



“ESTUDIO DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS $Ce_{1-x}M_xO_2$
{M=La, Ru, X = 0.05, 0.1} APLICABLES EN LA ELIMINACIÓN
DE CO CON TEMPERATURAS DE ACTIVACIÓN
PRÓXIMAS A LA TEMPERATURA AMBIENTAL.”

Tesis Presentada por:

Fernando Huerta Hernández

A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el
grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

RESUMEN

ESTUDIO DE CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS $Ce_{1-x}M_xO_2$ {M=La, Ru, X = 0.05, 0.1} APLICABLES EN LA ELIMINACIÓN DE CO CON TEMPERATURAS DE ACTIVACIÓN PRÓXIMAS A LA TEMPERATURA AMBIENTAL.

Por

Fernando Huerta Hernández

Agosto del 2008

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química.

Dirigida por: Dr. Ricardo Rangel Segura

Co-Dirigida por: Dr. Felipe Castellón Barraza

El presente estudio comprende la síntesis de catalizadores nanoestructurados de la forma $Ce_{1-x}M_xO_2$ {M=La, Ru, X = 0.05, 0.1}, sintetizados por el método de sol-gel, a fin de obtener las formas de nanotubos o nanobarras, se les aplicó un tratamiento hidrotérmico en presencia de NaOH, utilizando un autoclave de alta presión recubierto de teflón.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante las técnicas: SBET, SEM/EDS, XRD, TEM, y TPR. Una vez obtenida la estequiometría mediante EDS, donde se obtuvieron resultados muy cercanos a la estequiometría propuesta, se observó una reducción en el tamaño de cristal de los sistemas catalíticos mediante XRD; combinando esta técnica con TPR se pudo corroborar la formación de una solución sólida.

El análisis realizado utilizando TEM reveló la formación de estructuras policristalinas en forma de nanotubos o nanovarillas de diámetros menores a 300 nm. Los materiales sintetizados fueron evaluados como catalizadores en la oxidación de CO utilizando un reactor tubular de lecho empacado, alcanzando en algunos sistemas conversiones del 100% a temperaturas cercanas a 100° C.

SUMMARY

STUDY OF NANOSTRUCTURED CATALYST $Ce_{1-x}M_xO_2$ {M=La, Ru, X = 0.05, 0.1} USED IN THE ELIMINATION OF CO WITH ACTIVATION TEMPERATURES CLOSE TO AMBIENTAL TEMPERATURE.

By

Fernando Huerta Hernández

August 2008

Master in Sciences in Chemical Engineering

Directed by: Dr. Ricardo Rangel Segura

Co-Directed by: Dr. Felipe Castellón Barraza

The present work involves the synthesis of nanostructured catalysts $Ce_{1-x}M_xO_2$ {M=La, Ru, X = 0.05, 0.1}, obtained by means Sol-Gel method, and also as nanotube or nanorod like-shapes, prepared by means of hydrothermal treating under NaOH presence and using a high pressure Teflon lined reactor.

The materials obtained were characterized by the techniques: SBET, SEM / EDS, XRD, TEM, and TPR. EDS analysis showed us that results were obtained very close to the stoichiometry proposal. It was noted a reduction in the crystal's size of the catalytic systems through XRD. Combining this technique with TPR could corroborate the formation of a solid solution.

TEM revealed the formation of polycrystalline structures in the like-shape of nanotubes or nanorods with diameters of less than 300 nm. The synthesized materials were evaluated as catalysts in the oxidation of CO using a tubular bed packed reactor, in some systems conversions reaching 100% at temperatures near to 100° C.

DEDICATORIA

A DIOS

A MIS PADRES

María Hernández Rangel y Fernando Huerta González

Les agradezco por todo el apoyo y amor que siempre me han mostrado con el cual he contado toda mi vida, cualquier meta que cumpla será debida a ustedes.

A MI HERMANO

Saúl Alejandro Huerta Hernández

Te agradezco hermano por todo tu apoyo, por estar conmigo en las situaciones difíciles y compartir mis logros.

A MIS FAMILIARES

Abuelos, Tíos y primos.

Les agradezco su cariño y son la estructura familiar tan importante en mi formación.

ÍNDICE

Resumen.	Página
Summary.	i
Lista de Figuras.	ii
Lista de Tablas.	ix
Lista de Acrónimos.	xi
Agradecimientos.	xii
	xiii

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN.

1

I.1 GENERALIDADES.	1
I.1.2 Nanotecnología.	1
I.1.3 Nanocatálisis.	2
I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	3
I.3 OBJETIVOS.	10
I.3.1 Objetivo General.	10
I.3.2 Objetivos Específicos.	10
I.4 JUSTIFICACIÓN.	11
I.5 ALCANCE.	13
I.5 HIPÓTESIS.	13

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.

14

II.1 LA OXIDACIÓN CATALÍTICA EN VEHICULOS AUTOMOTORES.	14
LÍMITES PERMISIBLES EN VEHÍCULOS	
II.2 AUTOMOTORES DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.	18
II.3 ESTUDIOS PREVIOS DE LOS CATALIZADORES.	19

CAPÍTULO III METODOLOGÍA.

26

III.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.	26
III.2 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA MEDIANTE EL MÉTODO BET.	27
MORFOLOGÍA DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADA	
III.3 MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (S.E.M.).	28

	COMPOSICIÓN ELEMENTAL MEDIANTE ANÁLISIS	
III.4	DISPERSIVO DE ENERGÍA (EDS).	28
III.5	IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	29
III.6	MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FASES SINTETIZADAS.	30
	III.6.1 Tratamiento de la muestra	30
III.7	PRUEBA DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	30
	III.7.1 Procedimiento.	31
	III.7.2 Equipo.	31
III.8	MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA	32

CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

IV.1	MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA MEDIANTE EL MÉTODO BET.	33
IV.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (S.E.M.).	35
IV.3	ANALIZADOR DISPERSIVO DE ENERGÍA (E.D.S.)	38
IV.4	IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.	41
IV.5	MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FASES SINTETIZADAS.	45
IV.6	PRUEBA DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.	49
IV.7	MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA.	52
IV.8	DISCUSIÓN GENERAL.	58

CONCLUSIONES.

60

RECOMENDACIONES.

62

BIBLIOGRAFÍA.

63

APÉNDICE A	66
APÉNDICE B	70
APÉNDICE C	72

APÉNDICE D	74
APÉNDICE E	79
APÉNDICE F	80
APÉNDICE G	89

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Óxidos de indio. Existen modificaciones en la morfología si en el método de crecimiento se hacen variaciones pequeñas en el tiempo o la temperatura.	2
Figura 2	Imagen de CO ₂ el cual es producto de la oxidación del CO.	6
Figura 3	Imagen de contaminación atmosférica en la ciudad de México.	9
Figura 4	Escape de gases de un automóvil y monolito de cordierita en forma de panal de abeja.	15
Figura 5	Estructura cristalina del óxido de cerio.	17
Figura 6	Esquematación de estructura de enlace entre CO y CeO ₂ .	20
Figura 7	Calor de adsorción vs. Consumo.	21
Figura 8	Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno.	23
Figura 9	Micrografía de LaNiO ₃ .	24
Figura 10	Área Superficial (m ² /g).	34
Figura 11	Imágenes de SEM de óxidos puros sintetizados por el método de hidrotratamiento.	35
Figura 12	Imágenes de SEM de catalizadores Ce-La.	35

Figura 13	Imágenes de SEM de catalizadores La-Ce.	36
Figura 14	Imágenes de SEM de catalizadores Ce-Ru.	37
Figura 15	EDS de los catalizadores Ce-La, La-Ce y Ce-Ru.	39
Figura 16	Difractogramas de los catalizadores de Ce-La.	41
Figura 17	Representación esquemática de las estructuras cristalinas de los óxidos de Cerio y Lantano.	42
Figura 18	Difractogramas de los óxidos de Ce-Ru.	42
Figura 19	Imágenes de CeO ₂ impurificado.	44
Figura 20	Actividad Catalítica.	45
Figura 21	Temperaturas de Conversión al 50% de los sistemas catalíticos.	46
Figura 22	Actividad Catalítica Ce-Ru.	47
Figura 23	TPR Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂ .	49
Figura 24	TPR Ce _{0.9} Ru _{0.1} O ₂ .	50
Figura 25	Micrografías de TEM de los sistemas Ce-La.	53
Figura 26	Micrografías de TEM de los sistemas Ce-Ru.	54

Figura 27	Micrografías de TEM de los sistemas La-Ce.	55
Figura 28	Micrografías de TEM de los sistemas de óxidos puros.	57
Figura 29	Adsorción de las moléculas de N ₂ sobre la superficie del catalizador.	66
Figura 30	Formación de las multicapas (la cantidad adsorbida esta en función de la presión relativa).	68
Figura 31	Analizador de área superficial mediante el método BET.	69
Figura 32	Esquema del Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido.	71
Figura 33	Microscopio electrónico de barrido con analizador de energía dispersiva integrado.	73
Figura 34	Equipo de difracción de rayos X.	74
Figura 35	Esquema de funcionamiento del difractómetro de rayos X.	75
Figura 36	Esquema de difracción de rayos X.	76
Figura 37	Representación esquemática de un reactor de lecho fijo	81
Figura 38	Microrreactor de cuarzo.	83
Figura 39	Sistema de Actividad Catalítica.	83

Figura 40	Trayectoria bajo la fuerza de Lorentz de una partícula cargada en un campo magnético constante según el signo de la carga eléctrica.	85
Figura 41	Representación esquemática del sistema de reacción.	86
Figura 42	Diagrama de las trayectorias seguidas por los rayos de luz en un microscopio óptico.	89
Figura 43	Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico en la muestra.	89

ÍNDICE DE TABLAS.

	Página	
Tabla I	Efectos sobre la salud del Monóxido de Carbono.	5
Tabla II	Límites permisibles de contaminantes atmosféricos NOM.	19
Tabla III	Composiciones nominales y determinadas de los sistemas catalíticos.	40
Tabla IV	Tamaño de cristal de los catalizadores.	43
Tabla V	Cálculos del área bajo la curva para los perfiles TPR.	51
Tabla VI	Procedimiento de funcionamiento del microrreactor.	87

LISTA DE ACRÓNIMOS.

CO_x Agrupación de óxidos de Carbono.

NO_x Agrupación de óxidos de Nitrógeno.

SO_x Agrupación de óxidos de Azufre.

HC Hidrocarburos.

CFC Clorofluorocarbonos.

EDS Analizador Dispersivo de Energía (Energy Dispersive Analysis).

SEM Microscopia Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy).

TEM Microscopia Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy).

SBET Área Superficial Método BET.

XRD Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction).

TPR Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programed Reduction).

TWC Catalizadores de Tres Vías (Three Way Catalysts).

OSC Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (Oxygen Storage Capacity).

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Mediante la División de Estudios de Posgrado

De la Facultad de Ingeniería Química

Por la formación recibida durante el programa de

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

AL CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA DE LA U.N.A.M.

CAMPUS ENSENADA

Por las facilidades brindadas durante mi estancia de investigación para la realización de la parte experimental de este proyecto.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA.

Por el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría, mediante la beca con el numero de registro 199591.

AL PLAN DE MOVILIDAD ESTUDIANTIL ECOES

Por el apoyo económico para realizar mi estancia de investigación.

A LA COORDINACIÓN DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE LA U.M.S.N.H.

Por el apoyo económico para este proyecto, en especial al Dr. Medardo Serna.

DIRECTOR DE TESIS

Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Le agradezco sinceramente por todo el apoyo que recibí en todos los aspectos, durante mi formación en el programa de maestría, y por poner a mi disposición todos los recursos necesarios para terminar con éxito este proyecto.

CO-DIRECTOR

Dr. Felipe F. Castellón Barraza

Por su amistad, confianza y apoyo, aspectos por los cuales, mi estancia en la ciudad de Ensenada es una de las experiencias más enriquecedoras en mi vida tanto personal como profesional.

AI COMITÉ TUTORIAL DE ESTE PROYECTO DE TESIS.

Dr. Rafael Maya Yescas.

Dr. Horacio González Rodríguez

M.C. Domingo Acuna Pardo

Por sus sugerencias y la atención brindada a este proyecto.

EN ESPECIAL.

Dr. Andrey Simakov

Por su apoyo, y valiosa colaboración con sus conocimientos y enseñanza especialmente el área de catálisis.

M.C. Francisco Becerra Gutiérrez

Por todas sus aportaciones para este proyecto y el apoyo en mi vida personal.

APOYO TÉCNICO

A M. en C. Elosia Aparicio por el apoyo técnico en difracción de rayos X.

Al Ing. Israel Gradilla por el apoyo técnico en Microscopía Electrónica de Barrido.

A M. en C. Eric Flores por el apoyo en el laboratorio de catálisis para el proceso de síntesis.

A Dr. Wencel de la Cruz y Dr. Jesús Antonio Díaz por su apoyo en las mediciones de XPS.

A Juan Antonio Peralta y Margot Saenz responsables del laboratorio de computo.

Al Sr. Efraín Mendoza jefe de servicios.

A MIS COMPAÑEROS DE LA MAESTRÍA

María Esther Geldis, Manuel Robles y Julio Cesar Calva por todo su apoyo y amistad saben que siempre tendrán en mi persona un amigo.

A MIS AMIGOS DE ENSENADA

Lizbeth, Arturo, Tatiana, David, Karla, Naun, Gerardo, Viviana, Tizoc, Felipe, Rubén, Priscilla, Marisol, Elmer, Pedro, Jaime, Ana, Ernesto, Carlos, Iliana, Favio y Fátima.

Por hacer mi estancia en la ciudad de Ensenada muy agradable.

A MIS COMPANEROS DE TRABAJO.

Eunice Vargas, Miguel Ángel Estrada, Karla Rangel, Brenda Acosta, Gabriela Vezquez, Christian Álvarez y Janneth López.

Por su amistad y apoyo.

EN ESPECIAL

M.V.Z. Edith Moreno

Por estar conmigo en la parte final de este proyecto te agradezco todo tu apoyo carino y comprensión.

A MIS AMIGOS

Alan González Cardiel, Salvador Salgado, Dennis Arreguín, Adrián Velásquez, Antonio Tovar, Rodrigo Medina, Alejandra Barron, Mónica Barriga, Claudia Tostado, Joselisa Uries, Beatriz Adriana Martínez, Fausto Hernández, Ricardo Leyva, Pamela Valadez y Alma Luisa Núñez.

Solo por mencionar algunos, los demás no omito sus nombres quedan dentro de esta mención y todos son parte importante de mi vida les brindo todo mi aprecio y mi amistad.

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN.

I.1 GENERALIDADES.

En la actualidad existe gran interés en la miniaturización o reducción de tamaño de herramientas de la vida cotidiana, y especialmente la manipulación a nivel molecular de los materiales que utilizamos para la fabricación de estas herramientas. Al tener la capacidad de organizar los átomos en una molécula, se pueden modificar a conveniencia las propiedades de los materiales sintetizados; es por esto que la nanotecnología ha cobrado importancia vital para la humanidad.

I.1.2 Nanotecnología.

La nanotecnología comprende el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala. Aunque la clasificación por el tamaño de las partículas es arbitraria; se habla de nanopartículas cuando su dimensión está entre uno y mil nanómetros ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9}\text{m}$).

Un número muy grande de fenómenos físicos cambian cuando disminuye el tamaño del sistema, por ejemplo, las propiedades electrónicas de los materiales se alteran notablemente cuando existen grandes reducciones en el tamaño de partícula. Un aspecto importante es el hecho de que con esta disminución en el tamaño de partícula aumenta considerablemente el cociente área superficial volumen. Estos parámetros llevan una relación inversamente proporcional; la reducción del volumen trae como consecuencia un aumento en el área superficial específica, lo cual queda expuesta y disponible para llevar a cabo reacciones o adsorción según sea el caso, lo cual abre nuevas posibilidades en las ciencias basadas en el conocimiento de la superficie como es el caso de la catálisis.

Básicamente, las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de interacciones que existan entre los electrones, y entre iones y electrones; al reducir el espacio donde puedan moverse los electrones, es posible que aparezcan nuevos efectos debido al confinamiento espacial. Esto hace que los niveles energéticos en los que pueden ir los electrones dentro de las partículas sean modificados. Debido a lo anterior, y al hecho de que la proporción de superficie a volumen se ve notablemente aumentada, los sistemas nanoestructurados pueden presentar propiedades nuevas (figura 1), que no aparecen en el mismo material en tamaños de partícula grandes, ni tampoco en las entidades fundamentales que constituyen al sólido [1].

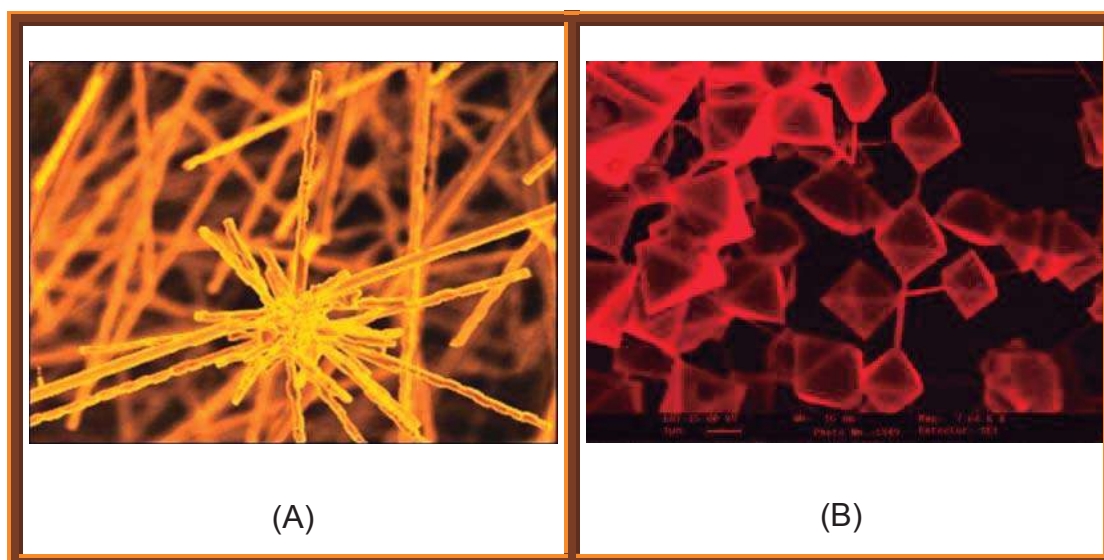


Figura 1 Óxidos de indio. Existen modificaciones en la morfología si en el método de crecimiento se hacen variaciones pequeñas en el tiempo o la temperatura.

I.1.3 Nanocatálisis

Los catalizadores son sustancias que modifican la energía necesaria para llevar a cabo la transformación de los reactivos en productos, elevando o reduciendo la velocidad de alguna reacción química. El diseño de catalizadores más eficientes, selectivos y específicos conllevaría un ahorro significativo en los costos de producción para la industria. Es aquí donde interviene la nanociencia mediante el desarrollo de los

llamados “nanocatalizadores”. Comprender los principios que rigen el comportamiento de estas sustancias resulta clave para poder desarrollar nuevos catalizadores más eficaces y eficientes.

Normalmente, las reacciones químicas con o sin catalizadores, necesitan calor o presión para activarse, lo cual aumenta el costo de proceso. Los lechos catalíticos pueden aumentar la tasa de reacciones con el uso de nanocatalizadores, por lo que es posible hallar nuevos y mejores catalizadores que funcionen a baja temperatura. Se abre así la puerta a una serie de ventajas más que interesantes para la industria y para el cuidado del medio ambiente con la reducción de emisiones de contaminantes atmosféricos.

I.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A medida que aumenta el poder del hombre sobre la naturaleza y aparecen nuevas necesidades como consecuencia de la vida en sociedad, el ambiente se deteriora cada vez más. La contaminación es uno de los problemas ambientales más importantes que afectan a nuestro mundo y surge cuando se produce un desequilibrio, como resultado de la adición de cualquier sustancia al ambiente, en cantidad tal, que cause efectos adversos sobre el hombre, los animales, los vegetales o los materiales expuestos a dosis que sobrepasen los niveles aceptables en la naturaleza.

La contaminación atmosférica afecta a nuestro planeta causando el “efecto invernadero” y el “calentamiento global”. Los gases derivados de actividades antropogénicas que son actualmente la principal fuente de emisión producto de la combustión incompleta de los hidrocarburos generados tanto en procesos industriales (de las emisiones de chimeneas), como las fuentes móviles (automóviles). Los gases de escapes de automóviles son una mezcla con proporciones variables de varios compuestos, las cuales son convencionalmente agrupadas en tres categorías mayores: CO_x , NO_x , e hidrocarburos (HC). [2]

Monóxido de Carbono (CO). El CO es el contaminante del aire más abundante en la capa inferior de la atmósfera, permanece en fase gaseosa a temperaturas

superiores a su punto de ebullición -192° C, es incoloro, inodoro e insípido. Exhibe densidad del 96.5% de la del aire y no es apreciablemente soluble en agua. Las fuentes principales de producción de CO son la oxidación de metano y la combustión incompleta de compuestos que contienen carbono; esta se produce cuando la cantidad de oxígeno disponible es inferior a la necesaria para la combustión completa hasta CO_2 . Es un compuesto tóxico para el hombre porque envenena la sangre al substituir el oxígeno en la oxidación de la hemoglobina, la cual forma la carboxihemoglobina compuesto que reduce drásticamente la capacidad de la sangre de transportar oxígeno. Es responsable de la muerte de muchas personas en minas de carbón, incendios y lugares cerrados (cocheras, habitaciones con calefactores de leña, braseros, etc.) [3]

A pesar de que las reacciones de oxidación ocurren en condiciones ambientales, es necesario utilizar un catalizador para aumentar la velocidad de reacción, es el caso de la oxidación de monóxido de carbono. Al oxidar el monóxido de carbono mediante oxígeno se transforma en un compuesto inocuo (Eq. 1).



Tabla I. Efectos sobre la salud del Monóxido de Carbono. [4]

CONTAMINANTE	EFEECTO OBSERVADO
MONÓXIDO DE CARBONO (CO).	Disminución en la capacidad para realizar ejercicio máximo en corto tiempo en individuos jóvenes saludables.
	Disminución en la duración de ejercicio, debido a dolor en el pecho (angina), en pacientes con enfermedades al corazón.
	Disminución del consumo máximo de oxígeno y tiempo para realizar ejercicio, en individuos jóvenes saludables durante ejercicio fuerte.
	Disminución en la percepción visual y auditiva, pérdida de la capacidad sensorial, motora y de vigilancia.
	Dolor de cabeza, letargia.
	Mareo, náusea, debilidad.
	Confusión, colapso durante el ejercicio.
	Pérdida de conciencia y muerte si la exposición continúa.
	Muerte.

Debido a que el automóvil es la fuente móvil aislada más importante de CO (65,6%), las zonas urbanas densamente pobladas muestran las mayores concentraciones ambientales de dicho gas. En tales zonas, la concentración de CO sigue un modelo diario regular, claramente correlacionado con las actividades humanas.

La concentración de CO en el aire ambiente, en un lugar determinado, depende de la tasa de emisión a la atmósfera y de la tasa de dispersión y eliminación. En las

zonas urbanas, esta última es muy baja, adquiriendo mayor importancia los otros dos factores. La tasa de dispersión depende directamente de factores meteorológicos: velocidad y dirección del viento, turbulencia del aire y estabilidad atmosférica.

En las grandes ciudades, aunque se creen turbulencias por el movimiento de coches y corrientes de aire por encima y alrededor de los edificios, se dan prolongados periodos de estancamiento aéreo que conducen a dispersión inadecuada y al consiguiente incremento de la concentración de CO en el aire.

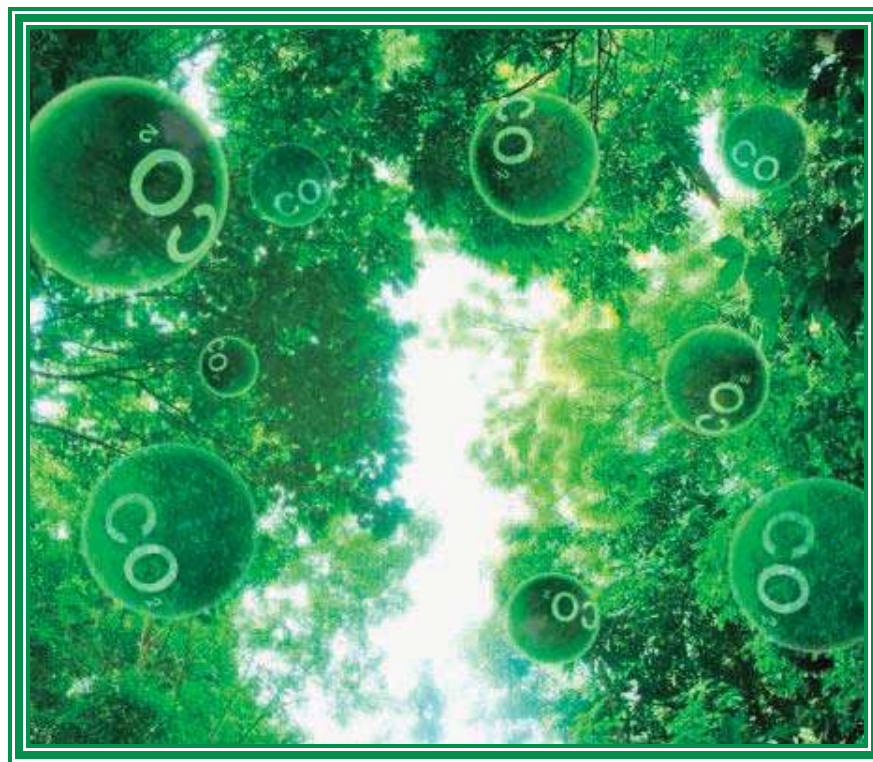
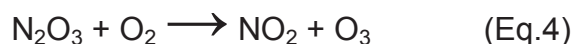
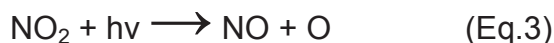


Figura 2 Imagen de CO_2 el cual es producto de la oxidación del CO.

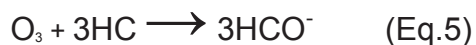
Óxidos de nitrógeno (NO_x). Existen ocho óxidos de nitrógeno conocidos de los cuales solo dos son contaminantes, el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). El resto se encuentra en equilibrio con estos dos, pero en concentraciones tan extraordinariamente bajas que carecen de importancia. Ambos se forman por la oxidación del nitrógeno atmosférico ya sea por microorganismos o por procesos de combustión. Estos compuestos tienen una gran trascendencia en la formación del smog

fotoquímico, ya que promueve las reacciones de formación y destrucción del ozono, tanto troposférico como estratosférico, así como en el fenómeno de la lluvia ácida. En concentraciones altas produce daños a la salud, a las plantas, corroe tejidos y materiales diversos. [2]

Algunas reacciones para transformar estos compuestos a sus formas inocuas y formación de ozono son las siguientes:

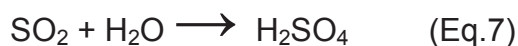


Hidrocarburos (HC). Son sustancias que contienen hidrógeno y carbono; son hasta el momento conocidas decenas de millones de hidrocarburos, sin embargo en la atmósfera existen aquellos que tienen de uno a cinco átomos de carbono. El metano (CH_4), el hidrocarburo más simple, se libera en la atmósfera en cantidades mayores que cualquier otro. Los organismos vivos, las reacciones de descomposición bacteriana, así como los procesos de combustión y refinación del petróleo son las fuentes principales de emisión de estos contaminantes. La importancia de los HC gaseosos está en desencadenar las reacciones del smog fotoquímico de acuerdo a la siguiente reacción. [2]



Aerosoles. Son dispersiones de sólidos o líquidos en el aire, el tamaño de sus partículas oscila entre 1 μm y 1000 μm ; el tamaño de las partículas es importante en la determinación de su tiempo de permanencia en la atmósfera y la facilidad con que se introducen en las vías respiratorias profundas. Contribuyen al calentamiento en las áreas urbanas y siempre contribuyen al enfriamiento cuando están en la alta atmósfera porque reflejan la radiación disminuyendo la que llega a la superficie. [2]

Óxidos de azufre (SO_x). Son productos principalmente de la combustión de hidrocarburos sulfurados y dan lugar a la formación de anhídrido sulfuroso (SO₂), y en menor proporción el anhídrido sulfúrico (SO₃). El SO₂ es un gas incoloro, de olor picante e irritante en concentraciones superiores a 3 ppm. El SO₃ es un gas incoloro y muy reactivo que condensa fácilmente; en condiciones normales, no se encuentra en la atmósfera, ya que reacciona rápidamente con el agua atmosférica, formando ácido sulfúrico (Eq. 7), causando la lluvia ácida. [2]



Otros contaminantes. Existen muchos mas contaminantes atmosféricos como son los clorofluorocarburos (CFC), ozono troposférico (O₃), sustancias radiactivas, e inclusive factores producidos por la actividad humana como el ruido o calor. Resulta claro que se requiere que el hombre continúe en búsqueda de métodos que le permitan reducir, eliminar o bien, transformar a formas inocuas estos contaminantes atmosféricos. Un método adecuado para alcanzar tal objetivo es la oxidación catalítica de contaminantes atmosféricos. [2]



Figura 3 Imagen de contaminación atmosférica en la ciudad de México.

I.3 OBJETIVOS

I.3.1 Objetivo General.

Analizar el efecto sobre la temperatura de activación en la reacción de oxidación del monóxido de carbono, cuando se sintetizan en forma nanoestructurada, óxidos mixtos de conformados por fases de cerio-rutenio y cerio-lantano con distintos porcentajes de impurificación (5 y 10% atómico).

I.3.2 Objetivos Específicos.

1. Sintetizar catalizadores nanoestructurados de formula general $Ce_{1-x}La_xO_2$,

$La_{2-x}Ce_xO_2$ y $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ donde $x = 0.05, 0.1$ en una autoclave a alta presión.

2. Caracterizar estos catalizadores mediante las técnicas de:

2.1 Medición de área superficial específica (método BET), para la cuantificación del área disponible para que se lleve a cabo la reacción.

2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), para un reconocimiento general de la morfología de los sistemas catalíticos.

2.3 Difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), para la identificación del tipo de fase cristalina formada en los catalizadores.

2.4 Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM por sus siglas en inglés), para la identificación de la formación de nanoestructuras.

2.5 Reducción a temperatura programada, (TPR por sus siglas en inglés), para conocer la estabilidad de la cantidad de oxígeno del catalizador.

3. Determinación de la actividad catalítica de los catalizadores, en la reacción de oxidación de monóxido de carbono para conocer su eficacia.

I.4 JUSTIFICACIÓN

El proceso de la oxidación catalítica nos permite transformar algunos contaminantes atmosféricos mediante el uso de un catalizador, el cual promueve la oxidación de estos compuestos hacia sus formas inocuas. Entendiendo por catalizador un compuesto el cual modifica la velocidad de reacción (aumentándola o disminuyéndola según sea el caso), y que no afecta las condiciones de equilibrio de la reacción.

El proceso mediante el cual el catalizador modifica la velocidad de reacción es la formación de compuestos intermediarios, a través de reacciones que exhiben energía de activación menor a la requerida por la vía no catalítica, promoviendo una nueva ruta de formación de productos a mayor velocidad.

El sitio donde generalmente se lleva a cabo este proceso es en la superficie del catalizador, la cual, posee propiedades diferentes al bulto del compuesto. Por ejemplo, en el caso de los óxidos metálicos, la superficie presenta defectos superficiales como son vacancias de oxígeno o del metal activo, además la superficie reacciona con el medio que la rodea teniendo descompensaciones energéticas y sufriendo procesos como la reconstrucción para compensar estos cambios. Debido a que la superficie juega un papel muy importante, es deseable que los catalizadores sean preparados para poseer una superficie máxima con *actividad catalítica*, la cual es una medida semiempírica de la influencia del catalizador sobre la velocidad de reacción [5].

Un catalizador, al ser sintetizado a escala nanométrica, puede exhibir propiedades diferentes a las de su contraparte de mayor tamaño, o incluso presentar propiedades totalmente distintas. El estudio del cambio de estas propiedades proporciona a la humanidad nuevas herramientas para solucionar problemas o necesidades.

El cambio de estas propiedades es el motivo por el cual la síntesis de catalizadores ha tenido un auge hacia escalas nanométricas; pretendiendo mejorar su

aplicación en reducción de contaminantes, en el caso específico de este trabajo, la oxidación del monóxido de carbono.

Un aspecto siempre importante en la síntesis de un catalizador consiste en la composición del sistema a elegir. El óxido de cerio, de la familia de los lantánidos, ha atraído considerablemente la atención debido a la diversidad de sus aplicaciones. Es utilizado en sistemas electroquímicos en forma de electrolitos sintetizados mediante técnicas en estado sólido, tal como la conversión catalítica mediante hidrogenación de sistemas insaturados; ha abierto las puertas para semiconductores basados en óxidos metálicos, paneles solares para absorción de rayos ultravioleta, y materiales luminiscentes para fluorescencia azul/violeta, sin contar sus propiedades como catalizadores de tres vías para reducción de contaminantes surgidos de la combustión incompleta de los hidrocarburos [6]. Estas aplicaciones pueden ser consecuencia de sus estructuras electrónicas únicas y de sus distintos números de transición, incluyendo el acomodo 4f de sus iones, los compuestos de la familia de los lantánidos tienen propiedades sorprendentes tanto ópticas, como electrónicas y magnéticas.

El óxido de lantano posee características similares al óxido de cerio, debido a que también forma parte de la familia de los lantánidos, ha sido utilizado exitosamente en el campo de la catálisis. Se ha probado que pequeñas cantidades de lantano, dopando catalizadores, puede ser efectiva para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad térmica para la deshidrogenación oxidativa del etano, La_2O_3 incrementó la actividad del MgO aumentando notablemente la producción de etileno [7].

Por otra parte, un compuesto que ha atraído mucho la atención por su extraordinaria actividad catalítica es el óxido de rutenio [8]. Cristaliza como un sistema tetragonal y exhibe conductividad metálica buena estabilidad térmica por encima de 800 °C y es un compuesto ampliamente utilizado en reacciones de óxido reducción. Resulta interesante combinar estos compuestos con la finalidad de crear un efecto sinérgico para mejorar la actividad catalítica, en la oxidación del monóxido de carbono.

I.5 ALCANCE.

Sintetizar materiales nanoestructurados utilizados como catalizadores con bajas temperaturas de activación en la reacción de oxidación de CO, aportando los medios para generar conocimiento y mejorar con esto la calidad del aire al transformar este contaminante en su forma inocua.

I.6 HIPÓTESIS.

A partir de CeO_2 impurificado con La y Ru sintetizado mediante el método de sol-gel, aplicando el proceso del tratamiento hidrotérmico se podrían obtener estos materiales en forma nanoestructurada, los cuales exhibirán propiedades diferentes a las de su contraparte obtenidas por el método de sol-gel; obteniéndose temperaturas de activación cercanas a la temperatura ambiente, en la reacción de oxidación del monóxido de carbono, debido a su capacidad de almacenamiento de oxígeno y eficiencia en procesos de oxido-reducción.

CAPÍTULO II.

MARCO TEÓRICO.

La forma de reducir los contaminantes ha sido estudiada desde diversos puntos de vista. Debido a que los automóviles son la principal fuente móvil de contaminación; en la actualidad existen catalizadores que pueden transformar los contaminantes a sus forma inocuas en un alto porcentaje; sin embargo esto solo se logra a temperaturas por arriba de 600° C [9]. Lo que sucede antes de alcanzar esta temperatura es la liberación de contaminantes a la atmósfera. Por lo anterior, la síntesis de catalizadores hoy en día esta encaminada a reducir la temperatura de activación de los mismos para transformar la mayor parte de contaminantes que sea posible.

II.1 LA OXIDACIÓN CATALÍTICA EN VEHICULOS AUTOMOTORES.

Los primeros automóviles con catalizadores para la oxidación de hidrocarburos y CO inyectaban aire bajo condiciones de exceso de combustible para proveer oxígeno a la salida de los gases y así favorecer la oxidación. Fueron utilizados algunos catalizadores tradicionales en forma de pellet provenientes de procesos industriales; la forma de utilizarlos fue en un reactor tubular de lecho fijo, esta configuración no era ideal ya que el tiempo de residencia del gas para alcanzar las conversiones deseadas no era suficiente.

Fue entonces cuando surgieron como una alternativa los monolitos de cerámica en forma de panal de abeja. Estos se han convertido en un importante soporte catalítico. El material catalíticamente activo con área superficial específica considerable se impregna sobre las paredes de los canales del monolito. El material comúnmente utilizado como monolito es la cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), un material con bajo coeficiente de expansión térmica con lo cual se previene la tensión debida a efectos térmicos (figura 4). [10]

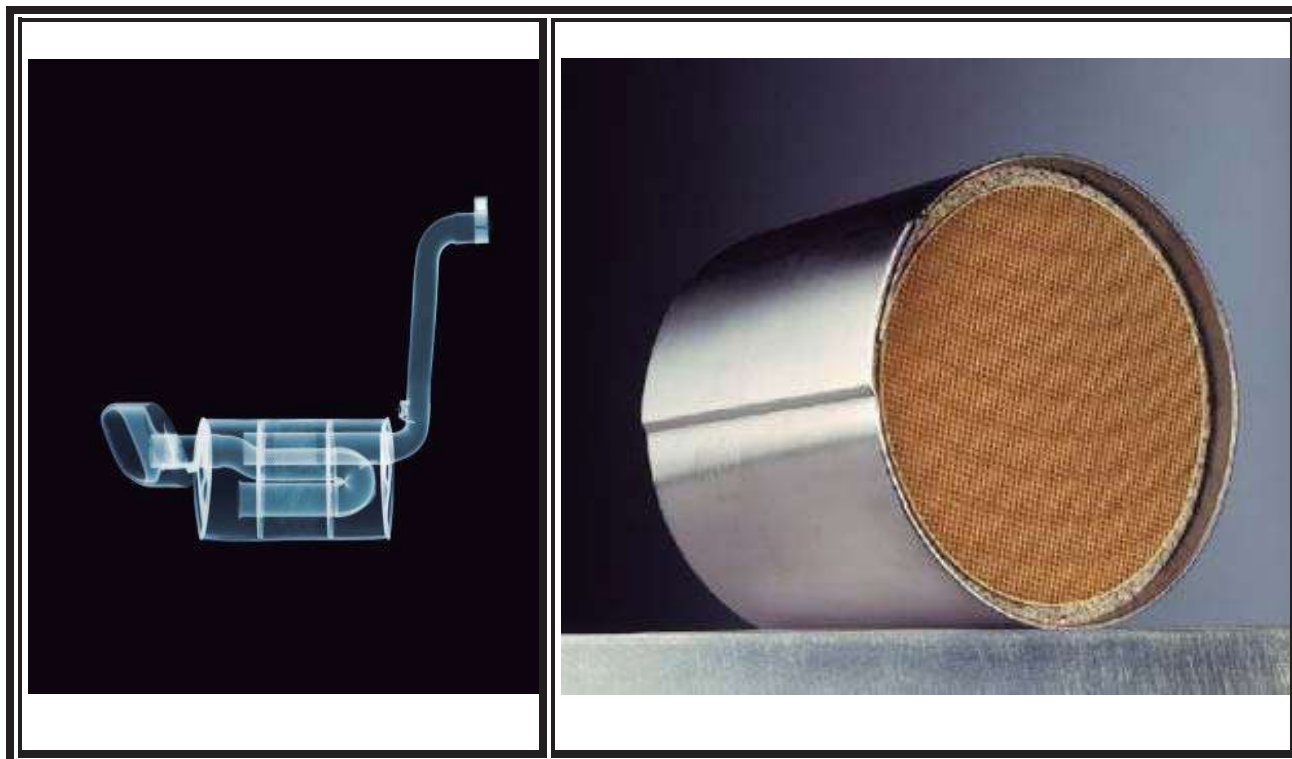


Figura 4 Escape de gases de un automóvil y monolito de Cordierita en forma de panal de abeja.

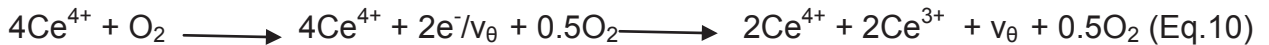
Los primeros intentos por controlar las emisiones contaminantes de los motores de combustión interna por medio de sistemas catalíticos, no eran muy eficientes debido a que los motores eran alimentados mediante carburadores con proporciones variables de la relación aire/combustible por arriba y por abajo del punto estequiométrico, sin embargo se observó que el catalizador platino-rodio, podía bajo las condiciones adecuadas, convertir simultáneamente CO y HC (oxidaciones) y reducir NO_x con alta eficiencia. A este hecho se le conoce con el concepto catalítico de catalizadores de tres vías (TWC de sus siglas en inglés) porque los tres contaminantes son removidos de los gases de escape simultáneamente.

Debido a la importancia que cobraron las reacciones de oxido reducción, se buscaron otros compuestos que cumplieran los requerimientos como catalizadores de tres vías. Es aquí donde incorporan los compuestos de cerio, los cuales gracias a sus propiedades redox, bajo condiciones de ausencia de oxígeno (oxidación) absorben oxígeno, bajo condiciones ricas en oxígeno (reducción) el oxígeno se libera de ellos [4].

Para convertir simultáneamente los tres contaminantes es necesario trabajar a condiciones cerca del punto estequiométrico, especialmente para el NO_x. Las reacciones involucradas en el almacenamiento de oxígeno de óxidos de cerio son las siguientes:



Como resultado de la remoción de iones de O⁻² de la red de CeO₂, se genera un sitio vacante de aniones, que puede ser representado gráficamente de acuerdo al siguiente esquema:



Donde:

v_θ Representa una posición vacía (vacante de aniones) originada de la remoción de iones de O⁻² de la red, donde es representado un sitio de oxígeno tetrahedral (Ce₄O). El balance electrostático de cargas se mantiene gracias a al reducción de cationes de Ce⁺⁴ a Ce⁺³.

El CeO₂ se reduce a temperaturas elevadas y bajas presiones de oxígeno para formar aparentemente óxidos no estequiométricos deficientes de oxígeno, que cuando se enfrían se reorganizan en estructuras altamente ordenadas con composiciones variables de oxígeno. [11]

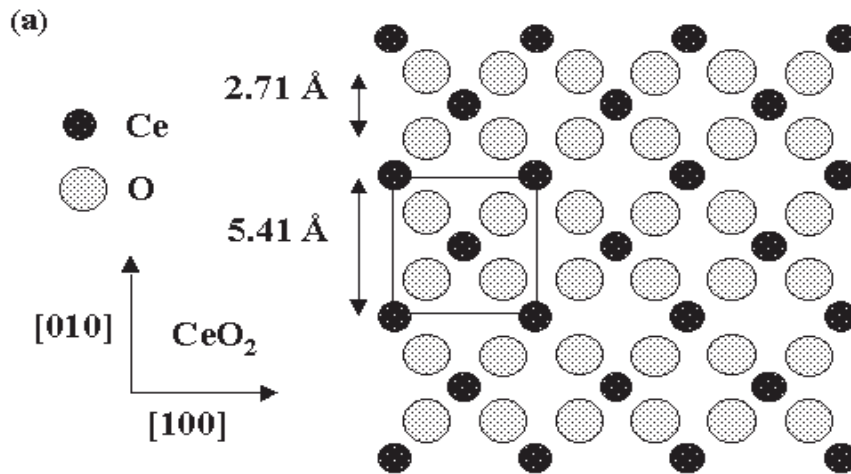
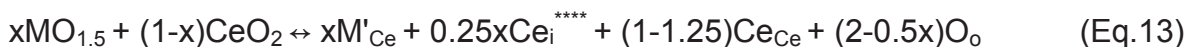
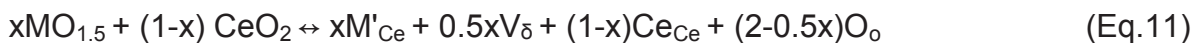


Figura 5 Estructura cristalina del óxido de cerio.

El óxido de cerio (IV) presenta una celda unitaria del tipo fluorita cúbica centrada en las caras con los átomos de oxígeno (figura 5). La estructura extremadamente abierta de la fluorita tolera un alto nivel de desorden atómico, el cual puede ser introducido ya sea por reducción o por inserción de un elemento dopante. En la reducción ambos, vacancias y electrones, están presentes. Esto da lugar a una gran contribución electrónica a conductividad. Cuando un soluto aliovalente (M^{2+}/M^{3+}) es disuelto en CeO_2 , la red cristalina debe compensar el exceso de carga negativa. Esto se puede hacer principalmente por tres mecanismos, referidos como compensación de vacancia (Eq. 11), Compensación de dopante intersticial (Eq. 12) y compensación de cerio intersticial (Eq. 13). En el caso de un catión dopante M^{3+} , estos mecanismos pueden ser representados por:



En las reacciones anteriores:

O_o y Ce_{Ce} Representan oxígeno y cerio en sus respectivos sitios de red.

V_{δ} Vacancia de oxígeno.

Ce_i^{****} Ion de cerio en posición intersticial.

$(^*)$ Carga efectiva positiva.

$(^{\prime})$ Carga efectiva negativa.

Las reacciones anteriores implican cuando x moles de óxido dopante son adicionados, sitios Ce^{+4} de CeO_2 son llenados con x moles de catión dopante (M^{2+}/M^{3+}) y (1-x) moles de catión Ce^{+4} , cumpliendo con la restricción de que el catión dopante debe tener un radio menor a 0.8 Å. [12]

II.2 LÍMITES PERMISIBLES DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS EN VEHÍCULOS AUTOMOTORES.

Resulta clara la necesidad de establecer límites permisibles para el bienestar de las personas de nuestro país, es entonces cuando surge como consecuencia la Norma Oficial Mexicana, la cual establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos, monóxido de carbono, oxígeno y óxido de nitrógeno; así como el nivel mínimo y máximo de la suma de monóxido y bióxido de carbono; y el factor lambda como criterio de evaluación de las condiciones de operación de los vehículos. Esta es de observancia obligatoria para el propietario o legal poseedor de los vehículos automotores que circulan en el país, que usan gasolina como combustible, así como para los responsables de los Centros de Verificación, y en su caso Unidades de Verificación, a excepción de vehículos con peso bruto vehicular menor de 400 kilogramos, motocicletas, tractores agrícolas, maquinaria dedicada a las industrias de la construcción y minera. [13]

Tabla II. Límites permisibles de contaminantes atmosféricos NOM.

Año-Modelo del Vehículo	Hidrocarburos (HC) (ppm)	Monóxido de Carbono (CO) (% Vol.)	Oxígeno (O ₂) (% Vol.)	Dilución	
				Mín.	Máx.
				(CO + CO ₂) (% Vol.)	
1979 y Anteriores	450	4.0	3.0	13	16.5
1980 a 1986	350	3.5	3.0	13	16.5
1987 a 1993	300	2.5	3.0	13	16.5
1994 y Posteriores	100	1.0	3.0	13	16.5

La tabla II muestra la evolución de los límites permisibles de emisión de HC y CO para distintos modelos de automóviles; los vehículos automotores han evolucionado no solo en la parte del convertidor catalítico de los gases de escape, también en la relación aire/combustible, así como la inyección del combustible a la cámara de combustión. Los avances tecnológicos deben de ser orientados hacia la eliminación y la reducción total de la cantidad de contaminantes que se vierten al ambiente a sus formas inocuas.

II.3 ESTUDIOS PREVIOS DE LOS CATALIZADORES.

X.Cao y col. [14] Estudiaron un óxido de cerio y lantano (La₂Ce₂O₇) el cual fue utilizado como revestimientos de barrera térmica, ampliamente utilizados en los platos de columnas de destilación, líneas de combustión y aplicaciones para proteger piezas metálicas de altas temperaturas. Al combinar ambos óxidos mediante XRD se obtuvo una solución sólida. Las principales ventajas de esta solución sólida como material de revestimiento son un alto coeficiente de expansión térmica, baja conductividad térmica y la ausencia de cambio de fase a temperaturas de hasta 1280° C.

El óxido de cerio (CeO_2) es un componente crítico de los sistemas modernos de control de emisiones de automóviles. Desempeña el papel de aceptor y donador de oxígeno y además de ser el responsable de alrededor del 25% de la conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono. Se han estudiado a través de simulaciones de química cuántica de la superficie CeO_2 , las reacciones catalíticas a fin de proporcionar información que pueda ayudar en la optimización de estos sistemas. La figura 6A resulta del cálculo de la estructura de un enlace firme entre una molécula de CO en la superficie CeO_2 . La imagen 6B es un ELF (función de localización electrónica) imagen que ofrece una idea de la naturaleza de la unión entre el CO y la superficie. En este caso, el CO se convierte en quimisorbido debido a la formación de especies de carbono en la superficie. [15]

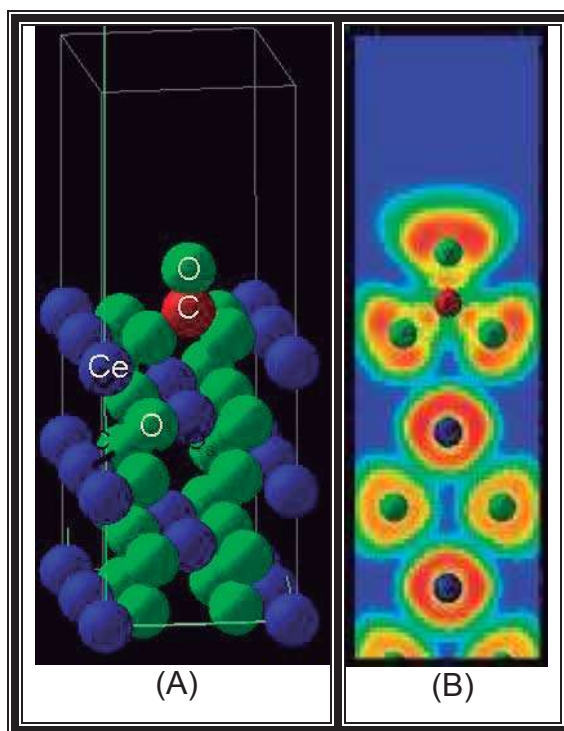


Figura 6. Esquemización de estructura de enlace entre CO y CeO_2 .

Cutrufello y col. [16], midieron las propiedades ácido-base del sistema de óxido de cerio y óxido de lantano. El sistema fue preparado por el método de sol-gel. La técnica para obtener los catalizadores activos para la conversión de 4-2-dimetilpentanol, así como la distribución de los productos, depende fuertemente las características

ácido-base del catalizador. La acidez y la alcalinidad del $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ fueron determinadas por la adsorción microcalorimétrica, usando amoníaco y bióxido de carbono como moléculas de prueba.

Las curvas microcalorimétricas (Figura 7) proporcionan la información sobre las características ácido-base de las muestras, en términos de número y fuerza de los sitios. La adsorción del amoníaco indica que la fuerza del sitio ácido va disminuyendo a lo largo de la serie (de Ce100H a La100H), aunque su concentración total es casi constante. Todos los catalizadores muestran la presencia de un sistema de sitios homogéneos, a excepción de Ce25La75H, en los cuales se encuentran dos familias diferentes de sitios ácidos.

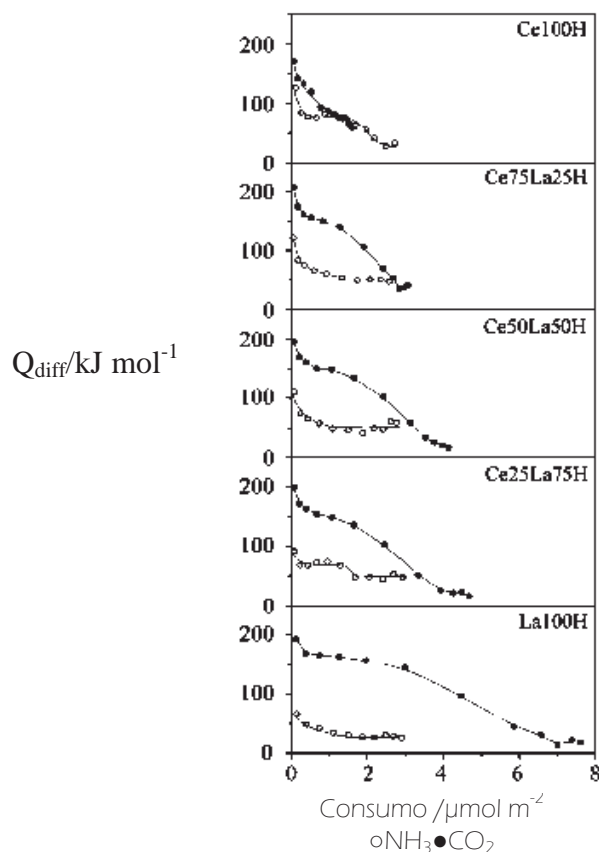


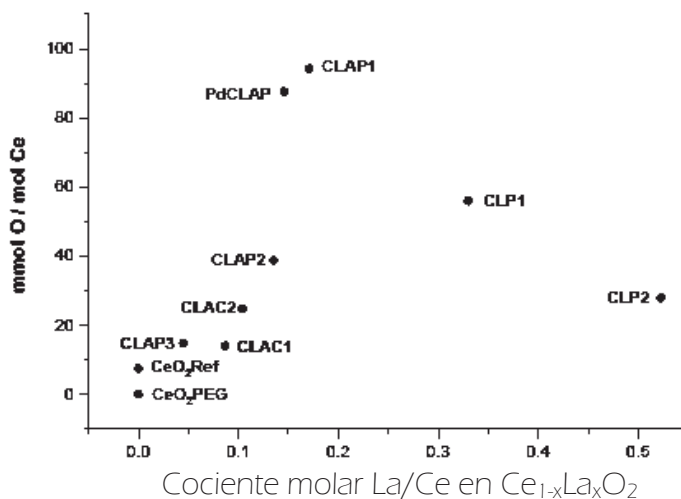
Figura 7. Calor de adsorción vs. Consumo.

La introducción de lantano en la red de óxido de cerio, modificó la distribución de sitios básicos, es decir, la aparición de dos familias reveló que en las curvas de adsorción de dióxido de carbono, los valores de calor de adsorción (Q_{diff}), cuya

magnitud aumenta con el contenido lantano, dan paso a los valores altos en el calor de absorción; por lo tanto, la cantidad de lantano influye directamente en los valores de calor de adsorción.

Deganello y Matorana [17], midieron la capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC de sus siglas en inglés Oxygen Storage Capacity) de los catalizadores basados en óxidos mixtos de cerio-lantano, lo cual es importante, ya que es una propiedad que permite que se lleven a cabo más fácilmente las reacciones de oxidación ya que la molécula que se adsorba, tomará el oxígeno de una superficie rica en el mismo.

En la Figura 8 se muestran catalizadores con distinto cociente molar La/Ce. El aumento de OSC, como función del incremento de concentración del dopante, es dependiente en el número de las vacancias del oxígeno afectando la movilidad del oxígeno dentro de la red del óxido de cerio. Más allá del límite cercano a 0.18 para el cociente molar de Ce:La, la disminución de OSC podría ser debida a un exceso de la densidad de vacancias. Al asociar el catión del dopante con la vacancia, se limita el número de vacancias móviles, por lo tanto, se reduce la capacidad del compuesto de intercambiar el oxígeno con el ambiente. Está claro que la movilidad del oxígeno en la matriz del óxido mixto de lantano-cerio, alcanzada a través de un mecanismo de difusión de vacancias, es el parámetro más importante para la OSC y que los parámetros morfológicos, por lo menos en la gama de valores investigada, son menos relevantes a este respecto. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados de otros autores relativos a $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ en sistemas de los óxidos mixtos [16]. Por lo tanto, es probable concluir que la OSC depende sobre todo del contenido del lantano en el óxido de cerio.



Clave para los nombres "C" para cerio, "L" para lantano, "A" Para aluminio, "P" para el método de polietilenglicol, "C" para el método del citrato.

Figura 8. Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno.

Una nueva ruta para obtener nanotubos de diferentes óxidos metálicos se presenta en el trabajo de Tagliazucchi y col. [18]. Un precursor complejo de coordinación inorgánico que contiene los iones metálicos los cuales son impregnados en membranas de alúmina, dan lugar a nanoestructuras tubulares huecas de LaNiO_3 por calcinación a 600°C , como se muestra en la Figura 9. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) muestra la formación de nanotubos de 10-20 nm, con paredes interiores y separaciones, que se componen de cristales de 3-5 nm.

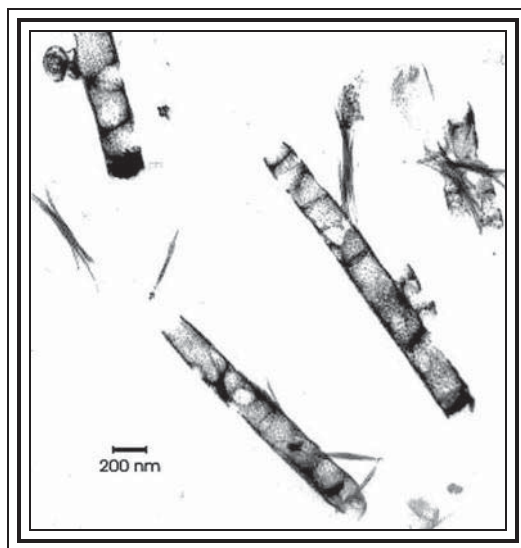


Figura 9 Micrografía de LaNiO_3

Dobrynkin y col. [19] compararon los materiales de carbono producidos comercialmente con respecto a los catalizadores de óxido de cerio promovido por metales preciosos (Ru, Pt, Pd) soportados en carbón; en el proceso de oxidación catalítica en aire húmedo de anilina y fenol a temperaturas y presiones elevadas ($T=433\text{ K}-473\text{ K}$, $P_{\text{O}_2}=0.3\text{ MPa}-1\text{ MPa}$). En este proyecto se encontró que el catalizador incrementa su actividad si se trata con peróxido de hidrógeno, ya que se presume que ayuda a regenerar los sitios activos reaccionando con algunas impurezas que puedan estar sobre los mismos. Los resultados obtenidos muestran que los catalizadores promovidos son estables a temperaturas arriba de 493 K , bajo condiciones de oxidación de fenol y anilina lo cual quiere decir que su estructura no se modifica bajo estas condiciones.

Bavykin y col. [20] sintetizaron rutenio soportado en nanotubos de TiO_2 . En este trabajo es importante resaltar que la preparación del soporte en forma de nanotubos de titanio es el procedimiento de un tratamiento con álcali mediante una autoclave a bajas temperaturas y la forma de soportar la fase activa fue hacer intercambio de protones Ru^{+3} en una solución perfectamente agitada debido a la alta capacidad de intercambio iónico del rutenio. El sistema catalítico fue probado en la reacción de oxidación del bencol presentando una selectividad del 99.8 % y buena estabilidad comparándolos con Pd soportado en carbón.

Continuando con estudios de rutenio, Rynkowski y col. [21], con el fin de comparar el efecto del soporte, estudiaron sistemas de Ru soportados en Al_2O_3 y CeO_2 - Al_2O_3 . Estas muestras fueron utilizadas en la metanización de CeO_2 por estudios de perfiles de TPR de un catalizador de rutenio puro. Comprende el estudio de unos picos dobles traslapados con un máximo cerca de 320 K y 380 K; lo cual sugiere una naturaleza bidispersiva de la fase de óxido de rutenio. La cantidad de hidrógeno consumida es mayor que la cantidad de hidrógeno requerida para la reducción del óxido de rutenio. Claramente se demuestra que el rutenio promueve la reducción de la superficie de oxígeno del CeO_2 . En este estudio se observó conversión de 50% a aproximadamente 500 K para el catalizador con 5% de Ru/(20% CeO_2 80% Al_2O_3).

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.

III.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores fueron preparados a partir del método Sol-Gel modificado el cual consiste en:

- 1) Disolución de las sales precursoras nitrato de lantano ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y acetato de cerio ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Ce} \cdot \text{H}_2\text{O}$) con pureza superior al 99.99% de la marca Alpha-Aesar con una cantidad equimolar de ácido cítrico.
- 2) Calentamiento 60°C y agitación constante durante cuatro horas.
- 3) Mezclado de las soluciones durante dos horas calentándose hasta formar el gel a 80°C .
- 4) Una vez formado el gel se sometió a tratamiento térmico en una estufa a la temperatura de 110°C , durante 12 horas, para retirar la mayor parte de cantidad de agua contenida.
- 5) El sólido obtenido se sinterizó a 700°C durante cuatro horas siguiendo una rampa de calentamiento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$.
- 6) La síntesis de las nanoestructuras se efectuó en una autoclave a 120°C , en presencia de una solución de NaOH 10M. Este método fue implementado por Shu-Hua Chien y col. [22]
- 7) Lavado con agua desionizada para eliminar impurezas.
- 8) Se ajustó el pH con agua desionizada hasta neutralizar la solución ($\text{pH}=7$).
- 9) Finalmente se sometió a secado simple en una estufa de secado a 110°C hasta remover todo el solvente.

El resultado de este proceso de síntesis fue la obtención de los sistemas catalíticos identificados en la tabla III.

III.2 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA MEDIANTE EL MÉTODO BET.

La medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de Nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura de 77 K. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Este cálculo se basa en la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller para la adsorción multicapa (Apéndice A).

A las muestras se les practicó un tratamiento térmico previo al análisis de su área superficial a 200° C por 2 h, en atmósfera inerte de argón. El área fue determinada con un analizador de area superficial Micrometrics Gemini 2060 por adsorción de nitrógeno a 77 K usando la isoterma de BET, las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Catálisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.

III.3 MORFOLOGÍA DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (S.E.M.).

La caracterización morfológica de los catalizadores se realizó por medio de un Microscopio Electrónico de Barrido (S.E.M. por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy). En el apéndice B se anexó información acerca del funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

El equipo que se utilizó fue JEOL JSM-5300 con un analizador dispersivo de energía (EDS), usando un filamento de Tungsteno (W) a un voltaje de 15 kV y 10^{-6} Torr de presión. Para observar los catalizadores se prepararon en una cinta de carbono unida al muestreador en la cual se depositaron en forma de polvos dispersados y separados.

III.4 COMPOSICIÓN ELEMENTAL MEDIANTE ANÁLISIS DISPERSIVO DE ENERGÍA (EDS).

El análisis EDS (por sus siglas en inglés: Energy Dispersive Analysis) también conocido como EDAX o análisis EDX, es una técnica utilizada para identificar la composición elemental de una zona de interés en una muestra. El sistema de análisis EDAX se encuentra generalmente integrado a un microscopio electrónico de barrido, y no puede funcionar sin este último. Con esta técnica se obtiene la identificación y cuantificación elemental de la composición de los materiales [22]. El fundamento de esta técnica se explica con suficiencia en el apéndice C. El objetivo de utilizar esta técnica es conocer la composición química y la estequiometría de los sistemas preparados.

Características del sistema de análisis por dispersión de rayos X.

Resolución = 130 Ev.

Sensibilidad = 1000 ppm.

Tiempo de adquisición = 2 minutos.

Consumibles = Nitrógeno Líquido.

Corriente del haz = 1000 Pa.s para ser analizados individualmente.

III.5 IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés: X-Ray Diffraction), es una técnica analítica no destructiva; una herramienta de trabajo de extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, debido a la variedad de información que proporciona. El campo de aplicación más importante de esta técnica es la identificación de fases cristalinas presentes en muestras sólidas o en polvo, en su aspecto cualitativo. La identificación se realiza comparando el *difractograma* de la muestra a identificar, con los patrones experimentales registrados en una base de datos comercial (PC-PDF WIN 2005). Cada sustancia cristalina produce su propio espectro de difracción, que es característico para esa sustancia. De esta forma, en una mezcla cada una de las sustancias que la componen da lugar a un difractograma propio y característico. En el apéndice C se presenta información acerca de los principios de funcionamiento del difractómetro de rayos X.

Para esta técnica se utilizó un difractómetro de rayos X X'Pert, operado a un voltaje de 45 kV y 40 mA de corriente, con un paso de 0.02θ por minuto analizado en un intervalo de 10 a 70° por muestra.

Las muestras fueron preparadas en forma de polvos, y puestas sobre una rejilla para su análisis, idealmente la superficie de la muestra debería seguir la curvatura del círculo de enfoque. Lo habitual es que la muestra sea plana y no muy extensa. En esta configuración hay por lo menos una restricción geométrica importante: Que la distancia Foco-Muestra sea igual a la distancia muestra-rendija del detector. En este tipo de configuración el grado de penetración de los rayos X en la muestra es grande (mayor a medida que el ángulo de incidencia crece).

III.6 MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FASES SINTETIZADAS.

Con el objetivo de conocer la capacidad de oxidación de los catalizadores específicamente en la reacción de conversión del CO a CO₂, se realizaron las pruebas de actividad catalítica.

III.6.1 Tratamiento de la muestra.

Del análisis realizado se tienen curvas conocidas como “*Light off*” orientadas hacia una tendencia “*tipo S*”, en las cuales se mide el porcentaje de conversión en función de la temperatura. Fueron utilizados 0.05 g de muestra en cada prueba, en forma de granos de aproximadamente 0.25mm-0.30 mm; utilizando una muestra en forma de polvo, comprimiéndola con una prensa hidráulica marca Carver, con una presión de 2 ton/cm² durante 5 min, con un formador de tabletas de diámetro de 10 mm. Después las tabletas fueron trituradas haciéndolas pasar por un tamiz obteniendo así el tamaño deseado de muestra.

La muestra pesada previamente fue colocada en el microreactor de lecho fijo en forma de “U”, entre dos tapones de fibra de cuarzo, dentro del un horno, ver figuras 33 y 34 del apéndice F. Para medir la temperatura dentro del reactor, se usó el termopar, el cual está conectado al controlador de temperatura. El grado de reactividad de los gases usados es de ultra alta pureza (UHPG). Los catalizadores fueron activados a 500° C durante 2 h. con un flujo de 40 ml/min conteniendo 80% de He y 20 % de O₂. La mezcla reactiva (80 ml/min) formada por 5% de O₂, 1% CO, 1% Ar y 97.5% He como gas de arrastre. Las condiciones de reacción así como los pasos ejecutados para llevar a cabo la reacción son descritos en la tabla VII del apéndice F, el cual consta de un procedimiento descriptivo de la reacción.

III.7 PRUEBA DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Esta prueba nos permite conocer como reacciona el oxígeno proveniente de la superficie de los sistemas catalíticos, el cual puede ser cuantificado a través de la formación de CO₂, a continuación se describe el procedimiento de esta técnica.

III.7.1 Procedimiento.

A 50 mg de muestra se le hizo un pre-tratamiento en el reactor con flujo de 40 ml/min de 20 % de O₂ en balance con He de 25 ° C-500° C, permaneciendo constante por 1 h en la temperatura máxima, siguiendo con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. Después del pre-tratamiento las muestras fueron probadas haciendo pasar 81.207 ml/min de una mezcla con 4.65 % de CO, 0.99 % Ar y 94.36 % He, incrementando la temperatura de 25 ° C a 520° C con calentamiento de 20° C/min. Con el objetivo de comprobar la estabilidad del sistema se realizó una réplica de este experimento del cual se deriva el segundo perfil. Posteriormente se realizó, de nueva cuenta, la prueba de actividad, a las condiciones descritas en el apartado III.6.1. Finalmente; se repite el procedimiento de reducción a temperatura programada con el objeto de obtener un tercer perfil y observar-la estabilidad del sistema.

III.7.2 Equipo.

El equipo utilizado para la reducción a temperatura programada es el mismo en el que se realiza la prueba de actividad catalítica, que está descrito en la sección III.6 y en el apéndice F.

III.8 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN ELECTRÓNICA.

Gracias a la propiedad que tienen los electrones de interactuar mucho más fuerte de lo que lo hacen los rayos X, con las partículas subatómicas como neutrones y protones, pueden ser dispersados apreciablemente en aglomeraciones atómicas realmente pequeñas. Los electrones pueden ser reflectados y enfocados a conveniencia, aplicando campos magnéticos o eléctricos así que pueden ser magnificados y formar imágenes de espacio real a partir de simples patrones de difracción.

El TEM (por sus siglas en inglés Transmission Electronic Microscopy) se ha convertido en una de las herramientas más exitosas para investigar la estructura local de los materiales en una escala extremadamente fina. El equipo que se utilizó fue microscopio JEOL 2010 con filamento de LaB6 a voltaje de 200.0 kV y 10^{-7} Torr de presión. Otras muestras fueron analizadas en el Microscopio Electrónico de Transmisión ZEISS EM a un voltaje de 120.0 kV y 10^{-7} Torr de presión. Se detalla un poco más el funcionamiento del microscopio de transmisión electrónica en el apéndice G.

CAPÍTULO IV.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales sintetizados, posteriormente se hace una discusión de cada una de ellas. Las condiciones a las cuales han sido realizadas las caracterizaciones se mencionan en el capítulo anterior.

IV.1 MEDICIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA A TRAVÉS DEL MÉTODO BET.

En la figura 10 se muestran los resultados de la medición del área superficial realizada a través del método de BET de los cuales podemos inferir que aquellos catalizadores que conformados en su fase mayoritaria por óxido de lantano tienen áreas superficiales mayores. Por otro lado, los catalizadores de fase mayoritaria de óxido de cerio presentan áreas superficiales menores, sin embargo al evaluar estos sistemas en cuanto a su actividad catalítica, se obtuvieron temperaturas de activación menores con respecto a los catalizadores de fase mayoritaria de lantano, por lo que no es posible establecer una correlación directa entre el área superficial y la actividad catalítica de estos sistemas. Se presupone que la actividad catalítica depende de la cantidad de sitios activos en la superficie del catalizador o de alguna otra característica que del área de la superficie en sí.

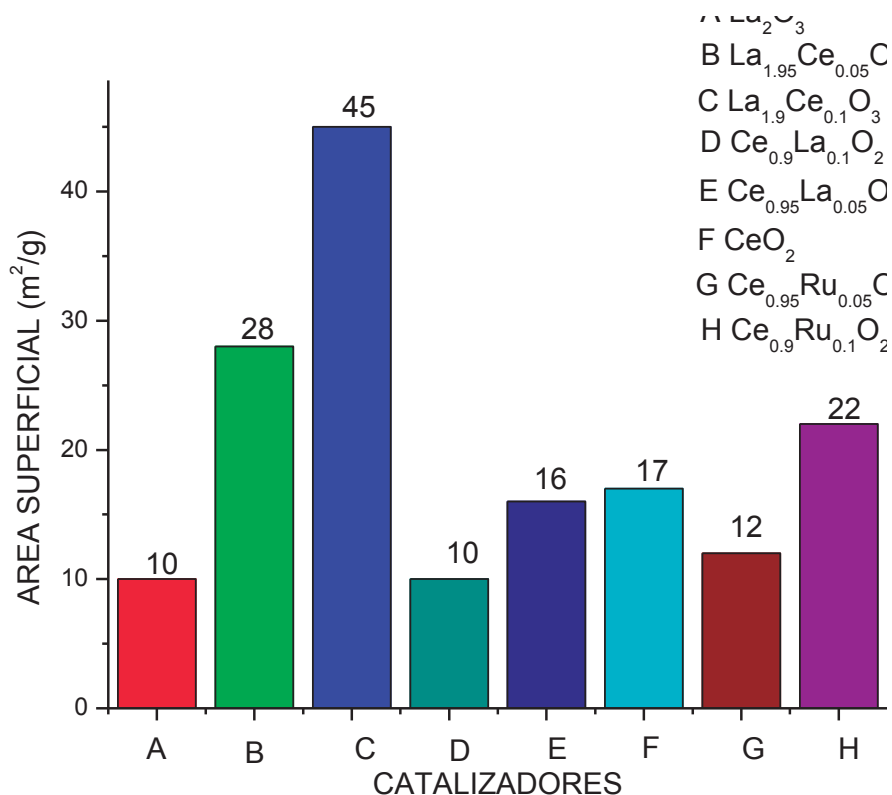
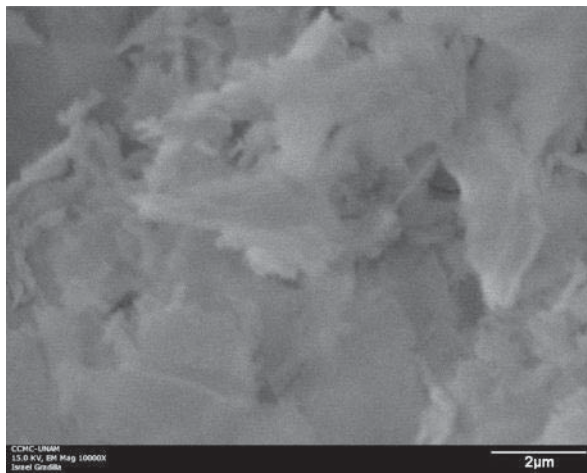


Figura 10 Área Superficial (m²/g).

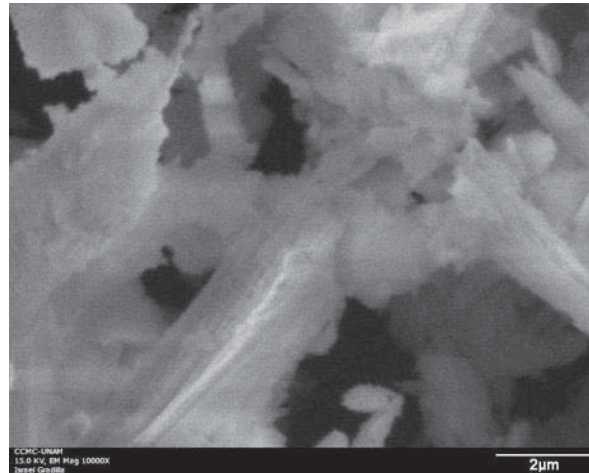
El área superficial varía con respecto a la cantidad de elemento de impurificación. Se observa un máximo para cada impurificante (figura10), el cual, al incrementarse la sustitución de 0.05 a 0.1 decrece en sus valores. Al comparar los sistemas en forma nanoestructurada con respecto a los catalizadores en forma másica se obtiene que decrecen su área superficial [23] obteniéndose el cambio más notable en el catalizador Ce-Ru impurificado 5%, este cambio se puede atribuir al método de síntesis.

IV.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

A continuación se presentan las micrográficas que describen la morfología en un panorama general de los sistemas catalíticos.



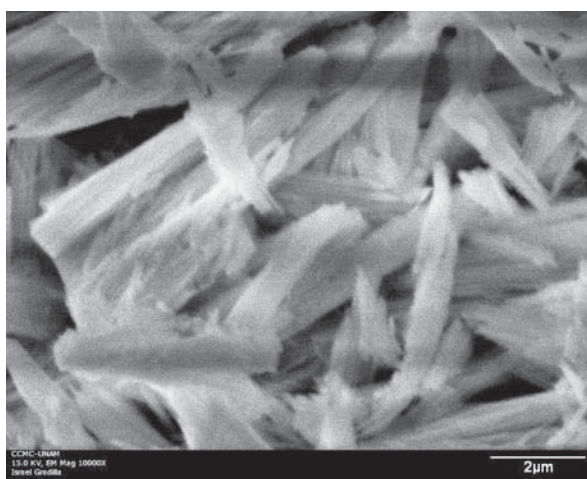
La₂O₃ 10000X



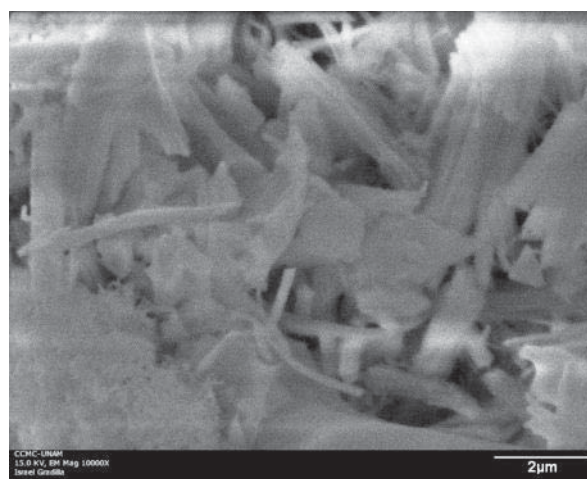
CeO₂ 10000X

Figura 11 Imágenes de SEM de óxidos puros sintetizados por el método de tratamiento hidrotérmico.

Los catalizadores de La₂O₃ y CeO₂ mostrados en la figura 11, poseen estructuras cristalinas fibrosas similares a agujas de diámetros distintos pero menores a 10 μm. Estos compuestos denotan estructuras bastante homogéneas y, de acuerdo con TEM, están conformados por nanoestructuras unidireccionales.



Ce_{0.95}La_{0.05}O₂ 10000X



Ce_{0.9}La_{0.1}O₂ 10000X

Figura 12 Imágenes de SEM de catalizadores Ce-La.

La figura 12 muestra las imágenes de los compuestos de CeO_2 impurificado con La en las cuales podemos apreciar formación de estructuras delgadas similares a agujas de espesores del orden de nanómetros agrupadas a manera de racimos. El compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}$ presenta estructura ordenada fibrosa, mientras que el compuesto $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}$ presenta una estructura similar, sin embargo, las estructuras formadas son de tamaño ligeramente inferior y con menos orden que el compuesto anterior; lo cual puede deberse a que se ha excedido el límite de solubilidad de La en CeO_2 . La longitud promedio de las estructuras de apariencia fibrosa de los nanotubos es de 4 μm .

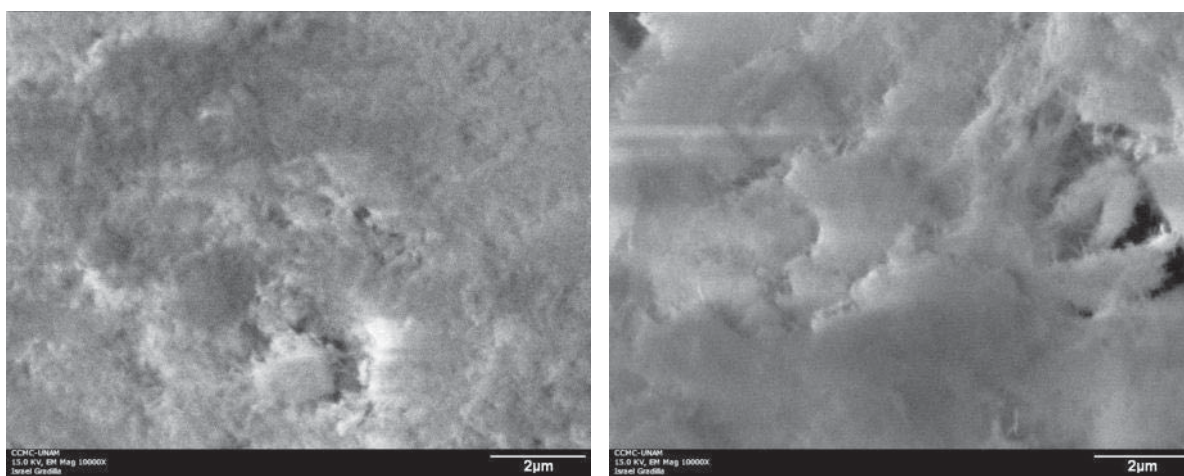
 $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ 10000X $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$ 10000X

Figura 13 Imágenes de SEM de catalizadores La-Ce.

Las micrografías presentadas en la figura 13 pertenecen a los compuestos de La_2O_3 impurificado con Ce, en las cuales podemos observar un material en gran medida homogéneo, con tamaños de partícula inferiores en comparación con los de CeO_2 impurificado con lantano. Esto demuestra que el cerio actúa como un material que inhibe la formación de cristales grandes. Los compuestos están conformados por pequeñas fibras o alambres los cuales se muestran mediante la técnica de TEM.

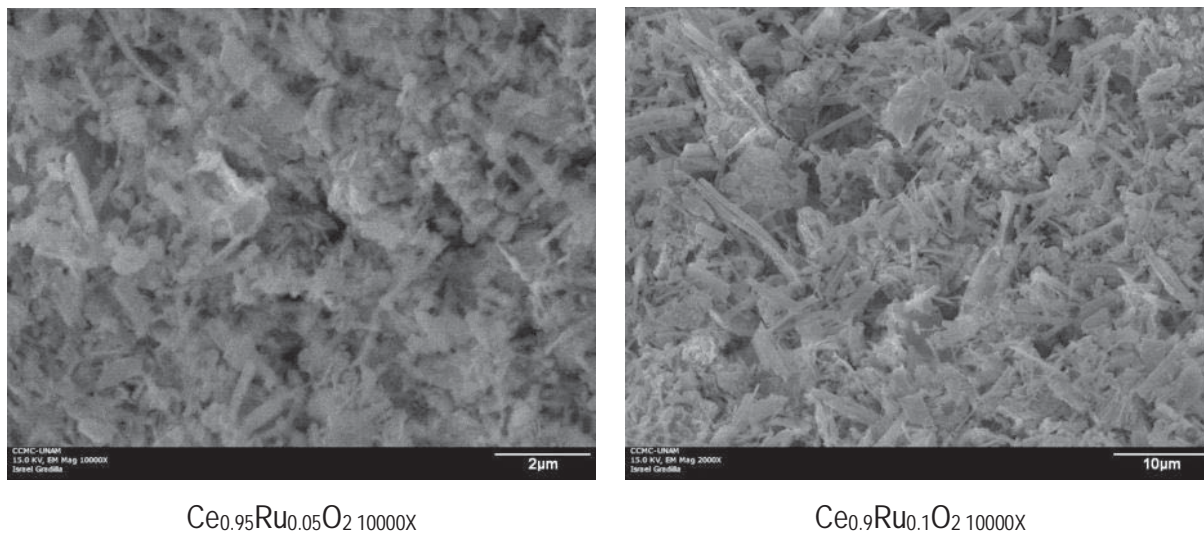
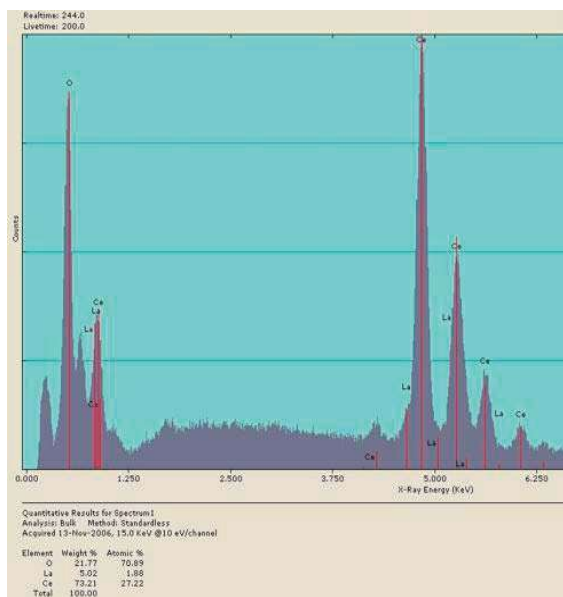


Figura 14 Imágenes de SEM de catalizadores Ce-Ru.

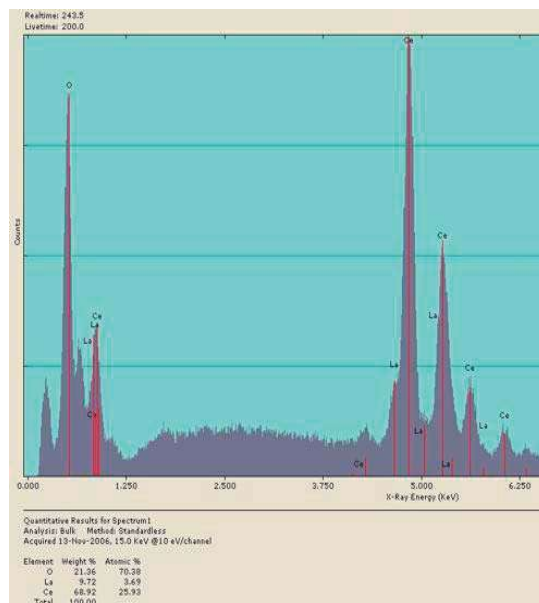
La figura 14 representa los compuestos de CeO_2 impurificado con Ru. Estas imágenes representan la formación de estructuras delgadas con cierta similitud a fibras, las cuales son aglomeraciones de nanotubos o nanoestructuras de forma alargada de un diámetro mayor en contraste con las estructuras basadas en óxido de lantano tal como se pudo constatar en TEM.

IV.3 ANALIZADOR DISPERSIVO DE ENERGÍA (E.D.S.)

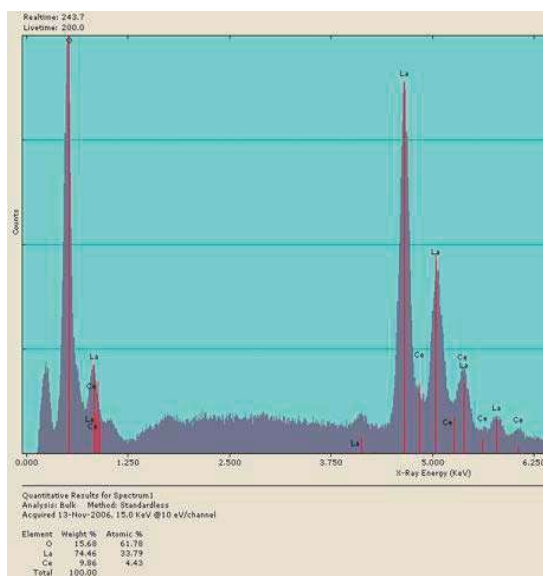
A continuación, se muestran algunos análisis EDS, indicando al pie de cada imagen las composiciones de los sistemas.



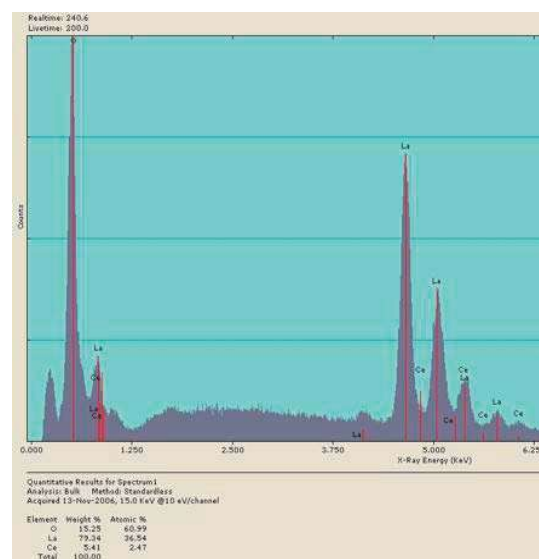
$Ce_{0.95}La_{0.05}O_2$



$Ce_{0.9}La_{0.1}O_2$



$La_{1.9}Ce_{0.1}O_3$



$La_{1.95}Ce_{0.05}O_3$

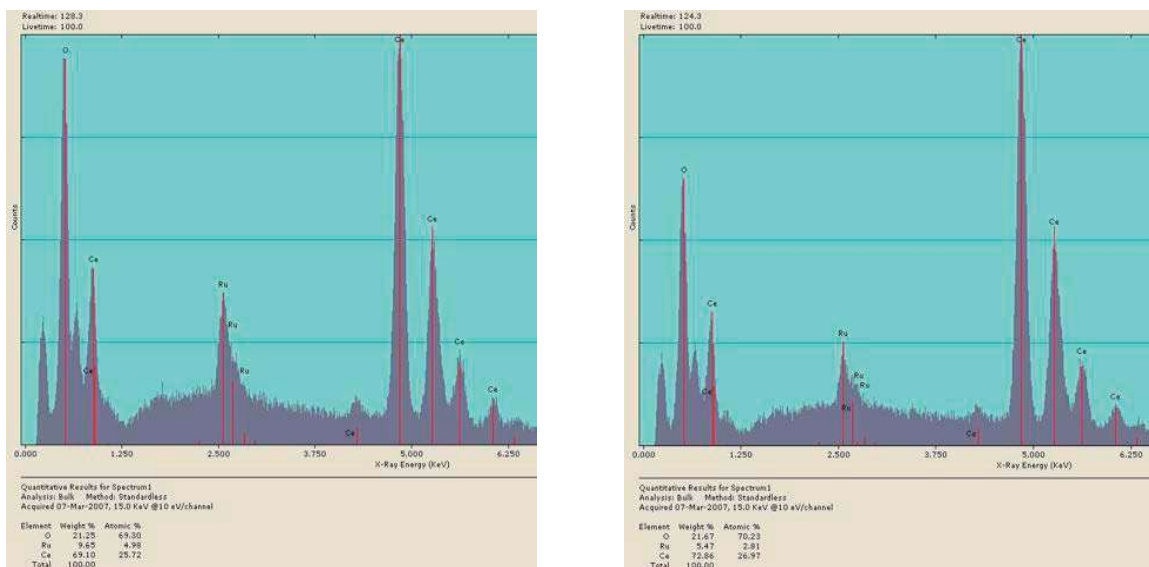


Figura 15 EDS de los catalizadores Ce-La, La-Ce y Ce-Ru.

En la figura 15 se puede observar que en la composición de los catalizadores se encuentran presentes los elementos propuestos como son Ce, La, Ru y O. Partir de estos gráficos se realizó una determinación cuantitativa mostrando los resultados en la tabla V.

Se puede constatar que los catalizadores sintetizados para este proyecto exhiben una composición cercana a la composición propuesta. Dado que esta técnica nos permite conocer la composición puntual de la muestra analizada, se tomaron áreas grandes de los materiales con el objeto de obtener un valor representativo aproximado al valor promedio de los compuestos. Esta composición nos da idea de los elementos presentes en el catalizador así como las proporciones en las cuales se encuentran los elementos que lo componen.

Tabla III Composiciones nominales y determinadas de los sistemas catalíticos.

Ce_{0.95}La_{0.05}O₂		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	77.36	73.21
La	3.92	5.02
O	18.72	21.77
Ce_{0.9}La_{0.1}O₂		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	73.31	68.92
La	8.075	9.42
O	18.615	21.36
La_{1.95}Ce_{0.05}O₃		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	2.149	5.41
La	83.12	79.34
O	14.73	15.25
La_{1.9}Ce_{0.1}O₃		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	4.299	9.86
La	80.97	74.46
O	14.73	15.68
Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	78.24	72.86
Ru	2.96	5.47
O	18.8	21.67
Ce_{0.9}Ru_{0.1}O₂		
Elementos	Composición Nominal	Composición EDS
Ce	74.96	69.19
Ru	6	9.65
O	19.04	21.25

IV.4 IDENTIFICACIÓN DE LAS ESPECIES FORMADAS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

A continuación se muestran los difractogramas de los distintos sistemas sintetizados.

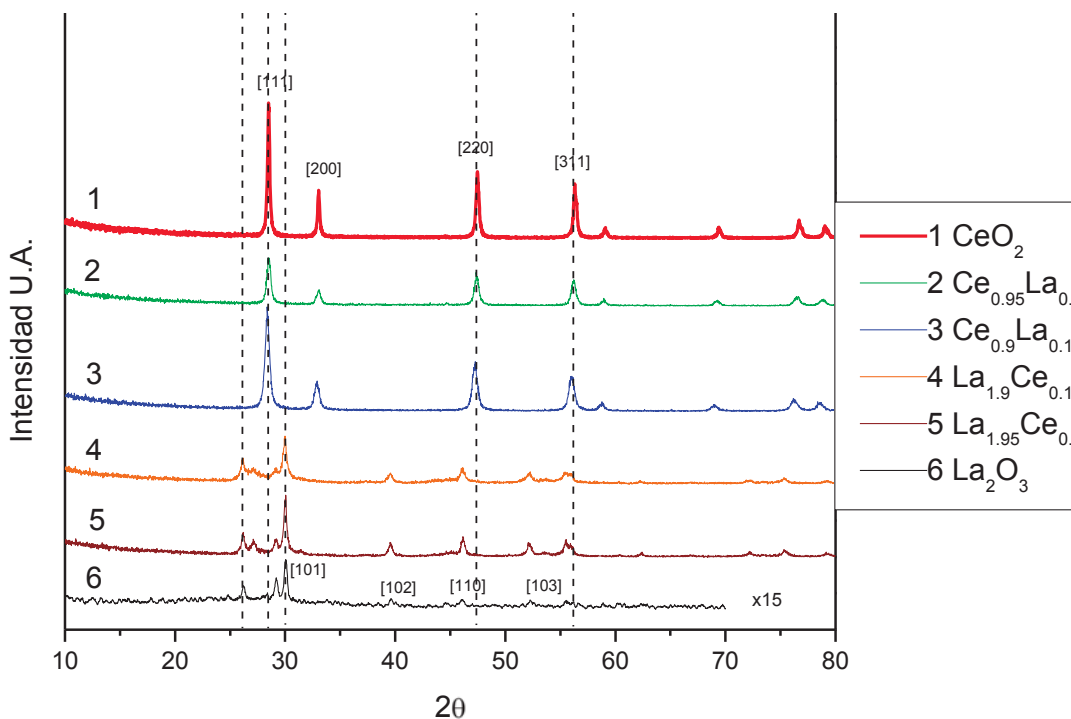


Figura 16 Difractogramas de los catalizadores de Ce-La.

La figura 16 contiene los diferentes difractogramas tanto de los óxidos puros como de los compuestos impurificados con un 5 y 10 % atómico de Ce y La respectivamente. De los difractogramas anteriores inferimos que, los compuestos con una fase mayoritaria de óxido de cerio; tienen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, característica de este tipo de óxido (figura 17). La cual coincide con la base de datos consultada, se utilizó para indexar los planos cristalinos correspondientes a la ficha # 340394 la cual puede ser consultada en el apéndice D. Para aquellos materiales basados en óxido de lantano se encontró en la ficha #050602 una estructura hexagonal (figura 17), característica de este compuesto, en la cual cada átomo de

lantano se encuentra unido a tres átomos de oxígeno con un número de oxidación de III.

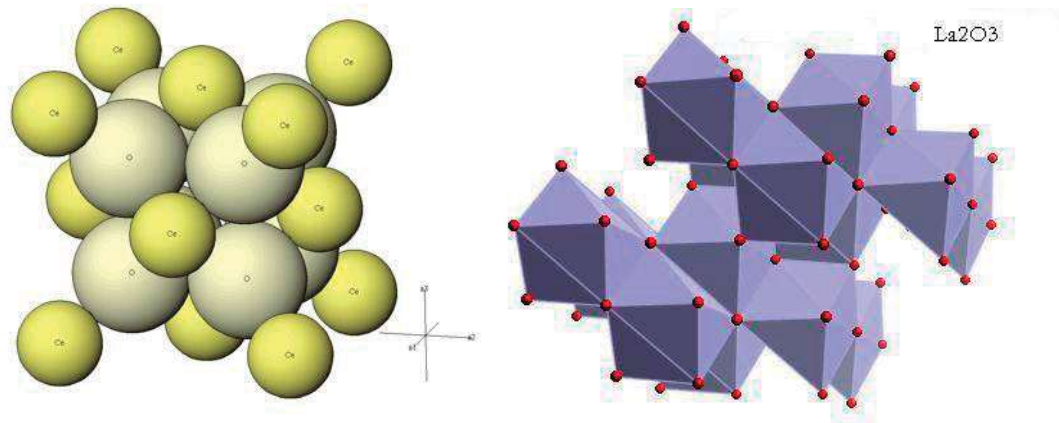


Figura 17 Representación esquemática de las estructuras cristalinas de los óxidos de Cerio y Lantano.

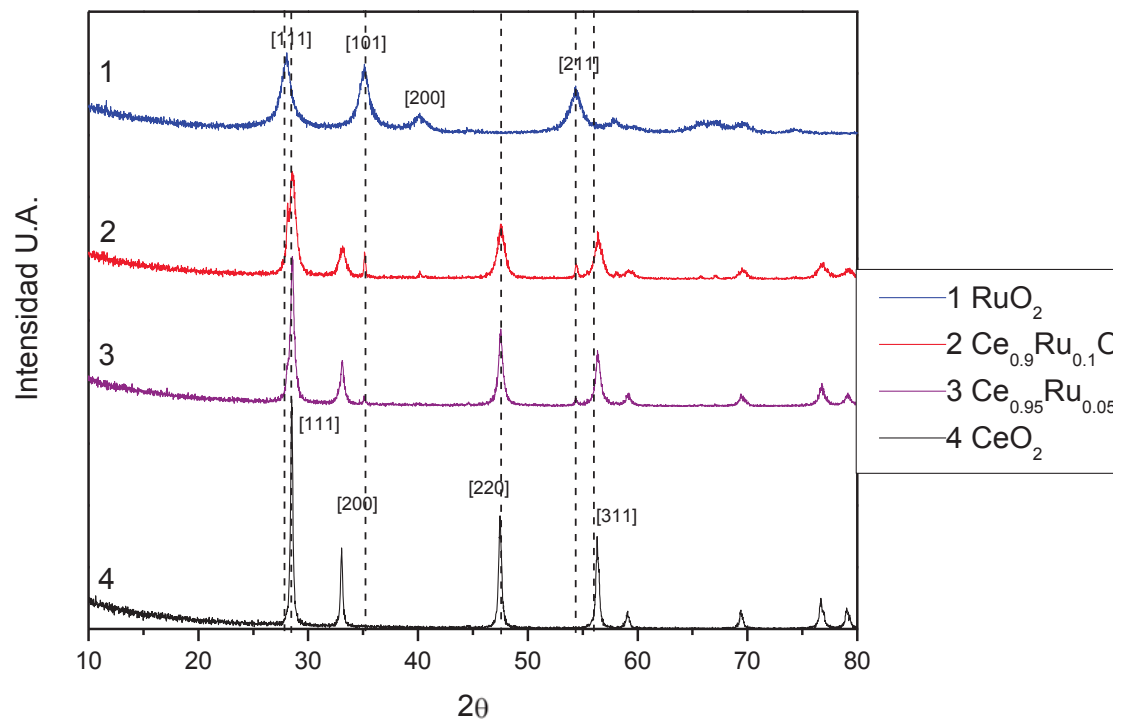


Figura 18 Difractogramas de los óxidos de Ce-Ru.

En la figura 18 podemos observar los difractogramas de óxidos puros de Ce y Ru así como las fases mixtas de estos impurificando el óxido de cerio al 5 y 10 %. En estos compuestos coincidieron con la ficha # 340394 para el CeO_2 y la # 401290 para RuO_2 anexadas al apéndice B, mediante las cuales se indexaron los compuestos correspondientes. En estos sistemas, se puede observar una estructura cúbica similar a la estructura de la fluorita, estos compuestos se destacan por la fórmula química AmX_p , donde m y/o p son diferentes de 1 y A y X son dos diferentes elementos. Por otro lado en el óxido de Ru encontramos una estructura tetragonal. Podemos inferir que hubo un cambio en la estructura cristalina del óxido de cerio debida a la incursión de algún átomo de rutenio a la red de cerio, debido al ensanchamiento de los picos con respecto al óxido de cerio puro. Se obtuvo este cambio en la red debido a que se ha formado lo que se llama solución sólida. Se obtiene por la formación de cristales, en este caso óxido de cerio, en fase mayoritaria con átomos de rutenio insertados en la red, lo cual produce cristales con características diferentes. Con lo cual pueden cambiar los parámetros de red y/o las propiedades físicas como pueden ser puntos de fusión, ebullición, etc. Dependiendo de la naturaleza de los compuestos estas diferencias pueden ser muy marcadas o poco significativas. Para el cálculo del tamaño del cristal para cada sistema se utilizó el software del difractómetro *Philips Analytical PC-APD, Diffraction software*.

Tabla IV Tamaño de cristal de los catalizadores.

Compuesto	Tamaño de Cristal (Å)
CeO_2	482
$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	128.33
$\text{Ce}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$	145.33
$\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$	253.33
$\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$	205.66
$\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$	375.66
$\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$	250.33

En la tabla VI se muestran los resultados del cálculo del tamaño de cristal los cuales fueron obtenidos mediante el ancho medio a la altura máxima de pico de una reflexión elegida, y empleando la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristal mostrado en el apéndice E.

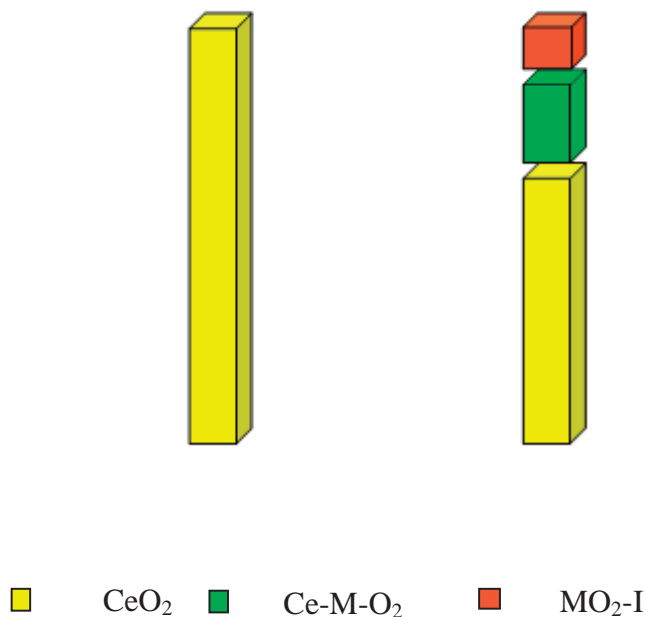


Figura 19 Imágenes de Impurificación de CeO₂.

Para explicar la diferencia en el tamaño de los cristales, se puede tomar como referencia el cristal de óxido de cerio puro, el cual tiene un tamaño mayor al de los catalizadores impurificados; esto debido a un crecimiento unidireccional formando un monolito. Al impurificar el CeO₂ el tamaño decrece debido tal vez a la inserción de un elemento dopante en la red dando lugar a la formación de la solución sólida (Ce-M-O₂) que interfiere y actúa como barrera difusora, evitando el crecimiento de los dominios cristalinos de óxido de cerio puro. Adicionalmente, al saturar la solución sólida si se excede el límite de solubilidad es posible obtener un excedente representado por un óxido del elemento impurificante (MO₂-I), lo cual produce compuestos con un tamaño de cristal menor con respecto al del óxido puro. Todo lo antes mencionado se esquematiza en la figura 19, mostrando gráficamente como la formación de la solución sólida y remanentes del óxido en menor proporción, que afectan la formación de cristales del óxido de cerio.

IV.5 MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LAS FASES SINTETIZADAS.

La figura 20 muestra un panorama global de los resultados la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono de los materiales sintetizados.

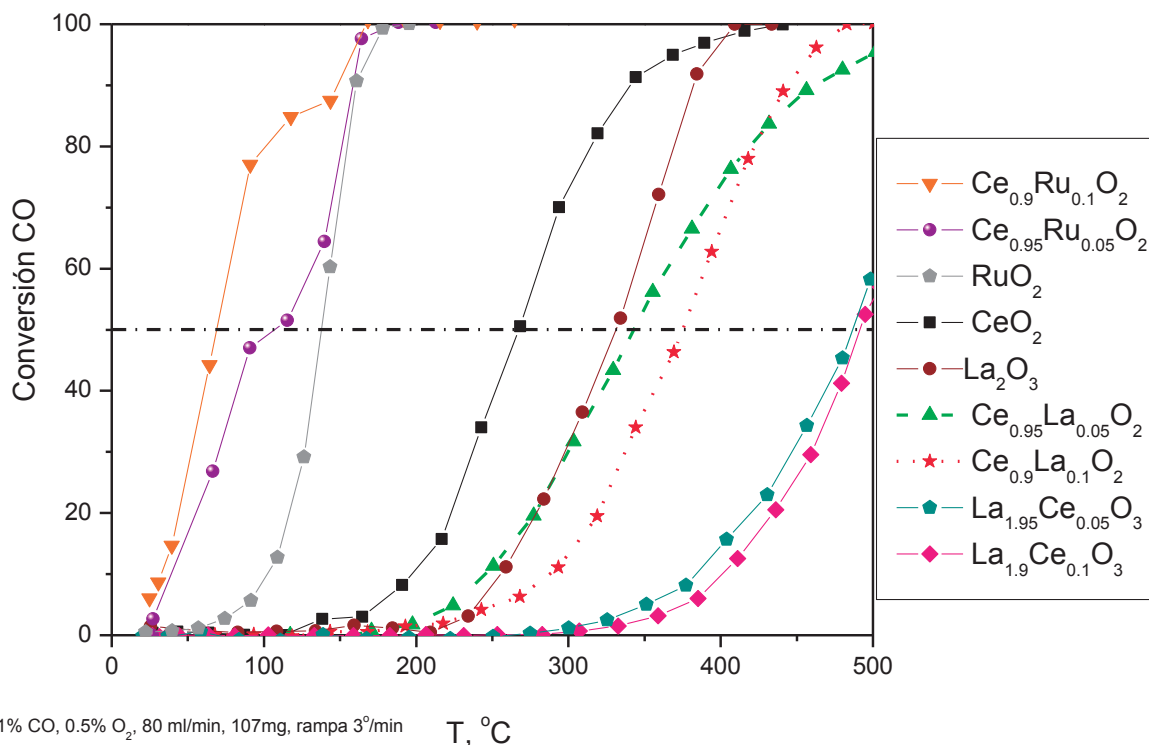


Figura 20 Actividad Catalítica.

Los sistemas catalíticos demuestran altas conversiones para todos los sistemas, por arriba del 90%, con excepción, de los sistemas con fase mayoritaria de La₂O₃. En los catalizadores impurificados con La, se pudo observar un desplazamiento en la curva de actividad, teniéndose la temperatura de activación más baja, para el sistema Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂. Este compuesto exhibe un área superficial de 16m²/g, comparada con un área de 10 m²/g del catalizador impurificado con el 10%; sin embargo, no se puede correlacionar el área superficial ya que los catalizadores con mayor temperatura de activación son los que exhiben área superficial mayor, lo que podemos correlacionar es que aumenta la densidad de sitios activos, los cuales son posibles sitios activos para que se lleve a cabo la reacción. Este aumento puede ser probablemente atribuido al incremento en los defectos superficiales como son las vacancias de oxígeno provocadas por la inserción de un elemento impurificante.

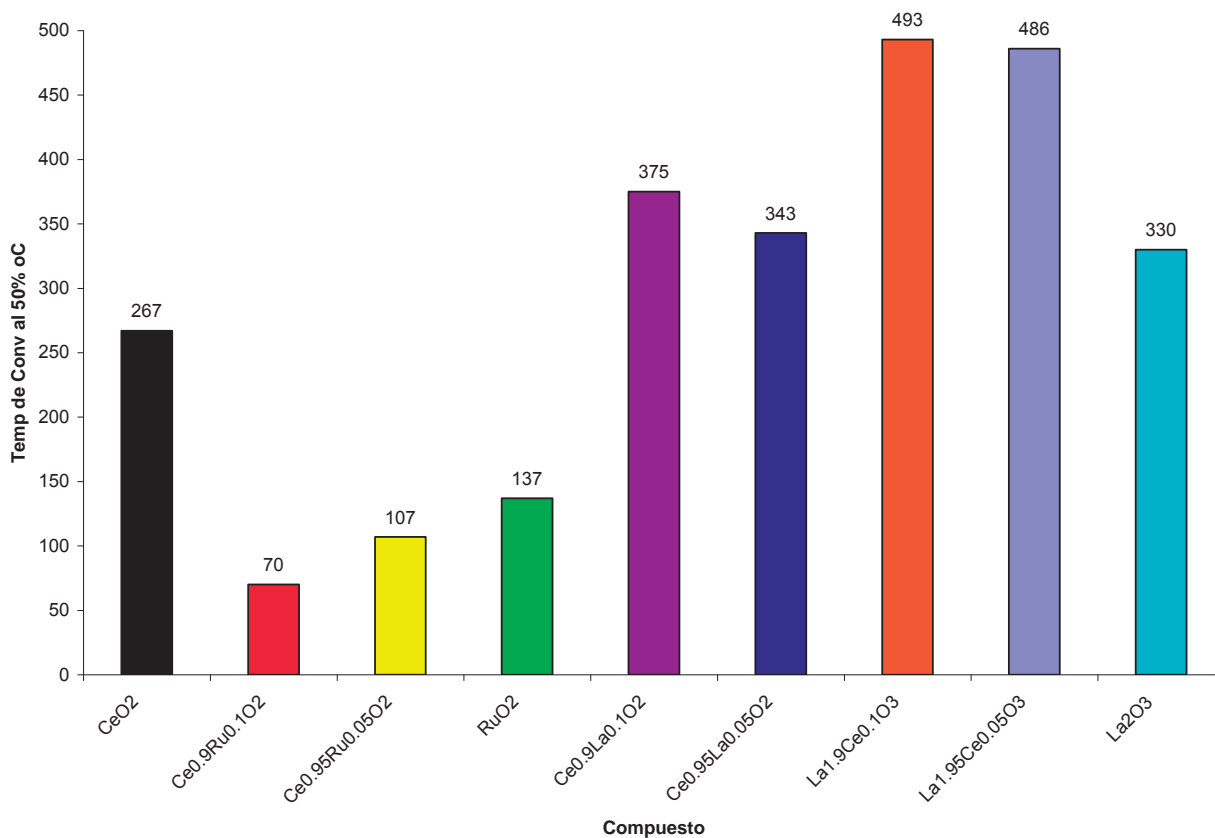


Figura 21 Temperaturas de Conversión al 50% de los sistemas catalíticos.

En primera instancia, podemos establecer que todos los sistemas muestran una conversión mayor al 50% por debajo de 500° C, como se demuestra en la figura 21. Resulta claro que los sistemas de óxidos puros al ser impurificados modifican su actividad catalítica, obteniéndose para el caso de los sistemas con Ru un efecto sinérgico; el cual es debido a la reducción de la banda de gap, por lo cual aparentemente la energía necesaria para ceder o donar electrones se redujo, produciendo un cambio en las propiedades redox.

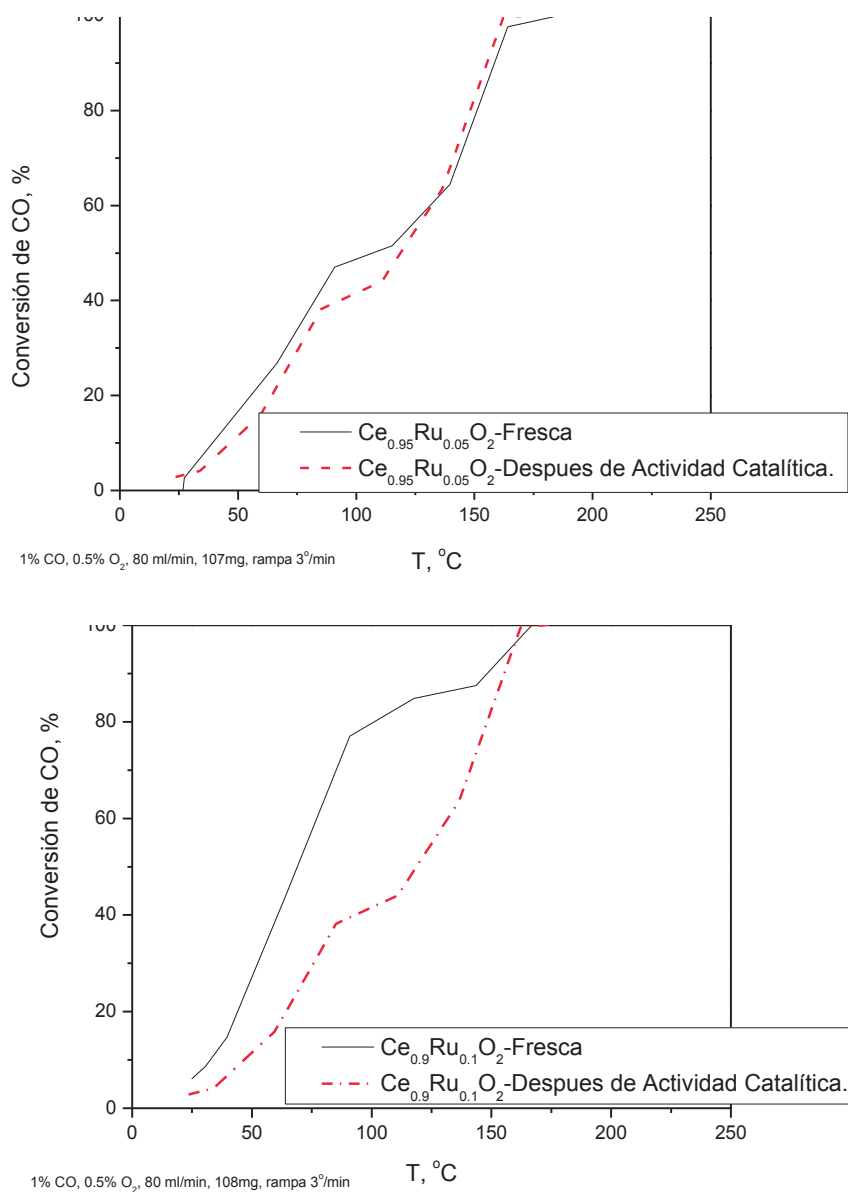
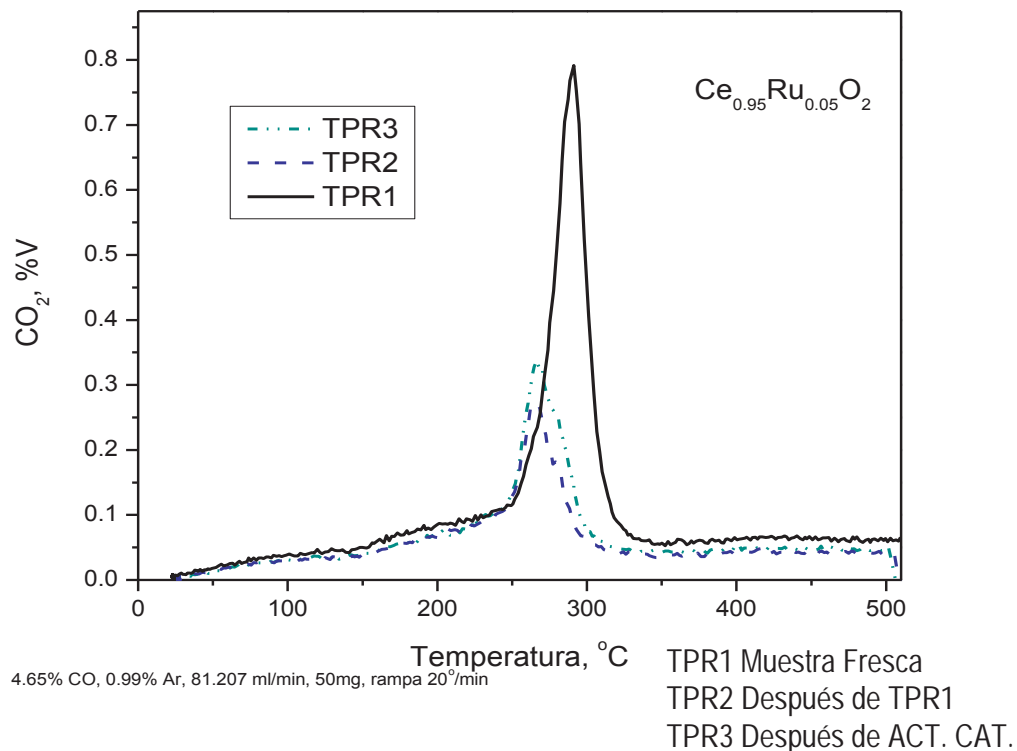


Figura 22 Actividad Catalítica Ce-Ru.

La figura 22 muestra el comportamiento de la muestra $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$, las cuales se sometieron a una prueba de actividad catalítica a las condiciones descritas en la sección III.6.1, (muestra fresca), posteriormente se realizó en ambas, un segundo estudio a las mismas condiciones, con el objeto de observar su estabilidad. Para los catalizadores notamos una activación inicial alrededor de 25° C, para ambas corridas experimentales. Al observar los valores inicial y final de conversión no encontramos diferencias significativas; aún para la segunda corrida experimental.

Aunque se observan diferencias apreciables entre la primera y la segunda corrida para cada catalizador. Para el compuesto $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ este cambio fue menos notable y se observa una inflexión alrededor de $50^\circ C$ para este compuesto, y no aparece en la segunda corrida experimental, atribuible a una cantidad de Ru, que ha excedido el límite de solubilidad del CeO_2 y al no encontrarse en la segunda corrida experimental se puede atribuir a la volatilización de las especies de Ru, ya sea como especies de carbono o en forma de óxido. Para el caso del compuesto de $Ce_{0.9}Ru_{0.1}O_2$ se encuentra que éste se activa a una temperatura similar que el compuesto con el contenido inferior de rutenio; inclusive, muestra un valor de actividad mayor (80% vs. 50%), para una temperatura aproximada de $90^\circ C$, sin embargo; el lazo de histéresis que se observa entre la primera y segunda corrida es imputable a las reacciones que pueden ocurrir por el desprendimiento de rutenio. De tal manera que resulta evidente que la segunda corrida efectuada para cada sistema representa el comportamiento real del estudio y que la primera corrida está afectada por la cantidad de rutenio excedente del límite de solubilidad. Así, el mejor sistema en términos de temperatura de activación y de la temperatura a la cual se alcanza la conversión máxima, es el sistema $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$.

IV.6 PRUEBA DE REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Figura 23 TPR $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$

En la figura 23 se observan los resultados del experimento de reducción a temperatura programada realizado de acuerdo a las especificaciones mencionadas en el apartado III.7.1 en donde el CO fue consumido en el intervalo de temperatura entre 250° C y 315° C, aproximadamente. Se aprecia un pico máximo a 275° C. En el primer perfil indicado como TPR1 la cantidad de CO_2 obtenida fue superior que el obtenido para los otros dos perfiles. Este comportamiento se infiere que es debido a la presencia de especies de Ru, las cuales, sufren reducción con CO para formar compuestos volátiles tales como $Ru(CO)_5$ y $Ru_3(CO)_{12}$ [24]. Se cree que estos compuestos se forman a partir de Ru^0 el cual reacciona con el monóxido de carbono a presión atmosférica en el intervalo de temperaturas entre 25° C y 240° C. En los perfiles TPR 2 y TPR 3 encontramos menor cantidad de oxígeno consumido, por lo cual se supone que el primer TPR consumió principalmente especies de rutenio volátiles; mientras los

subsecuentes TPR representan la cantidad de oxígeno disponible de manera real por el compuesto.

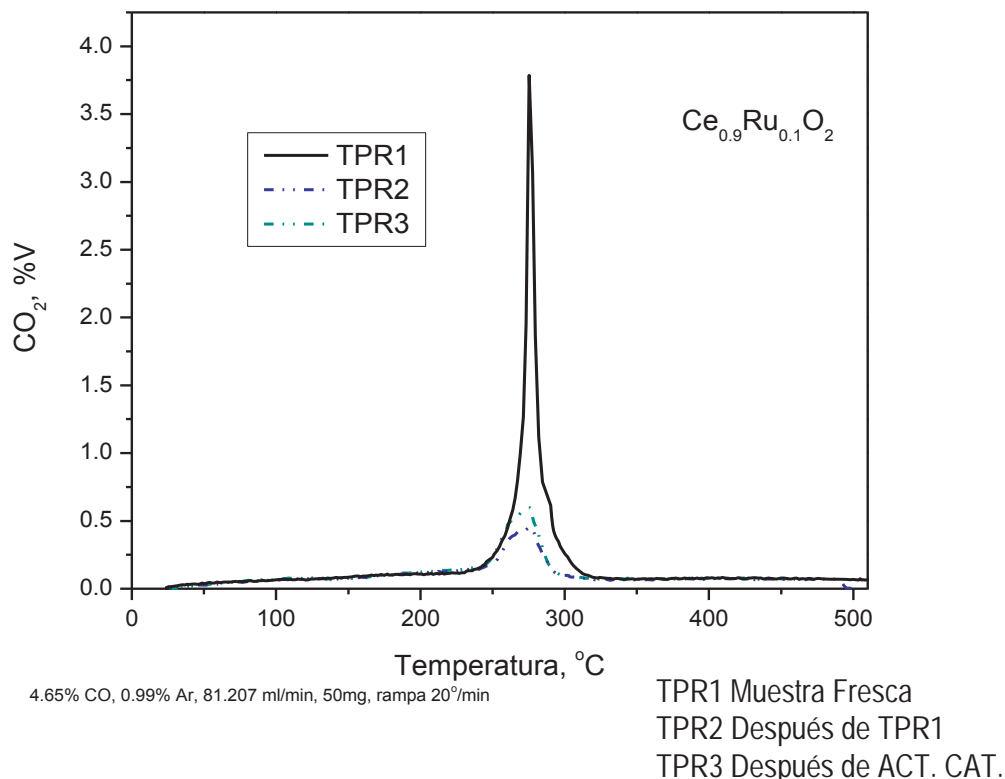


Figura 24 TPR $Ce_{0.9}Ru_{0.1}O_2$

En la figura 24 se observa que la cantidad de CO_2 formado equivale a aproximadamente al doble de la formada en el compuesto anterior, lo cual se infiere que es debido a que este compuesto ha sobrepasado por un margen mayor que el anterior el límite de solubilidad para la solución sólida. El monóxido de carbono se consumió en el intervalo de temperatura entre $245^\circ C$ y $325^\circ C$, aproximadamente; donde se observa un pico máximo entre $255^\circ C$ y $275^\circ C$.

Al realizar un cálculo de las áreas encontradas para cada sistema se aprecia una diferencia ligera entre el tercer TPR en comparación al segundo TPR. La explicación es muy simple. En el segundo TPR el CO consume el oxígeno disponible del compuesto (convirtiéndose en CO_2) en tanto que para el tercer TPR, para el cual se ha realizado previamente una prueba de actividad en presencia de oxígeno; la superficie del

catalizador se ha enriquecido en oxígeno. De tal manera, que el oxígeno disponible en la superficie, más el oxígeno que posea la solución sólida representan el TPR3.

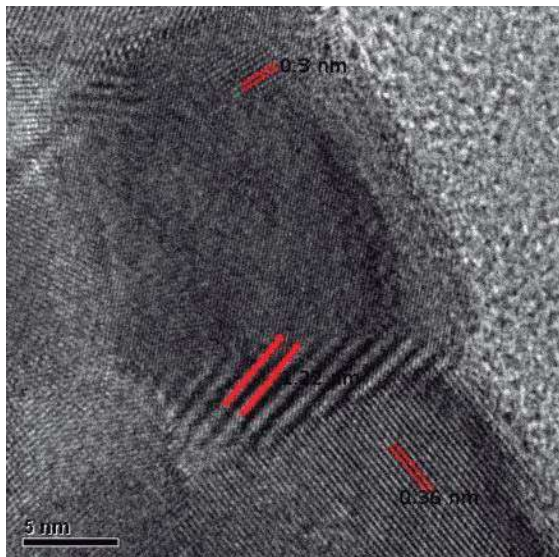
Tabla V. Cálculos del área bajo la curva para los perfiles TPR.

$Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$	TPR	Área bajo la curva
	TPR 1	49.806
	TPR 2	27.302
	TPR 3	31.049
$Ce_{0.90}Ru_{0.10}O_2$		
	TPR 1	82.777
	TPR 2	46.433
	TPR 3	50.166

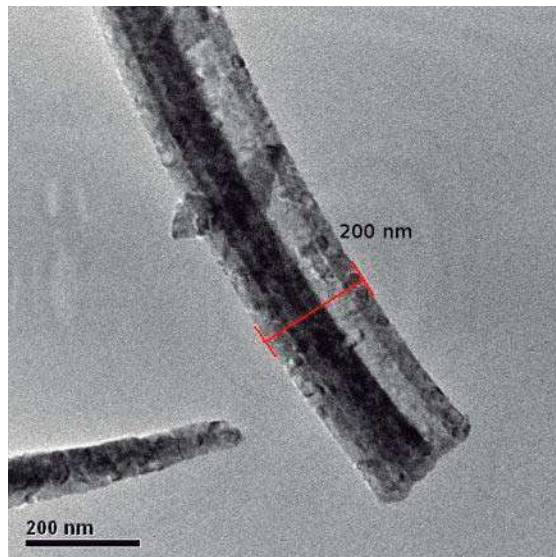
Podemos concluir que el rutenio juega un papel muy importante en la oxidación del CO. Incluso, si se encuentra en estado metálico, el oxígeno se activa probablemente en el rutenio o es transferido desde el CeO_2 y el Ru pasara temporalmente a un estado oxidado [24]. Después el oxígeno se transfiere a los reactivos y el rutenio regresa a su estado reducido original. La función del CeO_2 en el sistema es muy importante, el cual, afecta el estado de oxidación del Ru, y también, actúa como transportador de oxígeno para el Ru.

IV.7 MICROSCOPIA DE TRANSIMISIÓN ELECTRÓNICA.

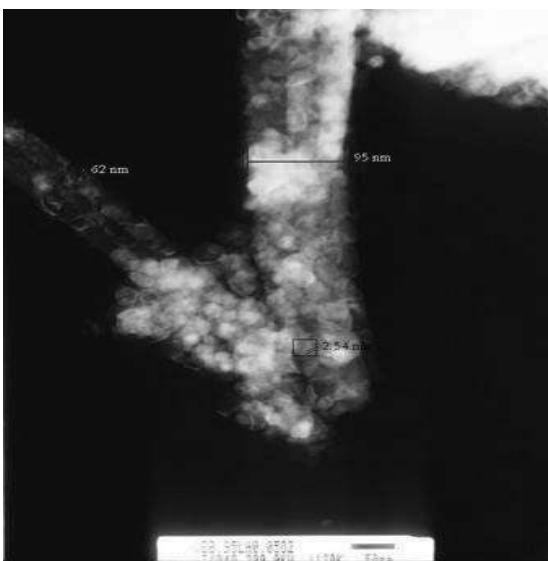
A continuación se muestran las micrografías obtenidas mediante TEM.



$\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (A)



$\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (B)



$\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$ (C)

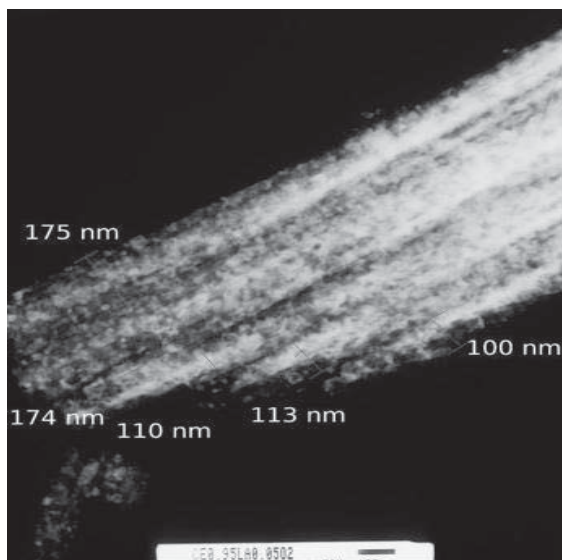
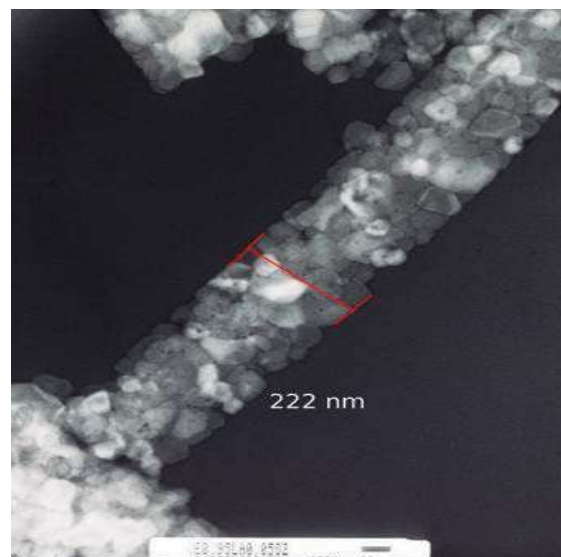
 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (D) $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ (E)

Figura 25 Micrografías de TEM de los sistemas Ce-La.

Las micrografías de TEM muestran la formación de nanoestructura figuras 25 (A)-(C), del compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_2$. Las nanobarras exhiben diámetro aproximado de 200 nm. Al parecer, las estructuras se forman a partir de una sola estructura laminada de la cual se desprenden otras nanoestructuras. Como se aprecia en la parte (C) de la figura las barras presentan diámetros variables. El compuesto $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_2$ que se aprecia en las imágenes (D) y (E) muestra la formación de nanoestructuras en forma cilíndrica, al igual que en el compuesto anterior, con lo que se observa que el tipo de nanoestructuras formadas, no depende de la concentración, ya que se repite el mismo patrón en la morfología.

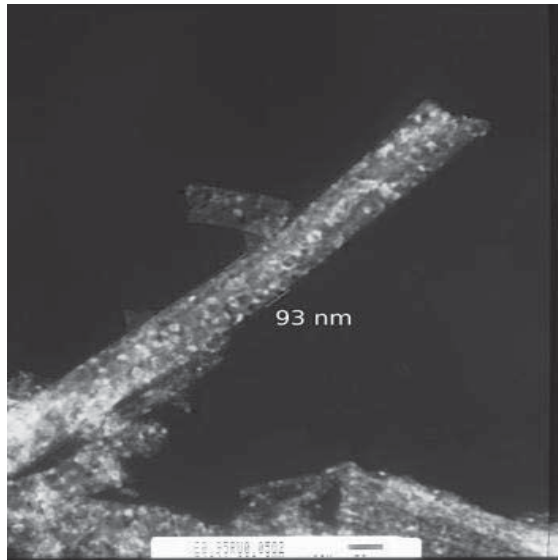
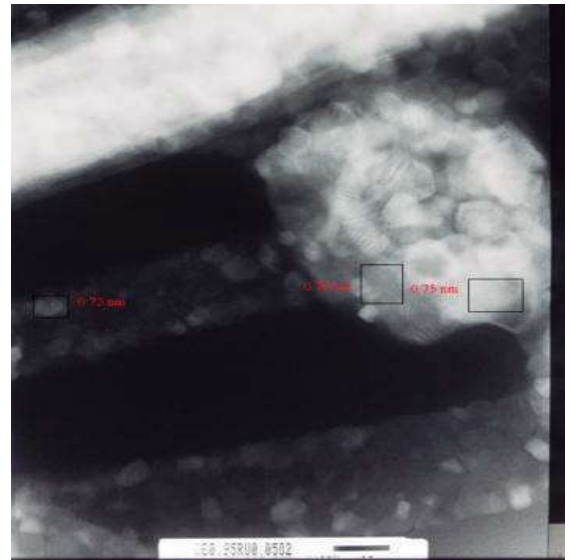
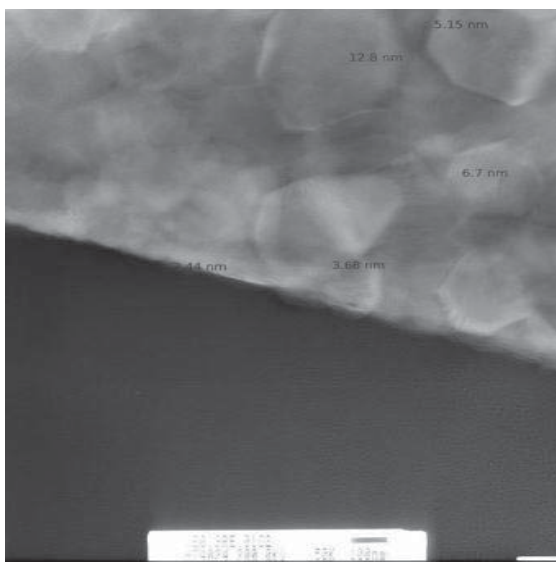
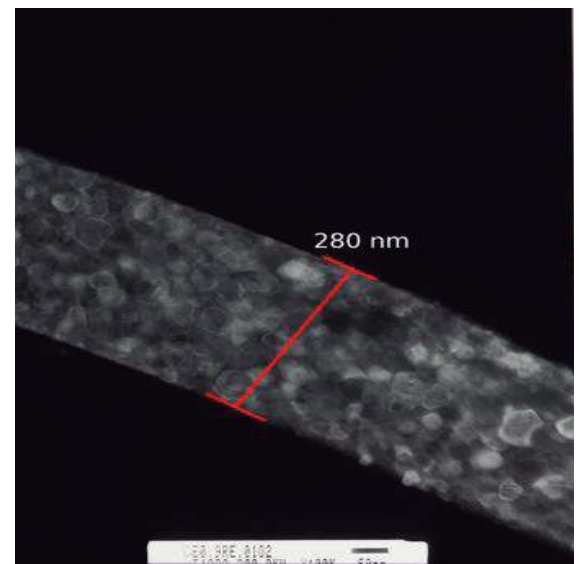
 $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ (A) $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ (B) $\text{Ce}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$ (C) $\text{Ce}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$ (D)

Figura 26 Micrografías de TEM de los sistemas Ce-Ru.

El TEM permite apreciar además de la morfología cilíndrica de las nanoestructuras figuras 26(A) y 26(D), están conformadas por nanobarras policristalinas, las cuales en los distintos dominios cristalinos presentan distintos parámetros de red, como se puede apreciar en las figuras 26(B) y 26(C).

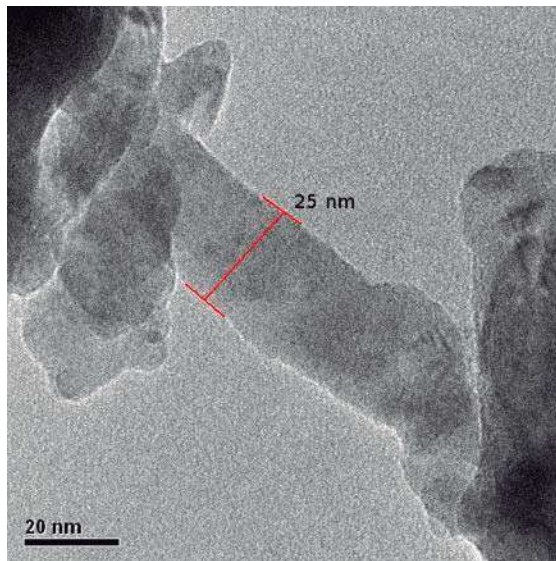
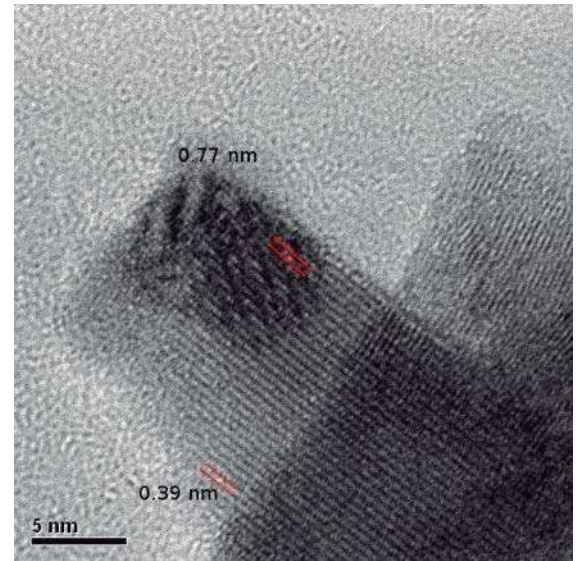
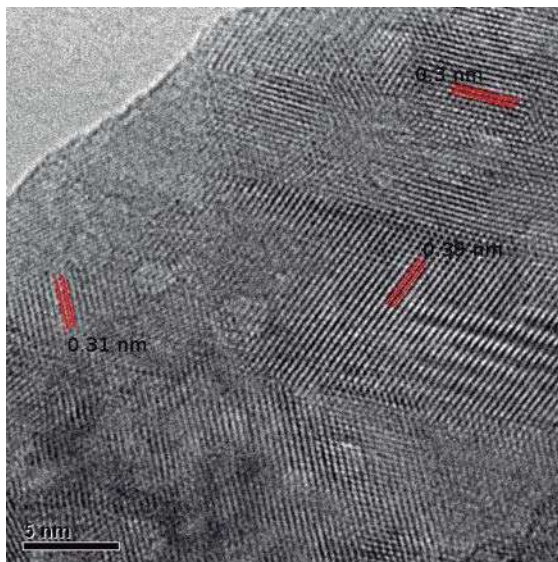
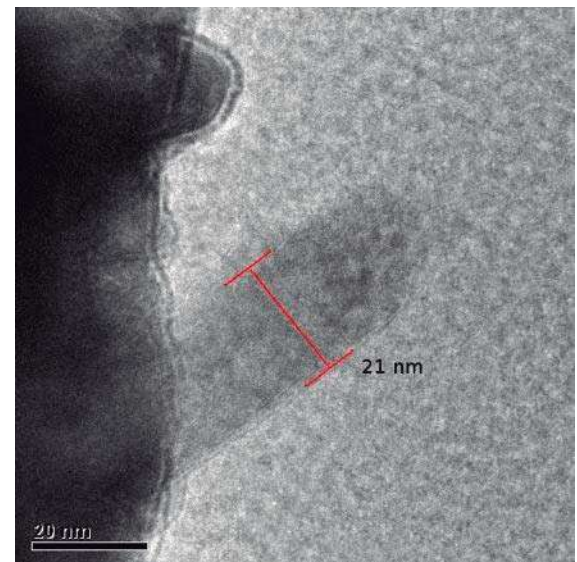
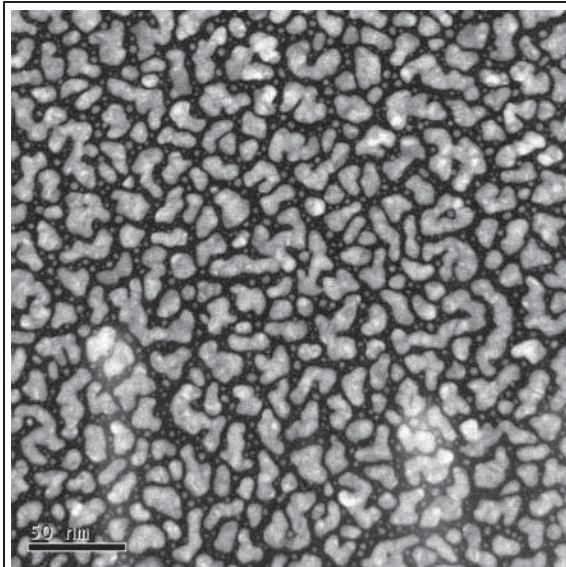
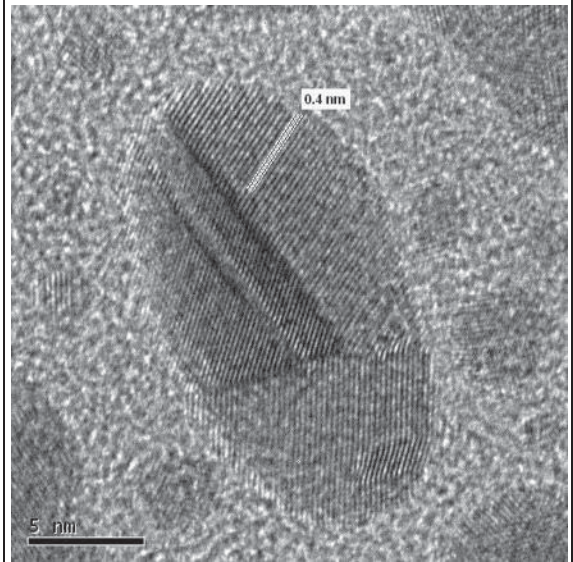
 $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ (A) $\text{La}_{1.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_3$ (B) $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$ (C) $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_3$ (D)

Figura 27 Micrografías de TEM de los sistemas La-Ce.

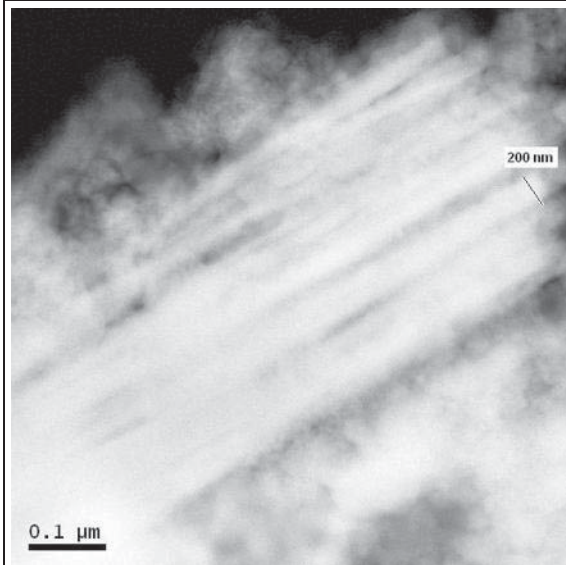
En los sistemas de fase predominante de La_2O_3 se apreció la formación de nanoestructuras cilíndricas con diámetro en el intervalo entre 20 nm y 25 nm en promedio como se muestra en las figuras 27(A) y 27(D), los sistemas son altamente cristalinos y los parámetros de red son muy cercanos a los de la estructura hexagonal del óxido de lantano 0.39 nm y 0.61 nm vs. 0.39nm y 0.77 nm orientados en distintos planos, como se pudo observar en las figuras 27(B) y 27(C).



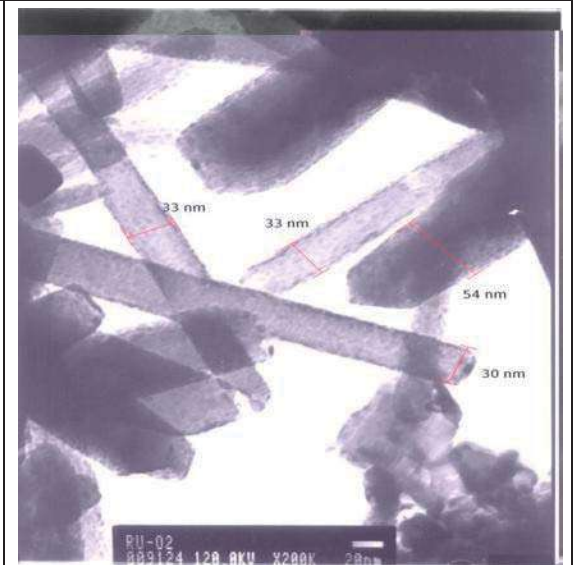
CeO₂ (A)



CeO₂ (B)



CeO₂ (C)



RuO₂ (D)

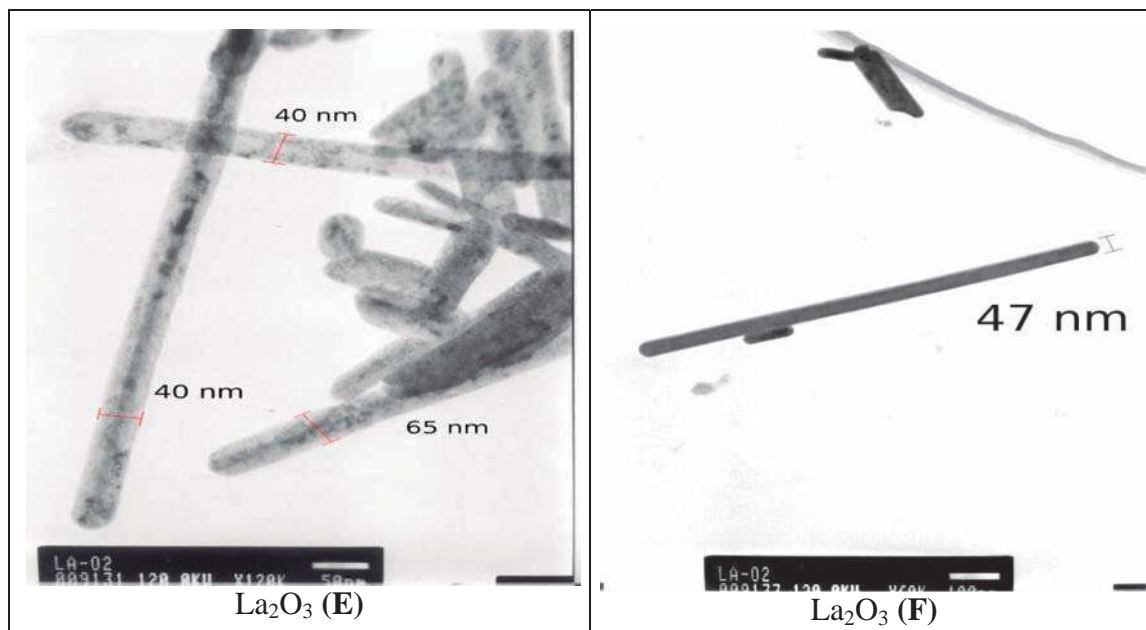


Figura 28 Micrografías de TEM de los sistemas de óxidos puros.

Estos sistemas cuentan con la característica de ser más homogéneos comparados con los sistemas impurificados. En la figura 28(A) se muestra la morfología del CeO_2 las cuales toman formas diversas, al hacer una magnificación figura 28(B) se observa una distancia interplanar de 0.4 nm cercana a la encontrada para el óxido de cerio de 0.54 nm. Sin embargo en este sistema también se encuentra un bloque de nanobarras observado en los sistemas impurificados con diámetro aproximado de 200 nm apreciado en la figura 28(C). El método de síntesis para el caso de los sistemas de La_2O_3 y RuO_2 conlleva a la formación de nanoestructuras cilíndricas alargadas pero de muy bajo espesor, como se muestra en las figuras 28(D) y 28(E). Posiblemente estas estructuras se encuentren huecas con diámetros entre 65 nm-40 nm para el caso del La_2O_3 y 55 nm-30 nm aproximadamente para el caso del RuO_2 .

IV.8 DISCUSIÓN GENERAL.

Los sistemas sintetizados son eficientes para la oxidación de monóxido de carbono, alcanzando conversiones del 100 % para la mayoría de los compuestos siendo los que contienen Ru, los cuales alcanzaron la conversión máxima a 170° C. Estos materiales al igual que sus similares en forma másica [25] (sintetizados por el método de sol-gel) presentaron una baja temperatura de activación presentando actividad catalítica desde 25° C. Para ambos casos tanto catalizadores másicos como nanoestructurados, la fase conocida como solución sólida contribuye con la mayor aportación tanto para la oxidación de CO como para la reducción a temperatura programada, observándose también en ambos sistemas la formación de RuO₂.

Los sistemas que contienen Ru impurificados al 5% y 10% no presentan diferencias significativas en cuanto a los valores iniciales y finales de temperaturas de oxidación, sin embargo, presentan un comportamiento diferente en la forma de la curva, esta diferencia se le atribuye a la formación de distintos sitios activos provenientes del RuO₂. Al realizar una segunda prueba de actividad presentan un perfil semejante obteniéndose casi exclusivamente el perfil de actividad de la solución sólida. De esto, se infiere que las el RuO₂ reacciona con el CO y forma compuestos volátiles que se remueven del sistema [24], como se pudo corroborar en la prueba de TPR.

En el primer perfil de TPR , la cantidad de oxígeno es superior a las del segundo y tercer perfil, los cuales, el primer perfil exhibió la reducción con la aportación de oxígeno tanto de la solución sólida como de las especies de Ru, y el segundo y tercer perfil representan la cantidad de oxígeno disponible proveniente de la solución sólida. La impurificación con Ru ayuda a reducir drásticamente la temperatura de reducción promoviendo la difusión de oxígeno en la matriz de CeO₂ obteniéndose temperaturas de reducción en el intervalo entre 255° C y 275° C para ambos catalizadores, mientras que el CeO₂ en forma másica se reduce a temperaturas superiores a 700 C. [21]

Otra prueba de la presencia de óxido de rutenio excedente de la solución sólida, la brindó XRD, ya que los difractogramas dan evidencia de la presencia de RuO₂. Se obtuvo una disminución en el tamaño de cristal, este comportamiento se atribuyó a que

el elemento impurificante (Ru) al formar la solución sólida, así como óxidos del elemento impurificante puro, los cuales actúan como barrera difusora impidiendo el crecimiento de dominios cristalinos de CeO_2 puro. La cantidad de estos dominios cristalinos no depende de la cantidad de impurificación, de acuerdo con TEM no se encontraron diferencias significativas al impurificar un compuesto con un 5% o 10%.

Un aspecto a resaltar es la morfología desarrollada por los sistemas, mediante TEM se comprobó que se formaron nanobarras de diámetros inferiores a 200 nm; en el caso de los óxidos mixtos se observó la formación de dominios cristalinos conformando una estructura policristalina, esta formación se le atribuye al efecto causado por la presión en el autoclave la cual obligó a los sistemas cristalinos a conjuntarse y formar las nanoestructuras. En el caso específico de los compuestos de fase mayoritaria de La_2O_3 se obtuvieron estructuras en forma de nanobarras de diámetros inferiores a las nanobarras de $\text{La}(\text{OH})_3$ [26], obtenidas por un método semejante, llegando a una disminución de aproximadamente el 200 %.

Al analizar el área superficial se encontró que los sistemas con fase mayoritaria de La_2O_3 , poseen valores mayores, sin embargo, no son los sistemas más activos. Se especula que la relación actividad catalítica está en mayor medida relacionada con la densidad de sitios activos, la cual se espera que aumente al aumentar los defectos superficiales. Por último se puede decir que el trabajo cumplió con los objetivos planteados y espera ser un aporte a la generación de conocimiento en el área de catálisis, en la síntesis, caracterización y aplicación de estos sistemas.

CONCLUSIONES.

Se corroboró que el método propuesto para sintetizar los catalizadores fue el correcto cumpliéndose el objetivo de lograr los cambios estructurales para obtener nanobarras. Las nanoestructuras obtenidas presentaron diámetros menores a 300 nm, lo cual es un aporte de este trabajo a la nanoingeniería ya que no se tienen reportados hasta el momento estructuras de estas composiciones en forma de nanotubos.

Los sistemas sintetizados exhibieron áreas superficiales bajas en comparación con los catalizadores sintetizados mediante el método de sol-gel [16]. Sin embargo no se puede relacionar directamente el área superficial con la actividad catalítica puesto que los sistemas basados en La_2O_3 como fase mayoritaria presentaron una menor actividad; Lo cual advierte que la actividad catalítica esta más relacionada con la densidad de sitios activos que con el área superficial como tal. De manera general, podemos decir que los sistemas basados en óxido de cerio no modifican mucho su área superficial aproximadamente un 33%.

Mediante la técnica de EDS se comprobó que los catalizadores exhiben composiciones cercanas a las propuestas estequiométricamente, mediante SEM se observaron estructuras morfológicamente homogéneas a escalas cercanas a 1 μm , no siendo así para escalas nanométricas ya que el TEM mostró que se formaron nanoestructuras conformadas por varios dominios cristalinos, la solución sólida y óxidos mixtos segregados, con lo que se asevera que se excedió el límite de solubilidad de la solución sólida, esto aunado a los difractogramas de XRD en donde cambio el ancho de picos, lo cual indica que hubo decremento en el tamaño de los cristales, además de la identificación de la fase mayoritaria de los óxidos puros. Adicionalmente la técnica de TPR en los compuestos que contienen Ru mostró la presencia de óxido de Ru el cual forma compuestos volátiles de carbono los cuales se van retirando de la estructura

hasta llegar a un sistema estable conformado por la fase mayoritaria de la solución sólida.

Los resultados de actividad catalítica de los sistemas demuestran altas conversiones todos los sistemas arriba del 90%, siendo el mejor catalizador el $\text{Ce}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_2$, el cual exhibe alta actividad catalítica convirtiendo más del 90% de CO a 90°C aproximadamente, con lo cual se cumple el objetivo de sintetizar compuestos que presenten baja temperatura de activación.

RECOMENDACIONES.

- i. Con el objetivo de optimizar las condiciones de síntesis de los nanotubos se recomienda variar los parámetros de síntesis como son la temperatura de sinterización, la concentración de NaOH, el tiempo de sinterización, el pH, filtración a vacío, cuidando que estos parámetros no afecten en la formación de nanotubos.
- ii. Para obtener sistemas más homogéneos se recomienda sintetizar catalizadores en un barrido de concentraciones, con nivel de impurificación menor al 10% atómico con el fin de encontrar el límite de solubilidad y no excederlo.
- iii. En trabajos posteriores estudiar los sistemas presentados en este trabajo como soporte para una fase activa, con el objetivo de obtener un efecto sinérgico combinando las propiedades de estos sistemas con actividad más alta agregada por la fase activa.
- iv. Estudiar los sistemas obtenidos como catalizadores de tres vías. Reduciendo NO_x y oxidando hidrocarburos bajo condiciones reales de gases de escape de automóviles.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. Kolasinski, *Surface Science, Foundations of Catalysis and Nanoscience*, Ed. Jhon Wiley & Sons, (2002), 234-242.
- [2] E. Aranguéz, J.M. Odonez, J. Serrano, *Contaminantes Atmosféricos y su vigilancia*, *Rev. Esp. De Salud Pública*, 999, 73, (1999), 123-132.
- [3] J.Glynn, W. Heinke, *Ingeniería Ambiental*, 2ª Edición, Prentice Hall, México 1996, 216-217, 492-495.
- [4] Taller. Sistemas de información en salud y medio ambiente. Situación actual y perspectivas de futuro. Menorca en 2002 (citado 17 Sep 2004). Disponible en: <http://www.websee.org/>
- [5] R. Maya Yescas, notas del curso de ingeniería de reactores, U.M.S.N.H., (2006), 19-31.
- [6] A. Bueno-López, K. Krishna, M. Makkee, A. Moulijn. *Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂*, *Catalysis Letters* 99, 3 (2005), 237–248.
- [7] P. Ciambelli, L. Lisi, R. Pirone, G. Ruoppolo, G. Russo, *Comparison of behaviour of rare earth containing catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane*, *Catalysis Today*, 61(1–2), (2001), 317-323.
- [8] Y.D. Kim, H. Over, G. Krabbes, G. Ertl, *Identification of RuO₂ as active phase in CO oxidation*, *Topics in Catalysis* 14, 95 (2001).
- [9] J. Kaspar, P. Fornasiero, *Automotive catalytic converters: current status and some perspectives*, *Catalysis Today*, Ed. Elsevier, (2003). 419-449.

- [10] F.J. Janssen, J.G. Van Santen, *Environmental Catalysis*, Imperial Collage Press. Catalytic Science Series – Vol. 1. Netherlands Institute for Catalysis Research. Singapore (1999).
- [11] G. J. Hutchings, M. S. Scurrall, *Desing Oxidation Catalysts*”, Ed. Cattech, Volume 7 No.3, (2003), 90-107.
- [12] A. Tovarelli, *Catálisis by Ceria and Related Materials*, *Catalytic Science Series*, Vol. 2, Editorial Academic Press inc. 1a. Ed, (2002), 21-31.
- [13] Norma Oficial Mexicana NOM-041-ECOL-1999.
- [14] X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, *Lanthanum-Cerium oxide as a thermal barrier coating material for high temperature applications. Advanced Materials*, 15, 17, (2003), 1438-1447.
- [15] Z. Yang, T.K. Woo, M. Baudin, K. Hermansson, "Atomic and Electronic Structure of Unreduced and Reduced CeO₂ Surfaces: A First-principles Study" *J. Chem. Phys.* 120, (2004), 7741-7749.
- [16] M. G. Cutrufello, I. Ferino, E. Rombi , V. Solinas, G. Colón, J. A. Navío, *Acid.base properties of a ceria, lanthana catalytic system an adsorption microcalorimetry study*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72 (2003), 223-229.
- [17] F. Deganello, A. Martorana, *Phase Analysis and Oxygen Storage Capacityof Ceria-Lanthana Based TWC Promoters Prepared by Sol-Gel Routes*, *Journal of Solid State Chemistry* 163 (2002), 527-533.
- [18] M. Tagliazucchi, R. D. Sanchez, H. E. Troiani, E. J. Calvo, *Synthesis of lanthanum nickelate perovskite nanotubes by using a template- inorganic precursor*, *Solid State Communications* (2005), 212-215.

-
- [19] N.M. Dobrynkin, M.V. Batygina, A.S. Noskov, P.G. Tsyrunnikov, D. A. Shlyapin, V.V. Schegolev, D.A. Astrova, and B.M. Laskin, *Catalysts Ru–CeO₂/Sibunit for catalytic wet air oxidation of aniline and phenol*, *Topics in Catalysis*, 33, Nos. 1–4, (2005).
- [20] D. V. Bavykin, A. Lapkin, P. K. Plusinski, J. M. Friedrich, *TiO₂ nanotube-supported ruthenium (III)hydrated oxide: A highly active catalyst for selective oxidation of alcohols by oxygen*, (2005), pag.10-20.
- [21] J. M. Rynkowski, T. Paryjczak, A. Lewicki, M. I. Szinkowska, T. P. Maniecki, W. K. Jozwiak, “*Characterization of Ru/ CeO₂-Al₂O₃ Catalysts and their performance in CO₂ Methanation*”, *React. Kinet, Catal. Lett.* 71, 1, (2000), 55-64.
- [22] S. Chien, Y. Liou, y M. Kuo, *Preparation and characterization of nanisized Pt/Au nanoparticles on TiO₂ nanotubes*, *Synthetic Materials*, 152, (2005), 333-336.
- [23] X.F. Zhang, Z. Zhang., “*Progress in transmission electron microscopy: Applications in materials science*”, Springer, 2, (2001), 25- 30
- [24] US Patent 7107998 - Method for preventing and cleaning ruthenium-containing deposits in a CVD apparatus, US Patent Issued on September 19, (2006).
- [25] E.Vargas, Estructura y reactividad de compuestos de la forma Ce_{1-x}M_xO₂ {Donde M=Ru, In e Ir}, aplicables en la eliminación de contaminantes atmosféricos, Tesis de Maestría UMSNH (2007). 65-75.
- [26] B. Tang, J. Ge and L. Zhuo, *The fabrication of La(OH)₃ nanospheres by a controllable-hydrothermal method with citric acid as a protective agent*, *Nanotechnology*, 15, (2004), 1749–1751.
- [27] M. J. Yacamán, J. Reyes, *Microscopía Electrónica una visión del microcosmos*, Ed. Fondo de Cultura Económica, 1995, 25-39.

APÉNDICE A

MECANISMO DE ADSORCIÓN METODO BET.

Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. Al sólido generalmente se le llama el adsorbente y al gas o vapor el adsorbato.

Todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie las moléculas, átomos o iones que se encuentran a su alrededor. La capacidad de adsorción depende de distintos parámetros como son la temperatura, presión del gas, tipo de gas empleado, y el área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son los sólidos porosos que tienen superficies internas grandes y los polvos muy finos por tener mayor área superficial.

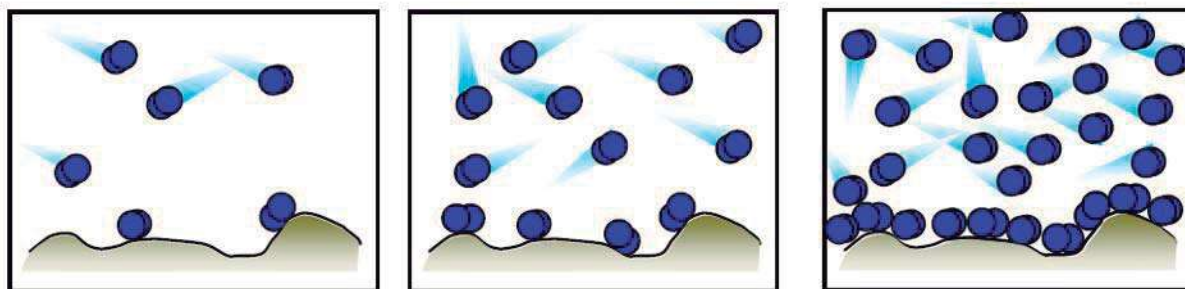


Figura 29 Adsorción de las moléculas de N_2 sobre la superficie del catalizador.

Cuando a un sólido al cual se le suministra una cierta cantidad de gas. Parte del gas se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas; cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre el gas adsorbido y la presión del gas con la que esta en equilibrio a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción.

La isoterma de Langmuir fue desarrollada por Irving Langmuir en 1916 para describir la dependencia de la cobertura superficial de un gas fijado por adsorción de la presión del gas sobre la superficie en una temperatura fija. Hay muchos otros tipos de isoterma (Temkin, Freundlich) las cuales se diferencian en una o más de las consideraciones hechas en derivar la expresión para la cobertura superficial; las cuales involucran la dependencia superficial de la cobertura de la entalpía de la adsorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir se basa en los siguientes supuestos:

- a) Solo tiene lugar una adsorción monomolecular.
- b) La adsorción es localizada.
- c) El calor de adsorción disminuye al aumentar el grado de recubrimiento de la superficie.

Se hace una derivación cinética en la que se igualan las velocidades de adsorción y desorción para dar una expresión que represente el equilibrio de adsorción. Es importante definir el parámetro de la fracción de la superficie recubierta como θ y es la relación entre la cantidad de gas adsorbida a una cierta presión $P(v)$ y la cantidad máxima que la superficie puede adsorber (v_{\max}).

$$\theta = \frac{v}{v_{max}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (\text{Eq. 14}) \quad \text{o de forma linealizada} \quad \frac{P}{V} = \frac{1}{KV_{max}} + PV_{max} \quad (\text{Eq. 15})$$

Donde:

V = Volumen del gas.

V_{max} = Volumen adsorbido cuando hay una capa monomolecular completa.

P = Presión del N_2 en equilibrio con la superficie.

K =Constante de proporcionalidad al cumplirse el equilibrio de adsorción.

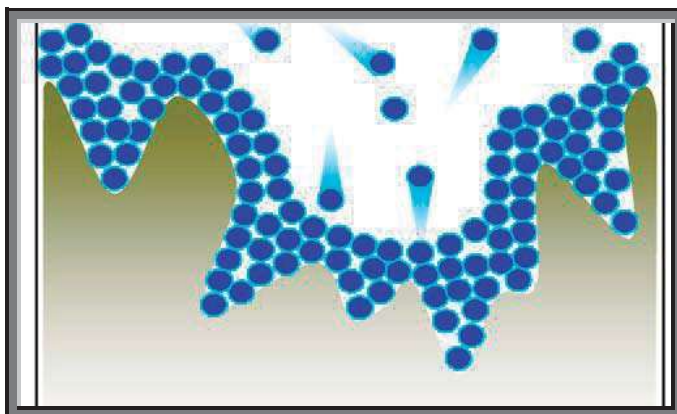


Figura 30 Formación de las multicapas (la cantidad adsorbida esta en función de la presión relativa).

Brunauer, Emmett y Teller adaptaron la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción en multicapa. Haciendo las siguientes suposiciones:

- a) La hipótesis fundamental de esta isoterma es la formación de multicapas.
- b) El sistema se encuentra en equilibrio.
- c) La superficie del adsorbato no es homogénea energéticamente.
- d) No hay interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato.

Brunauer, Emmett y Teller llegaron a lo siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(n-1)P}{c \cdot V_m \cdot P_0} \quad (\text{Eq. 16})$$

Donde:

P_0 = Presión de vapor de saturación del gas que se adsorbe.

c = Constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse una segunda capa y subsecuentes capas.

V = Volumen del gas adsorbido.

V_m = Volumen adsorbido cuando hay una capa monomolecular completa.

P = Presión del gas en equilibrio con la superficie.

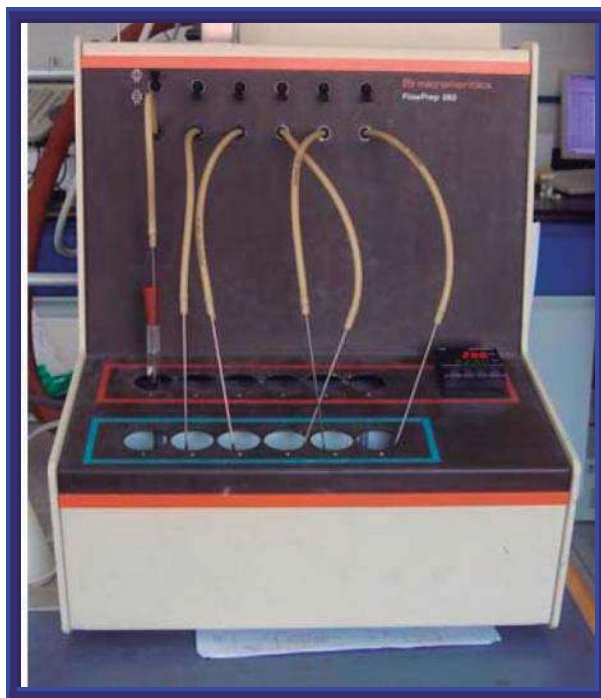


Figura 31 Analizador de área superficial mediante el método BET.

APÉNDICE B

FUNCIONAMIENTO DEL SEM.

El SEM consta de un cañón de electrones con un filamento de tungsteno el cual produce electrones por emisión termoiónica acelerándolos en un intervalos de energía de 2-30 KeV, lentes ópticas para enfocar el haz hasta un diámetro de 2 a 10 nm; el haz fino de electrones se escanea a través del espécimen mediante las bobinas de escaneo, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía, que forman parte de la radiación emitida de cada punto de la superficie. La imagen en un microscopio electrónico de barrido se forma al incidir un haz de electrones sobre una muestra determinada. Al incidir los electrones sobre la muestra, esta emite una serie de señales que permiten ser transformadas en imagen o que proporcionan información acerca de su composición química. Las principales diferencias entre una imagen formada a partir de electrones (microscopio electrónico) y otra formada a partir de luz (microscopio óptico) son: mayor profundidad de campo.

La profundidad de campo es la capacidad de tener enfocados a la vez dos puntos que se encuentran a distinta altura. Esta capacidad permite, por ejemplo, realizar estudios de superficies de fractura a grandes aumentos, que sería imposible en microscopía óptica. Mayor resolución de imagen. El límite de resolución en un microscopio óptico es consecuencia de la longitud de onda de la luz visible (unos 2000 Å), por lo que la máxima magnificación que se puede obtener ronda los 2000 aumentos. En un microscopio electrónico la longitud de onda de los electrones es menor de 0.5 Å, por lo que teóricamente en un microscopio electrónico se podrían alcanzar más de 800.000 aumentos. Sin embargo, debido a parámetros instrumentales, la magnificación práctica ronda los 75.000 aumentos.

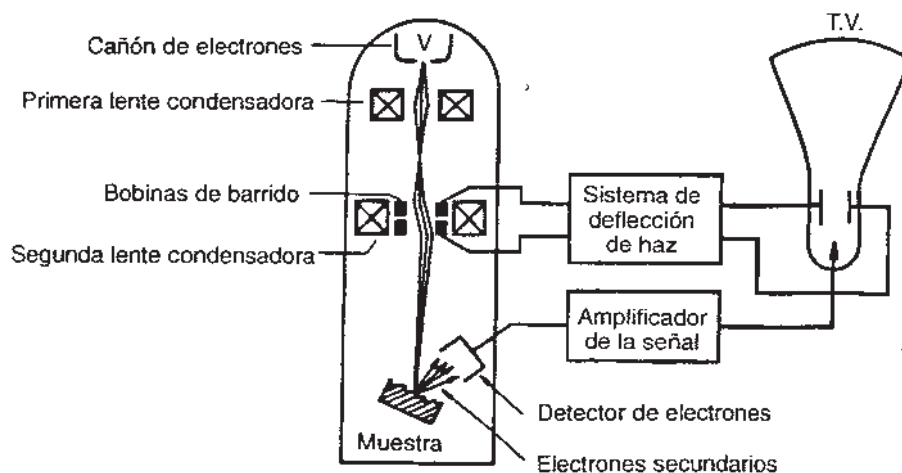


Figura 32 Esquema del Funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido.

Por otro lado, además de la imagen también existe la posibilidad de realizar análisis químicos en la muestra de estudio. Para ello, el microscopio lleva acoplada una sonda de análisis de energías dispersivas de rayos X. Una de las señales que emite la muestra al incidir sobre ella el haz de electrones es la de rayos X. Estos rayos son característicos de cada elemento, por lo que se puede determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento que posee la muestra, es decir, su análisis químico.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

APÉNDICE C

ANÁLISIS EDS.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética cuya región en el espectro electromagnético esta entre 0.05 y 125 KeV y se producen, por el bombardeo de la muestra por electrones. Sabemos que el átomo esta formado de electrones que se mueven en diferentes niveles de energía alrededor de el. Estos niveles son llamados “K”, el más próximo al átomo y que puede acomodar dos electrones; el siguiente nivel es el “L”, el cual puede acomodar a 8 electrones; el tercero es “M”, con 18 electrones.

Se dice que un átomo está en su “estado base” cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son movidos a niveles de energía superiores o sacados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, se dice que el átomo estará “excitado”. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía más alta que la energía critica para sacar un electrón de un nivel dado. A esta energía crítica se le conoce también como borde de absorción. Las energías de los rayos X característicos son clasificados de acuerdo con el tipo de transición que provoca. La eficiencia de producción de rayos X es baja, razón por la cual si se genera una imagen utilizando la radiación característica de un elemento, el tiempo de exposición es mayor que 10^3 que en el caso de una imagen de microscopia electrónica [25].



Figura 33 Microscopio electrónico de barrido con analizador de energía dispersiva integrado.

Esta es una limitación seria, puesto que produce imágenes muy ruidosas. El poder de penetración de los rayos es muy alto y todos los fotones que provienen del volumen de interacción contribuyen a la imagen de este tipo, limitando su resolución a $1\ \mu\text{m}$. La eficiencia de colección es baja puesto que los rayos X no pueden ser enfocados con las lentes produciendo velocidades de barrido lentos y tiempos de conteo largos para los análisis cuantitativos.

APÉNDICE D

DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los métodos de difracción y dispersión de rayos X se aplican actualmente para el estudio y caracterización a nivel atómico de la estructura interna de todo tipo de materiales; esto es, para determinar la forma en que los átomos de los diferentes elementos químicos constituyentes se encuentran localizados unos respecto a otros.



Figura 34 Equipo de difracción de rayos X.

Los métodos de difracción de rayos X ofrecen las mayores posibilidades de caracterización de la estructura interna de los materiales *crystalinos*, o sea, materiales cuyo arreglo atómico presenta una periodicidad en tres dimensiones. La estructura interna de materiales amorfos ó no cristalinos también puede ser caracterizada por XRD, pero necesariamente la información obtenida está limitada por la carencia de un acomodo atómico periódico. El estado de agregación de un material policristalino puede ser importante para efectos de caracterización. El material puede presentarse en forma de polvos, cada uno de los cuales puede estar compuesto a su vez por uno o varios cristales; por otro lado, el material policristalino también puede presentarse en forma masiva.

Los rayos X se obtienen haciendo incidir electrones de alta energía sobre un “blanco” de un material dado. Por consiguiente las partes usuales de rayos x se componen de una fuente de electrones, una fuente da alto voltaje y un blanco metálico. Concretamente estas fuentes llamadas también tubos de rayos x poseen dos electrodos uno que funciona como ánodo (el blanco metálico) y otro como cátodo (la fuente de electrones). El ánodo se mantiene a potencial de tierra, mientras que el cátodo se encuentra a un potencial negativo del orden de 10-50 kV. El cátodo está formado esencialmente por un filamento que se caliente mediante una corriente eléctrica. Cada elemento químico produce un conjunto particular de radiaciones características (también llamadas “líneas características”) la cual es consecuencia de las diferencias en la configuración electrónica de cada uno de ellos.

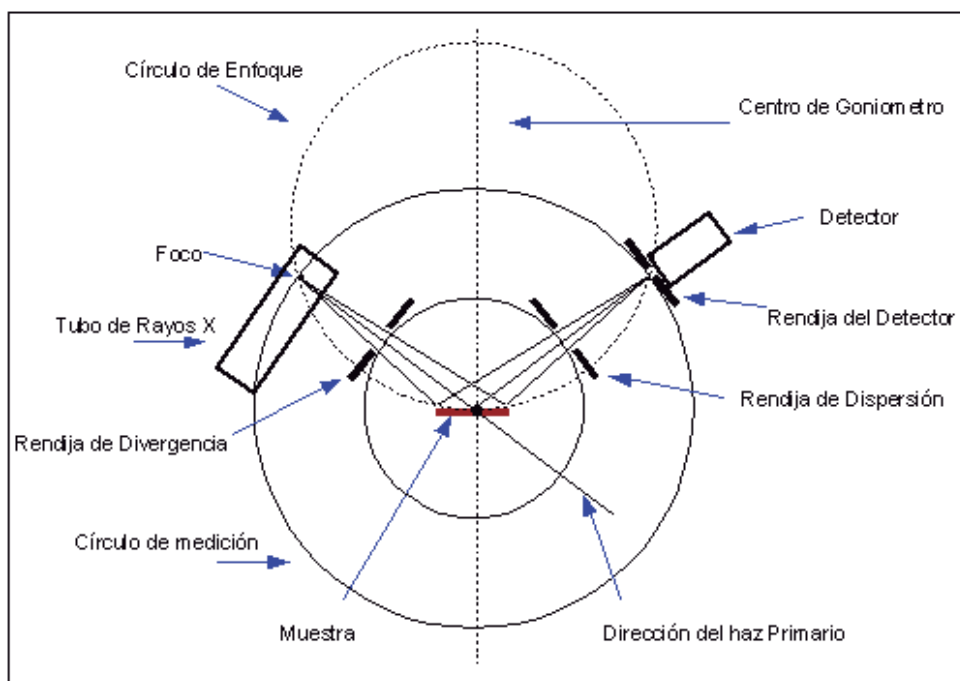


Figura 35 Esquema de funcionamiento del Difractómetro de rayos X.

Si tenemos un haz de rayos X incidiendo sobre un cristal en forma especular, ocurrirá una dispersión de estos rayos de tal forma que se cumpla la condición de Bragg para la difracción.

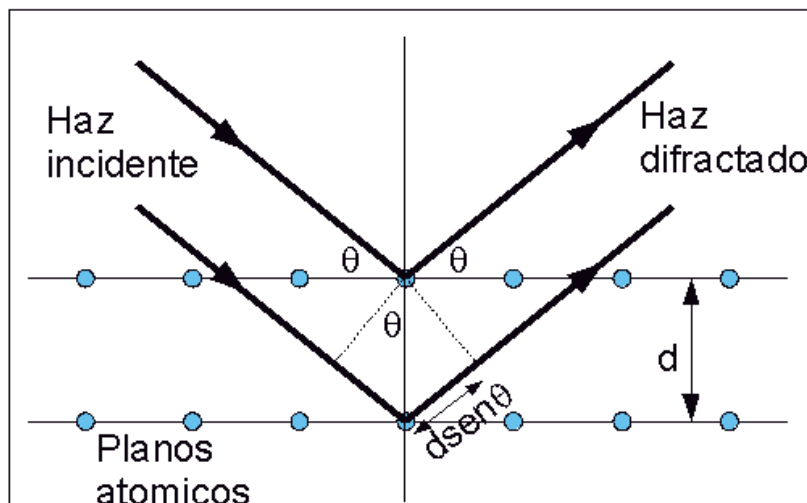


Figura 36 Esquema de difracción de rayos X.

Como podemos ver de la figura 36, la diferencia de camino recorrido entre los dos haces reflejados es de $2d\sin(\theta)$. Para tener interferencia constructiva, debemos exigir que la diferencia de camino sea igual a un número entero de veces la longitud de onda de haz ($n\lambda$). Así obtenemos la condición para la difracción de Bragg.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 17})$$

Relaciona el ángulo θ que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar d_{hkl} y la longitud de onda λ asociada con los rayos x.

Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de los planos (h,k,l) para dar lugar a un pico de difracción es decir cuando hay interferencia constructiva entre los haces dispersados lo cual sucede si la diferencia entre el camino de ellos es n veces la longitud de onda empleada en donde n es un número entero. Para un polvo aparecen varios picos de diferente intensidad, estos se etiquetan de acuerdo a la familia de los planos de la generación.

Patrones de Difracción.



Grid	DTB List	Search List
2 Theta	d	l h k l
1	28.555	3.12344 100 1 1 1
2	33.082	2.70564 30 2 0 0
3	47.479	1.91341 52 2 2 0
4	56.335	1.63181 42 3 1 1
5	59.087	1.56221 8 2 2 2
6	69.402	1.35308 8 4 0 0
7	76.700	1.24149 14 3 3 1
8	79.070	1.21012 8 4 2 0
9	88.412	1.10478 14 4 2 2
10	95.397	1.04149 11 5 1 1
11	107.265	.956620 4 4 4 0
12	114.730	.914710 13 5 3 1
13	117.318	.901900 6 6 0 0
14	128.393	.855610 9 6 2 0
15	137.972	.825180 6 5 3 3
16	141.568	.815750 5 6 2 2
17		
18		
19		
20		
21		
22		

λ (for 2Theta) : 1.540598

FORMULA Pattern information

Ce O2
Cerium Oxide; Cerianite-(Ce), syn; ceria

Crystallographic data

a=5.41134 (CUBIC)
SG: Fm3m (225) Z= 4

Comments

CuKa1 1.540598
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 20 38 1983;
This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress

PDF Card 340394 File name of origin: CreaFit
λ = 1.540598 n^o points = 16

Set the n^o of PDF card Add to Data Base

340394

Accepted PDF card formats: 7-28 or 07-0028 or 070028



Grid	DTB List	Search List
2 Theta	d	l h k l
1	26.109	3.41000 34 1 0 0
2	29.129	3.06300 31 0 0 2
3	29.959	2.98000 100 1 0 1
4	39.525	2.27800 58 1 0 2
5	46.082	1.96800 63 1 1 0
6	52.130	1.75300 52 1 0 3
7	53.713	1.70500 4 2 0 0
8	55.437	1.65600 24 1 1 2
9	55.951	1.64200 17 2 0 1
10	60.367	1.53200 3 0 0 4
11	62.255	1.49000 5 2 0 2
12	66.867	1.39800 2 1 0 4
13	72.091	1.30900 7 2 0 3
14	73.390	1.28900 2 2 1 0
15	75.298	1.26100 12 2 1 1
16	79.151	1.20900 6 1 1 4
17	80.844	1.18790 4 2 1 2
18	83.761	1.15380 4 1 0 5
19	85.047	1.13960 2 2 0 4
20	85.316	1.13670 4 3 0 0
21	89.916	1.09010 7 2 1 3
22	92.555	1.06580 4 3 0 2
23	97.818	1.02200 1 0 0 6

λ (for 2Theta) : 1.5405

FORMULA Pattern information

La2 O3
Lanthanum Oxide

Crystallographic data

a=3.9373 c=6.1299 (HEXAGONAL)
SG: P-3m1 (164) Z= 1

Comments

CuKa1 1.5405
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 III 33 1954; Swanson, Fuyat.
Sample from Fairmount Chemical Company.
Colorless
Spectroscopic analysis: <0.01% Ca, Mg, Si; <0.001% Al, Cu, Fe, Pb.
Pattern taken at 26 C.
Sample was annealed at 1200 C for one hour and mounted in

PDF Card 050602 File name of origin: CreaFit
λ = 1.5405 n^o points = 39

Set the n^o of PDF card Add to Data Base

050602

Accepted PDF card formats: 7-28 or 07-0028 or 070028

RuO₂

Grid	DTB List	Search List	λ (for 2Theta) : 1.54178			
		28.032				
2 Theta	d	I	h	k	l	
1	28.032	3.18300	100	1	1	0
2	35.079	2.55800	77	1	0	1
3	40.054	2.25100	12	2	0	0
4	40.581	2.22300	6	1	1	1
5	45.034	2.01300	1	2	1	0
6	54.292	1.68960	39	2	1	1
7	57.980	1.59060	9	2	2	0
8	59.489	1.55380	6	0	0	2
9	65.599	1.42310	5	3	1	0
10	65.969	1.41600	3	2	2	1
11	67.049	1.39580	8	1	1	2
12	69.603	1.35070	7	3	0	1
13	74.192	1.27810	4	2	0	2
14	77.642	1.22970	1	2	1	2
15	83.473	1.15800	5	3	2	1
16	86.518	1.12490	1	4	0	0
17	87.835	1.11140	4	2	2	2
18	93.256	1.06050	2	3	3	0
19	94.582	1.04910	4	3	1	2
20	96.986	1.02940	3	4	1	1
21	99.598	1.00930	3	1	0	3
22	100.031	1.00610	2	4	2	0
23	113.671	.920900	4	2	1	3

FORMULA Pattern information

Ru O2
Ruthenium Oxide

Crystallographic data

a=4.4994 c=3.1071 (TETRAGONAL)
SG: P42/mnm (136) Z= 2

Comments

CuKα 1.54178
ICDD Grant-in-Aid 1989; Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.

Black
Sample obtained from Aldrich Chemical Company.
Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 2%.

PDF Card 401290 File name of origin: CreaFit
λ = 1.54178 n^o points = 24

Set the n^o of PDF card Add to Data Base

Accepted PDF card formats: 7-28 or 07-0028 or 070028

APÉNDICE E

ECUACIÓN DE SCHERER

El tamaño del cristal D, calculado con la ecuación de Scherer, se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico.

Ecuación de Scherer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\Delta\theta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 18})$$

Donde D_{hkl} es la dimensión cristalina;

K es la constante de Scherrer ($K=0,9$);

λ es la longitud de onda, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (de las condiciones de operación del equipo)

y θ es el ángulo de difracción.

Con esta ecuación se obtuvieron los siguientes cálculos que muestran el tamaño de los cristales de los compuestos que fueron sintetizados en este trabajo.

APÉNDICE F

CONCEPTOS FUNDAMENTALES DE CATÁLISIS Y FUNCIONAMIENTO DEL SISTEMA DE REACCIÓN.

El sistema de reacción está fundamentado en un modelo heterogéneo que consta como su nombre lo indica, de dos fases sólido y gas, se toman en cuenta separadamente, de manera que se permiten diferencias de concentración entre la fase fluida y la fase sólida. Los gradientes intraparticulares se toman en cuenta a través del factor de efectividad η .

Un *catalizador* (Berzelius, 1835) es una sustancia que afecta la velocidad y/o la dirección de una reacción química, pero que no se consume en el proceso ni afecta al equilibrio. Un catalizador no puede cambiar el punto de equilibrio de una reacción fijado por la termodinámica, pero afecta a la velocidad con que se alcanza el equilibrio.

Se dice que un catalizador es *homogéneo* si está en la misma fase que los productos y reactivos. El término *catálisis heterogénea* generalmente se restringe a fenómenos catalíticos que involucran un catalizador sólido y reactivos/productos en fase gas o líquido. A estos fenómenos también se les conoce como *catálisis de contacto*. Los mecanismos de este tipo de reacciones típicamente involucran procesos de *adsorción* y *desorción* en la superficie del sólido.

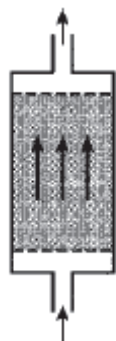
Etapas del mecanismo de reacción en sistemas heterogéneos catalíticos gas-sólido. [5]

1. Transferencia de masa de los reactivos desde el seno del fluido hasta la superficie exterior de la partícula de catalizador.
2. Difusión molecular de los reactivos dentro de los poros.
3. Adsorción de al menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie.

5. Desorción de las especies adsorbidas en la superficie.
6. Transferencia de masa del interior de los poros al exterior de la partícula catalizador.
7. Transferencia de masa de los productos hacia el seno del fluido.

En un reactor catalítico de lecho fijo para llevar a cabo una reacción fluido-sólido, el catalizador se presenta como un lecho de partículas relativamente pequeñas orientadas al azar y en una posición fija. El fluido se mueve a través de los espacios entre las partículas (flujo convectivo). Es posible también la presencia de un flujo difusivo. La siguiente figura ilustra este tipo de reactores:

Productos



Reactivos

Figura 37 Representación esquemática de un reactor de lecho fijo.

La actividad se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta velocidad corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción. El objetivo es que los catalizadores sintetizados aceleren la velocidad de reacción a la temperatura mas baja posible.

Para la determinación de la actividad catalítica, se emplea la siguiente relación:

$$CO_2 = \frac{CO_i - CO_f}{CO_i} \times 100 \quad (\text{Eq. 19})$$

Donde:

CO_i = Concentración de monóxido de carbono inicial.

CO_f = Concentración de monóxido de carbono final.

El sistema de reacción mediante el cual se llevo a cabo el experimento consta de un reactor de lecho fijo conformado por un tubo de cuarzo en el interior del mismo se deposita el catalizador en un lecho que esta conformado por un tapón de lana de cuarzo, este reactor cuenta con aislamiento exterior. Para incrementar la temperatura se cuenta con un horno, un termopar para la medición de la temperatura en el lecho catalítico, incluye un controlador automático de temperatura y a la salida del controlador un espectrómetro de masas para medir las concentraciones tanto de los gases reactantes como de los productos, por ultimo cabe mencionar que se cuenta con dos programas para registro, tanto de las cantidades de los gases en reacción como de la temperatura a la cual se está llevando el curso del experimento y los gases requeridos con sus respectivas líneas de suministro.



Figura 38 Microrreactor de cuarzo.



Figura 39 Sistema de Actividad Catalítica.

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO.

En el caso particular de El microrreactor de lecho empacado, de flujo descendente, consiste en un tubo de vidrio PIREX en forma de “U” (figura 38), que se coloca dentro del horno tipo “split” que además de incrementar la temperatura ayuda a controlar la temperatura en el transcurso del experimento.

ESPECTRÓMETRO DE MASAS

Es un equipo que nos permite determinar que moléculas están presentes a la salida del reactor. Se basa simplemente en las diferencias de masa entre moléculas lo cual conlleva a que cada molécula tiene una masa específica la cual es evaluada mediante este equipo. Los compuestos provenientes del reactor entran a una cámara donde son vaporizados para ser descompuestos en iones, los cuales son analizados en la primera parte del espectrómetro. La fuente de ionización es un elemento importante para determinar que tipos de muestras pueden ser analizadas por espectrometría de masas; en el caso particular de nuestro sistema de reacción resulta eficiente la ionización molecular para el análisis de gases que son los productos que competen a nuestra reacción. Cada uno de los iones cuenta con un peso específico y una carga por lo tanto pueden ser manipulados mediante la influencia de un campo magnético.

Estos iones se envían en un compartimiento de aceleración y se pasan a través de una lámina metálica. Se induce un campo magnético a un lado del compartimiento que atrae o repele a cada uno de los iones con la misma fuerza (suponiendo que los iones tienen carga idéntica) aprovechando esta propiedad los iones son transportados por los campos magnéticos o eléctricos al analizador total. El detector mide exactamente la distancia que se ha desviado cada ion y de aquí se calcula el “cociente masa por unidad de carga”. De esta información es posible determinar con un alto nivel de certeza cuál es la composición química de la muestra original.

En el analizador total de masa los iones con cierta carga son desviados y su velocidad se ve afectada por la fuerza ejercida por los campos eléctricos y magnéticos, esta fuerza puede ser explicada mediante la fuerza de Lorentz:

$$\vec{F} = q\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \quad (\text{Eq. 20})$$

Donde E es la fuerza del campo eléctrico, B es la inducción del campo magnético, q es la carga de la partícula, v es su velocidad y \times simboliza el producto cruz o producto vectorial entre la velocidad y la inducción del campo magnético. La

fuerza de Lorentz determina la relación de masa/carga, estáticamente o dinámicamente. Basándose en este cociente el analizador dirige los iones mediante la variación del campo magnético o eléctrico hacia el detector.

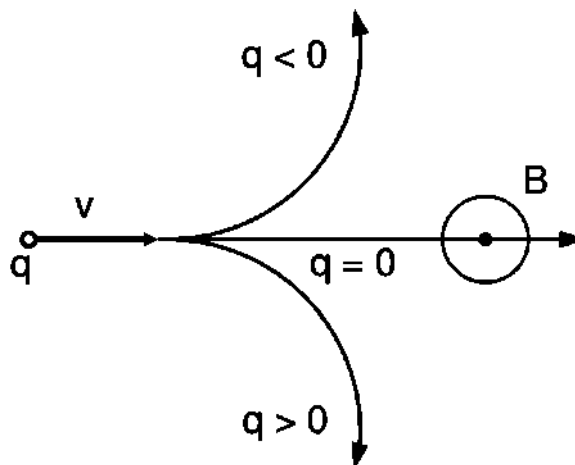


Figura 40 Trayectoria bajo la fuerza de Lorentz de una partícula cargada en un campo magnético constante según el signo de la carga eléctrica.

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 si en pares opuestos. A dichos pares (polos) se les aplica una tensión de radiofrecuencia variable que sintoniza con un determinado ion. Cuando existe sintonía entre el ion que esta pasando por ellas y la frecuencia aplicada, dicho ion continúa su camino sin problema, desviándose todos los demás no sintonizados fuera del cuadrupolo y de esta manera no impactan en el detector.

El elemento final del espectrómetro total es el detector. 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. Aplicando una diferencia de potencial entre sus extremos, se consigue el aumentar el factor de amplificación, que vendrá determinado por el número de subetapas amplificadoras que componen el detector.

Fue utilizado un espectrómetro cuádruple de masas HIDEN, modelo HPR-20, que consiste en un sistema montado encima de una bancada, sobre un carro o sistema tipo consola, para el análisis continuo de gases a presiones hasta presión atmosférica.

La temperatura se registra en el transcurso del experimento. Mediante un termopar que se inserta en el reactor, un controlador Omega muestra la temperatura dentro del reactor que se mantiene dentro del intervalo deseado con la ayuda de un horno tipo “split”.

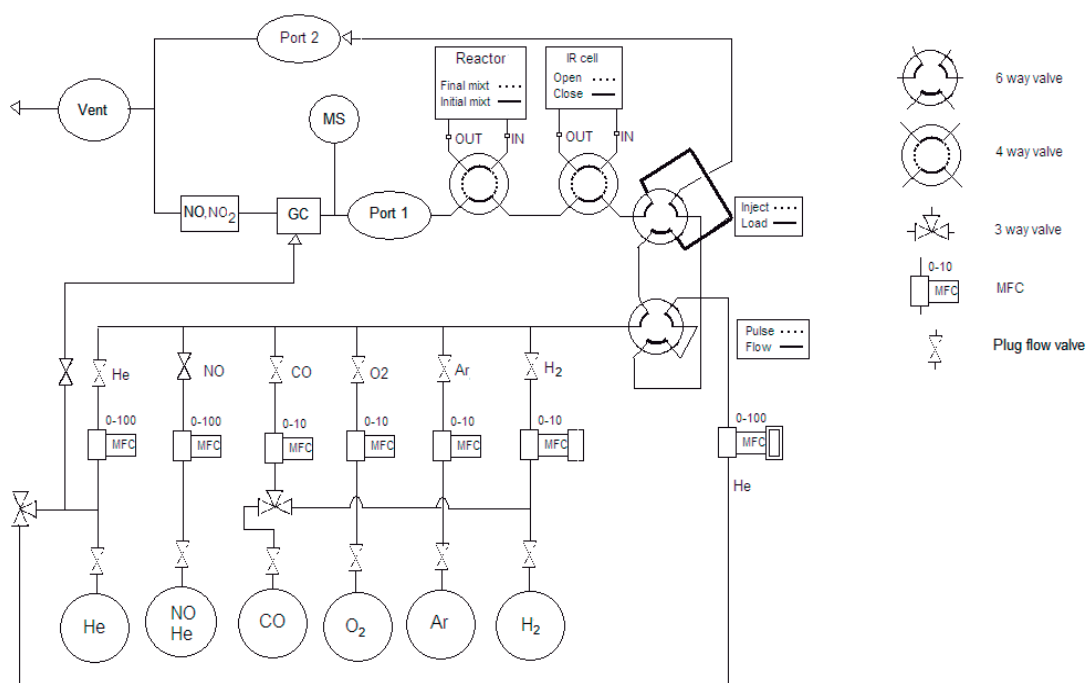


Figura 41 Representación esquemática del sistema de reacción.

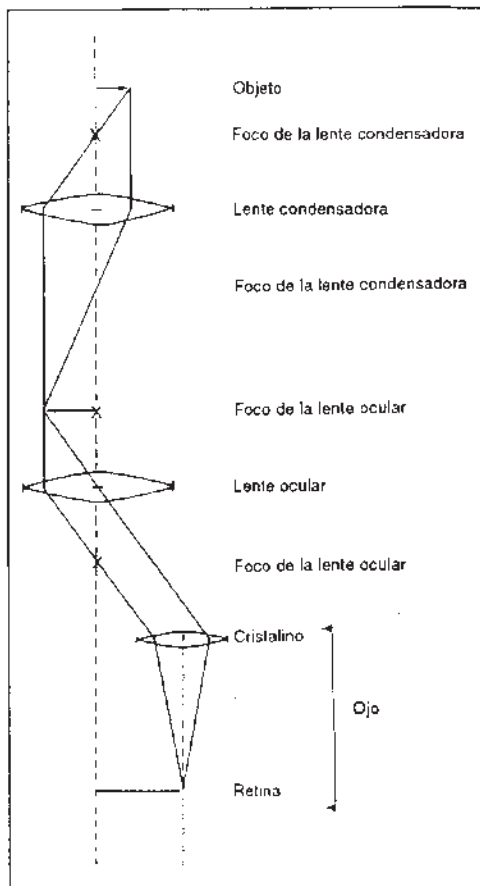
Tabla VI. Procedimiento de funcionamiento del microrreactor.

NÚMERO	PROCEDIMIENTO	CONDICIONES
1	ABRIR VALVULAS EXTERNAS DE LOS GASES REQUERIDOS.	He, CO, O ₂ , Ar
2	ABRIR EL REACTOR CON FLUJO DE He.	TEMPERATURA AMBIENTE
3	PREPARAR LA MEZCLA O ₂ +He PRE-TRATAMIENTO 20% O ₂ +He CON LAS VALVULAS DEL PANEL.	GAS (40ml/min) O ₂ 8ml/min 71%D He 32ml/min 23.4%D
4	COMENZAR A GRABAR.	HACER UNA CARPETA NUEVA C:\DATA\DATE\T-TREAT-#
5	$O_2+He \longrightarrow He$	CAMBIAR LA VALVULA DE FLUJO
6	COMENZAR T-PROGRAM- 1.	500°C, 1h, RAMP 20°C/min
7	PARAR T-PROGRAM-1.	
8	ABRIR LA VALVILA DE AIRE.	
9	$O_2+H_2 \longrightarrow He$	A UNA TEMPERATURA DE 50°C. CAMBIAR LA VALVULA DE FLUJO A PULSOS
10	PREPARAR LA MEZCLA PARA LA REACCIÓN. O ₂ +Ar+CO+He	GAS (80ml/min) O ₂ 0.4ml/min 1.9%D CO 0.8ml/min 7.5%D Ar 0.8ml/min 6%D He 78ml/min 53.3%D
11	PREPARE MASSOFT AND TEMPERATURE RECORDING PROGRAMAS.	CAMBIAR EL NOMBRE C:\DATA\DATE\T-REACTION-#
12	COMENZAR LOS PROGRAMAS MASSOFT AND TEMPERATURE RECORDING.	AL MISMO TIEMPO
13	$He \longrightarrow CO_2+O_2+Ar+He$	CAMBIAR LA VALVULA DE PULSO A FLUJO
14	CERRAR LA VALVULA DE AIRE.	
15	COMENZAR T-PROGRAM- 2	A FLUJOS MASICOS ESTABLES
16	PARAR T-PROGRAM- 2.	DECREMENTO DE TEMPERATURA
17	CERRAR EL REACTOR RÁPIDAMENTE.	

18	ABRIR LA VALVULA DE AIRE.	
19	PARAR MASSOFT Y T-RECORDING	AL MISMO TIEMPO
20	CAMBIAR EL FLUJO DE LA MEZCLA A FLUJO DE He.	
21	CERRAR LA VALVULA DEL AIRE.	
22	CERRAR LAS VÁLVULAS DE LOS GASES DE REACCIÓN Y APAGAR LOS MEDIDORES DE FLUJO.	
23	CERRAR TODAS LAS VÁLVULAS.	

APÉNDICE G

FUNCIONAMIENTO DE TEM.



El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (sin fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. Para explicar la amplificación de la imagen figura 42 partiremos de la imagen producida por la lente objetiva la cual sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en una pantalla o una placa fotográfica.

Figura 42 Diagrama de las trayectorias seguidas por los rayos de luz en un microscopio óptico.

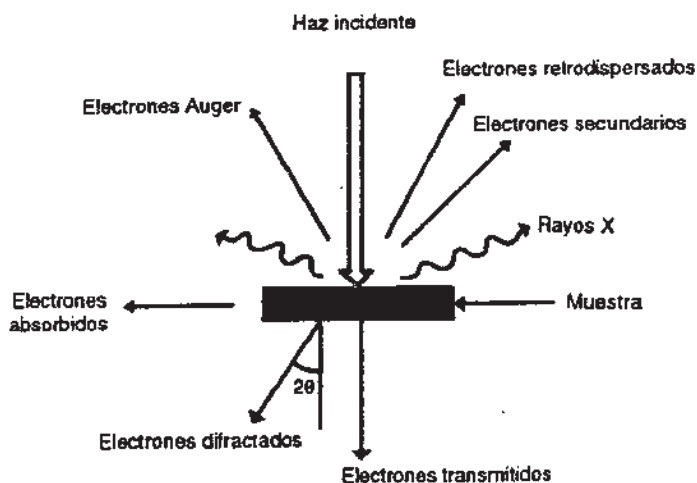


Figura 43 Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico en la muestra.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales los cuales pueden hacer una caracterización estructural y química de esta estas señales son mostradas en la figura 43. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente y difractados que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son aquellos que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra portan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico cuenta con tres aperturas, las cuales realizan distintas funciones. La apertura condensadora nos permite obtener un haz electrónico más homogéneo, puesto que al no permitir el paso de los electrones que se han desviado bastante del eje óptico, reduce en gran medida la aberración cromática. La apertura colocada después de la lente objetiva es utilizada para permitir el paso de un solo haz, del conjunto de haces difractados, y le haz transmitido. Si la imagen producida dejando pasar solo el haz transmitido, se dice que se observa una imagen de campo claro. El contraste de este tipo de imágenes es producido por diferencias de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados: las regiones en las cuales se producen los haces difractados produce una imagen de campo oscuro. La apertura localizada en el plano-imagen de la lente objetiva se conoce como apertura de área selecta, nos permite seleccionar con alta precisión el área de donde se obtiene el patrón de difracción. [27]