien que el oxígeno pueda interacción con algunas especies de Au. Sin embargo, la formación de las especies de  $Au^+$  por su estabilización en los defectos estructurales no es muy factible, ya que, la temperatura del tratamiento no es muy alta ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) y este efecto tendría que haberse observado también en la muestras después de TPR. Por lo tanto, La posibilidad de esperar la interacción del oxígeno de la fase

gaseosa con el Au es más viable, ya que, según los resultados que se mostrando en la sección 3.6, se encontró la formación de un plasmón de Au con un corrimiento hacia el rojo y una señal más ancha, para los cuales una de explicaciones es que el oxígeno este interaccionado con el Au y esta interacción se manifiesta modificando la posición y la forma del plasmón.

De tal forma que, los resultados obtenidos hasta el momento indican que para las muestras después de TPO se tiene un tamaño de partícula más grande y además presenta dos especies de oro,  $\text{Au}^0$  y  $\text{Au}^+$ . Por lo tanto, nos indica que el tratamiento o activación del oro en diferentes ambientes afecta a las especies de Au.

Para todas las muestras sintetizadas de Au se mantuvo el mismo tipo de procedimiento con el objetivo de encontrar como el soporte afecta a la cantidad de especies de Au en la superficie de los catalizadores. Los resultados del análisis se presentan en la figura 49.



**Figura 49. Porcentajes de las especies de Au presentes en la superficie de los catalizadores después de los diferentes tratamientos térmicos.**

Como se observa en los resultados del contenido de las especies de Au en la superficie de los catalizadores se presentan en la tabla 14. En esta se observa, que la cantidad de las especies catiónicas presentes en las muestras frescas depende del tipo

de soporte. Los soportes  $\text{CeO}_2$  y  $\text{MgO}$  presentan mayor cantidad de especies cationes de  $\text{Au}^{3+}$ , en la superficie de los catalizadores.

El  $\text{MgO}$  no se caracteriza por presentar gran cantidad de defectos estructurales, sin embargo, es posible esperar la presencia de estos, debido a su transformación en  $\text{Mg(OH)}_2$  durante el método de depósito. Por otra parte, el  $\text{CeO}_2$ , como el resto de los óxidos, fue tratado en flujo de  $\text{O}_2$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  con la finalidad de asegurar tener una superficie limpia antes del depósito, este tratamiento además ayuda a disminuir la cantidad de vacancias de oxígeno, pero las condiciones de acides en los primeros tiempos de depósito del Au pudiese provocar la reducción del óxido generando así, mayor cantidad de estos defectos. Los resultados presentados en la tabla 13 nos permiten proponer que los defectos estructurales para los catalizadores frescos permiten estabilizar mayor cantidad de especies catiónicas.

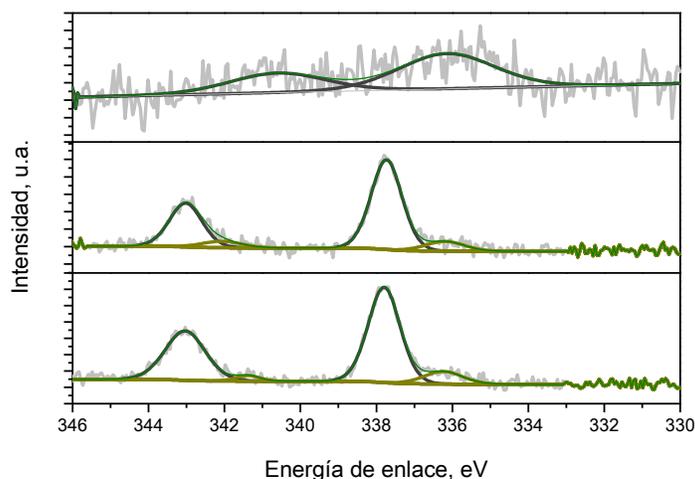
Tabla 14. Porcentajes de las especies de Au presentes en la superficie de los catalizadores después de los diferentes tratamientos térmicos.

Muestra	Tipo de tratamiento					
	Fresca		TPR		TPO	
	Especie	Porcentaje, %	Especie	Porcentaje, %	Especie	Porcentaje, %
$\text{Au/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Au}^{3+}$	46	$\text{Au}^+$		$\text{Au}^+$	4
	$\text{Au}^+$	54	$\text{Au}^0$	100	$\text{Au}^0$	96
$\text{Au/CeO}_2$	$\text{Au}^{3+}$	66	$\text{Au}^+$	23	$\text{Au}^+$	22
	$\text{Au}^+$	34	$\text{Au}^0$	77	$\text{Au}^0$	78
$\text{Au/MgO}$	$\text{Au}^{3+}$	61	$\text{Au}^+$	5	$\text{Au}^+$	6
	$\text{Au}^+$	39	$\text{Au}^0$	95	$\text{Au}^0$	94

Por otra parte, después de los tratamientos térmicos en diferentes flujos, se encontró que después de realizar el tratamiento en flujo de oxígeno, la cantidad de especies de  $\text{Au}^+$  incrementaba y este efecto también depende de las propiedades del soporte.

En el caso de las muestras monometálicos de Pd (señal 3d), en general se caracterizaron por presentar picos poco intensos, lo cual dificultó su análisis. El análisis realizado a las muestras frescas permitió determinar que solo se encontraron especies de  $\text{Pd}^{2+}$  en la superficie de los catalizadores. Después de los tratamientos térmicos, sin importar el flujo empleando (TPO y TPR), se encontró presencia de  $\text{Pd}^{2+}$ . Estos resultados concuerdan con los obtenidos en la sección 3.6 en la cual por medio de los

espectros obtenidos de UV-vis no se encontró la formación del estado metálico del Pd. En la figura 50 se muestran los resultados del análisis de XPS para la muestra Pd/MgO.

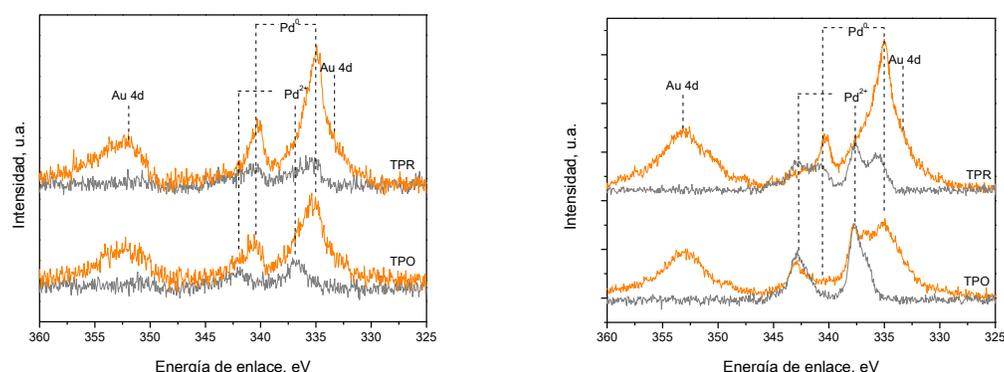


**Figura 50. Espectros de XPS para la muestra de Pd/MgO: Muestras fresca (arriba). Muestra después de TPR (en medio) y la muestras después de TPO (abajo), la curva gris corresponde al espectro experimental y la curva verde delgada a la aproximación.**

El contenido de Au y Pd obtenido por XPS concuerda con los calculados con los datos obtenidos para ICP para las muestras soportadas en  $\text{CeO}_2$ , no así para las muestras soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Solo se encontró 0.3 % de Au y 0.1 % de Pd fue detectado por XPS en las muestras soportadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este efecto puede atribuirse al efecto del área superficial ya que para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se presenta mayor cantidad área superficial, en el caso de un sólido microporos como lo es el  $\text{CeO}_2$  ambos metales se encuentran dentro de la región de análisis de equipo de XPS, sin embargo cuando se depositan en sólidos mesoporoso como es el caso de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resulta en una distribución parcial de los metales dentro de los poros del soporte. Además, es importante notar que los tratamientos realizados las muestras en flujo de  $\text{H}_2$  u  $\text{O}_2$  a  $350^\circ\text{C}$  no se provocó la disminución en la intensidad de la señal espectroscópica del Au 4f, al contrario de los resultados obtenidos por el grupo de Herzing (2008) para catalizadores de Au-Pd soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ . La discrepancia podría ser explicada por la diferencia en el tamaño de partícula de Au depositada en nuestro caso

1.6- 3 nm, y 1.8 y 70 nm para el caso del reportado por Herzing et al. (2008) y Edwards et al. (2008).

Los resultados de análisis realizado a las señales correspondientes del Pd 3d situado entre 335 y 347 eV (electrón volts) y al Au 4d situadas en 335 y 356 eV, se muestran en la figura 51.



**Figura 51. Espectros de la señal 3d Pd 4d Au de XPS para la muestras: Pd-Au/Al (izquierda) y Pd-Au/Ce (derecha).**

En la tabla 15 se presenta las posiciones del máximo de los picos y el ancho del mismo para las señales corresponde al Au y al Pd y en la tabla 15 se presentan en contenido relativo de las diferentes especies.

Tabla 15. Valores de energía de enlace y anchos de pico del Au 4f y Pd 3d de las muestras estudias.

Muestras	Tratamiento			
	Hidrógeno		Oxígeno	
	Au4f	Pd 3d	Au4f	Pd 3d
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Au <sup>0</sup> (83.7; 1.2)	- -	- Au <sup>0</sup> (83.8; 1.5)	- -
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Pd <sup>2+</sup> (336.6; 3.1) Pd <sup>0</sup> (335.2; 1.3)		Pd <sup>2+</sup> (336.8; 2.6)
Pd-Au/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Au <sup>0</sup> (83.5; 1.2)	- Pd <sup>0</sup> (335; 1, 1.5)	Au <sup>0</sup> (83.6; 114)	Pd <sup>2+</sup> (336.4; 2.4) Pd <sup>0</sup> (335.2; 1.4)
Au/CeO <sub>2</sub>	Au+ (84.1; 2) Au0 (83.7; 0.9)	- -	Au+ (84.1; 2) Au0 (83.8; 0.7)	- -
Pd/CeO <sub>2</sub>	- -	Pd <sup>2+</sup> (337.6; 1.4) Pd <sup>0</sup> (335.6; 1.2)		Pd <sup>2+</sup> (337.6; 1.1) Pd <sup>2+</sup> (336.6; 1.2)
Pd-Au/CeO <sub>2</sub>	Au+ (84.2; 2,5) Au0 (83.7; 0,8)	Pd <sup>2+</sup> (336.9; 1.1) Pd <sup>0</sup> (335; 3)	Au+ (84.3; 2,6) Au0 (83.6; 0,8)	Pd <sup>2+</sup> (337.6; 1.7) Pd <sup>0</sup> (335.1; 1.2)

Tabla 16. Porcentaje de las especies de Au y Pd en los catalizadores bimetalicos.

Muestras	Tratamiento			
	Hidrógeno		Oxígeno	
	Au	Pd	Au	Pd
Pd-Au/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- Au <sup>0</sup> (100)	Pd <sup>0</sup> (100)	Au <sup>0</sup> (100)	Pd <sup>2+</sup> (51) Pd <sup>0</sup> (49)
Pd-Au/CeO <sub>2</sub>	Au <sup>+</sup> (26) Au <sup>0</sup> (74)	Pd <sup>2+</sup> (33) Pd <sup>0</sup> (26)	Au <sup>+</sup> (27) Au <sup>0</sup> (73)	Pd <sup>2+</sup> (76) Pd <sup>0</sup> (24)
Pd-Au/MgO	Au <sup>+</sup> (8) Au <sup>0</sup> (92)	-- --	Au <sup>+</sup> (18) Au <sup>0</sup> (82)	-- --

Para las muestras bimetalicas de Au-Pd se observó un corrimiento en energía de enlace del Au con respecto a los catalizadores monometálicos, este corrimiento podría ser considerado como una prueba experimental de la interacción electrónica en el Pd y el Au, causado por la formación de la aleación Au-Pd. Las especies de Au catiónico y Au<sup>0</sup> se encontraron en los catalizadores de soportados en CeO<sub>2</sub> después de los tratamiento en O<sub>2</sub> e incluso es los tiramientos en H<sub>2</sub>, al contrario de la muestra soportada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presento en tanto para los tratamientos en O<sub>2</sub> como en H<sub>2</sub> y en los en los diferentes soportes, esta diferencia podría ser explicada considerando que se presenta una interacción fuerte entre las especies Au y/o Pd soportadas en el CeO<sub>2</sub>.

En las muestras monometálicos de Pd se encontró la presencia es de especies catiónicas de Pd después de los dientes tiramientos, lo que indica no fue posible formar su estado metálico durante los tiramientos térmicos.

Para los casos de las especies de Au catiónicas y las especies de Pd se caracterizaron por presenta señales con un ancho de pico muy amplio, probablemente esto se deba a que son especies que presentan alta dispersión como si fueran películas delgadas sobre la superficie del metal (Pd u Au) o bien, presenta una interacción muy fuerte con el soporte (la tabla 15).

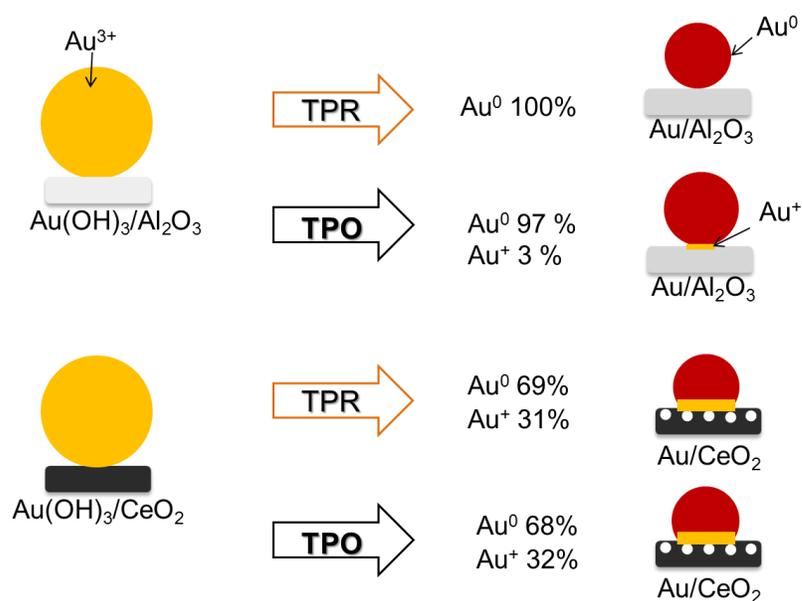
Las muestras bimetalicas para todos los soportes se caracterizan por presentar un alto contenido de especies metálicas al contrario de las muestras de los catalizadores monometálicos de Pd (tabla 16). En el caso de la muestra de Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H solo se encontraron especies metálicas Pd presentes en la superficie al contrario de las muestras monometálicos de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el mismo tratamiento. Este efecto indica que los cambios en el estado electrónico de Au al ser reducido a dentro del intervalo del tratamiento térmico provoco la reducción de las especies de Pd que

están en contacto con el Au dando paso a la formación de la aleación de Au-Pd a temperaturas mayores a 300 °C (temperatura a la cual se terminó el proceso de descomposición del precursor de Au de acuerdo a los resultados de UV-vis masas-in situ). Sin embargo para la muestras de Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O el tratamiento en O<sub>2</sub> de permitió la formación de la aleación por la presencia del estado de Pd<sup>0</sup> con una porción de especies de Pd<sup>2+</sup> que resultaron en la formación de PdO, esta última probablemente se encuentra formando una película delgada sobre la partícula de la aleación formada, dando como resultado una partícula con estructura tipo núcleo-coraza.

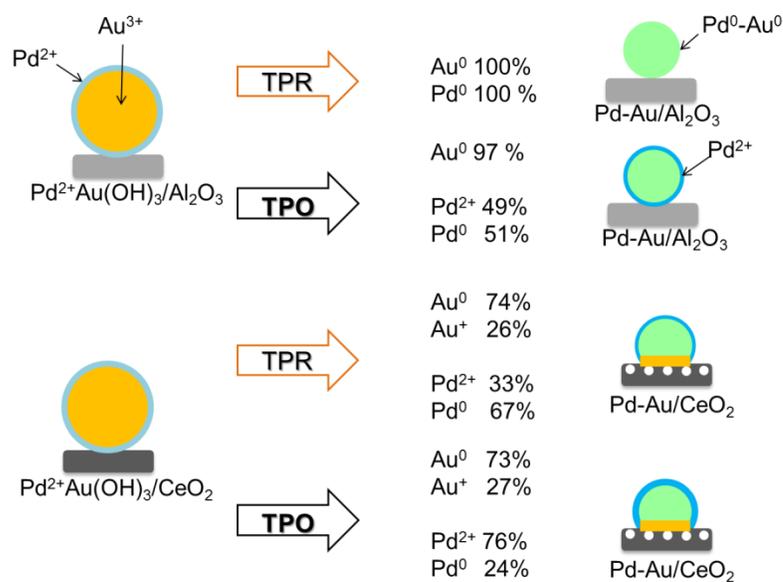
El tratamiento realizado a la muestras Pd-Au/Ce-H no dio como resultado únicamente la formación de la aleación, una porción de las especies encontradas fueron especies de Pd fueron PdO como película delgada sobre la aleación de Pd-Au (partículas similares a las propuestas en párrafo anterior) para el caso de los tratamientos en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> (contrario a la muestra soportada sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La interacción de las especies de oro con el CeO<sub>2</sub> dio como resultado la distorsión parcial de las partículas de oro y evito en parte la formación de la aleación.

Conclusiones parciales.

La selección del soporte y/o de O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> para el tratamiento térmico de los catalizadores afecta el contenido relativo de las especies catiónicas y metálicas del Au y Pd, así como, su distribución en las nanopartículas bimetálicas. El contenido de las especies catiónicas de Au es mayor para los catalizadores monometálicos oxidados y los soportados en CeO<sub>2</sub>. La adición de Pd en los catalizadores Au resultó en la formación de las estructuras tipo núcleo-coraza las cuales contienen Au, aleación Pd-Au y una película PdO (Au@Pd-Au@PdO), donde, el contenido relativo de las especies depende del tipo de soporte y el tratamiento térmico. En las figura 52 y figura 53 se representan de forma esquemática estas conclusiones.



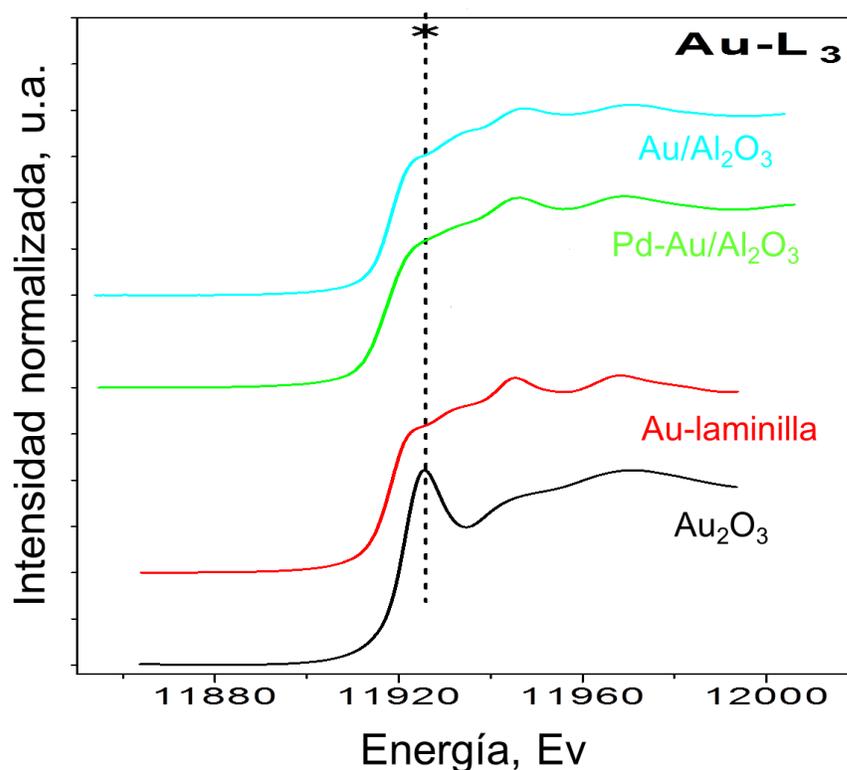
**Figura 52. Esquema del efecto del soporte y el tratamiento térmico en el contenido relativos de las especies de Au.**



**Figura 53. Esquema del efecto del soporte y el tratamiento térmico en el contenido relativos de las especies de Au.**

### 3.9 Estructura de las NPs mono y bimetálicas

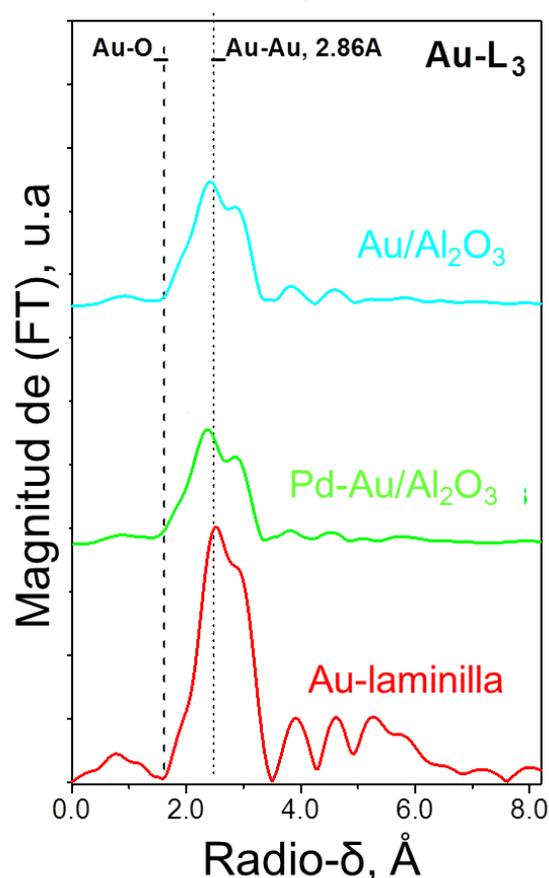
El número de coordinación es el número de los “primeros vecinos más cercanos”, es un parámetro característico e importante de la geometría y tamaño de un agregado sólido. Para agregados metálicos, su valor se puede medir directamente por la espectroscopia EXAFS. En la figura 54 se muestran los resultados de análisis realizados mediante la espectroscopia de estructura fina por absorción de rayos X para la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd-Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del tratamiento en H<sub>2</sub>. Este análisis se realizó con el objetivo de realizar una estimación del estado de oxidación del oro comparado los sistemas con las referencias de Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Miller et al., 2006) y el número de coordinación de las especies de oro.



**Figura 54.** Espectros de XANES correspondiente de las muestras después de TPR, la línea punteada corresponde al borde de adsorción del Au<sup>0</sup> L<sub>3</sub>.

En la figura anterior que corresponde a los espectros normalizados de XANES, se puede observar que al comparar el comportamiento de los espectros en la región cercana al borde de absorción, solo se encontró únicamente el estado metálico del Au

para las muestras frescas. En publicaciones anteriores se demostró que a temperaturas mayores de 350 °C se presenta la señal correspondiente a Au<sup>0</sup> (Kriventsov et al., 2009).



**Figura 55. Distribuciones de radios atómicos correspondientes de las muestras después de TPR.**

Al estudiar la función de distribución del radio atómico (RDFs) es posible estimar los arreglos locales de Au en las muestras que se muestran en la figura 55. Se empleó una laminilla de Au de referencia para la RDF esta laminilla se caracteriza por presentar una estructura fcc, el pico principal en esta curva corresponde a la distancia más corta entre átomos de Au-Au (situada en el eje x) y número de coordinación a la intensidad (CN) ( $R_{\text{Au-Au}} = 2.87 \text{ \AA}$ , CN = 12). Los resultados obtenidos en el análisis muestran radios muy cercanos –  $R_{\text{Au-Au}} \sim 2.86 \text{ \AA}$ , CN  $\sim 12.0$ . Se observaron dos picos en la gráfica que corresponde en la RDF de la muestra inicial de Au-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la figura 55 se aprecian dos picos de baja amplitud que se detectaron en la región de  $\sim 2.3 - 4.0$  a podría atribuirse distancias Au-O-Au. En el gráfico se observa las siguientes señales:  $R_{\text{Au-O}} = \sim$

1.98Å, CN ~ 5,9-6,0;  $R_{\text{Au-O-Au}} = \sim 3.06\text{Å}$ , CN ~ 2.2;  $R_{\text{Au-O-Au}} = \sim 3.69 - 3.74\text{Å}$ , CN ~ 2,3. La estructura del  $\text{Au}(\text{OH})_3$  no es similar a la del óxido de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ya que para este último los  $\text{Au}^{3+}$  se encuentran rodeados por oxígeno prácticamente octaédrica circundante. No hay presencia de  $\text{Au}^0$  especies para la muestra sin tratamiento. La forma de la RDF de la muestra Au/Al después de TPO es similar a la distribución obtenida para la laminilla de Au con estructura fcc. Sin embargo, la distancia de los radio es ligeramente más pequeña que para la distancia Au-Au típica ( $\sim 2.54 \text{ Å}$ ).

Los resultados obtenidos para esta muestra indican que el número de coordinación disminuye con respecto al Au en bulto, para esta muestra determinaron números de coordinación entre 5- 6.8. La disminución del CN puede ser explicado por algunas distorsiones de la estructura fcc de metal y por el efecto del tamaño de la partícula de Au. Se realizó una estimación de acuerdo al número de coordinación que tamaño de partícula debería de tener el Au, se encontró que el tamaño promedio debería de ser menor a 3 nm, [9]. No se encontró evidencia de que permanezca especie  $\text{Au}^{3+}$  para la muestra después de los tratamientos térmicos.

La forma de la RDF de la muestra de Au/Al después de TPR figura 55 d es en general similar a la muestra Au/Al después TPO, sin embargo, la amplitud dela señal corresponde al enlace Au-Au es menor al igual que la longitud de este radio.

Con este tipo de análisis también es posible estimar el número de coordinación y los posibles enlaces que se están formando, para realizar este análisis es necesario estudiar los espectro del Pd-K alejados más de 50 eV del borde de adsorción. En la figura 56 se observa que los espectros obtenidos para las muestras después de los tratamientos con  $\text{O}_2$  resultaron ser altamente desordenados, sin embargo en su mayoría presenta una forma muy similar con la regencia de PdO. Después de que la muestra es tratada en  $\text{H}_2$  muestran espectros más parecidos a las laminillas de Pd utilizadas como referencia sin embargo, estas son menos amplias y definidas lo que implica que estas partículas formadas no presentan la misma estructura que el material en bulto, este fenómeno se puede esperar cuando el número de coordinación es diferente o bien el ambiente químico está cambiando. El análisis de los espectros con una separación mayor a 50 eV del borde de adsorción permite estimar el número de coordinación los posibles enlaces que haya formado el elemento a analizar (en este caso Pd), en la

figura 57 se presentan los resultados para las más muestras mono y bimetalicas de Pd después de TPO y TPR.

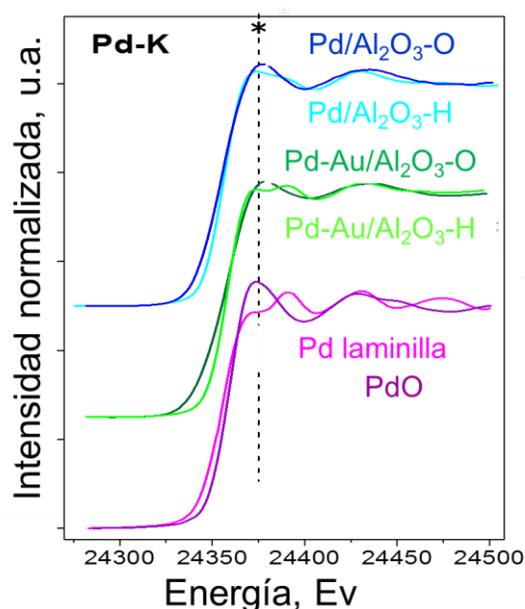


Figura 56. Espectros de XANES correspondiente de las muestras Pd TPO y TPR, Pd-Au TPO y TPR soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la línea punteada corresponde al borde de adsorción del  $\text{Pd}^0$  K.

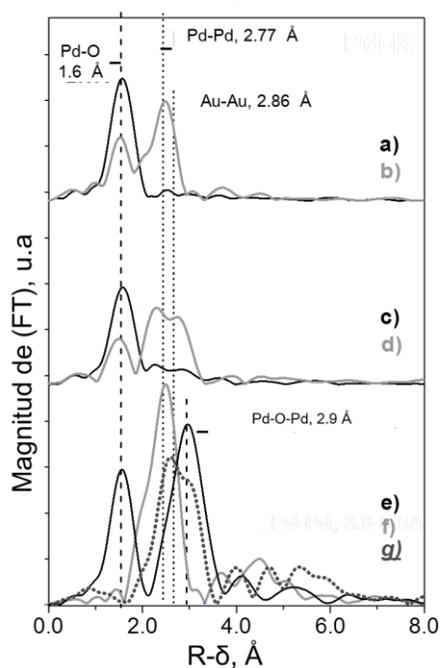


Figura 57 Perfiles de distribución radial de los átomos de Au y Pd que describen el arreglo local de átomos para las muestras: a) y b)  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) y d)  $\text{Pd-Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , TPO (líneas negras), TPR (líneas grises), muestras de referencia e)  $\text{PdO}$ , f) laminilla de Pd y g) laminilla de Au.

En la figura anterior se muestran las funciones de distribución radial (RDFs) que describen el arreglo local de los catalizadores analizados y de la referencia. La RDF para la laminilla de Au o Pd de referencia es típica de una estructura fcc. El pico principal en esta curva corresponde a la distancia Au-Au más corta ( $R_{\text{Au-Au}} = 2.87 \text{ \AA}$ ,  $N = 12$ ) (Base de datos ICSD, código 64701) ] y Pd-Pd ( $R_{\text{Pd-Pd}} = 2.77 \text{ \AA}$ ,  $N = 12$ ), el ajuste da un valor muy cercano para el Au ( $R_{\text{Au-Au}} \sim 2.86 \text{ \AA}$ ,  $N \sim 11.9$ ) y para el Pd ( $R_{\text{Pd-Pd}} \sim 2.77 \text{ \AA}$ ,  $N \sim 12$ ).

En la tabla 17 se presentan el análisis extraído de la figura 57, considerando que el pico más intenso corresponde a un número de coordinación 12.

Tabla 17: Propiedades estructurales calculadas de los espectros EXAFS (Pd-K) mostrando las distribuciones radiales y el número de coordinación de las muestras analizadas.

Muestra	PdO		Pd lamilla		Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TPO		AuPd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TPO		Au laminilla	
	R, Å	CN	R, Å	CN	R, Å	CN	R, Å	CN	R, Å	CN
Pd-O	1.5	7.4			~1.5	~6.8	1.5	3.5	---	---
Pd-Pd	---	---	2.5	12.0	~2.5	>1	---	>1	---	---
Pd-O-Pd	2.9	10	---	---	--	--	---	---	---	---
Pd-Au	---	---	---	---	---	---	~2.77-2.79	~1	---	---
Au-Au	---	---	---	---	---	---	---	---	2.86	12.0

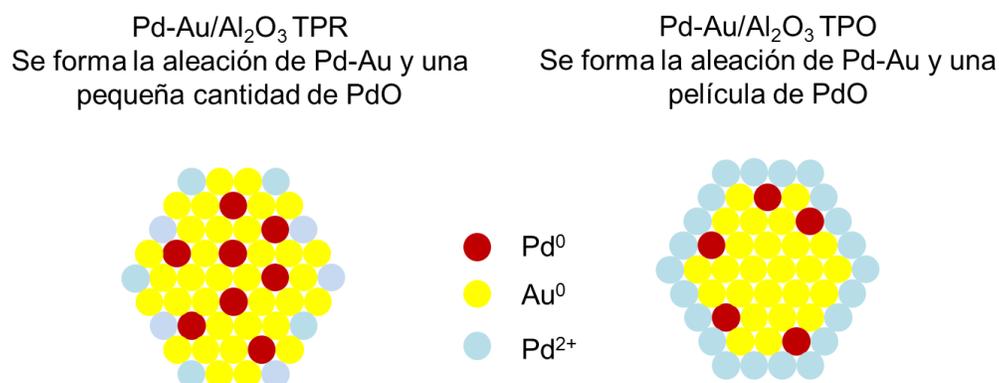
Como observa en los datos presentados en la tabla para la muestra Au-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se determinó la presencia de la fase metálica y la fase oxidada, pero con una menor contribución comparada con la que se obtuvo de la distancia de Pd-Au en el modelo estructural. Cabe señalar que la amplitud de los picos también es bastante distante. Además, al comparar los resultados obtenidos para el oro coincide con los resultados presentados en por XPS y UV-Vis, ya que la amplitud de la señal y el radio fueron ligeramente modificados por la adición de paladio en el sistema. Pero, la mayor parte del oro está presente en forma de Au<sup>0</sup>.

De acuerdo con ambos modelos estructurales, los cationes  $\text{Au}^{3+}$  están localizados en los alrededores del oxígeno octaédrico ligeramente distorsionado. Esta estructura no es típica para el óxido  $\text{Au}_2\text{O}_3$  en bulto y corresponde más a un sistema que interactúa con el soporte Al-O-Au. Desafortunadamente, un análisis detallado de los dos grupos de distancias que se obtuvieron por ambos modelos (comparado con el que se mencionó anteriormente del bulto) no permite hacer una elección simple entre estos modelos debido a que no se obtuvo una buena correspondencia de los picos debido a algunas diferencias de las distancias Au-O-Al y Au-O-Au; así como a los bajos valores de los correspondientes números de coordinación. Esta discrepancia puede ser explicada parcialmente por la distorsión de la subred del catión y la formación de un sistema nanométrico. Al parecer, ambos sistemas distorsionados hidróxido/óxido de oro y el sistema de láminas mixtas Al-O-Au se formaron en la superficie del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tal vez la contribución de la última fase (el sistema de láminas mixtas) es más grande, para alcanzar un número de coordinación más alto para el oxígeno más cercano en los alrededores. Por otro lado, se podría asumir que el hidróxido/óxido de oro distorsionado que se formó tiene un inusual alto nivel de oxígeno circundante más cercano, el cual está cerca del octaédrico.

La forma de las RDFs de todos los catalizadores reducidos a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 57, abajo: d-g) es en general similar a la laminilla de oro con una estructura fcc; sin embargo, la amplitud de los primeros picos de Au-Au (la distancia metálica más corta Au-Au  $\sim 2.86$ ) se disminuye cuando se compara con la referencia. Se observó una tendencia similar para las distancias Au-Au siguientes. No se encontraron características que indicaran la presencia de especies Au-O en estos catalizadores, dentro del límite de detección.

Conclusiones parciales.

Este análisis permitió confirmar los resultados obtenidos con el análisis XPS, en el cual se demuestra que el gas empleado en los tratamientos térmicos, afecta la distribución de las especies de Au y Pd en los catalizadores monometálicos. Además, en los catalizadores bimetálicos el tipo de tratamiento térmico determina la estructura de las partículas bimetálicas de Au-Pd. En la figura 58 se presenta esquemáticamente esta conclusión.



**Figura 58.** Esquema del efecto del tipo de tratamiento térmico en la estructura de los catalizadores bimetalícos.

### 3.10 Actividad catalítica en las reacciones de oxidación selectiva

En el capítulo anterior se logró encontrar varias características de las muestras estudiadas, entre ellas se encontró que los óxidos empleados como soportes presentan propiedades diferentes como área superficial, tamaño de poros, acidez y que además pueden cambiar sus propiedades en soluciones acuosas. Estas características afectan a las propiedades de los catalizadores tratados térmicamente en diferentes medios. El área superficial de los soportes, afecto al tamaño de la partícula de oro depositada en el óxido, en soportes con mayor área superficial el tamaño de partícula de Au es menor. Sin embargo, para el caso del óxido reducible (CeO<sub>2</sub>) se puede presentar el proceso de redispersión del Au en los defectos estructurales formados en el CeO<sub>2</sub>. La propiedad del MgO de formar Mg(OH)<sub>2</sub> durante el depósito de Au puede provocar la formación de defectos estructurales debido a reconstrucción que está sufriendo el arreglo cristalino, este fenómeno dio como resultado mayor resistencia térmica del precursor de Au. El depósito del segundo metal (Pd), modifico el estado electrónico de los dos metales (Au y Pd). Además, el tipo de tratamiento térmico dio como resultado la formación de diferentes estructuras (aleaciones y/o núcleo-coraza). Además, la técnica de EXAFS

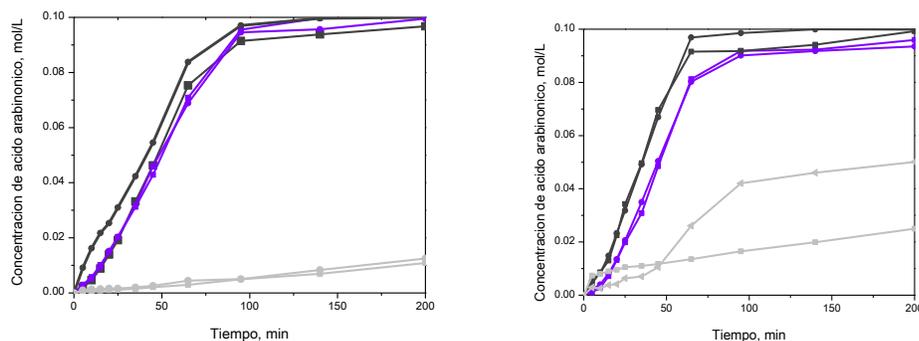
permitió detectar la presencia de partículas de Au y de Pd con un tamaño de partícula por debajo del límite de detección del equipo de microscopia electrónica de transmisión.

Los factores anteriormente mencionados pueden afectar a la actividad de los catalizados en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva de los tres diferentes alcoholes. La diferencia de los sistemas reacción se presente en las propiedades de los alcoholes (arabinosa, HRM y alcohol bencílico) y en las condiciones de la reacción. La molécula de la arabinosa ( $C_5H_8O_5$ ) se caracteriza por ser un poliol, además esta molécula puede presentarse en forma cíclica como alifática. La oxidación de la arabinosa para la formación del ácido arabinonico se lleva a cabo en el grupo carbonilo. El HMR ( $C_{20}H_{21}O_7$ ) es un polifenol cuya molécula es considerablemente grande. La reacción de oxidación de HMR (alcohol secundario) para formar el OxoMAT (cetona) debe realizarse en el grupo del alcohol que se encuentra cercano al centro de la molécula. Por lo tanto esta reacción puede ser afectada por impedimentos estéricos y por lo tanto el tamaño de poro del catalizador puede ser un factor determinante. La molécula del alcohol bencílico cuya fórmula es  $C_6H_5CH_2OH$ . En la reacción de oxidación del alcohol bencílico para la formación del benzoato de metilo en presencia de metanol no se espera impedimentos estéricos.

### 3.10.1 Arabinosa a ácido arabinónico

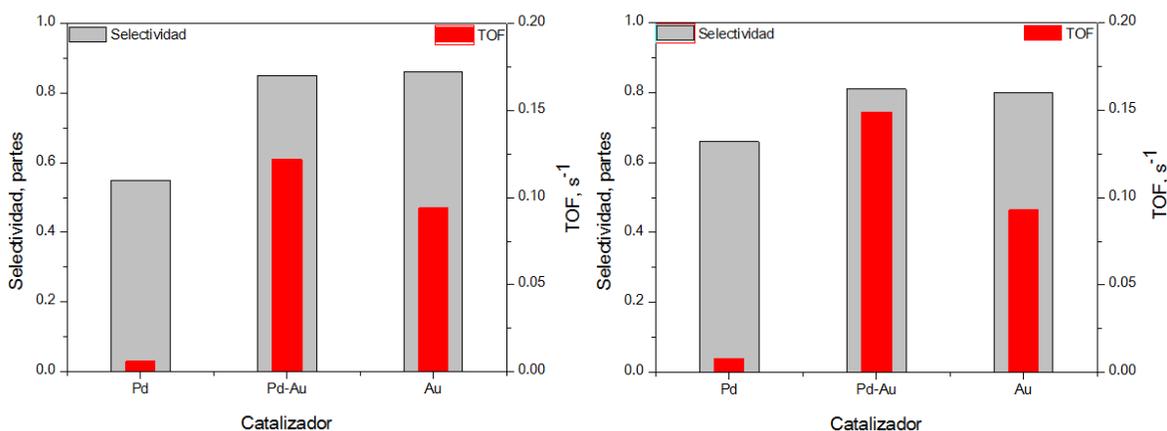
Para esta sección se presenta y se discute los resultados encontrados para la oxidación de arabinosa a ácido arabinónico (figura 14) sobre los catalizadores de Au, Pd y Pd-Au soportados sobre  $CeO_2$  y  $Al_2O_3$ . El producto de la reacción es un ácido, el cual debido a su acumulación conforme avanza la reacción modifica el pH en el reactor, por lo tanto fue necesario mantener el pH constante (a 8) por medio de una inyección automática de NaOH. No se observó efecto de lixiviación de los metales (oro o paladio) para ninguno de los catalizadores estudiados durante la reacción de acuerdo a los resultados de ICP.

Para las muestras de Pd, Au y Pd-Au se observó la formación del ácido arabinonico durante el tiempo de reacción (200 min) como se muestran en la figura 59. En las curvas se muestra que los catalizadores que contienen Au y Pd-Au presentaron una formación del 100 % del producto deseado.

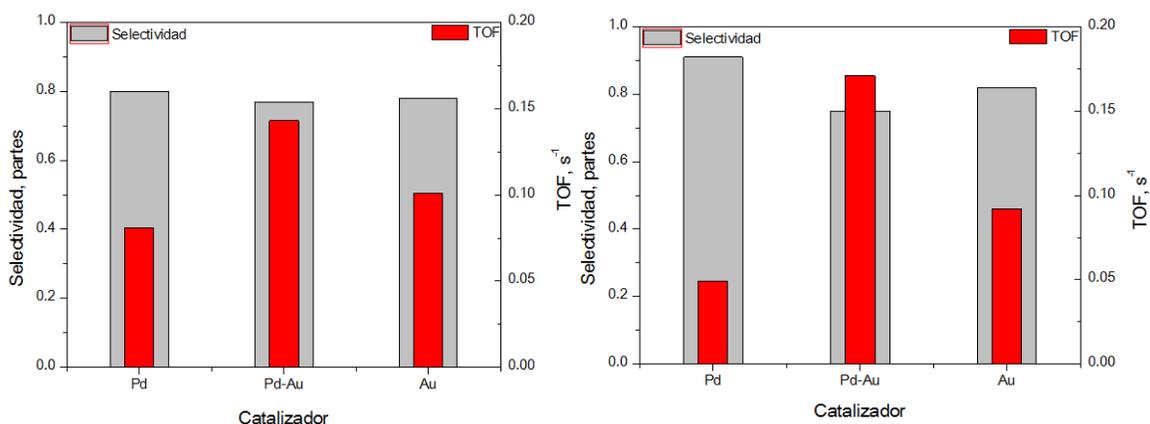


**Figura 59: Formación de ácido arabinónico por la oxidación aeróbica selectiva de la arabinosa sobre los catalizadores soportados en alúmina (izquierda) y en ceria (derecha). Las líneas con cuadros corresponden TPR y las líneas con círculos a las muestras TPO. Las líneas grises claras corresponden a los catalizadores monometálicos de Pd, líneas moradas monometálicos de Au y líneas gris oscuro bimetalógicos Pd-Au.**

Para el análisis adecuado de las propiedades catalíticas de las muestras estudiadas fue necesario realizar el análisis de actividad catalítica en función de las frecuencias de transformación (Turn Over Frequency TOF). Al realizar este análisis se considera el tamaño de la partícula metálica y la conversión de arabinosa a los 50 min de reacción. Los resultados correspondientes a este análisis se presentan en las siguientes figuras (figura 60 y figura 61).



**Figura 60. TOF y selectividad para la reacción de oxidación de la arabinosa a ácido arabinónico después de 50 min de reacción sobre nanopartículas de Au, Pd y Pd-Au soportadas en  $Al_2O_3$ , tratadas en  $H_2$  (izquierda) ó en  $O_2$  (derecha).**



**Figura 61. TOF y selectividad para la reacción de oxidación de la arabinosa a ácido arabinónico después de 50 min de reacción sobre nanopartículas de Au, Pd y Pd-Au soportadas en CeO<sub>2</sub>, tratadas en H<sub>2</sub> (izquierda) ó en O<sub>2</sub> (derecha).**

En la figura 61 que se presentó para de los catalizadores de Pd se fue después de un tiempo de reacción de 200 min, ya que estas muestras presentaron valores de conversión bajos. La selectividad se define como el número total de moles de ácido arabinónico formados sobre el número total de moles de arabinosa convertidos para el tiempo de reacción dado.

La actividad catalítica (TOF) de los catalizadores de Au soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del tratamiento térmico en oxígeno ó hidrógeno es prácticamente igual con el catalizador de Au soportado en CeO<sub>2</sub> tratado en O<sub>2</sub>, por lo tanto las propiedades de los catalizadores monometálicos de Au no depende de la acidez y área superficial del soporte. La redistribución de las especies de Au sobre CeO<sub>2</sub> parcialmente reducida durante el tratamiento en H<sub>2</sub> resultó un aumento leve de la actividad catalítica.

Por otra parte la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor que la de los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>. Para los catalizadores de Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encuentro únicamente la presencia de especies de PdO (de acuerdo a los resultados obtenidos por XPS, ver sección 3.8). Es posible proponer que PdO no es activa en esta reacción. Su Para la muestra de Pd/CeO<sub>2</sub> tratada en H<sub>2</sub> se encontró aproximadamente un 50 % de especies de Pd<sup>0</sup> y el resto es PdO y este catalizador mostró mayor actividad entre todos los catalizadores monometálicos de Pd, esta muestra es la presenta la mayor actividad catalítica, lo que

nos permite suponer que una de las especies más activa son los estados metálicos de Au y del Pd, además la selectividad de la reacción es superior para las muestras soportadas en CeO<sub>2</sub>. Los catalizadores de Pd-Au mostraron un efecto sinérgico ya que presentaron mayor actividad y selectividad en comparación con los catalizadores monometálicos. Por consiguiente se puede asumir que la presencia de especies de Pd-Au es un factor clave de alta actividad de estos catalizadores en la oxidación de arabinosa.

Estos resultados coinciden con el comportamiento observado en la oxidación de otros azúcares y alcoholes tales como d-lactosa y glicerol reportado en la literatura [23-27]. Al comparar los catalizadores de Pd y Au se reveló que los catalizadores de Au eran más activos y selectivos para la producción del primer producto de reacción, y para la formación del ácido lactobiónico en los catalizadores de Pd. Los catalizadores bimetalicos de Pd-Au en la oxidación de glicerol presentaron una mayor selectividad a ácido glicérico en comparación con el Au monometálicos, de esta forma se demostró que existe una sinergia entre estos dos metales.

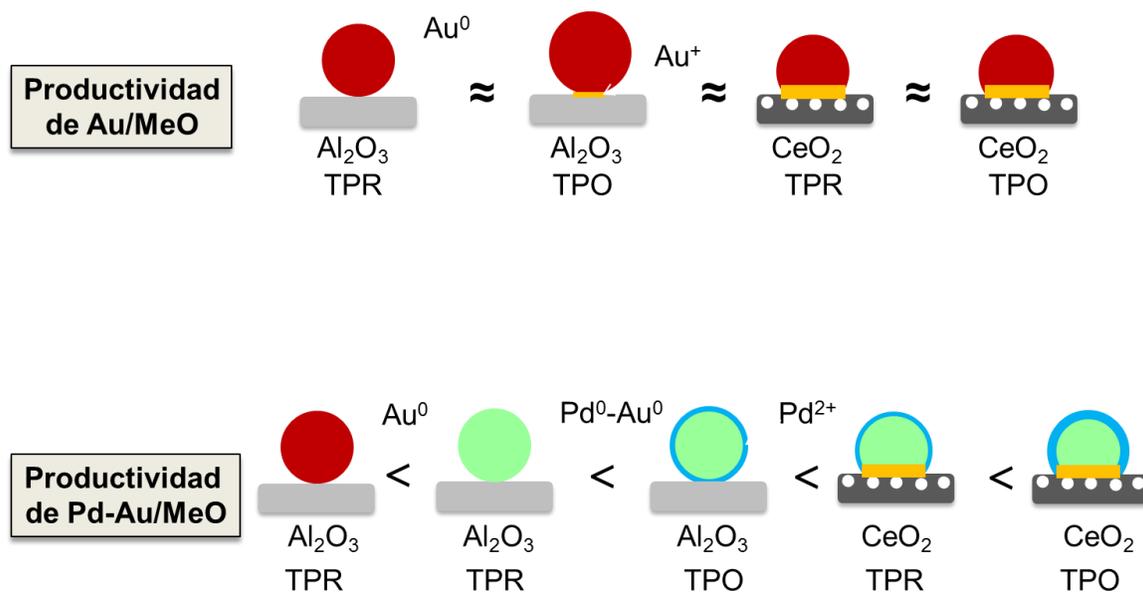
Generalmente, en la literatura se ha encontrado que los catalizadores bimetalicos soportados sobre óxido de cerio se caracterizan por presentar mayor actividad que los soportados en alúmina, esta tendencia es parecida a los resultados obtenidos en este trabajo. Además, los autores no observaron efecto del tipo de tratamiento a la actividad. Esto es diferente con nuestros resultados, posiblemente por la diferencia en tamaño de las partículas metálicas depositada, el tamaño de partícula depositada es menor para nuestros materiales, y por lo tanto se podría esperar mayor impacto de los tratamientos térmicos a la estructura de las nanopartículas formadas.

El estudio presentado en el capítulo 3 permitió evaluar el efecto de los tratamientos térmicos a la estructura de las nanopartículas de Pd-Au. Los tratamientos en H<sub>2</sub> generaron una mayor proporción de especies de Pd<sup>0</sup> que están formando la aleación de Pd-Au comparándolas con las muestras tratadas en O<sub>2</sub> ya que además se forma una película de PdO (estructuras tipo núcleo-coraza) sobre la superficie de la aleación. Las estructuras tipo núcleo-coraza, en las cuales el núcleo está formado por partículas de Au<sup>0</sup> con algunas capas superficiales de la aleación Pd-Au, se caracterizó por presentar mayor actividad catalítica. Las especies de Pd pueden formar el PdO y la aleación de Pd-Au, la relación entre estas estructuras depende del tipo de soporte.

Para las muestras de Pd-Au/CeO<sub>2</sub> el efecto de la formación de aleación es menor ya que existe una competencia entre las interacciones metal-metal y metal-soporte.

Conclusiones parciales.

El estudio de las propiedades catalíticas para la reacción oxidación de arabinosa, permite concluir que la actividad catalítica de los catalizadores monometálicos de Au, depende vagamente de las propiedades del soporte. Sin embargo, se encontró que para los catalizadores bimetálicos de Pd-Au hay un efecto sinérgico y que este efecto es mayor cuando mayor es la cantidad de especies de PdO que encuentren dispersados en la superficie. Esquemáticamente se plasma esta conclusión en la.

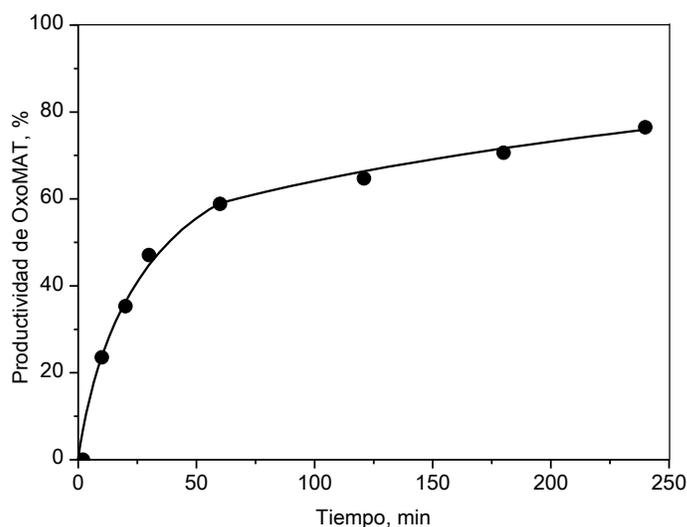


**Figura 62.** Esquema del efecto de las especies de Au y Pd presentes en la superficie de los catalizadores en la formación del ácido arabinico.

### 3.10.2 Hidroximatairesinol a Oxomatairesinol

En esta sección se presentan y discuten los resultados relacionados a la oxidación del HRM para formar el OxoMAT (figura 13). Para esta reacción se realizaron pruebas de actividad catalítica para los soportes (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CeO<sub>2</sub>) y los catalizadores (Au, Pd y Pd-Au) soportados.

En la tabla 18 se presentan los valores de TOF y la productividad hacia los diferentes productos (sección 2.2.10). Los valores de TOF se compararon para los diferentes catalizadores después de 10 min de reacción, tiempo al que corresponde la parte lineal de las curvas de cinética. La formación del OxoMAT se expresa en términos de su productividad, la cual se obtiene por la multiplicación de la conversión del HMR y la selectividad de la formación del OxoMAT. Una curva típica de la productividad de OxoMAT se presenta en la figura 63.



**Figura 63. Productividad del OxoMAT en la reacción de oxidación aeróbica selectiva del HMR para el catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de TPR.**

Se observó que los soportes debido a sus propiedades (ácidos y básicas) pueden activar la transformación de HMR a diferentes productos sin oxidación. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> son activos para la isomerización del HMR2 a HMR1 y la formación del Coni. La alúmina activó la isomerización del HMR2 a MHR1 lo cual, podría indicar la presencia de sitios ácido de Lewis es necesaria para adsorber al HMR sin activar el proceso de condensación. Por otra parte, el MgO activó la transformación de HMR más profundo ya que, conduce al proceso de condensación con la formación de ConiA (tabla 18).

El depósito del Pd en los soportes no activo la oxidación del HMR. Este efecto puede explicarse debido a que el Pd puede re-oxidarse en la presencia de O<sub>2</sub> y formar el PdO la cual no es una especie activa para la oxidación del HMR.

El depósito de Au sobre los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$  activó la reacción de oxidación con la formación del producto deseado OxoMAT. Sin embargo, el depósito de Au sobre MgO no afectó el desempeño catalítico ya que, el proceso de condensación se mantiene como la ruta dominante. Por lo tanto, se podría proponer que las propiedades catalíticas del soporte dominan sobre las del Au.

El catalizador de Au soportado sobre alúmina (óxido con mayor contenido de sitios ácidos) se caracterizó por presentar mayor actividad catalítica, lo cual nos indica que la acidez del soporte mejora la selectividad de la reacción. La presencia de sitios ácidos es necesaria para la adsorción y activación del HMR en la superficie del catalizador.

Se realizó un análisis comparativo del desempeño catalítico de dos catalizadores de Au soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferente estructura de poros: una muestra de alúmina comercial con tamaño promedio de poros de 5 nm y otra sintetizada por el método Sol-Gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) con tamaño promedio de poros de 12 nm. Debido a la naturaleza de su método de preparación la  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  se caracteriza por presentar sitios ácidos más fuertes, como se muestra en la tabla 19.

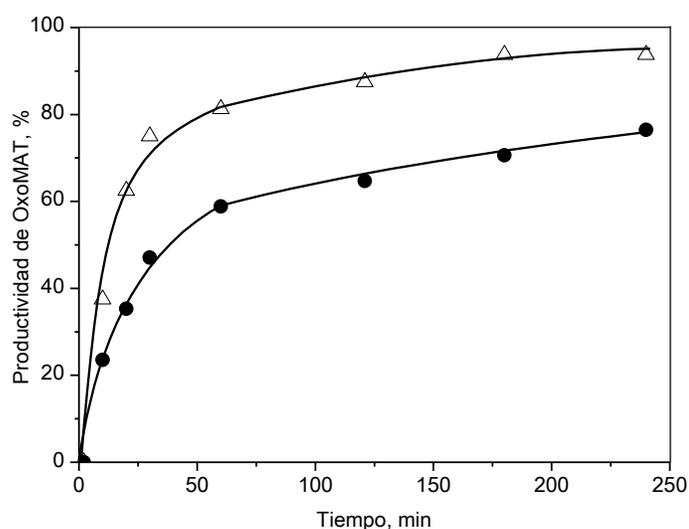
Tabla 18. Actividad catalítica de los catalizadores de Pd, Au y Pd-Au en la reacción de oxidación aeróbica selectiva de HMR2.

Catalizador	TOF, $\text{s}^{-1}$	Productividad, %			
		OxoMAT	HMR1	Coni	ConiA
<b>MgO</b>	0	0	0	0	100
<b>Pd/MgO</b>	0	0	0	0	100
<b>Au/MgO</b>	0	0	0	0	100
<b>Pd-Au/ MgO</b>	0	0	0	0	100
<b>CeO<sub>2</sub></b>	0	0	4	16	0
<b>Pd/ CeO<sub>2</sub></b>	0	0	2	3	2
<b>Au/ CeO<sub>2</sub></b>	0.035	<b>20</b>	0	11	0
<b>Pd-Au/ CeO<sub>2</sub></b>	--	<b>20</b>	0	12	0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	<b>0</b>	11	24	0
<b>Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0	<b>0</b>	5	3	1
<b>Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.117	<b>74</b>	0	0	0
<b>Pd-Au/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	--	<b>68</b>	0	0	0

Tabla 19. Propiedades de acides y tamaño de poro de las diferentes alúminas.

SOPORTE	LAS, $\mu\text{mol/g}$			Tamaño de poro, nm
	Débil	Medio	Fuerte	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$	0	0	20	12
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15	10	0	5

Las estimaciones de los valores de TOF para las muestras de  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  se realizaron después de 10 min de reacción. Los valores obtenidos fueron de 0.117 y 0.115  $\text{s}^{-1}$ , respectivamente. Si bien los valores calculados fueron similares en el inicio de la reacción. Sin embargo, después de 60 min de reacción el Au soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se desactivo más rápido comparado con el catalizador  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  como se muestra en la figura 64.

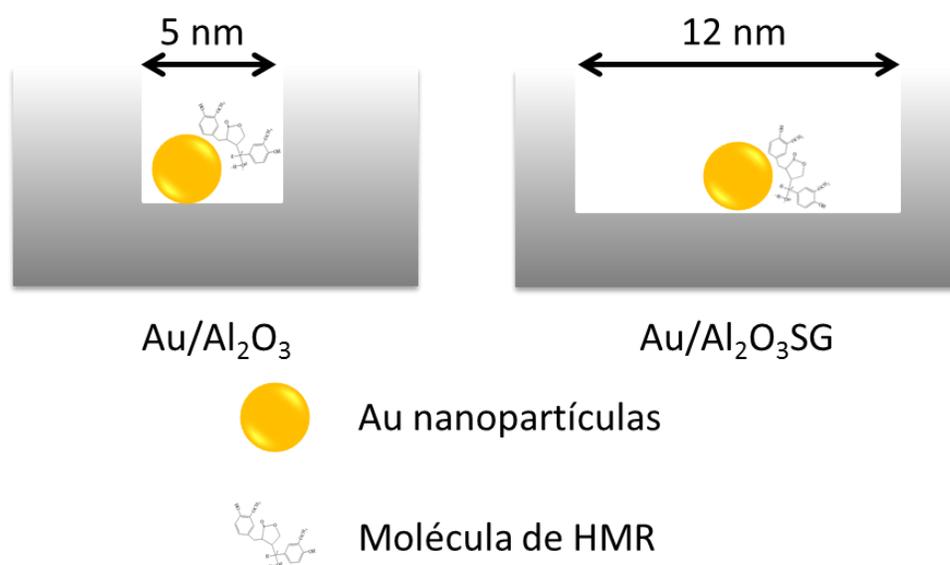


**Figura 64.** Productividad del OxoMAT en la reacción de oxidación aeróbica selectiva del HRM,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  círculos y  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$  triángulos. Antes de la reacción las muestras fueron tratadas en  $\text{H}_2$ .

La similitud de la actividad catalítica (valores de TOF) al inicio de la reacción de los dos catalizadores, podría ser explicada por su equivalencia en la naturaleza de las partículas de Au. En ambos catalizadores se presentan partículas de Au con un

tamaño promedio de 2.4 nm. Además, no se encontró la presencia de otras especies de Au.

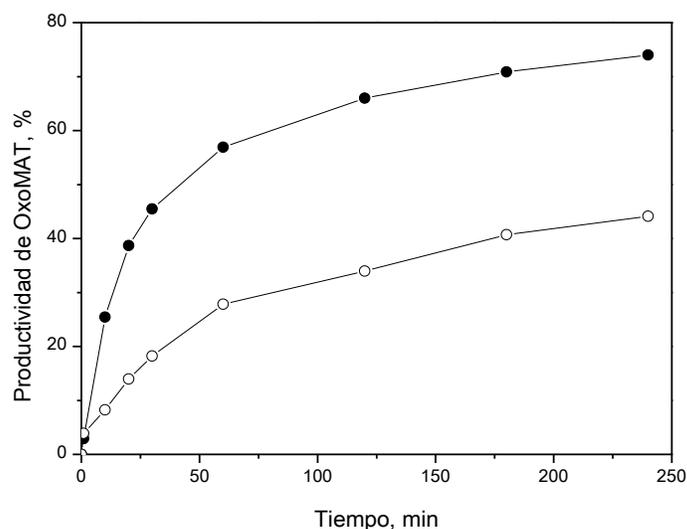
Por otro lado el producto (OxoMAT) y el reactivo (HMR) tienen un tamaño de molécula aproximadamente de 2.5 nm por lo tanto, conforme avanza la reacción se puede esperar complicaciones de transporte de masa en el caso del catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por su menor tamaño de poros. La presencia de poros de mayor diámetro en el catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SG dio como resultado mayor productividad de OxoMAT, ya que no se limita el transporte de masa comparado con el catalizador Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 65).



**Figura 65. Esquema de adsorción de la molécula del HMR, sobre los catalizadores de Au soportados.**

El tratamiento térmico de los catalizadores en diferentes gases modifica la naturaleza de las partículas de Au. El tratamiento en H<sub>2</sub> resultó en la formación de nanopartículas metálicas de Au, mientras que después de TPO se formó una cierta cantidad de especies de Au catiónicas. En la figura 66 se presenta el efecto de las especies Au<sup>0</sup> y Au<sup>+</sup> en la actividad de los catalizadores de Au soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El tratamiento térmico en O<sub>2</sub> resultó en un aumento en la productividad del OxoMAT del doble comparado con la productividad después de TPR. Por lo tanto se puede proponer que las especies de Au<sup>+</sup> son activos en la oxidación de HMR.



**Figura 66. Productividad de OxoMAT para los catalizadores de Au soportados sobre  $Al_2O_3$ . Después de TPO (●) y después de TPR (○).**

El tratamiento térmico en  $O_2$  afecta el estado de las especies de Au, así como, a la superficie del soporte. Para el catalizador  $Au/Al_2O_3$  se mostró mayor disminución de la cantidad de carbonatos sobre su superficie después del tratamiento en  $O_2$  comparado con TPR (sección 3.6). La eliminación los carbonatos de la superficie puede resultar en la aparición de nuevos sitios efectivos para la adsorción de HMR.

Al contrario con la reacción de oxidación de la arabinosa, no se observó el efecto sinérgico para los catalizadores Pd-Au en la oxidación de hidroximatairesinol (HMR) a oxomatairesinol (OxoMAT). La actividad catalítica de los calzadores de Pd-Au en la oxidación de HMR es ligeramente menor a la de los catalizadores de Au (tabla 19). En la superficie de los catalizadores bimetálicos se observó la formación de una película de PdO (sección 3.9) la cual no es activa en la oxidación del HMR. Por lo tanto, se puede proponer que el bloqueo parcial de las partículas de Au con la película de PdO es responsable en la disminución de la actividad catalítica de los catalizadores bimetálicos de Pd-Au.

En resumen, para la reacción de oxidación de HMR a OxoMAT se puede concluir que la acidez de la superficie del catalizador es un factor determinante en el desempeño catalítico. El estado de oxidación de Au afecta a las propiedades catalíticas, la presencia de  $Au^+$  resultó en el aumento al doble de la productividad de OxoMAT.

Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos, permiten dilucidar, que la actividad catalítica en la oxidación del HMR, depende notoriamente de las propiedades de acidez del soporte, para soportes con sitios ácidos más fuertes en la superficie se logra una selectividad de 100 % hacia el OxoMAT y una conversión mayor a 65 %. Además, se encontró que la presencia de poros con mayor tamaño favorecen a la difusión de los reactivos y productos en los hacia los sitios activos

### **3.10.3 Oxidación del alcohol bencílico empleando metanol como solvente**

En esta sección se presentan y discuten los resultados relacionados a la oxidación del alcohol bencílico (figura 15) empleando metanol como solvente. Para esta reacción se realizaron pruebas de actividad catalítica de los catalizadores de Au soportados en los óxidos de  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  ó  $MgO$  después del tratamiento térmico en  $H_2$ .

Esta reacción se compone de dos etapas: la primera etapa, la oxidación del alcohol; y la segunda etapa, la condensación a éster. En el proceso de oxidación podría formarse el benzaldehído y/o el ácido benzoico; en el proceso de condensación el benzoato de metilo y el benzoato de bencilo. Sin embargo, la formación del ácido benzoico es prácticamente nula, ya que la presencia del metanol disminuye la probabilidad de formarlo. Por otra parte, en la etapa de condensación el benzoato de metilo es el producto principal para todos los catalizadores. La reacción de oxidación se lleva a cabo en la presencia de las especies de Au, ya que la actividad de los soportes en esta reacción es prácticamente nula. La reacción de condensación requiere la presencia del alcohol y el producto de la oxidación parcial del alcohol bencílico en la superficie del catalizador.

Previamente se estudió la actividad en la reacción para el catalizador de Au/MgO empleado diferentes solventes (tolueno y metanol). El solvente en el que se encontró la mejor actividad catalítica fue el metanol. Además, se estudió el efecto de la temperatura (100, 110 y 120 °C) y de concentración de alcohol bencílico (0.4, 1.2, 2.5 M). Se encontró que al aumentar la temperatura se mejora conversión y la selectividad. El aumento de la concentración del reactivo incrementó la conversión pero se disminuyó la selectividad del producto deseado (benzoato de metilo), ya que favoreció a la

formación el benzoato de bencilo y el benzaldehído (Costa et al., 2012). En base de este estudio se seleccionaron las siguientes condiciones: temperatura 110 °C, concentración de alcohol bencílico 1.25 M y como solvente metanol.

En la figura 67 se muestra el desempeño catalítico de los catalizadores de Au en la reacción de oxidación del alcohol bencílico. La actividad catalítica se expresa en términos de TON, el cual indica el número de veces que ocurre una reacción por un sitio activo considerando la formación de los diferentes productos. Se considero que solo los átomos de Au en la superficie de la partícula son sitios activos, y que estos átomos presentan la misma actividad catalítica (sección 2.2.10).

Los catalizadores Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> se caracterizaron por presentar baja selectividad a benzoato de metilo tan solo del 36 y 25 %, respectivamente (tabla 20). Por otra parte, el catalizador Au/MgO presentó una selectividad a benzoato de metilo de 57 %. La actividad catalítica expresada en unidades de TON permite observar que el catalizador de Au/MgO presenta las mejores propiedades. La actividad catalítica de los catalizadores de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/CeO<sub>2</sub> es similar entre ellos y 4 veces menor que la actividad del catalizador Au/MgO (figura 67).

En esta reacción hay dos procesos principales: i) la activación de oxígeno y ii) la activación del alcohol. De acuerdo al análisis de literatura la eficiencia para activar el oxígeno para los catalizadores de Au depende del tamaño de partícula y la interface Au-soporte. Las partículas activan el oxígeno debido a la presencia de átomos de Au no saturados sobre la superficie de la partícula. Al disminuir el tamaño de la partícula de Au se aumenta el contenido relativo de los átomos de Au no saturados por lo tanto, se aumenta la eficiencia en la activación de oxígeno. Además, el empleo de soportes reducibles mejora la activación de oxígeno en la interface Au-soporte. Los catalizadores de Au/CeO<sub>2</sub> y Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan con un tamaño promedio de partícula de Au de 2.4 nm mientras, que el catalizador de Au/MgO tiene partículas con un tamaño mayor, 3.4 nm. Por otra parte solo el CeO<sub>2</sub> es un óxido reducible. Por lo tanto, se propone un orden de los catalizadores respecto a su eficiencia en la activación del oxígeno: Au/CeO<sub>2</sub>>Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Au/MgO. El análisis anterior nos permite concluir que el proceso de activación de oxígeno no es un paso determinante ya que, los resultados de actividad catalítica presentan una tendencia diferente Au/MgO >Au/CeO<sub>2</sub>~Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (figura 67).

Tabla 20. Conversión y selectividad de los catalizadores en la reacción de oxidación del alcohol bencílico después de 8 horas de reacción (Temperatura 110 °C, Presión de O<sub>2</sub> 10 atmosferas, concentración del alcohol bencílico 1.25 M y 10 mg de catalizador).

Catalizador	Conversión de alcohol bencílico, %	Selectividad, %			
		Benzaldehído	Benzoato de metilo	Benzoato de bencilo	Otros
Au/MgO	96	33	57	10	0
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	67	41	36	11	12
Au/CeO <sub>2</sub>	92	60	25	11	4

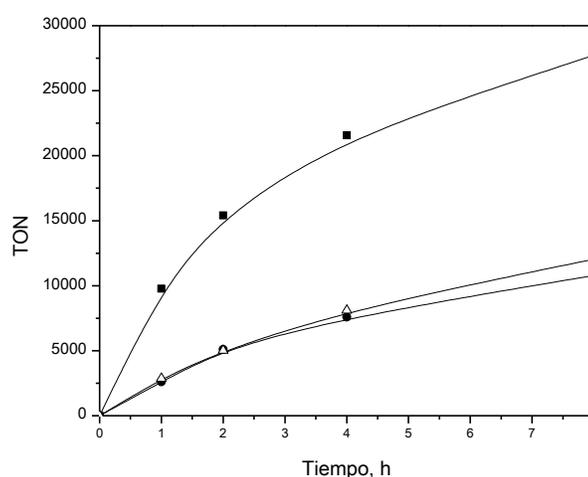


Figura 67. TON de la oxidación del alcohol bencílico empleando metanol como solvente. Au/MgO (●), Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (■) y Au/CeO<sub>2</sub> (Δ).

Por esta razón es necesario analizar la eficiencia de los catalizadores en la activación del alcohol. Las tendencias reportadas indican (Abad A., et al., 2008) que las superficies básicas presentan mayor eficiencia en la activación del alcohol. De tal forma que el orden de basicidad de los soportes es: MgO > CeO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ishida et al., 2012). Esta tendencia corresponde al orden de la actividad catalítica en la oxidación del alcohol bencílico. Por lo tanto, se concluye que el factor determinante es la capacidad de la superficie del catalizador para activar al alcohol bencílico.

La electronegatividad del ion del metal en el soporte determina las propiedades ácido-base: la disminución de este valor corresponde al aumento en la basicidad del soporte (Takei et al., 2012).

La electronegatividad del ion del metal en el soporte fue calculado usando la siguiente ecuación (Tanaka y Ozaki, 1967):

$$\chi_i = (1 + 2Z) \cdot \chi_o \quad (17)$$

Donde:

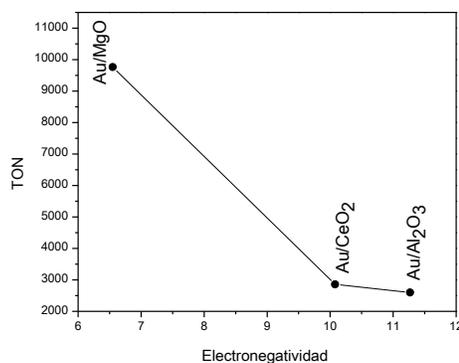
$\chi_o$  = Electronegatividad de Pauling del metal.

Z = Carga del ion del metal

Los valores calculados de la electronegatividad del ion del metal que corresponde a los catalizadores en estudio se presentan en la tabla 21. Estos valores fueron comparados con la actividad catalítica en la oxidación del alcohol bencílico después de una hora de reacción (figura 67). Se observó que la actividad catalítica es proporcional a la basicidad de catalizador, mientras más básico es el soporte del catalizador es mayor su actividad catalítica (figura 68). La pequeña diferencia en electronegatividad del ion del metal en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{CeO}_2$  corresponde a la leve diferencia en la actividad catalítica entre  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Au}/\text{CeO}_2$ .

Tabla 21. Estimación de la electronegatividad de los iones del metal de los soportes.

Elemento	Electronegatividad de Pauling,	Carga del ion	Electronegatividad del ion
Mg	1.31	2+	6.55
Ce	1.12	4+	10.08
Al	1.61	3+	11.27



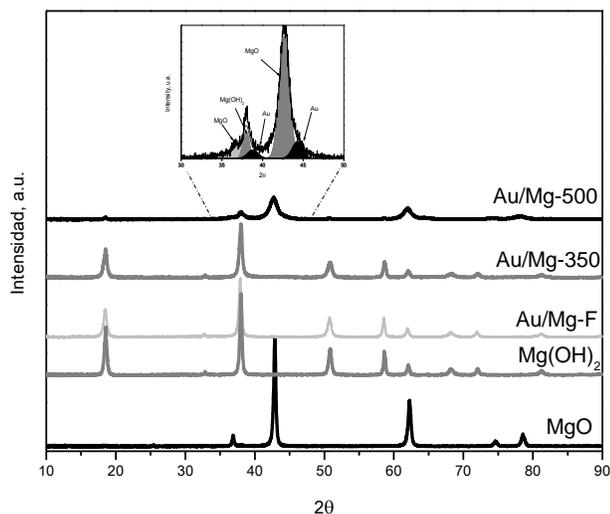
**Figura 68. Correlación entre la actividad catalítica después de una hora de reacción y la electronegatividad de los iones del metal del soporte.**

El catalizador Au/MgO presento la mejor actividad catalítica en esta reacción. Sin embargo, la superficie del MgO puede ser modificada fácilmente en soluciones acuosas (ácidas o básicas). Como se discutió en la sección 3.2 el método de depósito del Au en la superficie de MgO provoco la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Sin embargo, por el tratamiento térmico a  $480\text{ }^\circ\text{C}$  es posible descomponer  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y formar el MgO (Itatani et al., 1988).

Por lo tanto, con la finalidad de estimar el efecto de los cambios de fase del soporte en la actividad catalítica, se realizó el tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$  a la muestra tratada anteriormente a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los patrones de difracción de rayos X realizado a las muestras Au/MgO: i) fresca (Au/Mg-F), ii) tratada a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Au/Mg-350) y iii)  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (Au/Mg-500), se presentan en la figura 69. Por otra parte, en el patrón de difracción de la muestra tratada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , las señales principales corresponden a la fase de MgO y muestran un ancho de picos más amplio comparado con el de MgO. Por lo tanto, el tratamiento térmico a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , resultó en la deshidratación de la mayoría del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a MgO. El análisis detallado del patrón de XRD para la muestra de Au/Mg-500 en el intervalo de  $30\text{-}50\text{ } (2\Theta)$  (inserción de la figura 69) revelo la presencia de trazas insignificantes de la fase de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Al contrario con el catalizador Au/Mg-350, para el catalizador Au/Mg-500 se encontró la presencia de señales relacionadas a las partículas de  $\text{Au}^0$ , probablemente se debió al incremento en el tamaño de partícula de Au.

La estimación de los dominios de dispersión coherente de rayos X se presenta en la tabla 22. Estos valores fueron usados para la estimación del tamaño de cristal para del MgO,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y Au, empleando la ecuación de Scherrer (sección 2.2.2). El tamaño de cristal del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de la muestra Au/Mg-350 fue comparable con el de MgO inicial. Sin embargo, la descomposición térmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  resultó en la formación de especies de MgO con menor tamaño de cristal. El análisis de las señales relacionadas a las partículas de Au indica que el tamaño de las nanopartículas de Au en la muestra Au/Mg-500 es alrededor de  $14\text{ nm}$ .



**Figura 69.** Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores después de los tratamientos térmicos en  $H_2$  a 350 °C y 500 °C y las muestras de referencia Au/MgO fresca, MgO y  $Mg(OH)_2$ . La contribución de las diferentes fases en la muestra Au/MgO 500 °C se muestra en la inserción.

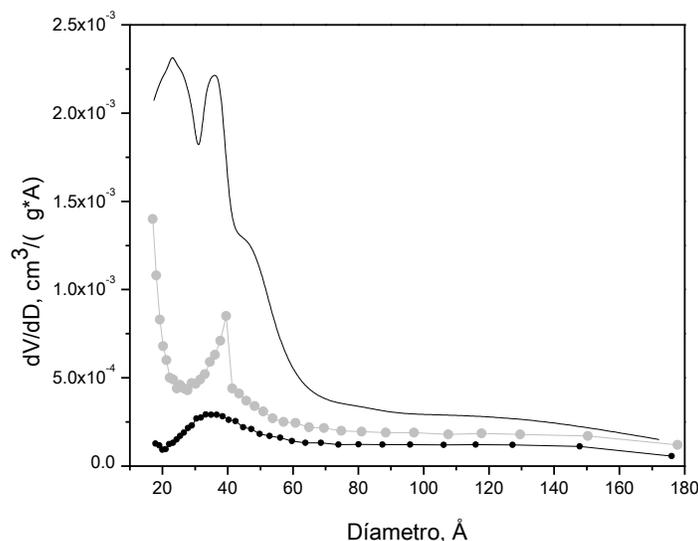
Tabla 22. Estimación de los dominios de dispersión coherente de rayos X para las fases MgO,  $Mg(OH)_2$  y Au, a través de los patrones de XRD usando la ecuación de Scherrer. Para su comparación se presentan los valores del área superficial.

Muestra	Fase	Dirección del cristal	Tamaño de cristal, nm	$S_{BET}$ , $m^2/g$
MgO	MgO	200	26	105
Au/Mg-350	$Mg(OH)_2$	111	23	41
	MgO	200	n.d.	
Au/Mg-500	Au	111	n.d.	17
	$Mg(OH)_2$	111	14	
	MgO	200	7	
	Au	111	14	

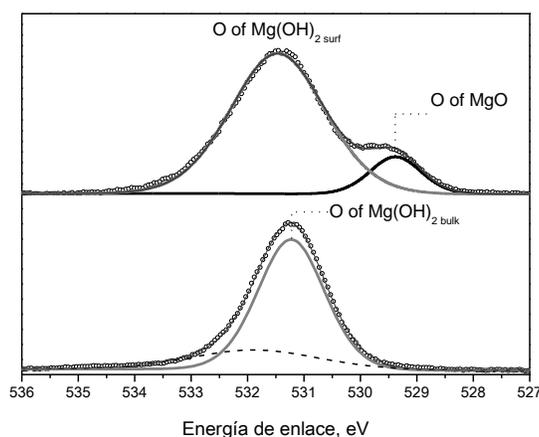
La transformación de MgO a  $Mg(OH)_2$  y la reformación a MgO durante la preparación de los catalizadores de Au afectó al tamaño de poros del soporte. La distribución del tamaño de poros para las muestras se presenta en la figura 70.

El MgO inicial se caracteriza por presentar un tamaño de poro relativamente pequeño y una alta área superficial (tabla 22). La formación de  $Mg(OH)_2$  durante el depósito de Au dio como resultado una disminución drástica en el tamaño de poro y el área superficial. La transformación del  $Mg(OH)_2$  a MgO durante el tratamiento térmico

de la muestra Au/Mg-350 a 500 °C fue acompañada con disminución más profunda del tamaño de poro y área superficial, aparentemente debido a la aglomeración de las partículas de MgO recién formadas.



**Figura 70. Distribución del tamaño de los poros para la muestra MgO (línea negra), Au/Mg-350 (línea gris círculos) y Au/Mg-500 (línea negra círculos).**



**Figura 71. Espectros de XPS de la señal 1s O para las muestras Au/Mg-350 (abajo) y Au/Mg-500 (arriba). Las curvas de deconvolución correspondiente a las especies de oxígeno del MgO (línea negra), Mg(OH)<sub>2</sub> (línea gris) y las especies de carbonatos (línea negra punteada).**

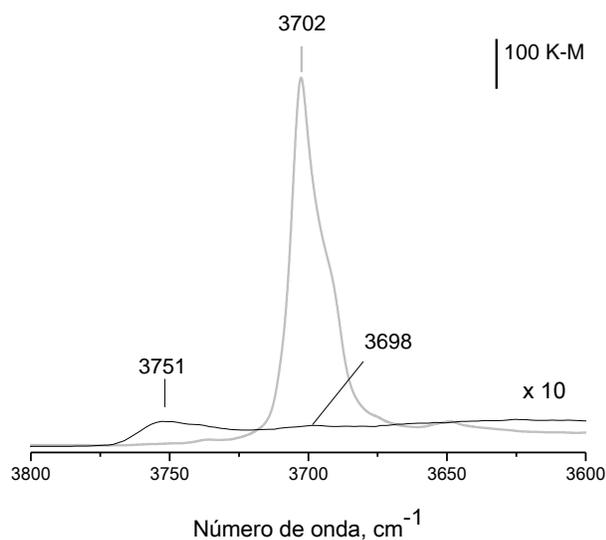
La composición de la superficie de las muestras preparadas fue evaluada por análisis de XPS. Los espectros 1s O de las muestras Au/Mg-350 y Au/Mg-500 se presentan en la figura 71. Las especies de oxígeno localizadas en la superficie de las muestras se caracterizaron por presentar picos con ancho amplio. El procedimiento de

deconvolución de la señal 1s O reveló la presencia de señales centradas a 531.8 y 531.2 eV para la muestra Au/Mg-350, (figura 71, abajo) y las señales centradas en 531 eV y 529 eV para la muestra Au/Mg-500. La señal a 531.8 eV fue asignado a los carbonatos formados por la adsorción de CO<sub>2</sub> del ambiente sobre la superficie de las muestras (Ardizzone et al., 1997).

La señal en 531.5 eV se asignó a presencia de MgCO<sub>3</sub>-Mg(OH)<sub>2</sub> fase hidratada en la superficie de la muestra, y la señal a 531.2 eV a la fase de Mg(OH)<sub>2</sub> de acuerdo a (Longo et al., 1985). El tratamiento térmico a 500 °C disminuyó el contenido relativo de carbonatos en la superficie de la muestra (Au/Mg-500) y resultó en la formación de la señal situada en 529.4 eV asignada a MgO (figura 71, arriba). La presencia de las especies de Mg(OH)<sub>2</sub> en la superficie de la muestra Au/Mg-500 se puede explicar por la descomposición incompleta de la fase de Mg(OH)<sub>2</sub> durante el tratamiento a 500 °C y/o a la hidratación parcial del MgO durante la exposición de la muestra al ambiente.

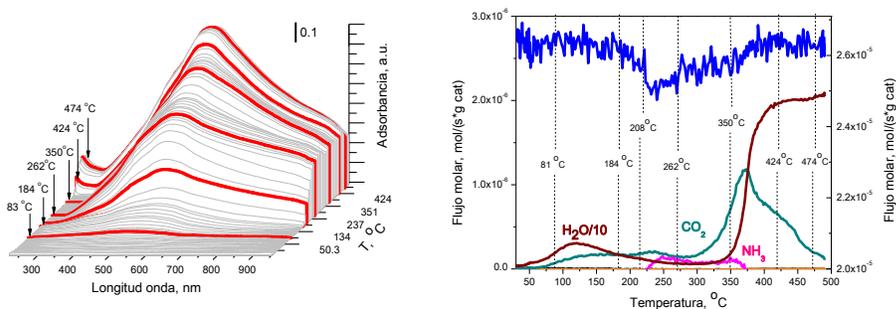
La combinación del análisis de los datos de XPS (técnica superficial) y XRD (técnica de bulto) sugieren que solo una parte de las capas superficiales en la muestra Au/Mg-500 consiste en la fase de Mg(OH)<sub>2</sub>. Es importante notar que es posible esperar una transformación parcial de MgO a Mg(OH)<sub>2</sub> en la muestra Au/Mg-500 bajo las condiciones de reacción en la oxidación del alcohol bencílico ya que el catalizador puede hidratarse con el agua residual.

La superficie de los catalizadores Au/Mg-350 y Au/Mg-500 además se caracterizó con espectroscopia de IR. Los espectros fueron tomados justo después de los tratamientos térmicos de las muestras en la celda de IR en flujo de Ar sin contacto con el aire del ambiente (figura 72). El espectro del catalizador Au/Mg-350 mostró una banda muy intensa de vibraciones de estiramiento de los OH situada a 3702 cm<sup>-1</sup> relacionada a los grupos OH de la fase de Mg(OH)<sub>2</sub> (Tsyganenko y Filimonov ,1972; Nakamoto, 1966). El tratamiento térmico a 500 °C resultó en la disminución de esta banda (la Intensidad residual es menor al 1%) y la aparición de una nueva banda situada en 3751 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración de OH en la superficie de la fase de MgO. Por lo tanto, los resultados de IR también evidenciaron que la mayoría del Mg(OH)<sub>2</sub> fue descompuesto a MgO durante el tratamiento a 500 °C.



**Figura 72.** Espectros de IR de las muestras Au/Mg-350 (gris) y Au/Mg-500 tomados a 30 °C en flujo de Ar después de los tratamientos térmicos *in-situ* a 350 °C con una rampa de calentamiento de 20 °C.

Debido a la transformación de fases del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}$  es posible esperar cambios en el estado de las especies de Au. Para estudiar estos cambios la muestra Au/Mg-F fue tratada en  $\text{H}_2$  empleando una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta 500 °C con la detección simultánea de los espectros de UV-Vis *in situ* y el análisis de la fase gaseosa con espectrometría de masas. Los espectros de UV-vis *in situ* y los perfiles los componentes de la fase gaseosa se muestran en la figura 73.



**Figura 73.** Espectros de UV-Vis *in situ* (izquierda) y los perfiles de los componentes de la fase gaseosa por espectrometría de masa (derecha) durante el tratamiento térmico en  $\text{H}_2$  realizado a la muestra Au/Mg-F a 500 °C.

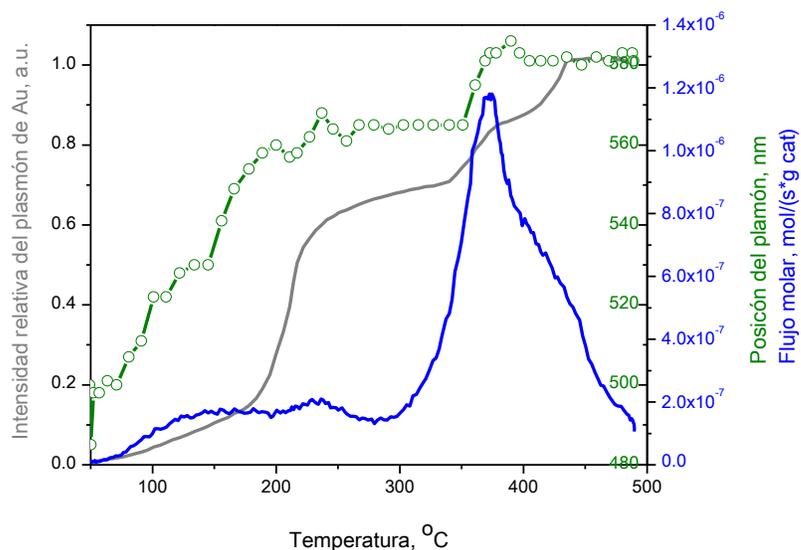
La formación de las partículas metálicas de Au se caracteriza por presentar una señal (relacionada al plasmón de resonancia) situada entre 450-600 nm, la posición de la señal puede ser modificada por el ambiente químico y el tamaño de la partícula de Au (sección 3.6). El análisis de los espectros de UV-Vis *in situ* permitió estimar la temperatura a la que comienza la descomposición del precursor de Au ( $\text{Au}(\text{OH})_3$ ), y el análisis de los compuestos en la fase gaseosa permite tener una idea sobre los procesos de transformación que llevan a cabo en la superficie del sólido. Se determinó que la temperatura a la que inicia la descomposición de precursor de Au es  $50\text{ }^\circ\text{C}$  (figura 73, izquierda) la cual se identificó por la aparición del pico localizado a 470 nm, esta señal está acompañada por el incremento en la desorción y/o formación de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  (figura 73, derecha). Los productos principales de descomposición del  $\text{Au}(\text{OH})_3$  son  $\text{Au}^0$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , sin embargo la aparición en la fase gaseosa de los componentes  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}$  podría estar relacionada con la descomposición de la urea remanente y/o el  $\text{NH}_4(\text{OH})$  los cuales están en contacto con el precursor de Au. La desorción de  $\text{NH}_3$  indicó que el proceso de formación de  $\text{Au}^0$  en la superficie del catalizador terminó en el intervalo de temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

El inicio de la descomposición térmica del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}$  en el catalizador Au/Mg-F se observó a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por el incremento drástico en la desorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . Esta temperatura coincide con los resultados obtenidos del estudio de la descomposición térmica de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mediante la técnica de análisis termo gravimétrico (Itatani et al., 1988).

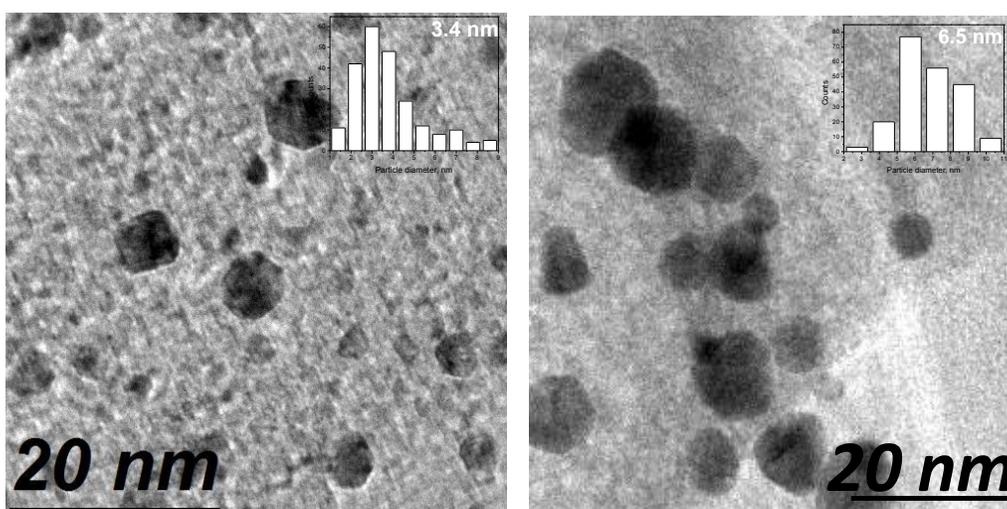
El análisis detallado de la dinámica de la formación de las nanopartículas de  $\text{Au}^0$  se presenta en la figura 74. En esta figura se observa los cambios en la intensidad relativa y la posición del plasmón de Au. La intensidad del plasmón está relacionada con el contenido de las nanopartículas de Au. Se puede concluir que la mayoría de ellas se formó en el intervalo de temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . La formación de  $\text{Au}^0$  se llevó a cabo en 4 etapas con intervalos de temperatura de: i)  $50\text{-}200$ , ii)  $200\text{-}350$ , iii)  $350\text{-}424$  y iv)  $424\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ . La primeras 3 etapas están relacionadas con la formación y aumento de tamaño de partículas  $\text{Au}^0$  cubiertas con el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y/o  $\text{MgO}$  (por el corrimiento en la posición de plasmón hacia el rojo), por otra parte, la última etapa esta relaciona con el incremento en el tamaño de partícula libre (por el corrimiento en la

posición de plasmón hacia el azul). La transformación del soporte provocó la formación y aglomeración de nuevas especies metálicas de Au (cambio de posición e incremento en la intensidad del plasmón, etapas 3 y 4 en la figura 74). Es posible proponer que una parte del precursor de Au fue estabilizado en la superficie del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en los carbonatos y/o OH formados durante la transformación del  $\text{MgO}$  a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  por el depósito de Au. La descomposición de estos carbonatos (picos de la desorción de  $\text{CO}_2$  figura 74) resultó en la formación de nuevas partículas de Au. Un efecto comparable para un sistema Au/MgO fue observado mediante adsorción de CO en (Molina y Hammer, 2004).

El tratamiento térmico realizado a la muestra Au/Mg-350 a  $500^\circ\text{C}$  afectó el tamaño promedio de las partículas de Au. Las micrografías de TEM para las muestras Au/Mg-350 y Au/Mg-500 se presentan en la figura 75. No se observó cambios en la forma de las nanopartículas de Au. En ambas muestras la mayoría de las partículas tiene una forma hexagonal (puntos negros). El tamaño promedio del diámetro de las partículas en los catalizadores Au/Mg-350 y Au/Mg-500 fue de 3.4 nm y 6.5 nm, respectivamente. Por lo tanto, los cambios en la superficie del soporte durante la transformación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}$  afectó el tamaño de partículas de Au.

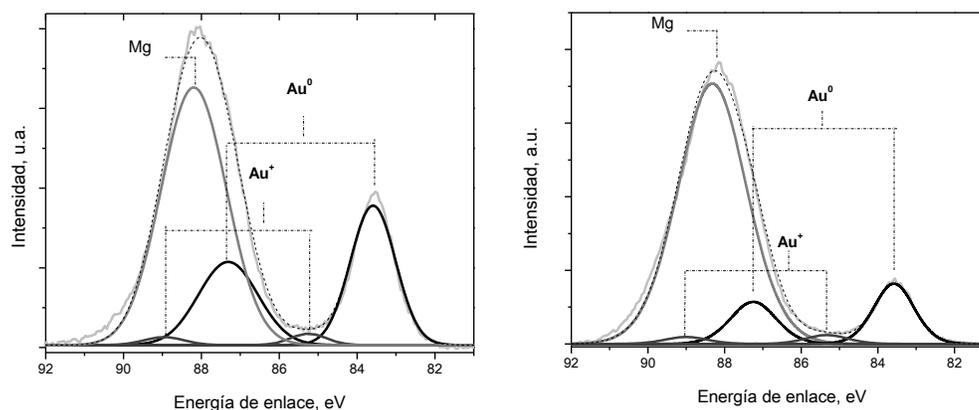


**Figura 74. Variaciones en la posición, intensidad del plasmón de Au y el perfil de desorción de  $\text{CO}_2$  durante TPR para la muestra Au/Mg-F.**



**Figura 75. Imágenes de TEM e histogramas de la distribución de tamaño de partícula de Au en las muestras Au/Mg-350 (izquierda) y Au/Mg-500 (derecha).**

Como se sabe, la deshidrogenación del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  resulta en la formación de vacancias de oxígeno las cuales pueden funcionar como sitios para estabilizar las especies de Au. El tratamiento térmico generó la distorsión de la estructura del soporte, lo provocó la formación de especies de Au libres las cuales pueden aglomerarse en las nanopartículas de Au presentes. También, el incremento en la temperatura activó la migración térmica y aglomeración de las nanopartículas de Au. De hecho, ha sido reportada la migración de partículas pequeñas de Au a temperaturas relativamente bajas (Buffat P. y Borel J.P., 1976). El aumento en el tamaño de la partícula de Au después del tratamiento térmico a 500 °C resultó en la disminución (casi 2 veces) del contenido relativo de los átomos en la superficie de la partícula. En principio, esto podría resultar en la disminución de la actividad catalítica del catalizador de Au/Mg-500 comparado con el de Au/Mg-350. Además, el soporte hidrolizado ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) se caracteriza por presentar mayor cantidad de especies de oxígeno activo, como se mostró en la reacción de oxidación de CO sobre las partículas coloidales de Au soportadas en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Jia et al., 2010). Este oxígeno activo también puede afectar a la actividad catalítica de los catalizadores en la oxidación del alcohol bencílico.



**Figura 76. Espectros experimentales de XPS para los catalizadores (línea gris) Au/Mg-350 (izquierda) y Au/Mg-500 (derecha), el ajuste de la señal 2s Mg (línea gris oscuro) y Au 4f (línea negra).**

La identificación de las especies de Au formadas en la superficie de los catalizadores Au/Mg-350 y Au/Mg-500 se realizó empleando la espectroscopia de fotoemisión de rayos X. Los espectros de 2s Mg y 4f Au se presentan en la figura 76. Los espectros del Au se caracterizan por presentar dos señales relacionadas a las especies de Au<sup>0</sup> y Au<sup>+</sup>. La interacción de las nanopartículas de Au con las vacancias formadas por la hidratación parcial del MgO durante el depósito de Au (Smolentseva et al., 2011) permitió la estabilización de especies de Au<sup>+</sup> en superficies de MgO. Este efecto fue establecido experimentalmente en (Brown et al., 2011). El contenido de los cationes de Au<sup>+</sup> no pudo ser avaluado con precisión debido al traslape de las señales de Au con la señal de Mg (tres veces más intensa). Se puede notar, que el contenido relativo de Au sobre la superficie del catalizador Au/Mg-500 fue significativamente menor el para el catalizador Au/Mg-350, debido a la disminución drástica de la intensidad de la señal de Au en comparación con la señal de Mg (figura 76). Lo anterior puede ser explicado por la encapsulación de una porción de las especies de Au dentro del MgO debido a la aglomeración de las especies de MgO recién formadas en la muestra Au/Mg-500, como se describió arriba. Por lo tanto, la capa de MgO en las nanopartículas de Au puede apantallar parcialmente la señal de XPS de las especies de Au. Además, se podría esperar que la encapsulación de las especies de Au afecte a la actividad catalítica.

El tratamiento térmico a 500 °C provocó un incremento en el tamaño de la partícula de Au y modificó las propiedades superficiales del soporte. Para la muestra de Au/Mg-500 las partículas de Au están soportadas en la superficie de MgO, por otro lado, en la muestra de Au/Mg-350 las partículas de Au están en contacto con Mg(OH)<sub>2</sub>. Debido a las propiedades estructurales y superficiales de estos catalizadores es posible esperar diferencia en sus propiedades catalíticas.

Los resultados de la actividad catalítica se presentan en la tabla 23. Los ambos catalizadores son efectivos en la oxidación de alcohol bencílico en ausencia de co-catalizadores o aditivos. La reacción resultó en la formación de tres productos principales: Benzaldehído, benzoato de metilo y Benzoato de bencilo. El contenido relativo de los productos depende del tiempo de reacción. La cantidad de benzoato de metilo aumenta a mayor tiempo de reacción.

Se estimó que la formación del benzaldehído ocurre más rápido en el catalizador Au/Mg-350 comparado con el Au/Mg-500 (tabla 23). Sin embargo, al considerar el diámetro promedio de las partículas de Au en ambas muestras (3.4 y 6.5 nm para el catalizador Au/Mg-350 y Au/Mg-500, respectivamente) es claro ver que las especies de Au soportadas en la superficie de MgO (Au/Mg-500) son mucho más activas en la oxidación del alcohol bencílico comparadas con las del Au/Mg-350.

En la figura 77 se muestra las curvas de la cinética para los catalizadores de Au/Mg-350 y Au/Mg-500 en términos de TON en función de tiempo de reacción. Bajo las mismas condiciones de reacción, la actividad catalítica del catalizador Au/Mg-500 fue 50 % mayor que la del catalizador Au/Mg-350, a pesar de la mayor capacidad de la superficie hidrolizada del Mg(OH)<sub>2</sub> para proporcionar oxígeno activo y menor tamaño de las partículas de Au en el catalizador Au/Mg-350. Por lo tanto, es necesario evaluar el efecto de otros factores que puedan afectar a la actividad catalítica, por ejemplo, la afinidad de los catalizadores para adsorber el sustrato y los productos.

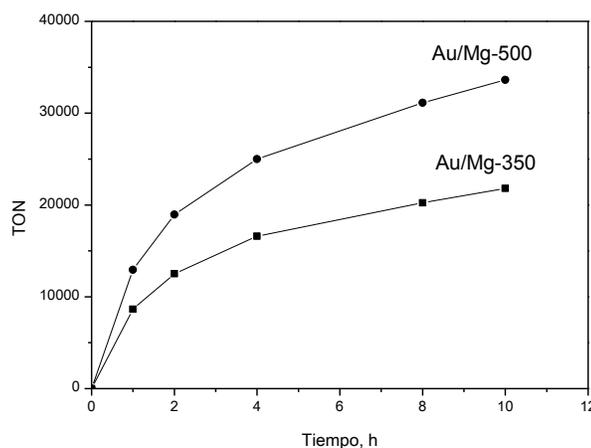
El incremento en la actividad catalítica se podría explicar por la mayor afinidad de Au/Mg-500 a la adsorción y activación del alcohol bencílico en la superficie del catalizador. Por lo tanto un parámetro decisivo para determinar la actividad catalítica es la capacidad de la superficie del MgO para adsorber el alcohol bencílico y activarlo en la superficie de las partículas de las especies de Au. Cabe mencionar que la diferencia en la selectividad de los catalizadores también podría estar relacionada con las

propiedades de la superficie para adsorber el alcohol bencílico. Relativamente si el benzaldehído se adsorbe débilmente a la superficie podría ser más fácil convertirlo a benzoato de bencílico (tabla 23) al reaccionar con el alcohol bencílico en la solución.

Tabla 23. Conversión y selectividad de los catalizadores Au/Mg-350 y Au/Mg-500 C en la reacción de oxidación del alcohol bencílico (Temperatura 110 °C, Presión de O<sub>2</sub> 10 atmosferas, concentración del alcohol bencílico 1.25 M y 10 mg de catalizador).

Catalizador	Tiempo, h	Conversión	Selectividad, %		
		(%)	Benzaldehído	Benzoato de metilo	Benzoato de bencilo
Au/Mg-350	2	55	55	35	10
	4	73	47	51	11
	10	96	33	57	10
Au/Mg-500	2	44	82	18	-
	4	58	76	23	-
	10	78	66	33	-

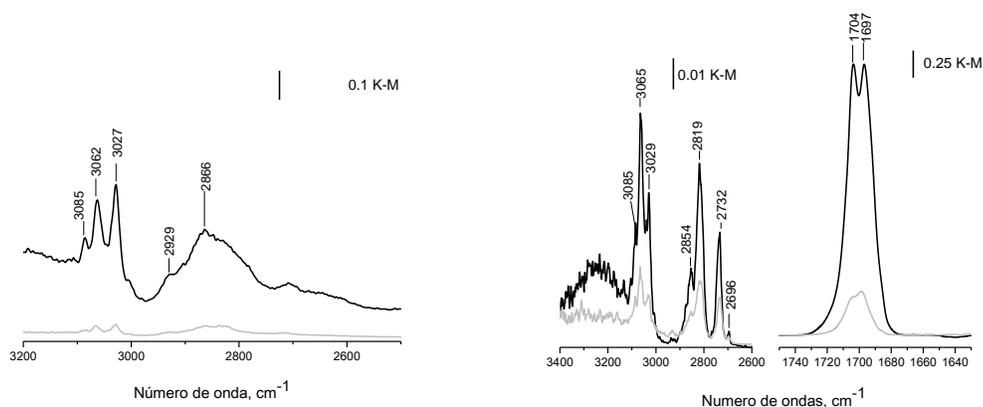
La capacidad de las muestras Au/Mg-350 y Au/Mg-500 para adsorber el benzaldehído y el alcohol bencílico se estimó por el análisis de las intensidades de los espectros de infrarrojo de estas moléculas (benzaldehído y alcohol bencílico) adsorbidas a 30 °C sobre estos catalizadores (figura 78).



**Figura 77. Actividad catalítica en la reacción de oxidación del alcohol bencílico para las muestras Au/Mg-350 y Au/Mg-500.**

Las frecuencias de las bandas de vibración para las moléculas se presentan en la tabla 24. Los espectros no mostraron cambios drásticos en la posición de las bandas de las moléculas adsorbidas en los catalizadores. Sin embargo, las intensidades de las bandas de adsorción para el benzaldehído y alcohol bencílico adsorbidos en la muestra de Au/Mg-500 fue 10 y 3 veces mayor que las adsorbidas en la muestra Au/Mg-350 (figura 78). Lo que indica que la superficie de MgO es más afín para la adsorción del alcohol bencílico y el benzaldehído que la superficie de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Para determinar qué tan fuerte se adsorben las moléculas a la superficie, es útil comprar sus espectros con los de las moléculas “libres” (disueltas en CCl<sub>4</sub>). Las bandas que corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-H del anillo aromático (3083, 3066 y 3028 cm<sup>-1</sup>) de las moléculas adsorbidas prácticamente coinciden con las disueltas en CCl<sub>4</sub> (tabla 24). Sin embargo, las vibraciones que corresponden a las vibraciones de grupo CH<sub>2</sub> del alcohol bencílico adsorbido presentaron corrimientos discretos hacia el rojo comparadas con las disueltas en CCl<sub>4</sub>. Esta discrepancia indica indirectamente que el alcohol bencílico esta enlazado a la superficie del catalizador por medio de grupo OH, y esto provoca la disminución de la densidad electrónica del grupo CH<sub>2</sub> y la disminución en su frecuencia de vibración. El benzaldehído esta enlazado a la superficie de catalizador por medio del grupo C=O debido el leve corrimiento hacia al rojo de la frecuencia de vibración C=O que se observó (tabla 24) comparando con la de la molécula disuelta en CCl<sub>4</sub>.



**Figura 78. Espectros de adsorción de IR para el BA (izquierda) y benzaldehído (derecha) adsorbidos a 30 °C en la muestra Au/MgO 350 °C (gris) y Au/MgO 500 °C (negra) la muestras fueron saturadas durante 30 en flujo de Ar.**

No hay diferencia en el corrimiento hacia el rojo de la banda  $\nu\text{CH}_2$  para el alcohol bencílico adsorbido sobre ambos catalizadores (tabla 24). Por lo tanto, la fuerza de interacción de alcohol bencílico con ambos catalizadores es parecida. Se podría concluir, que la mayor adsorción del alcohol bencílico sobre el catalizador Au/Mg-500 en comparación con la en Au/Mg-350, está determinada por la mayor densidad de sitios de adsorción en Au/Mg-500, que, por su fuerza de adsorción. Por otro lado, el corrimiento de la banda  $\nu\text{C}=\text{O}$  del benzaldehído adsorbido en el catalizador Au/Mg-500 es ligeramente mayor que el para Au/Mg-350 (tabla 24). Lo que indica el incremento de la fuerza de adsorción después de la transformación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}$ .

El estudio de la desorción térmica del alcohol bencílico y el benzaldehído confirmó las conclusiones anteriores. En la prueba de desorción térmica se realizó en un intervalo de temperatura de 30 a 90 °C. La intensidad de las bandas  $\nu\text{CH}$  del anillo aromático representan la densidad superficial de las moléculas adsorbidas. Se encontró que durante la desorción térmica la intensidad de las bandas  $\nu\text{CH}_2$  del alcohol bencílico y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de benzaldehído decrecen linealmente con la intensidad de las bandas  $\nu\text{CH}$  del anillo aromático para ambas muestras (figura 79). Lo que implica que la desorción térmica en este intervalo de temperatura, no está acompañada con la formación de nuevos compuestos y la disminución de las intensidades de las bandas  $\nu\text{CH}_2$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  corresponde al disenso en la concentración del alcohol bencílico y benzaldehído adsorbidos, respectivamente. Para la comparación de la desorción de las moléculas sobre las diferentes muestras, la intensidad de las bandas  $\nu\text{CH}_2$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del alcohol bencílico y benzaldehído, respectivamente, fueron normalizadas a la intensidad inicial a 30 °C.

Como se puede observar la desorción de alcohol bencílico es similar para ambas muestras (figura 79, izquierda). Lo que confirmó que la fuerza del enlace del alcohol bencílico es igual para los dos catalizadores. Sin embargo, la desorción del benzaldehído fue más lenta para la muestra Au/Mg-500 que para la Au/Mg-350 (figura 79, derecha). Por lo tanto, el benzaldehído (producto de oxidación parcial del alcohol bencílico) interactuó más fuerte con el Au/Mg-500 comparado con el Au/Mg-350. Este resultado coincide bien con la diferencia en los valores del corrimiento encontrado para el benzaldehído adsorbido en los catalizadores.

Tabla 24. Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) de estiramiento del  $\text{CH}_2$  de la molécula BA y del grupo  $\text{C}=\text{O}$  de la molécula BALD las cuales estas influenciadas por su adsorción la superficie de los catalizadores Au/MgO 350 °C y Au/MgO 500 °C. Y las frecuencias correspondientes para la moléculas disueltas de  $\text{CCl}_4$ .

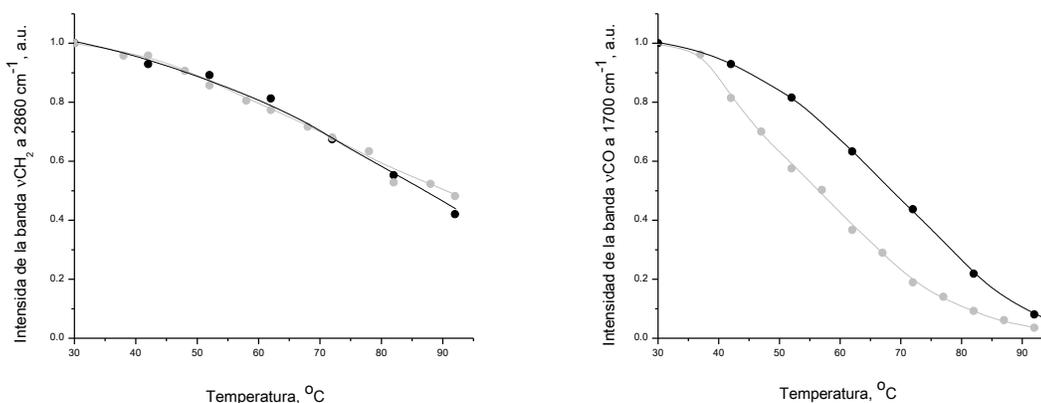
Compuesto	$\text{CCl}_4^{\text{a}}$	Au/Mg-350 <sup>b</sup> / $\Delta^{\text{d}}$	Au/Mg-500 <sup>c</sup> / $\Delta^{\text{d}}$	Asignadas
Alcohol Bencílico	2935	2927 / 8	2929 / 6	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
	2876	2866 / 10	2866 / 10	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
Benzaldehído	1709	1706 / 3, 1698 / 11	1704 / 5, 1697 / 12	$\nu(\text{C}=\text{O})$

<sup>a</sup> Alcohol bencílico (Research Chemicals IR Benzyl Alcohol) y benzaldehído Research Chemicals IR Benzaldehyde) disueltos en  $\text{CCl}_4$

<sup>b</sup> Adsorbido sobre Au/Mg-350

<sup>c</sup> Adsorbido sobre Au/Mg-500

<sup>d</sup> La diferencia en frecuencias para las moléculas disueltas en  $\text{CCl}_4$  y los adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores.



**Figura 79. Cambios de la intensidad relativa de las bandas  $\nu\text{CH}_2$  y  $\nu(\text{C}=\text{O})$  durante la desorción térmica del alcohol bencílico (izquierda) y benzaldehído (derecha) con rampa de calentamiento de 5 °C/min (derecha) en las muestras Au/Mg-350 (línea y símbolos grises) y Au/Mg-500 (línea y símbolos negros). Los catalizadores fueron saturados con alcohol bencílico ó benzaldehído a 30 °C.**

Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos para la reacción de oxidación de alcohol bencílico sobre los catalizadores de Au soportados en  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la afinidad del catalizador para la adsorción del alcohol bencílico y benzaldehído es el factor determinante.

## Conclusiones

- Fueron obtenidos exitosamente los catalizadores de Au y Pd-Au soportados ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{MgO}$ ) los cuales son eficientes en las reacciones de oxidación aeróbica selectiva de arabinosa, hidroximatairesinol y alcohol bencílico.
- Se obtuvieron nanopartículas monometálicas (Au) y bimetálicas (Pd-Au) con un tamaño entre 2.4 - 3.4 nm soportadas en óxidos de Al, Ce y Mg empleando las técnicas de depósito-precipitación para el Au y quimisorción para el Pd.
- Se encontró que el proceso de la formación de las nanopartículas metálicas de Au, de los catalizadores estudiados, se lleva a cabo principalmente por la descomposición térmica del  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , la cual se divide en dos etapas: i) la formación de los núcleos subnanométricos metálicos de Au y ii) la formación de las nanopartículas de Au por la aglomeración de los núcleos formados.
- Se encontró que el contenido relativo de las especies catiónicas y metálicas del Au y del Pd, así como, su distribución en las nanopartículas bimetálicas está determinado por la naturaleza del soporte y/o el empleo del  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2$  para el tratamiento térmico de los catalizadores.
- Se encontró un efecto sinérgico entre el Au y el Pd soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{CeO}_2$  en la reacción de oxidación selectiva de arabinosa.
- Se encontró que el incremento en la productividad de oxomatairesinol a partir del hidroximatairesinol es proporcional a la acidez del soporte ( $\text{MgO} < \text{CeO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Se determinó que la afinidad del catalizador para la adsorción del alcohol bencílico y el benzaldehído es el factor dominante en la oxidación del alcohol bencílico en Au/MgO.

## Referencias bibliográficas

- Abad, A., Corma, A., García, H., 2008, "Catalyst parameters determining activity and selectivity of supported gold nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism", *Chem. Eur. J.*, 14, pp. 212–222. doi: 10.1002/chem.200701263.
- Acosta, B., Smolentseva, E., Beloshapkin, S., Rangel, R., Estrada, M., Fuentes, S., Simakov, A., 2012, "Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes" *App. Catal. A. Gen.*, 27, pp. 96-104. doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.045.
- Akita, T., Okumura, M. and Hautha, M., 2002, "Hydrogenation of 1, 3-butadiene and of crotonaldehyde over highly dispersed Au catalysts", *Catal. Today*, 74 pp. 265-269. doi:10.1016/S0920-5861(02)00034-2.
- Ardizzone, S., Bianchi, C.L., Fadoni, M., Vercelli, B., 1997, "Magnesium salts and oxide - an xps overview" *Appl. Surf. Sci.*, 119, pp. 253-259. doi: 10.1016/S0169-4332(97)00180-3.
- Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J.M., Vanhove, C., Bancquart, S., 2002, "Catalysis and fine chemistry", *Catal. Today*, 75, pp. 177-18. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00062-7.
- Beller, M., and Bolm, C., 2004, "Transition metals for organic synthesis", second edition, pp. 1344 V2.
- Bernal, S., Calvino, J.J., Cauqui, M.A., Gatica, J.M., Larese, C., Perez, J.A., Pintado, J.M., 1999, "Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM: noble metal) catalysts", *Catal. Today*, 50, pp. 175-206. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00503-3.
- Bond, G. C. and Sermo, P., 1973, "A hydrogenation over supported gold catalysts", *J.C.S. Chem. Comm.*, 13, pp. 444-445. doi: 10.1021/cr200345v.
- Brown, M. A., Fujimori, Y., Ringleb, F., Shao, X., Stavale, F., Nilus, N., Sterrer, M., and Freund, H.-J., 2011, "Oxidation of Au by surface OH – Nucleation and electronic structure of gold on hydroxylated MgO(001)", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp.10668–10676. doi: 10.1021/ja204798z.
- Buffat, P. and Borel, J.P., 1976, "Size effect on the melting temperature of gold particles" *Phys. Rev. A*, 13, pp. 2287. doi: 10.1103/PhysRevA.13.2287.
- Chang, F.-W., Yu, H.-Y., Roselin, L. S., Yang, H.-C., Ou, T.-C., 2006, "Hydrogen production by partial oxidation of methanol over gold catalysts supported on TiO<sub>2</sub>-MO<sub>x</sub>(M = Fe, Co, Zn) composite oxides" *Appl. Catal. A: Gen.*, 302, pp. 157–167. doi: 10.1016/j.apcata.2005.12.028.

- Chorkendorff, I., and Niemantsverdriet, J. W., 2003, "Concepts of modern catalysis and kinetics", Wiley, pp. 477.
- Corma, A. and Garcia, H., 2008, "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions", *Chem. Soc. Rev.*, 37, pp. 2096-2126. doi: 10.1039/B707314N.
- Costa, V. V., Estrada, M., Demidova, Y., Prosvirin, I., Kriventsov, V., Cotta, R. F., Fuentes, S., Simakov, A., Gusevskaya, E. V., 2012, "Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions", *J. of Catal.*, 292, 148–156. doi: 10.1016/j.jcat.2012.05.009.
- Edwards, J. K., Solsona, B. E., Landon, P., Carley, A. F., Herzing, A., Kiely, C. J., Hutchings, G.J., 2008, "Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process", *Science*, 323, pp.69–79. doi: 10.1126/science.1168980.
- Eklund, P., Lindholm, A., Mikkola, J.-P., Smeds, A., Lehtilä, R., Sjöholm, R., 2003, "Synthesis of matairesinol, enterolactone, and enterodiol from the natural lignan hydroxymatairesinol", *Org. Lett.*, 5, pp. 491-493. doi: 10.1016/S0040-4020(03)00683-5.
- Fuentes, S. y Díaz, G., 1995, "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?", Fondo de Cultura Económica, pp. 93.
- Guan, Y. and Hensen, E., 2013, "Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde by Au–Ir catalysts", *J. Catal.*, 305, pp. 135–145. doi: 10.1021/ja805303s.
- Haider, P., Kimmerle, B., Krumeich, F., Kleist W., Grunwaldt, J. D. Baiker, A., 2008, "Gold-catalyzed aerobic oxidation of benzyl alcohol: effect of gold particle size on activity and selectivity in different solvents", *Catal. Lett.*, 125, pp.169–176. doi: 10.1007/s10562-008-9567-5.
- Haruta, M., 1997, "Size and support dependency in the catalysis of gold", *Catal. Today*, 36, pp. 153-166. doi: 10.1016/S0920-5861(96)00208-8.
- Haruta, M., 2002, "Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides", *Applied Catal. A*, 6, pp. 102 – 115. doi: 10.1023/A:1020181423055.
- Hashmi, A. S. K. and Hutchings, G. J., 2006, "Gold catalysis", *Angew. Chem. Int.*, 45, pp. 7896 – 7936. doi:10.1002/anie.200602454.
- Herzing, A. A., Carley, A. F., Edwards, J. K., Hutchings, G. J., Kiely, C. J., 2008, "Microstructural development and catalytic performance of Au-Pd nanoparticles on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports: The effect of heat treatment temperature and atmosphere" *Chem. Mater*, 20, pp. 1492–1501. doi: 10.1021/cm702762d.

- Ishida T., Takamura R., Takei T., Akita T., Haruta M., 2012, "Support effects of metal oxides on gold-catalyzed one-pot N-alkylation of amine with alcohol" *Appl Catal. A: Gen.*, 413-414, pp. 261-266. doi: 10.1016/j.apcata.2011.11.017
- Itatani, K., Koizumi, K., Howell, F. S., Kishioka, A., Kinoshita, M., 1988, "Agglomeration of magnesium oxide Particles formed by the decomposition of magnesium hydroxide", *J. Mater. Sci.*, 23, pp. 3405-3412. doi: 10.1007/BF00551327.
- JCPDS-ICDD. International Centre for Diffraction Data (2000). <http://www.icdd.com/products/journals.htm>.
- Jia, C. J.; Liu, Y.; Bongard, H.; Schüth, F. J., 2010, "Very low temperature CO oxidation over colloidally deposited gold nanoparticles on Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, pp. 1520-1522. doi: 10.1021/ja909351e.
- Kapoor, M. P., Raj, A. and Matsumura, Y., 2001, "Methanol decomposition over palladium supported mesoporous CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides", *Microporous and mesoporous materials*, 44-45, pp. 565-572. doi: 10.1016/S1387-1811(01)00235-9.
- Ketchie, W. C., Murayama, M. y Davis, R. J., 2007, "Selective Oxidation of Glycerol over Carbon-Supported AuPd Catalysts" *J. Catal.*, 250, pp. 264-273. doi: 10.1016/j.jcat.2007.06.011.
- Kriventsov, V., Simakova, I., Simakov, A., Smolentseva, E., Castellón, F., Estrada, M., Vargas, E., Yakimchuk, E., Ivanov, D., Aksenov, D., Andreev, D., Novgorodov, B., Kochubey, D., Fuentes, S., 2009, "XAFS study of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic nanosystem doped by Ce and Ce-Zr oxides". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 603, pp. 185–187. doi: 10.1016/j.nima.2009.03.004.
- Kochubey, D.I., Babanov, Yu.A., Zamaraev, K.I., Vedrinskii, R.V., Kraizman, V.L., Kulipanov, G.N., Mazalov, L.N., Skrinskii, A.N., Fedorov, V.K., Kshelmer, B.Yu., Shuvaev, A.T., 1988, "X-Ray Method of the Amorphous Materials Structure Study: EXAFS-spectroscopy", *Nauka*, pp.306p.
- Kubů, M., Zones, S. I., Čejka, J., 2010, "TUN, IMF and -SVR Zeolites; Synthesis, Properties and Acidity" *Topics in Catal.*, 53, pp. 1330-1339. doi: 10.1007/s11244-010-9591-8.
- Longo, E., Varela, J. A., Senapeschi, A. N., Whittemore, J., 1985, "Mechanisms of water interaction with a magnesium oxide surface", *Langmuir*, 1, pp. 456-461. doi:10.1021/la00064a010.
- Loosdrecht, J. van der, Kraan, M. van der, Dillen, A. J. van, and Geus, J. W., 1997, "Metal-support interaction: Titania-supported and silica-supported nickel Catalysts", *J. of Catal.*, 170, 217-226. doi: 10.1006/jcat.1997.1741.

- Miller, J. T., Kropf, A. J., Zha, Y., Regalbuto, J. R., Delannoy, L., Louis, C., Bus, E., Weiher, N., Bokhoven, J. A., 2006, "The effect of particle size on the Au-Au bond distance in supported catalysts and reactivity towards oxygen", *J. Catal.*, 240, pp. 222-234. doi: 10.1016/j.jcat.2006.04.004.
- Mingshu, C. and Goodman, D. W., 2008, "Promotional effects of Au in Pd-Au catalysts for vinyl acetate synthesis", *J. Catal.*, 29, pp. 1178–1186. doi: 10.1126/science.1115800.
- Mirescu, A., and Prüße, U., 2007, "New environmental friendly method for the preparation of sugar acids via catalytic oxidation on gold catalysts" *Appl. Catal., B*, 70, pp. 644-652. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.01.017.
- Molina, L. M. and Hammer, B., 2004, "Theoretical study of CO oxidation on Au nanoparticles supported by MgO," *Physical Review B*, 69, pp. 155424-1-155424-22. doi: 10.1103/PhysRevB.69.155424
- Nakamoto, K., 1963, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Russian translation", Wiley, pp. 328.
- Radha, A. V., Vishnu, K. P., Subbanna, 2003, "Disorder in layered hydroxides: synthesis and DIFFaX simulation studies of Mg(OH)<sub>2</sub>" *G.N., Mater. Res. Bull.*, 38, pp. 731–740. doi: 10.1016/S0025-5408(03)00070-9.
- Research Chemicals IR Benzaldehyde. [http://www.hanhonggroup.com/ir/ir\\_zh-cn/B34154.html](http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_zh-cn/B34154.html).
- Research Chemicals IR Benzyl Alcohol. [http://www.hanhonggroup.com/ir/ir\\_en/B33092.html](http://www.hanhonggroup.com/ir/ir_en/B33092.html).
- Rouquerol, J., Rouquerol, F., Sing, K. S. W., 1999, "Adsorption by powders and porous solids", Academic Press, pp.467.
- Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A. Zanella, R., 2011, "Bimetallic Au–Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation", *J. catal.*, 281, pp. 40–49. doi:10.1016/j.jcat.2011.04.003.
- Sandoval, A., Louis, C., Zanella, R., 2013, "Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic Au–Cu/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by deposition–precipitation with urea", *Appl. Catal. B*, 140-141, pp. 363–377. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.04.039.
- Santo, V., Liguori, F., Pirovano, C. y Guidotti, M., 2010, "Design and use of nanostructured single-site heterogeneous catalysts for the selective transformation of fine chemicals", *Molecules*, 15, pp. 3829-3856. doi: 10.3390/molecules15063829.

- Serna, P., Concepción, P., Corma, A., 2009, "Design of highly active and chemoselective bimetallic gold–platinum hydrogenation catalysts through kinetic and isotopic studies", *J. Catal.*, 265, pp. 19–25. doi:10.1016/j.jcat.2011.04.003.
- Sharma S. and Mudhoo A., 2010, "Green chemistry for environmental sustainability", CRC Press, pp. 450.
- Simakova, O. A., Murzina, E. V., Mäki-Arvela, P., Leino, B.C. Campo, A.-R., Kordás, K., Willför, S., Salmi, T., Murzin, D.Yu., 2011, "Oxidative dehydrogenation of a biomass derived lignan - Hydroxymatairesinol over heterogeneous gold catalysts", *J. Catal.*, 282, pp. 54-64. doi: 10.1016/j.jcat.2011.05.025.
- Smolentseva, E., Kusema, Bright, T., Beloshapkin, S., Estrada, M., Vargas, E., Murzin, D. Yu., Castillon, F., Fuentes, S., Simakov, A., 2010, "Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria *Appl. Catal. A: Gen.*, 392, pp. 69–79. doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.021.
- Soares, J. M. C and Bowker, M., 2005, "Low temperature CO oxidation on supported and unsupported gold compounds" *Appl. Catal. A: Gen.*, 291, pp. 136–144. doi: :10.1016/j.apcata.2005.02.049.
- Takei, T., Akita, T., Nakamura, I., Fujitani, T., Okumura, M., Okazaki, K., Huang, J., Ishida, T., Haruta, M., 2012, "Heterogeneous catalysis by gold" *Advances in Catal.*, 55, pp.1-126. doi: 10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6.
- Tanaka, K. and Ozaki, A., 1967, "Acid-base properties and catalytic activity of solid surfaces" *J. Catal.*, 8, pp.1–7. doi: 10.1016/0021-9517(67)90274-6.
- Teo, B. K. and Joy, D.C., 1981, "EXAFS spectroscopy techniques and applications", Plenum Press, pp 275.
- Thomas, J. M. and Thomas, W. J., 1997, "Principles and practice of heterogeneous catalysis", Wiley, pp 669.
- Toebe, M. L., Dillen, J. A. van, Krijn, P. de Jong, 2001, "Synthesis of supported palladium catalysts" *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 173, pp. 75–98. doi: 10.1016/S1381-1169(01)00146-7.
- Tsyganenko, A. A. and Filimonov, V. N., 1972, "Infrared spectra of surface hydroxyl groups and crystalline structure of oxides" *Spectrosc. Lett.*, 5, pp. 477-487. doi: 10.1016/0022-2860(73)85136-1.
- Vignote, S., 2006, "Tecnología de la madera", Mundi Prensa Libros, pp. 678.
- Villa, A., Wang, D., Su, D., Veith, G. M., Prati, L., 2010, "Using supported Au nanoparticles as starting material for preparing uniform Au/Pd bimetallic catalysts", *Phys. Chem.*, 12, pp. 2183-2189. doi: 10.1039/b919322g.
- Web Institute for interfacial Catalysis. <http://iic.pnl.gov/research/index.stm>.

- Yang, F., Yao, Y., Yan, Z., Min, H., Goodman, D. W., 2013, "Preparation and characterization of planar Ni–Au bimetallic model catalysts", *Appl. Surf. Sci.* 15, pp. 263–268. doi:10.1016/j.apsusc.2013.06.099.
- Yang, J., Guan, Y., Verhoeven, T., Santen, R. V., Li, C. and Emeel, J. M., 2009, "Basic metal carbonate supported gold nanoparticles: enhanced performance in aerobic alcohol oxidation", *Green Chem.*, 11, pp. 322–325. doi: 10.1039/B821586C.
- Yang, X., Wang, X., Liang, C., Su, W., Wang, C., Feng, Z., Li, C., Qiu, J., 2008, "Aerobic oxidation of alcohols over Au/TiO<sub>2</sub> An insight on the promotion effect of water on the catalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub>" *Catal. Commun.* , 9, pp. 2278–2281. doi: 10.1016/j.catcom.2008.05.021.
- Yuechang, W., Jian, L., Zhen, Z., Aijun, D., Guiyuan, J., 2012, "The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal–support interaction", *J. of Catal.*, 287, pp. 13-19. doi: 10.1016/S0920-5861(98)00503-3.
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C. R. and Louis, C., 2002, "Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. B*, 106: pp. 7634-7642. doi: 10.1021/jp0144810
- Zhang, Y., Cui, X., Shi, F., and Deng, Y., 2012, "Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis", *Chem. Rev.*, 112, pp. 2467–2505. doi: 10.1021/cr200260m.