



UNIVERSIDAD  
DE LOS ANDES

Universidad de los Andes  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Física

# Estudio por FTIR de Catalizadores de Cobalto Soportados sobre Sílice Sintetizados en Medios Ácidos y Básicos

**Br:** Araikari Marquez Blanco.

**Tutor:** Alirio Lobo.

**Co-tutor:** Juan Mendiáldua.

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al grado académico de  
Licenciada en Física

Mérida-Venezuela

# Agradecimientos

A Dios y la Virgen por permitirme culminar esta meta.

A mi madre y padre por todo su amor y apoyo incondicional. Gracias por creer en mi. Este triunfo es de los tres.

A mis hermanas: Luz Marina y Gabriela Marquez Blanco por todo su colaboración y a mis lindas sobrinas : Dexire y Alejandra. y cariño. A Marcial Gonzalez por su comprensión y cariño

Al laboratorio de Física de Superficies; por permitirme realizar este trabajo.

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico de la Universidad de Los Andes por su apoyo financiero (proyecto: c-1799-12-05-F).

A todos mis amigos y compañeros .

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

# Resumen

Los catalizadores de  $Co/SiO_2$ , en medio ácido y básico, que fueron preparados por el método del amonio modificado y el método de impregnación respectivamente; fueron estudiados por la espectroscopía infrarroja. A dichos catalizadores se le realizaron tres tratamientos como fueron: Un tratamiento térmico, adsorción y desorción de CO y reducción en  $H_2$ . Del tratamiento térmico se pudo notar que, en ambos catalizadores (pH=5 y pH=11) aún prevalece los silanoles, ya que estos son estables térmicamente. En el catalizador preparado por el método del amonio se pudo notar una especie de silicato de cobalto que desaparece a los  $400\text{ }^\circ C$ , lo cual indica, en principio, que existe una interacción metal- soporte, el cual es debido al método utilizado para preparar dicho catalizador.

Del tratamiento de adsorción y desorción de CO se pudo observar que el estado de oxidación del metal, en este caso el cobalto, es  $Co^{+2}$ , el cual está asociado al CoO. También se observó algunas adsorciones reversibles o fisisorción como fueron las frecuencias asociadas al CO enlazada linealmente al  $Co^{+2}$ , cuyo rango se encuentra entre  $2000$  a  $2200\text{ }cm^{-1}$ . Mientras que las adsorciones tipo puente y múltiples fueron adsorbidas más fuertemente.

En el proceso de reducción se pudo notar que el catalizador de  $Co/SiO_2$  a pH=11 se reduce con más facilidad. Mientras que, el catalizador de  $Co/SiO_2$  a pH=5 no; esto es respaldado por estudios realizados por XPS a dicha muestra, la cual tuvo que ser calentada a  $597\text{ }^\circ C$  para que se produjera la reducción.

# Índice general

<b>Lista de figuras</b>	<b>4</b>
<b>1. Espectroscopía Infrarroja (EIR)</b>	<b>9</b>
1.1. Fundamentos de la Espectroscopía Infrarroja (EIR)	9
1.2. Molécula Diatómica Análisis Clásico	10
1.2.1. Energía Potencial	13
1.2.2. Molécula Diatómica Análisis cuántico	14
1.2.3. Molécula Poliatómica	15
1.2.4. Frecuencia de Grupo	16
1.2.5. Simetría Molecular	16
<b>2. Espectrómetro Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)</b>	<b>18</b>
2.1. Ventajas del Espectrómetro por Transformada de Fourier	21
2.2. Instrumentación	21
2.2.1. Espectrómetro Infrarrojo	21
2.2.2. Sistema de Vacío	22
<b>3. Procedimiento Experimental</b>	<b>24</b>
3.1. Síntesis de Catalizadores de $Co/SiO_2$	24
3.1.1. Síntesis del catalizador de $Co/SiO_2$ pH=11, 10% Co, por el método del amonio modificado	24
3.1.2. Síntesis del catalizador de $Co/SiO_2$ pH=5, 10% Co, por el método impregnación	24
3.2. Preparación de la pastilla	25
3.3. Tratamientos	25
3.3.1. Tratamiento térmico	25
3.3.2. Monóxido de Carbono (CO)	26
3.3.3. Reducción ( $H_2$ )	27
<b>4. Resultados y discusiones</b>	<b>28</b>
4.1. Tratamiento Térmico	28
4.2. Adsorción y Desorción térmica de CO	34
4.2.1. Catalizadores Co10SilA800CO y Co10SilA500CO	34
4.2.2. Catalizadores Co10SilB800CO y Co10SilB500CO	37
4.3. Reducción	39
4.4. Resultados de la Experiencia en XPS del catalizador de $Co/SiO_2$ a pH=5	41

# Índice de figuras

1.1.	sistema de masa puntuales $m_1$ que corresponde al átomo de hidrógeno y $m_2$ asociado al átomo de cloro. . . . .	10
1.2.	Sistema de masas puntuales $r_{01}$ y $r_{02}$ son la posición de equilibrio de cada átomo y $r_1, r_2$ son las posiciones después de la deformación. . . . .	11
1.3.	Campo eléctrico oscilante interactuando con las cargas de la molécula ejerciendo una fuerza, ya sea aumentando o disminuyendo la longitud del desplazamiento, lo cual nos indica que el campo está induciendo un movimiento forzado. . . . .	12
1.4.	Energía Potencial. La curva azul corresponde al potencial de Morse y la curva verde corresponde a un oscilador armónico simple. . . . .	14
1.5.	Valores que se encuentran espaciados uniformemente a escala de energía . . .	15
2.1.	Interferograma . . . . .	20
2.2.	Esquema del montaje experimental del espectrómetro infrarrojo . . . . .	23
4.1.	Espectro Infrarrojo de la muestra Co10SilA en su estado natural . . . . .	29
4.2.	Espectro Infrarrojo de la muestra Co10SilB en su estado natural . . . . .	30
4.3.	Tratamiento térmico del Catalizador Co10SilA cuyas temperaturas son: (a) $50^{\circ}C$ , (b) $109^{\circ}C$ , (c) $130^{\circ}C$ , (d) $150^{\circ}C$ , (e) $174^{\circ}C$ , (f) $200^{\circ}C$ , (g) $224^{\circ}C$ , (h) $250^{\circ}C$ , (i) $300^{\circ}C$ , (j) $362^{\circ}C$ , (k) $400^{\circ}C$ , (l) $465^{\circ}C$ , (m) $500^{\circ}C$ , (n) $600^{\circ}C$ , (o) $700^{\circ}C$ y (p) $800^{\circ}C$ . . . . .	31
4.4.	Tratamiento térmico del Catalizador Co10SilA cuyas temperaturas son: (a) $50^{\circ}C$ , (b) $109^{\circ}C$ , (c) $130^{\circ}C$ , (d) $150^{\circ}C$ , (e) $174^{\circ}C$ , (f) $200^{\circ}C$ , (g) $224^{\circ}C$ , (h) $250^{\circ}C$ , (i) $300^{\circ}C$ , (j) $362^{\circ}C$ , (k) $400^{\circ}C$ , (l) $465^{\circ}C$ , (m) $500^{\circ}C$ , (n) $600^{\circ}C$ , (o) $700^{\circ}C$ y (p) $800^{\circ}C$ . . . . .	32
4.5.	Tratamiento térmico del Catalizador Co10SilB cuyas temperaturas son: (a) $50^{\circ}C$ , (b) $100^{\circ}C$ , (c) $130^{\circ}C$ , (d) $150^{\circ}C$ , (e) $174^{\circ}C$ , (f) $200^{\circ}C$ , (g) $224^{\circ}C$ , (h) $250^{\circ}C$ , (i) $300^{\circ}C$ , (j) $362^{\circ}C$ , (k) $400^{\circ}C$ , (l) $465^{\circ}C$ , (m) $500^{\circ}C$ , (n) $600^{\circ}C$ , (o) $700^{\circ}C$ y (p) $800^{\circ}C$ . . . . .	33
4.6.	Tratamiento Térmico del catalizador Co10SilB cuyas temperaturas son: (a) $50^{\circ}C$ , (b) $100^{\circ}C$ , (c) $130^{\circ}C$ , (d) $150^{\circ}C$ , (e) $174^{\circ}C$ , (f) $200^{\circ}C$ , (g) $224^{\circ}C$ , (h) $250^{\circ}C$ , (i) $300^{\circ}C$ , (j) $362^{\circ}C$ , (k) $400^{\circ}C$ , (l) $465^{\circ}C$ , (m) $500^{\circ}C$ , (n) $600^{\circ}C$ , (o) $700^{\circ}C$ y (p) $800^{\circ}C$ . . . . .	34
4.7.	Adsorción de CO a $800^{\circ}C$ después del Tratamiento Térmico del catalizador Co10SilA800CO; pH=5 los espectros son: (a) $< 0,1$ torr, (b) $< 0,1$ torr (c) $< 0,1$ torr, (d) 0.1 torr, (e) 4.0 torr, (f) 11.1 torr, (g) 82.9 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (h) $100^{\circ}C$ , (i) $200^{\circ}C$ , (j) $300^{\circ}C$ . . . . .	35

4.8. Adsorción y Desorción de CO después de calentar, durante 4 horas a 500 °C del catalizador Co10SilA500CO; pH=5, los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) < 0,1 torr, (d) 0.1 torr, (e) 1.01 torr, (f) 8.0 torr, (g) 44.9 torr, (h) 105.2 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (i) 100 °C, (j) 200 °C, (k) 300 °C, (l) 400 °C . . . . .	36
4.9. Adsorción y Desorción de CO a 800 °C después del Tratamiento Térmico del catalizador Co10SilB800CO; pH=11 , los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) 0.2 torr, (d) 1.0 torr, (e) 8.0 torr, (f) 82.3 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (g) 100 °C, (h) 200 °C, (i) 300 °C, (j) 400 °C . . . . .	37
4.10. Adsorción y Desorción de CO después de calentar durante 4 horas a 500 °C la muestra Co10SilB500CO; pH=1, los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) < 0,1 torr, (d) < 0,1 torr, (e) 0.5 torr, (f) 1.2 torr, (g) 4.7 torr, (h) 10.6 torr, (i) 49.3 torr, (j) 118.3 torr, (k) readsorción de CO a 2.3 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (l) 100 °C, (m) 200 °C, (n) 300 °C, (o) 400 °C . . . . .	38
4.11. Adsorción y Desorción de CO después de reducir en H <sub>2</sub> en 4 horas a 500 °C de la muestra Co10SilA500; pH=5; donde el tiempo es 5min de contacto del CO sobre la muestra. Las presiones para cada espectro son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr., (c) 0.1 torr, (d) 8.3 torr, (e) 88.5 torr. temperaturas en el proceso de evacuación del CO: (f) 100°C . . . . .	40
4.12. Adsorción y Desorción de CO después de reducir en H <sub>2</sub> en 4 horas a 500 °C de la muestra Co10SilB500; pH=11; donde el tiempo es 5min de contacto del CO sobre la muestra. Las presiones para cada espectro son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr, (c) 1.0 torr, (d) 8.6 torr, (e) 84.3 torr. Temperaturas en el proceso de evacuación del CO: (f) 100°C . . . . .	41
4.13. Espectro XPS de Co2p del catalizador de Co/SiO <sub>2</sub> a pH=5 . . . . .	42

# Introducción

Los combustibles fósiles son, actualmente, la principal fuente de energía. Sin embargo, el incremento en los precios del crudo y el agotamiento de las reservas mundiales de petróleo, han llevado a buscar fuentes alternas de energía. Una propuesta han sido los biocombustibles. Según algunos investigadores [1, 2], estos tienen la ventaja de tener un balance energético positivo, puesto que, la energía producida es mayor que la energía gastada en su producción. Además los biocombustibles no contribuyen a la emisión de gases invernaderos como el  $CO_2$ . Los biocombustibles provienen de una fuente renovable, la biomasa. La biomasa es la materia orgánica que constituye todos los seres [4]. El bioetanol, que pertenece a la familia de los biocombustibles, se obtiene del azúcar, aceite vegetal y el maíz respectivamente. Sin embargo, el uso de fuentes alimenticias como materia prima ha traído como consecuencia un aumento en los precios de los alimentos a nivel mundial. Una segunda alternativa en la tecnología de los biocombustibles es el uso de las lignocelulosas, las cuales son obtenidas de los residuos agrícolas y los desechos [3], pero el problema de usar las lignocelulosas es la extracción del combustible requerido.

El profesor Loaiza-Gil ha trabajado en la obtención de alcoholes superiores a partir de gas natural [5]; otros recursos que pueden ser utilizados son el coque y el carbón. Los alcoholes han sido utilizados como aditivo para sustituir el uso de los compuestos oxigenantes tales como: Etil-Ter- Butil-Eter (ETBE), Metil- Ter- Butil- Eter (MTBE) y Ter- Amil- Metil-Eter (TAME) ya que ellos emiten gases contaminantes del tipo  $NO_x$ . Estos compuestos también fueron utilizados para sustituir el tetraetilo de plomo de la gasolina. Los alcoholes en principio quieren ser empleados para sustituir el uso de los combustibles fósiles. El problema reside en encontrar catalizadores de alta actividad y selectividad a los alcoholes superiores.

## Antecedentes

En el Laboratorio de Cinética y Catálisis de la Facultad de Ciencia de la Universidad de los Andes [5, 6], Loaiza-Gil y colaboradores han sintetizado, por medio del método del amonio propuesto por Barbier y el método de impregnación, catalizadores de metales soportados. Los metales empleados son los bien conocidos catalizadores Fisher-Tropsch, Fe, Co, Ru, Ni. En el Laboratorio de Física de Superficies se han caracterizado hasta el momento los catalizadores de hierro y níquel a través de algunas técnicas como la Espectroscopía de Fotoemisión [9], Termogravimetría y Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier [10].

En este trabajo especial de grado se quiere estudiar mediante Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) catalizadores de cobalto soportados.

# Catalizadores de Cobalto Soportados

Los catalizadores de cobalto, ya sean soportados o no, han sido ampliamente utilizados industrialmente en la producción de combustibles y la hidrogenación de monóxido de carbono utilizando el proceso de Fischer-Tropch [5]. Su funcionamiento catalítico está influenciado por el método de preparación, la naturaleza de la sal precursora, además del pretratamiento térmico [14]. Los catalizadores de cobalto presentan una alta actividad y selectividad a la formación de parafinas, olefinas y/o alcoholes [16].

La mayoría de los catalizadores han sido preparados por el método de impregnación. Sin embargo, con este método no se obtiene una buena dispersión de las partículas del metal. Esta situación llevó a Barbier a considerar el trabajo de Guy-A. Martin [13] hace 30 años quien preparó un catalizador de  $Ni/SiO_2$  utilizando el método de impregnación y el método de coprecipitación; de este último método se deriva lo que se conoce como el método del amonio. Con este método se obtienen catalizadores, no porosos, con pequeños tamaños de partículas y una buena dispersión metálica [15].

Este método consiste en poner en contacto el nitrato de níquel y la sílice añadiendo una cierta cantidad de amonio. Todo este proceso se realiza bajo agitación hasta obtener un precipitado. Barbier preparó y caracterizó un catalizador de  $Co/SiO_2$  por el método del amonio con la finalidad de estudiar la química involucrada en dicho método, ya que el amonio atacaba, más o menos, fuertemente al soporte. Adicionalmente observó la similitud que había entre los iones de  $Ni^{+2}$  y  $Co^{+2}$  dando lugar al mismo compuesto bidimensional del tipo filosilicato. De esta manera concluyó que este método daba mejores resultados con respecto a la dispersión y la estabilidad térmica que el método de impregnación [14].

## Hipótesis

Los catalizadores de cobalto soportados generalmente favorecen la síntesis de alcoholes superiores lineales. Para la producción de alcoholes superiores el CO adsorbido sin disociar debe ser incorporado en el crecimiento de la cadena C-C para producir compuestos oxigenados. La formación de la cadena CC involucra algunas especies, resultantes de la disociación de CO. Por estas razones es necesario estudiar la interacción del CO con el catalizador de cobalto.

## Objetivos

### Objetivos Generales

- Realizar estudios por FTIR de los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice, preparados por el método del amonio modificado. Aplicar la teoría de adsorción para identificar los sitios activos usando monóxido de carbono (CO) como molécula sonda.

## Objetivos Específicos

- Identificar las fases formadas en los sólidos a partir de los resultados espectrales de las muestras analizadas.
- Utilizar las vibraciones de grupo características del monóxido de carbono para hallar los estados de oxidación del cobalto.
- Analizar los espectros IR antes y después de reducir las muestras con hidrógeno

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

# Espectroscopía Infrarroja (EIR)

En el año 1800, Sir William Herschel realizando un experimento con un prisma observó que al colocar un termómetro más allá del extremo del espectro solar él se calentaba aún más que cuando era colocado en la región visible. Herschel había descubierto la radiación infrarroja. En 1900 inicia las investigaciones de molécula por absorción infrarroja [17]. En el año 1905, Coblenz obtuvo el primer espectro infrarrojo; esto indujo que la espectroscopía infrarroja llegara a ser una herramienta analítica muy importante en la investigaciones [18]. Pero en 1940, las aplicaciones de la espectroscopía infrarroja se limitaban a las investigaciones de la estructura molecular usando espectrómetros construidos por los mismos investigadores; el uso de los mismos era difícil y tedioso, ya que se tenían que tomar punto a punto los espectros [17]. El interés en las aplicaciones militares llevó a construir nuevos espectrómetros de registro automático. En la década de 1960 comenzó la era de los espectrómetros por la transformada de Fourier, los cuales son usados hoy en día, estos espectrómetros se basan en el interferómetro de Michelson del cual hablaremos posteriormente.

## 1.1. Fundamentos de la Espectroscopía Infrarroja (EIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica no destructiva; se basa en la interacción entre la radiación infrarroja y las vibraciones moleculares. Para que se produzca absorción o emisión de la radiación infrarroja es necesario que ocurra un cambio en el momento dipolar eléctrico permanente como consecuencia del movimiento de vibración de las moléculas. Además se debe cumplir que la frecuencia de vibración natural de la molécula sea igual a la frecuencia de radiación, en otras palabras, ocurra resonancia.

La radiación infrarroja como onda electromagnética, está formada por un campo eléctrico  $\vec{E}$  y un campo magnético  $\vec{B}$  perpendiculares entre sí. El rango de frecuencia de la radiación infrarroja se encuentra entre el orden de  $10^{11}$  a  $10^{14}$  Hz, otra unidad que se utiliza es la longitud de onda  $\lambda$  cuyo rango es del orden de 2,5 a 1000  $\mu m$ . Sin embargo, en la literatura, así como en la práctica, es comúnmente usado el número de onda  $\tilde{\nu}$  cuyo rango se encuentra

entre 13333 a  $10 \text{ cm}^{-1}$  y se define de la siguiente manera

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}. \quad (1.1)$$

La radiación infrarroja se subdivide en tres regiones como son:

1. Región infrarroja cercana, 13333 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a los sobretonos.
2. Región infrarrojo medio o fundamental,  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones moleculares.
3. Región infrarroja lejana,  $400$  a  $10 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las rotaciones.

Puesto que la espectroscopía infrarroja es una técnica vibracional, está nos da información cualitativa de la estructura molecular de ciertos grupos funcionales que están presentes en el sólido. Como sabemos la molécula está constituida por átomos enlazados entre si, formando una estructura molecular; esta estructura realiza movimientos de vibración a una cierta frecuencia característica de la molécula la cual depende de la constante de fuerza ( $k$ ) y la masa reducida ( $\mu$ ) de los átomos presentes en la molécula; lo que implica que si conocemos la frecuencia podemos identificar a la molécula.

## 1.2. Molécula Diatómica Análisis Clásico

Para entender el mecanismo de la absorción infrarroja vamos a estudiar, según la mecánica clásica, el caso más sencillo, una molécula diatómica heteronuclear, por ejemplo ClH ver figura 1.1.

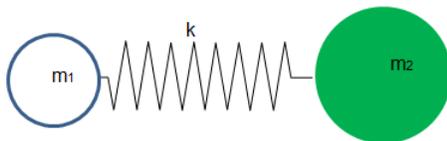


Figura 1.1: sistema de masa puntual  $m_1$  que corresponde al átomo de hidrógeno y  $m_2$  asociado al átomo de cloro.

Supondremos que existen oscilaciones pequeñas, de esta manera podemos aproximar la molécula a un sistema de masas puntuales  $m_1$  y  $m_2$  que están unidas a un resorte, que hace las veces del enlace, y que además obedece a la ley de Hooke

$$\vec{F} = -k(\vec{r} - \vec{r}_0). \quad (1.2)$$

Debido a la electronegatividad de los átomos los electrones se desplazan al átomo más electronegativo, en este caso el átomo de Cloro. Asignándole a cada masa una carga igual pero de signos contrarios creando así un dipolo eléctrico que se define

$$\vec{P} = -q\Delta\vec{r}, \quad (1.3)$$

donde  $q$  es la carga y  $\Delta\vec{r}$  es el desplazamiento asociado al sistema.

Para determinar el desplazamiento asociado al sistema debemos hacer uso de la segunda ley de Newton para cada masa.

$$\vec{F} = m \frac{d^2}{dt^2} \hat{r} \quad (1.4)$$

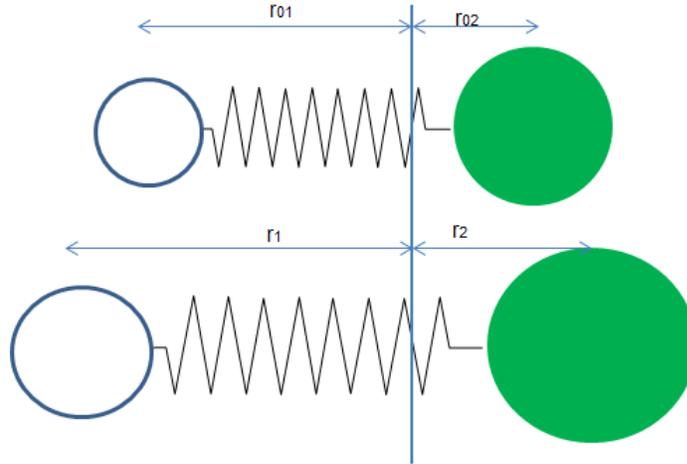


Figura 1.2: Sistema de masas puntuales  $r_{01}$  y  $r_{02}$  son la posición de equilibrio de cada átomo y  $r_1$ ,  $r_2$  son las posiciones después de la deformación.

De la figura 1.2 podemos determinar la ecuación de movimiento de cada partícula, donde  $\vec{r}_1 = r_1 - r_{01}\hat{r}$  y  $\vec{r}_2 = r_2 - r_{02}\hat{r}$

$$m_1 \ddot{\vec{r}}_1 = -k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (1.5)$$

$$m_2 \ddot{\vec{r}}_2 = -k(\vec{r}_1 - \vec{r}_2). \quad (1.6)$$

del sistema de ecuaciones anterior obtendremos

$$\ddot{\vec{r}} = -k\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)(\vec{r}). \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{\mu} = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right). \quad (1.8)$$

Donde la ec.(1.8) es la masa reducida de dicho sistema. La ec.(1.7) es una ecuación de segundo orden de coeficientes constantes donde una de sus posibles soluciones es

$$\Delta\vec{r}(t) = A_0 \cos(\omega_0 t + \phi)\hat{r}. \quad (1.9)$$

Donde  $A_0$  es la amplitud del movimiento de vibración,  $\phi$  es la fase y  $\omega_0$  es la frecuencia natural de vibración de la molécula y viene dada por

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (1.10)$$

Si observamos la ec.(1.10) nos damos cuenta que la frecuencia depende de la constante de fuerza  $k$  y  $\mu$  la masa reducida de los átomos que conforman a la molécula. Ahora bien si sustituimos  $\vec{\Delta r}$  en la ec.(1.3) obtendremos que

$$\vec{P} = -qA_0 \cos(\omega_0 t + \phi) \hat{r}. \quad (1.11)$$

Esta expresión nos indica que el momento dipolar eléctrico debe vibrar a la misma frecuencia con que lo hace la molécula. Esto se puede entender mejor a través de la figura 1.3. Como se puede observar, el campo eléctrico oscilante ( $E = E_0 \cos(\omega t)$ ) del fotón ejerce una fuerza sobre la carga molecular y por definición sabemos que las fuerzas de cargas opuestas son ejercidas en direcciones contrarias. Por lo tanto el campo eléctrico oscilante del fotón ejercerá una fuerza que tiende a cambiar el espaciado entre el centro de la carga del protón y el electrón, de este modo tiende a inducir al momento dipolar de la molécula oscilando a la misma frecuencia del fotón. A ciertas frecuencias, la oscilación del momento dipolar es forzada, debido al campo eléctrico, tendiendo a activar la vibración nuclear.

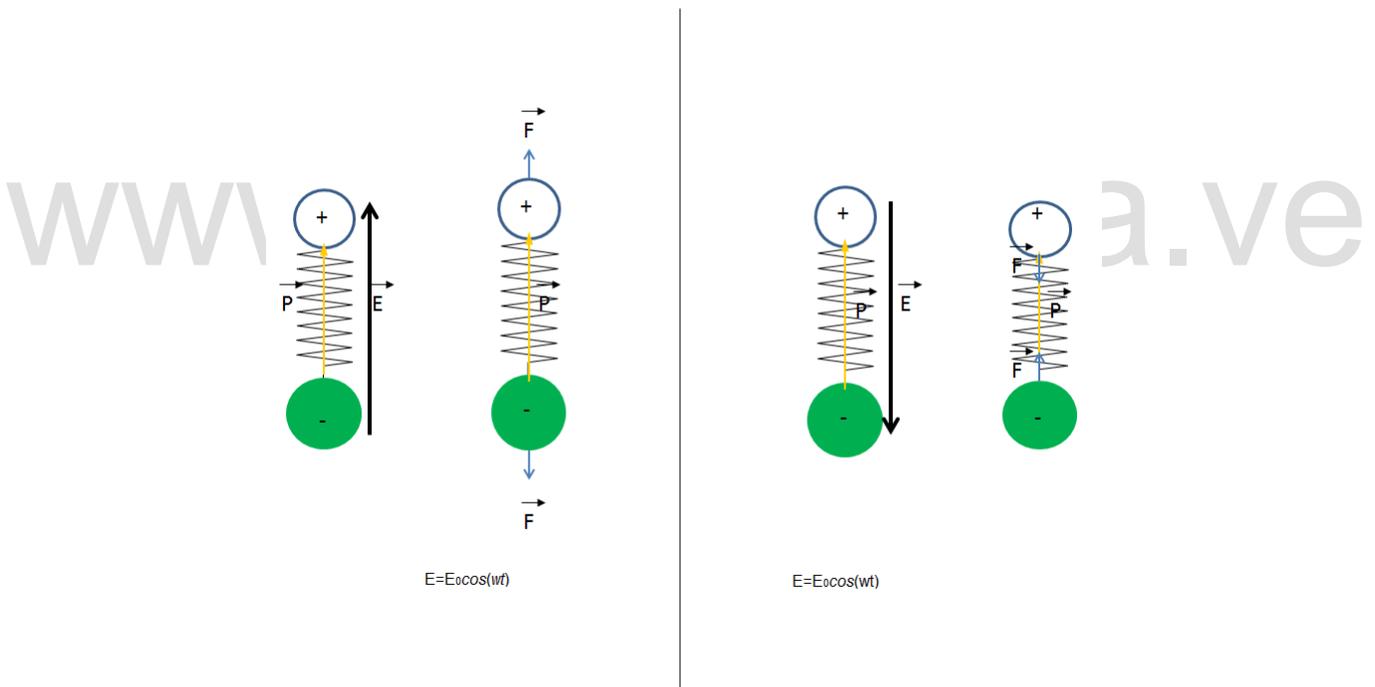


Figura 1.3: Campo eléctrico oscilante interactuando con las cargas de la molécula ejerciendo una fuerza, ya sea aumentando o disminuyendo la longitud del desplazamiento, lo cual nos indica que el campo está induciendo un movimiento forzado.

Si una vibración molecular no puede causar cambios en el momento dipolar entonces la oscilación del momento dipolar forzado no puede activar esta vibración. Esto se resume en una regla, para absorber radiación infrarroja; una vibración molecular debe producir un cambio en el momento dipolar de la molécula [19].

### 1.2.1. Energía Potencial

La energía potencial de una molécula diatómica (resaltando que no necesariamente debe ser una molécula diatómica, dicha molécula se considera por ser un ejemplo sencillo) expandida en serie de Taylor viene

$$V(r) = V(r_0) + \frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_0}(r - r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2}\Big|_{r=r_0}(r - r_0)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n V}{dr^n}\Big|_{r=r_0}(r - r_0)^n \quad (1.12)$$

Nosotros solo consideraremos los terminos  $n < 2$  puesto que estamos haciendo una aproximación a oscilaciones pequeñas. De la expresión anterior el término  $V(r_0)$  es el potencial inicial, es decir, el potencial en el punto de equilibrio y este es igual a cero, el segundo término  $\frac{dV}{dr}\Big|_{r=r_0}(r - r_0)$  se anula ya que las fuerzas son conservativas puesto que la fuerza es el cambio lineal del potencial con respecto a las coordenadas  $r$ .

$$F = -\frac{dV}{dr}\Big|_{r_0} = 0. \quad (1.13)$$

Por lo que nos queda el tercer termino

$$V(r) = \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2}\Big|_{r=r_0}(r - r_0)^2, \quad (1.14)$$

donde  $\frac{d^2V}{dr^2}\Big|_{r=r_0}$  es la constante de fuerza. La ec. (1.14) está asociada al movimiento armónico simple. Sin embargo, cuando la molécula vibra las oscilaciones reales no son pequeñas sino que a un cierto punto dejan de comportarse como un movimiento armónico y pasa a ser un movimiento anarmónico. El potencial que mejor describe el movimiento de una molécula diatómica es el potencial de Morse que viene dado:

$$V(r) = D_e[1 - e^{\beta(r-r_0)}]^2, \quad (1.15)$$

donde  $D_e$  es la energía necesaria que requiere la molécula para disociarse,  $\beta$  es una constante. Así pues, si consideramos pequeños desplazamientos alrededor de  $r - r_0$  la exponencial de la ecuación (1.15) podría ser expandida en serie de Taylor como se sigue.

$$e^x = 1 + \frac{1}{1!} \frac{de^x}{dx}\Big|_{(x=0)} + \dots + \frac{x^n}{n!} \frac{d^n e^x}{dx^n}\Big|_{(x=0)}. \quad (1.16)$$

A nosotros nos interesan los términos  $n < 2$ , ya que, estamos aproximando el potencial de la molécula a un movimiento armónico, por lo que la expansión anterior nos queda de la siguiente manera:

$$e^x = 1 + \frac{1}{1!} \frac{de^x}{dx}\Big|_{(x=0)} \quad (1.17)$$

$$e^x = 1 + x, \quad (1.18)$$

donde  $x = \beta(r - r_0)$ , entonces la ec. (1.15) la podemos reescribir de la siguiente forma

$$V(r) = D_e[1 - 1 - \beta(r - r_0)]^2 \quad (1.19)$$

$$V(r) = D_e \beta^2 (r - r_0)^2. \quad (1.20)$$

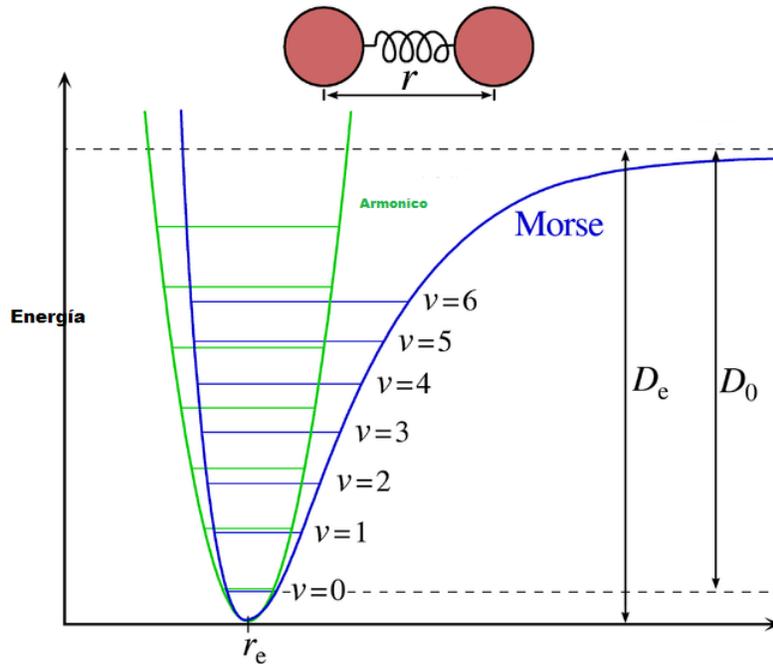


Figura 1.4: Energía Potencial. La curva azul corresponde al potencial de Morse y la curva verde corresponde a un oscilador armónico simple.

Si comparamos la ecuación (1.20) con la ecuación (1.14) nos damos cuenta que la ec. (1.20) se comporta como el potencial armónico simple sólo en pequeñas oscilaciones alrededor de la posición  $r - r_0$  (ver figura 1.4). No obstante, el potencial anarmónico nos indica que ya los niveles de energía no son equidistantes ya que no aparecen transiciones  $j = \pm 1$ , sino que ahora las transiciones aparecen con una variación del número cuántico  $\pm 2, \pm 3 \pm \dots \pm n$  que dan lugar a los sobretonos que están situados a una frecuencia  $2\nu, 3\nu, \dots, n\nu$ . Dichos sobretonos son de baja intensidad por lo que no son considerados.

### 1.2.2. Molécula Diatómica Análisis cuántico

Ahora vamos a estudiar de forma cuántica las condiciones que se deben cumplir para dar lugar a la absorción infrarroja. Para ello vamos a considerar de nuevo, la molécula diatómica. Partiremos de la ecuación de *Schrödinger* que viene dada por:

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\Psi = 0. \quad (1.21)$$

Si introducimos el potencial asociado al movimiento armónico simple, que viene dado por la ec. (1.14), en la ecuación (1.21) obteniendo como soluciones de esta ecuación funciones  $\Psi$ ,

las cuales describen el estado vibracional y cuya energía esta dada por:

$$E(j) = (j + \frac{1}{2})h\nu_0, \quad (1.22)$$

donde  $j$  es el número cuántico y  $\nu_0$  es exactamente la frecuencia clásica. Como se muestra en la figura 1.5 estos valores están uniformemente espaciados.

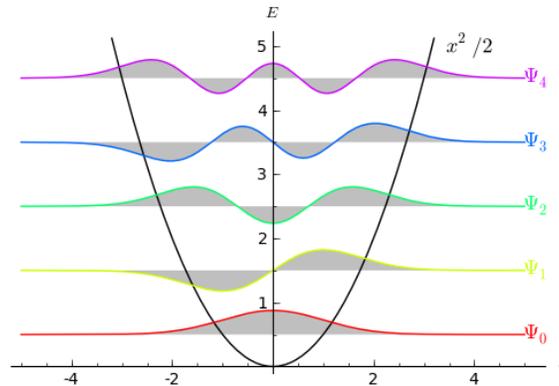


Figura 1.5: Valores que se encuentran espaciados uniformemente a escala de energía

La probabilidad de transición entre los niveles de energía viene dada por

$$R_{mn} = \int \Psi_m^* \vec{p} \Psi_n dv, \quad (1.23)$$

donde  $\Psi_m$  y  $\Psi_n$  son las funciones de los estados finales e iniciales de la vibración y  $\vec{p}$  es el operador momento dipolar eléctrico oscilante. Para que ocurra absorción o emisión de la radiación infrarroja, la probabilidad de transición debe ser distinta de cero, esto nos indica que la transición está permitida, en caso contrario, la transición está prohibida. La condición bajo las cuales las tres componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  de la transición  $R_{mn}$  sea cero, o al menos una de ellas, nos llevan a la regla de selección [20], la cual nos indica que las transiciones solo ocurren siempre que el número cuántico cambie en una unidad como se sigue:

$$v = \pm 1. \quad (1.24)$$

### 1.2.3. Molécula Poliatómica

Una molécula está constituida por  $N$  átomos por lo que posee  $3N$  grados de libertad de movimiento, tres por cada átomo, supuesto como masa puntual. De estos, tres le corresponden al movimiento de traslación, tres al movimiento de rotación, quedando  $3N-6$  que le corresponden al movimiento de vibración, si estamos en el caso de una molécula no lineal, como por ejemplo una molécula de agua ( $H_2O$ ). En el caso de una molécula lineal, por ejemplo la molécula  $CO_2$ , los grados de libertad del movimiento de translación se mantienen pero, ahora solo dos grados de libertad corresponden al movimiento de rotación, quedando  $3N-5$

grados de libertad que le corresponden al movimiento de vibración de la molécula. Cuando una molécula vibra, la posición del centro de masa no cambia. Esto se debe a que, los átomos que forman a la molécula vibran a la misma frecuencia e igual fase pasando por la posición de equilibrio al mismo tiempo. Este tipo de movimiento se conoce como ***Modos Normales de Vibración***. Cada modo normal de vibración describe a un grado de libertad y la superposición de los mismos nos da como resultado el movimiento general de la molécula. Es importante resaltar que cada modo normal es característico de la molécula ya que estos dependen de la constante de fuerza, la masa reducida y la geometría molecular. Como consecuencia de esto, es necesario encontrar nuevas coordenadas que describan dicho movimiento, estas nuevas coordenadas son llamadas *Coordenadas Normales* y vienen dadas por

$$\ddot{Q} = \lambda_k Q_k \quad (1.25)$$

donde  $\lambda_k$  es una frecuencia determinada. La solución de la ec.(1.25) nos da como resultados el movimiento de vibración de la molécula.

#### 1.2.4. Frecuencia de Grupo

En una molécula diatómica es sencillo conocer los modos de vibración de la molécula; ya que existen procedimientos matemáticos para calcular la frecuencia de vibración y determinar los modos normales de vibración de la dicha molécula. Sin embargo, al aumentar la complejidad de la molécula se hace difícil calcular la frecuencia al igual que los modos normales de vibración, ya que el número de vibraciones aumenta. Debido a esto, se recurre a información existente de posibles frecuencias para la identificación de la molécula. Se ha encontrado experimentalmente que determinados grupos atómicos cuando están presentes en una molécula dan lugar, casi siempre, a bandas de absorción aproximadamente a la misma frecuencia. Esto se conoce como *frecuencia de grupo* o *Bandas características*.

Las bandas características cuya frecuencia de vibración se mantiene constante, aproximadamente, en distintos compuestos se deben:

1. Cuando los últimos átomos están siendo considerados y, cuando las masas de estos átomos son pequeñas comparadas con el resto de la molécula, entonces esta vibración no cambia mucho.
2. Cuando los átomos internos están siendo considerados puede ocurrir que:
  - La constante de fuerza entre los dos átomos de masa semejante es considerablemente diferente.
  - Las masas de los dos átomos son considerablemente diferentes [21].

#### 1.2.5. Simetría Molecular

La simetría molecular juega un papel muy importante en la espectroscopía infrarroja, ya que al estudiar la simetría de una molécula y el comportamiento de los modos normales de vibración con respecto a las diferentes operaciones de simetría, podemos saber si dichos

modos producen o no cambios en el momento dipolar eléctrico y así poder decir si esa vibración es permitida o prohibida en infrarrojo. Cabe destacar que la simetría molecular nos permite saber si las vibraciones son activas en infrarrojo más no nos permite determinar la frecuencia. Es por ello que sólo aquellas vibraciones que se comportan de la misma manera como lo hace la componente de un vector con respecto a las operaciones de simetría pueden interaccionar con una onda electromagnética (es activa en el infrarrojo). Esto es así puesto que la variación del momento dipolar es un vector [25].

Desde el punto de vista de la espectroscopía infrarroja los elementos de simetría de una molécula son los siguientes

- Centro de simetría,  $i$ .
- Eje de Rotación,  $C_n$ .
- Plano de Reflexión,  $\sigma$ .
- Eje de rotación-Reflexión,  $S_n$ .
- Identidad,  $I$ .

A cada elemento de simetría le corresponde una operación de simetría. Una operación de simetría consiste en una transformación de coordenadas que produce una configuración indistinguible de la molécula original [19].

**Centro de Simetría** ,  $i$ , la operación de simetría consiste en mover a los átomos en línea recta al otro lado a la misma distancia, es decir, si está en posición  $(x,y,z)$  pasa a ser  $(-x,-y,-z)$  dejando a la molécula indistinguible de su forma original.

**Eje de Rotación** ,  $C_n$ , toda molécula que rote  $360^\circ/n$  alrededor del eje principal y quede indistinguible de su forma original posee eje de rotación.

**Plano de Simetría** ,  $\sigma$ , esta operación consiste en la reflexión, es decir, que los átomos de la molécula se reflejan quedando de la misma forma que la original. Debemos decir que existen dos casos. Uno cuando el plano es perpendicular al eje principal se denomina plano horizontal y se designa  $\sigma_h$ , y el otro cuando el plano es paralelo al eje principal, es decir, que lo contiene, a éste se llama plano vertical y se designa  $\sigma_v$

**Eje de rotación-Reflexión** ,  $S_n$ , esta operación es más compleja ya que primero debe ocurrir la operación de rotación seguida de un plano de reflexión. Debemos resaltar que el plano de reflexión tiene que ser perpendicular a eje de rotación

**Identidad** ,  $I$ , en la literatura también se simboliza con la letra  $E$ . Este elemento lo poseen todas las moléculas cuya operación consiste en dejar a la molécula inalterada de su forma original.

# 2

## Espectrómetro Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Para obtener los espectros de absorción o emisión en el infrarrojo eran utilizados los espectrómetros dispersivos. Sin embargo, estos eran difíciles de manipular puesto que los espectros se tenían que tomar punto a punto. En los últimos años se han desarrollado espectrómetros por transformada de Fourier que hoy día están siendo utilizados. Estos espectrómetros se basan en el interferómetro de Michelson, el cual está constituido por una fuente de luz infrarroja, un espejo móvil; un espejo fijo, un divisor de haz y un detector. El interferómetro de Michelson consiste básicamente en hacer incidir un haz de luz desde la fuente IR hasta el divisor de haz que como su nombre lo indica, divide el haz en dos. Un haz viaja al espejo móvil y el otro al espejo fijo: luego estos haces se recombinan con una diferencia de camino llegando al detector para así dar lugar a un patrón de interferencia. El patrón de interferencia resulta de la suma de las ondas de senos y cosenos para todas las ondas emitidas. El patrón de interferencia también se conoce como interferograma.

**Interferograma** Para entender cómo se origina el interferograma supondremos que la fuente emite luz monocromática donde la amplitud viene dada por

$$A = 2A_0 \cos(\phi/2). \quad (2.1)$$

Donde  $A_0$  es la amplitud de la onda incidente y  $\phi$  es la diferencia de fase del recorrido y se define de la siguiente manera

$$\phi = \frac{2s\pi}{\lambda}, \quad (2.2)$$

donde  $s$  se denomina diferencia de camino o recorrido y  $\lambda$  es la longitud de onda. Ahora si hacemos uso de la ecuación (1.1) en la ecuación (2.2) entonces la diferencia de fase de recorrido nos queda de la siguiente manera

$$\phi = 2s\pi\tilde{\nu}. \quad (2.3)$$

Sustituyendo la ec.(2.3) en la ec.(2.1) se obtiene lo siguiente

$$A = 2A_0 \cos(s\pi\tilde{\nu}). \quad (2.4)$$

Como el detector sólo mide las intensidades, I, está dada por

$$I \simeq A^2. \quad (2.5)$$

Sustituyendo la ec. (2.4) en la ec. (2.5) obtendremos

$$I(s) = 4A_0^2 \cos^2(s\pi\tilde{\nu}). \quad (2.6)$$

Donde ahora llamaremos  $A_0^2 = I_0$ , la intensidad incidente. La ecuación (2.6) es la intensidad medida en función de la diferencia de camino (s). Ahora suponemos que la fuente emite un continuo, es decir, luz policromática. Para aplicar la ecuación (2.6) a un continuo debemos sustituir  $I_0$  por  $I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu}$  e  $I(s)$  por  $dI(s) = I_r$ . Entonces la ecuación (2.6) se expresa de la siguiente manera

$$dI(s) = I_r(s) = 4I(\tilde{\nu}) \cos^2(\pi s\tilde{\nu})d\tilde{\nu}. \quad (2.7)$$

Haciendo uso de la siguiente transformación trigonométrica:  $2 \cos^2(\pi s\tilde{\nu}) = 1 + \cos(2\pi s\tilde{\nu})$ . La ecuación (2.7) nos queda:

$$dI(s) = 4I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi s\tilde{\nu}))d\tilde{\nu}, \quad (2.8)$$

Si integramos ambos lados de la expresión anterior obtendremos lo siguiente:

$$I_r(s) = \int 2I(\tilde{\nu})(1 + \cos(2\pi s\tilde{\nu}))d\tilde{\nu} \quad (2.9)$$

$$I_r(s) = \int 2I(\tilde{\nu})d\tilde{\nu} + \int 2I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi s\tilde{\nu})d\tilde{\nu}. \quad (2.10)$$

El primer término de la ecuación (2.10) no se considera ya que es constante, quedando el segundo término el cual nos da la información requerida puesto que está asociada con la transformada de Fourier tipo coseno en función de la diferencia de camino y de la distribución espectral  $I(\tilde{\nu})$ .

$$I_r(s) = \int 2I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi s\tilde{\nu})d\tilde{\nu}. \quad (2.11)$$

Esta expresión nos indica la superposición de todos los cosenos correspondientes a todos los elementos espectrales, también podemos notar que esta expresión es la transformada de Fourier tipo coseno. En la figura 2.1 se muestra la función interferograma la cual nos indica que en  $s=0$  todos los cosenos se superponen en fase y producen un máximo. Pero a medida que la diferencia de camino se hace más grande las onda coseno comienzan a interferir de manera destructiva dando lugar a algunos máximos secundarios que cada vez son más pequeños.

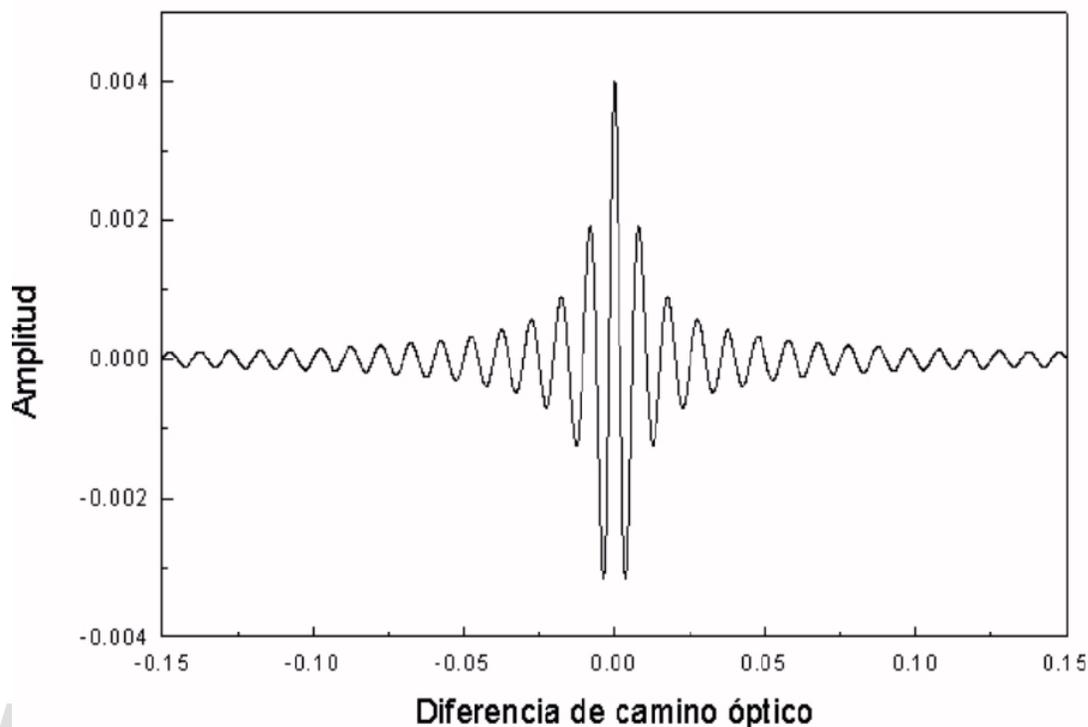


Figura 2.1: Interferograma

Para el espectro, que es lo que se quiere obtener en definitiva, es la transformada de Fourier del Interferograma

$$I(\tilde{\nu}) = \int 2I_r(s) \cos(2\pi s\tilde{\nu}) ds. \quad (2.12)$$

El espectrómetro por transformada de Fourier no registra un interferograma completo, puesto que no se puede medir desde  $-\infty$  a  $\infty$ . Debido a esto la transformada de Fourier del interferograma queda truncado dando lugar a la aparición de ondulaciones a los lados de la señal. Estas ondulaciones son llamadas *pie* o *lóbulos laterales*. El procedimiento para eliminar esos *lóbulos laterales* es conocido como *Apodización*, el cual consiste en multiplicar el interferograma por una función adecuada antes de realizar la transformada de Fourier. Existen varios tipos de funciones de apodización como son las funciones caja; triangular; Gaussiana; coseno; Happ-Genzel y la Norton-Beer(débil, media y fuerte). El teorema de la transformada del producto de dos funciones nos indica que esto va a determinar la resolución del espectro.

## 2.1. Ventajas del Espectrómetro por Transformada de Fourier

Las ventajas que tiene el espectrómetro por transformada de Fourier con respecto al dispersivo es:

1. El multiplex o ventaja de Fellgett. En un aparato dispersivo los elementos espectrales son separados especialmente por un monocromador y cada espectro es detectado sucesivamente. Mientras que en el espectrómetro de Fourier en el mismo intervalo de tiempo se mide todas las longitudes de ondas simultáneamente, es decir, a mayor sensibilidad y velocidad lo que implica una mejor señal con menos ruido en un ciclo determinado o un análisis en un tiempo corto para una resolución dada.
2. El rendimiento o ventaja de Jacquinot, la cual resulta del hecho de que en un instrumento de dispersión el monocromador tiene entrada y salida limitando la cantidad de luz que pasa a través de él. Mientras que, en el espectrómetro de Fourier la radiación no pasa a través de un monocromador. El flujo de energía está limitado sólo por el tamaño de los espejos lo que implica que la señal va a ser mayor.

## 2.2. Instrumentación

### 2.2.1. Espectrómetro Infrarrojo

En el Laboratorio de Física y Superficies se utiliza un espectrómetro marca **Perkin-Elmer Spectrum GX**, el cual está constituido por: módulo óptico, área o zona de análisis de la muestra, un detector. Adicionalmente cuenta con un sistema de vacío.

**El módulo óptico** está constituido por dos niveles. Un nivel superior donde se encuentran la fuente infrarroja y el divisor de haz, y un nivel inferior en el cual se encuentran la polarización y el sistema óptico el cual guía al haz hasta el área de análisis donde se encuentra la muestra. Es importante resaltar que el módulo óptico se encuentra totalmente sellado [25].

Por otro lado las fuentes de infrarrojo se encuentran en el interior del aparato, estas son:

- Fuente de infrarrojo cercano, la cual es producida por una lámpara de halógeno-tungsteno con envoltura de cuarzo
- Fuente de infrarrojo Medio y lejano, ésta se produce a una temperatura estabilizada en un enrollado de alambre que opera a  $1350\text{ }^{\circ}\text{K}$  ( $1077\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**La zona de análisis** está constituido por un portamuestra y una celda. El portamuestra es de acero inoxidable, tiene forma circular y su diámetro es igual a 8 mm, aproximadamente. Dicho portamuestra cuelga de una cadena de oro la cual permite desplazar de forma vertical a la muestra, ya sea, desde el horno a la celda o viceversa, esto se

hace con la ayuda de una grúa magnética. La celda donde se encuentra la muestra en el momento de registrar los espectros, está hecha de acero inoxidable, y contiene dos ventanas por donde pasa el haz infrarrojo.

**Detector** Existen básicamente dos tipos de detectores, el detector térmico el cual mide los efectos de la radiación y responde igualmente bien a todas las longitudes de ondas y el detector selectivo, éste depende de la longitud de onda. Entre los detectores térmicos destacamos los siguientes:

- Termocupla, la cual tiene una unión de dos metales diferentes. Cuando la radiación es absorbida en la unión, la temperatura se va aumentando causando un incremento en el potencial electromotor desarrollado a través de los conductores de la unión.
- Un balómetro, es un dispositivo de detección el cual depende del cambio de la resistencia con la temperatura.
- Detector piroeléctrico, el cual consiste de un delgado cristal piroeléctrico tal como el sulfato triglicina deuterado (DTGS). Si tales materiales son eléctricamente polarizados en un campo eléctrico, entonces estos materiales mantendrán una polarización eléctrica excedente después de remover el campo eléctrico. Dicha polarización es sensible al cambio de la temperatura.

En nuestro espectrómetro se emplea el detector piroeléctrico. Por otro lado, el detector selectivo más importante es el de células fotoconductoras, el cual tiene una respuesta muy rápida y una gran sensibilidad. Entre estos detectores podemos mencionar el detector telurio de cadmio mercurio (MCT) que es enfriado con nitrógeno líquido. Estas células muestran un incremento en la conductividad eléctrica cuando son iluminados por la luz infrarroja [19].

### 2.2.2. Sistema de Vacío

El sistema de vacío está constituido por dos cámaras. Una cámara de tratamiento y la otra cámara de admisión de gases.

La cámara de tratamiento está compuesta por un tubo de vidrio (pyrex); donde se encuentran el portamuestra, la celda y el horno donde se le realiza el tratamiento térmico a la muestra en el momento de estudiarla. En el caso del horno, la potencia es dada y controlada por un medidor de temperatura que está acoplado a un variac; el controlador de temperatura muestra la temperatura pre-determinada dentro del horno, la cual es medida por una termocupla.

La cámara de tratamiento cuenta con un medidor dual que está constituido por un medidor tipo Pirani que se emplea para presiones que van desde la ambiente hasta presiones alrededor de  $10^{-2}$  torr. Por debajo de esta presión interviene el medidor de cátodo frío que mide presiones desde  $10^{-3}$  torr hasta  $10^{-7}$  torr aproximadamente.

Por otro lado está la cámara de admisión de gases; ésta permite controlar la cantidad de gas admitido a dicha cámara. Esta cámara cuenta con dos medidores; uno tipo Pirani modelo

Apr 260 Balzers, que permite medir presiones parciales y el otro medidor tipo Pirani que permite medir desde presión ambiente hasta presiones del orden de  $10^{-3}$  aproximadamente. Ambas cámaras emplean dos bombas: Una bomba mecánica y otra turbo molecular; la bomba mecánica soporta a la bomba turbomolecular. Con este sistema se logra obtener vacíos del orden de  $10^{-7}$  torr aproximadamente. En la figura 2.2 se muestra un esquema del montaje experimental del espectrómetro infrarrojo.

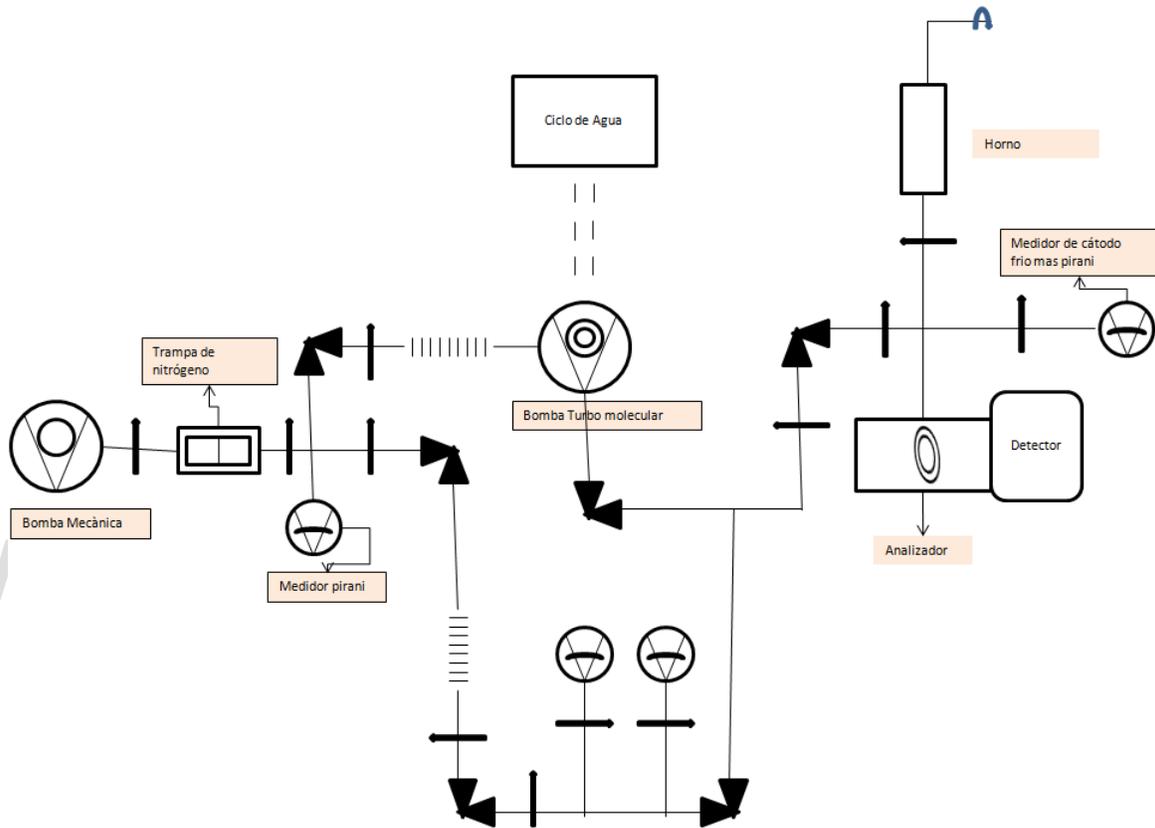


Figura 2.2: Esquema del montaje experimental del espectrómetro infrarrojo

# 3

## Procedimiento Experimental

Los catalizadores de cobalto soportados sobre sílice,  $Co/SiO_2$ , en medios ácido y básico fueron preparados en el Laboratorio de Cinética y catálisis de la siguiente manera:

### 3.1. Síntesis de Catalizadores de $Co/SiO_2$

#### 3.1.1. Síntesis del catalizador de $Co/SiO_2$ pH=11, 10% Co, por el método del amonio modificado

1. Disolver las cantidades previamente calculadas y pesadas de la sal precursora  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en agua desionizada con constante agitación.
2. Se añade 2 o 3 gotas de solución amoniacal (30 %) $NH_3$ , para que el metal precipite bajo la formación de hidróxido  $Co(OH)_2$  y/o  $Co(OH)_3$ .
3. Luego se le adiciona un exceso de solución amoniacal para la disolución del precipitado con la finalidad de obtener una solución homogénea; la relación  $H_2O : NH_3$ . Debe mantenerse en la relación 1:1 para que el pH permanezca en un valor 11-12. Luego se agita esta solución por una hora.
4. Después de este tiempo se agrega una determinada cantidad de sílice aerosil  $200m^2/g$  (DEGUSA), utilizado como soporte; la solución resultante es agitada por 8 horas.
5. Luego se seca en un estufa a  $80^\circ C$  por 48 horas.
6. Finalmente se tritura, se envasa, se rotula y se caracteriza el sólido.

#### 3.1.2. Síntesis del catalizador de $Co/SiO_2$ pH=5, 10% Co, por el método impregnación

1. Se disuelve la cantidad previamente calculada y pesada de la sal precursora  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en agua desionizada con constante agitación

2. Durante el proceso de agitación se agrega una determinada cantidad de sílice aerosil  $200m^2/g$  (DEGUSA), utilizado como soporte; la solución resultante es agitada por 24 horas.
3. Después esta solución es puesta en la estufa a  $80^{\circ}C$  por 24 horas.
4. Luego el sólido resultante es triturado, envasado y rotulado y finalmente es caracterizado.

## 3.2. Preparación de la pastilla

El experimento consiste básicamente en hacer pasar un haz infrarrojo a través de la muestra y medir la cantidad de luz transmitida y para ello es necesario que la muestra sea lo suficientemente fina, ya sea como una película o una pastilla; en infrarrojo es muy frecuente el uso de KBr para realizar la pastilla, puesto que el KBr es transparente al infrarrojo. Sin embargo, para nuestros fines se considero realizar una pastilla del sólido puro con la finalidad de realizar varios estudios que más adelante mencionaremos y explicaremos. Por ahora solo mencionaremos los pasos que debemos seguir para la realización de la pastilla y estos son:

- Primero debemos pesar la cantidad de muestra,  $Co/SiO_2$ ; esto se hace en una balanza digital.
- Luego, dicha muestra es colocada en un mortero para ser triturada con la finalidad de obtener partículas más pequeñas para así evitar la dispersión de Rayleigh.
- Seguidamente la muestra es colocada en el troquel, para luego ser colocada en la prensa. Es importante resaltar que ambas muestra fueron sometidas, en la prensa, a una presión de 3,27 psi, que equivale a 169,107 torr, esto se hizo por un corto tiempo, aproximadamente 10 segundos.
- Finalmente se obtiene la muestra o pastilla del catalizador que quiere ser estudiado.

## 3.3. Tratamientos

A estos catalizadores se le realizaron varios tratamientos como son: Un tratamiento térmico, adsorción y desorción de monóxido de carbono y la reducción en hidrógeno los cuales explicaremos brevemente.

### 3.3.1. Tratamiento térmico

Para este estudio se utilizaron pastillas autosoportadas. En el caso del catalizador  $Co/SiO_2$  a  $pH=11$  se utilizó una pastilla de 9 mg, mientras que, para el catalizador de  $pH=5$  se utilizó una pastilla de 10 mg. También se hicieron uso de dos termogramas con la finalidad de observar a que temperatura se producía cambio en los catalizadores [15].

El tratamiento térmico, cuyo rango de temperatura es de 36 a 800 °C, se realiza en las siguientes condiciones: se inicia registrando un espectro a una temperatura ambiente y presión ambiente, luego se evacua la cámara de análisis y tratamiento a una presión, aproximadamente,  $10^{-5} \text{ torr}$ . Seguidamente la muestra es llevada con la ayuda de la grúa magnética al horno. Ahí se procede a calentar la pastilla a diferentes temperaturas pre-determinadas; este procedimiento se realiza con la finalidad de observar el comportamiento del catalizador a medida que aumenta la temperatura, resaltando que durante el proceso siempre está en vacío. El tiempo de calcinado siempre era 1 hora. Luego de enfriada a temperatura ambiente se procedía a tomar los espectros correspondientes.

### 3.3.2. Monóxido de Carbono (CO)

La estructura electrónica de la molécula de CO está conformada por diez electrones de valencia, cuatro por el átomo de carbono y seis por el átomo de oxígeno, y cuatro electrones interiores, dos de cada átomo, que no participan en el enlace molecular [24]. La unión en una molécula de monóxido de carbono aislada resulta de la combinación de un orbital híbrido  $sp_z$  con un orbital  $p_z$  del átomo de carbono produciendo un enlace sigma ( $\sigma$ ), mientras que al combinar los orbitales  $p_z$  y  $p_y$  de ambos átomos producen dos enlaces pi ( $\pi$ ). Esto deja un par de electrones solitarios en el orbital 2s del átomo de oxígeno y un par de electrones solitarios en el orbital híbrido  $sp_z$  en el átomo de carbono el cual puede formar un enlace coordinado en un complejo aceptor adecuado con un orbital-d sobre un metal [24].

#### Adsorción y Desorción de Monóxido de Carbono (CO)

El experimento consiste en principio en calentar la muestra a 500 °C durante dos horas, luego se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente y se lleva hasta la celda, después se introduce el monóxido de carbono gaseoso, en ciertas cantidades, a la cámara de tratamiento se deja un determinado tiempo para que ocurra la reacción sobre el catalizador  $Co/SiO_2$  y luego se procede a registrar los espectros correspondientes. Para finalizar se evacua el CO; para ello se procede a calentar nuevamente a la muestra en un rango de temperatura, aproximadamente, entre 100 a 400 °C. El objetivo de esta experiencia es primero ver el comportamiento del monóxido de carbono sobre la superficie del catalizador y segundo hallar los estados de oxidación del metal, en nuestro caso el cobalto.

La características del monóxido de carbono gaseoso utilizado se presenta en la siguiente tabla

Tabla 3.1: Características del monóxido de carbono

Pureza	99.5 %
Oxígeno	< 10ppm
Nitrógeno	< 4500ppm
Hidrógeno	< 100ppm
Metano	< 100ppm
Dioxido de Carbono	< 100ppm
Moisture	< 5ppm

### 3.3.3. Reducción ( $H_2$ )

Esta experiencia consiste en calentar a la muestra a 500 °C durante 4 horas, sin bombear. Seguidamente se introduce a la cámara de admisión de gases y luego a la cámara de tratamiento cierta cantidad de hidrógeno. Después se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente. Después se lleva la muestra a la celda; donde se procede a introducir CO a la cámara de admisión de gases y luego a la cámara de tratamiento realizando el mismo procedimiento antes mencionado. El objetivo de esta experiencia es analizar el comportamiento antes y después de haber sido reducido en  $H_2$ .

A partir de este momento vamos a etiquetar a los catalizadores de  $Co/SiO_2$ , en medio ácido y básico, en cada experiencia realizada. De este modo, para el tratamiento térmico llamaremos Co10SilA al catalizador asociado al medio ácido y Co10SilB al catalizador en medio básico respectivamente. Del mismo modo, para la experiencia de adsorción y desorción de CO los llamaremos Co10SilA800COy CoSilB800CO respectivamente y para la última experiencia la denominaremos Co10SilA500CO y Co10SilB500CO, donde el 10 significa el 10% de Co; A corresponde al catalizador de pH=5 mientras que B corresponde al pH=11 respectivamente. Adicionalmente mostraremos resultados obtenidos mediante la técnica de XPS del catalizador de  $Co/SiO_2$  a pH=5

www.bdigital.ula.ve

# 4

## Resultados y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de tratamiento térmico, adsorción y desorción térmica de CO y la reducción en hidrógeno, realizados para estudiar los catalizadores.

### 4.1. Tratamiento Térmico

En las figuras 4.1 y 4.2 se presentan los espectros infrarrojo, en un rango espectral de 3800 a 400  $cm^{-1}$ , de las muestras Co10SilA y Co10SilB en estado natural, es decir, a presión y temperatura ambiente. En la figura 4.1 podemos ver una banda a 3742  $cm^{-1}$  que está asociada al movimiento de tensión del grupo OH asociado con el silicio, mejor conocido como silanol. También podemos notar una banda a 3600  $cm^{-1}$  que es atribuida al movimiento de tensión del agua ( $H_2O$ ); otra banda es observada a 3537  $cm^{-1}$  la cual está asociada al grupo OH libre y otra a 3270  $cm^{-1}$  la cual está asociada al grupo OH asociado al cobalto.

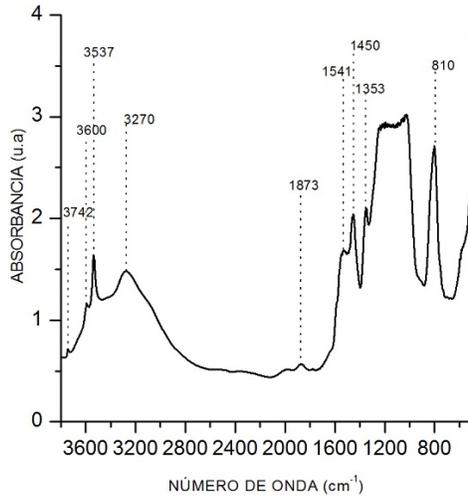


Figura 4.1: Espectro Infrarrojo de la muestra Co10SiLA en su estado natural

A mediana frecuencia podemos observar una banda a  $1873\text{ cm}^{-1}$ , que es atribuida a la sílice. Otras bandas son observadas a  $1541$ ,  $1450$  y  $1353\text{ cm}^{-1}$  que, en principio, están asociadas al ion de nitrato ( $NO_3^-$ ).

A bajas frecuencias se puede observar una banda a  $810\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al movimiento de flexión asimétrico de la sílice.

En figura 4.2 podemos observar una banda a  $3742\text{ cm}^{-1}$  que, como se mencionó anteriormente corresponde a los silanoles. Otras bandas son observadas a  $3307$  y  $3210\text{ cm}^{-1}$  las cuales están relacionadas al movimiento de tensión de las aminas (NH), cuya presencia puede ser debida al método utilizado para preparar el catalizador.

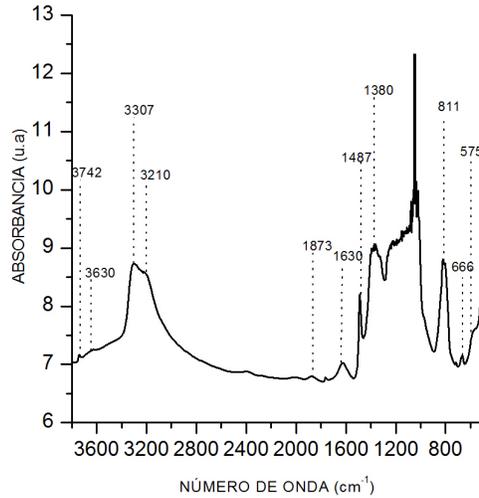


Figura 4.2: Espectro Infrarrojo de la muestra Co10SilB en su estado natural

La banda a  $3630\text{ cm}^{-1}$  podría estar asociada a un silicato de cobalto tipo talco que concuerda con lo reportado por Trujillano y *et al* [27] en su estudio hecho a catalizadores de cobalto. A mediana frecuencia se puede observar una banda a  $1873\text{ cm}^{-1}$ , que como mencionamos anteriormente está asociada a la sílice. También se puede apreciar una banda a  $1630\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida al movimiento de flexión del  $H_2O$ .

Las bandas a  $1487$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$  están asociadas al movimiento de tensión del nitrógeno-oxígeno (NO). En la zona de baja frecuencia podemos observar una banda a  $811\text{ cm}^{-1}$  que como se mencionó anteriormente corresponde al movimiento asimétrico de la sílice. También podemos notar bandas a  $666$  y  $575\text{ cm}^{-1}$  que, en principio, están relacionadas con el silicato de cobalto tipo talco antes mencionado.

En la figura 4.3 se presentan los espectros infrarrojo, en un rango espectral de  $3800$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , de la muestra Co10SilA correspondiente al tratamiento térmico. Allí podemos observar que las bandas asociadas al  $H_2O$ , al grupo OH libre, así como, el grupo OH asociado al cobalto desaparecen a una temperatura de  $109^\circ\text{C}$  aproximadamente.

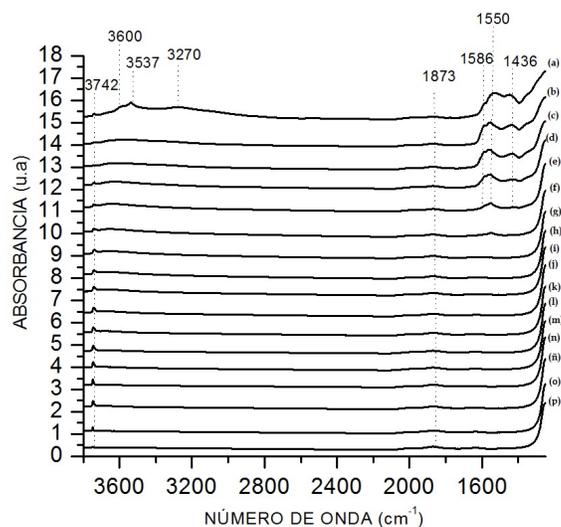


Figura 4.3: Tratamiento térmico del Catalizador Co10SiLA cuyas temperaturas son: (a)  $50^{\circ}\text{C}$ , (b)  $109^{\circ}\text{C}$ , (c)  $130^{\circ}\text{C}$ , (d)  $150^{\circ}\text{C}$ , (e)  $174^{\circ}\text{C}$ , (f)  $200^{\circ}\text{C}$ , (g)  $224^{\circ}\text{C}$ , (h)  $250^{\circ}\text{C}$ , (i)  $300^{\circ}\text{C}$ , (j)  $362^{\circ}\text{C}$ , (k)  $400^{\circ}\text{C}$ , (l)  $465^{\circ}\text{C}$ , (m)  $500^{\circ}\text{C}$ , (n)  $600^{\circ}\text{C}$ , (o)  $700^{\circ}\text{C}$  y (p)  $800^{\circ}\text{C}$

Otra banda que se aprecia es la asociada al silanol; ésta no se observa bien definida a temperatura ambiente. Sin embargo, a medida que se va aumentando la temperatura ella se va haciendo más estrecha quedando finalmente a los  $800^{\circ}\text{C}$  como una banda muy angosta. La banda asociada a la sílice ( $1873\text{ cm}^{-1}$ ) también es observada desde temperatura ambiente hasta  $800^{\circ}\text{C}$  sin sufrir modificación alguna en la intensidad y/o el ancho de la misma.

Las bandas asociadas al ion de  $\text{NO}_3^-$  como son: las bandas a  $1541$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  no son observadas en forma bien definida a temperatura ambiente. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se ve un cambio en la posición de dichas bandas. En el caso de la banda a  $1541\text{ cm}^{-1}$  se desplazó a una frecuencia de  $1555\text{ cm}^{-1}$ ; también se puede observar una banda a  $1586\text{ cm}^{-1}$ , que no se podía apreciar en el espectro de la muestra Co10SiLA en estado natural. Ambas bandas se van modificando en intensidad y anchura, y a  $174^{\circ}\text{C}$ , casi no son observadas, y a mayores temperatura dichas bandas desaparecen. En el caso de la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  se observa un desplazamiento, ahora aparece a  $1436\text{ cm}^{-1}$ . Ella va sufriendo modificaciones en cuanto a su intensidad. A partir de  $130^{\circ}\text{C}$  la banda se aprecia más achatada y a temperaturas mayores la banda ya no se observa.

En la figura 4.4 se presentan los espectros infrarrojo de la misma muestra, pero ahora en un rango espectral entre  $900$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . Allí podemos apreciar la vibración de estiramiento asimétrico del grupo Si-O de la sílice que se observa alrededor de  $811\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda es observada desde temperatura ambiente hasta los  $800^{\circ}\text{C}$  sin sufrir modificaciones ni en intensidad ni en anchura.

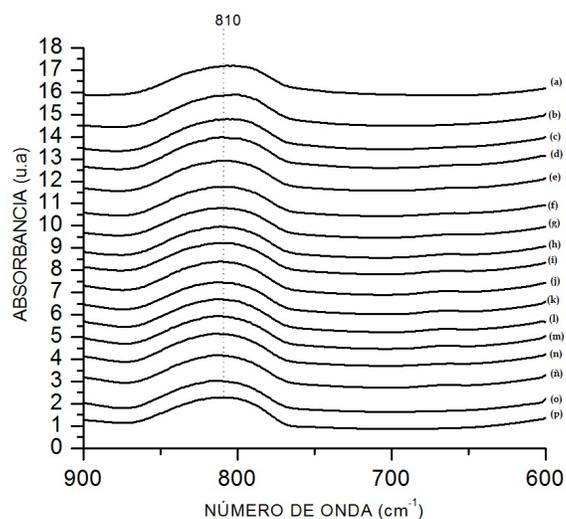


Figura 4.4: Tratamiento térmico del Catalizador Co10SilA cuyas temperaturas son: (a)  $50^{\circ}C$ , (b)  $109^{\circ}C$ , (c)  $130^{\circ}C$ , (d)  $150^{\circ}C$ , (e)  $174^{\circ}C$ , (f)  $200^{\circ}C$ , (g)  $224^{\circ}C$ , (h)  $250^{\circ}C$ , (i)  $300^{\circ}C$ , (j)  $362^{\circ}C$ , (k)  $400^{\circ}C$ , (l)  $465^{\circ}C$ , (m)  $500^{\circ}C$ , (n)  $600^{\circ}C$ , (o)  $700^{\circ}C$  y (p)  $800^{\circ}C$

En la figura 4.5 se presentan los espectros infrarrojo de la muestra Co10SilB, en un rango espectral de  $3800$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al tratamiento térmico. Allí podemos apreciar la banda de los silanoles, también se aprecia la banda asociada al movimiento de estiramiento asimétrico de la sílice; estas bandas ya fueron descritas anteriormente.

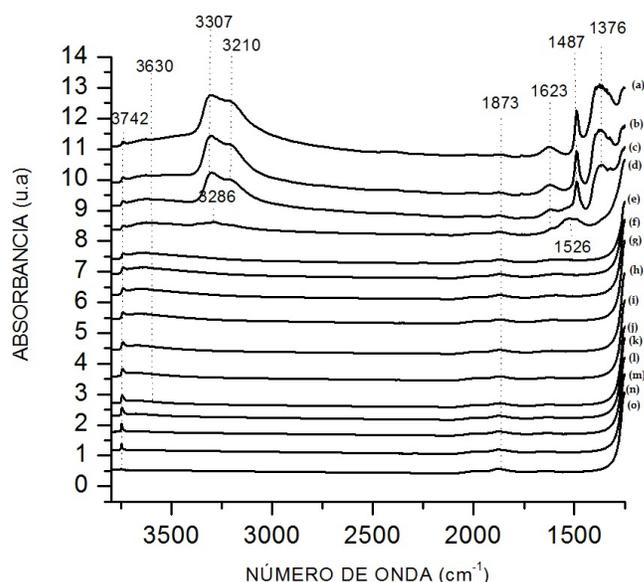


Figura 4.5: Tratamiento térmico del Catalizador Co10SilB cuyas temperaturas son: (a)  $50^{\circ}\text{C}$ , (b)  $100^{\circ}\text{C}$ , (c)  $130^{\circ}\text{C}$ , (d)  $150^{\circ}\text{C}$ , (e)  $174^{\circ}\text{C}$ , (f)  $200^{\circ}\text{C}$ , (g)  $224^{\circ}\text{C}$ , (h)  $250^{\circ}\text{C}$ , (i)  $300^{\circ}\text{C}$ , (j)  $362^{\circ}\text{C}$ , (k)  $400^{\circ}\text{C}$ , (l)  $465^{\circ}\text{C}$ , (m)  $500^{\circ}\text{C}$ , (n)  $600^{\circ}\text{C}$ , (o)  $700^{\circ}\text{C}$  y (p)  $800^{\circ}\text{C}$

La banda que podría estar asociada al silicato de cobalto es observada desde temperatura ambiente hasta  $400^{\circ}\text{C}$  aproximadamente donde dicha banda ya no es observada.

Por otra parte, las bandas asociadas a las aminas (NH) antes mencionadas desaparecen a  $130^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. A  $150^{\circ}\text{C}$  se puede apreciar una banda a  $3286\text{ cm}^{-1}$  que también está asociada a las aminas; dicha banda desaparece a los  $200^{\circ}\text{C}$ . La banda a  $1623\text{ cm}^{-1}$ , la cual está asociada al  $\text{H}_2\text{O}$ ; si observamos los espectros a temperatura ambiente y a  $36^{\circ}\text{C}$  vemos que dichas bandas no cambian en intensidad. Sin embargo, a partir de  $100^{\circ}\text{C}$  se observa que las bandas se van haciendo menos intensas hasta los  $150^{\circ}\text{C}$  donde desaparecen. A  $150^{\circ}\text{C}$  se observa una banda a  $1518\text{ cm}^{-1}$  que está asociada al movimiento de tensión del nitrógeno enlazado al oxígeno (N-O). Esta banda sólo se aprecia a dicha temperatura. La banda a  $1488\text{ cm}^{-1}$  también está asociada al movimiento de tensión del nitrógeno-oxígeno (NO). Como podemos notar dicha banda es observada a temperatura ambiente (espectro a) sin sufrir cambios en la intensidad o anchura hasta cierta temperatura, puesto que entre los  $100^{\circ}\text{C}$  a  $130^{\circ}\text{C}$  se modifica su intensidad y a temperaturas mayores de  $150^{\circ}\text{C}$  dicha banda desaparece.

En la figura 4.6 se presentan los espectros infrarrojo de la misma muestra en un rango espectral de  $900$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . En ella se observa las bandas a  $811\text{ cm}^{-1}$  que esta asociada al silicio enlazado al oxígeno, esta banda es observada desde el espectro a temperatura ambiente hasta los  $800^{\circ}\text{C}$  sin sufrir ningún cambio ya sea en intensidad o anchura.

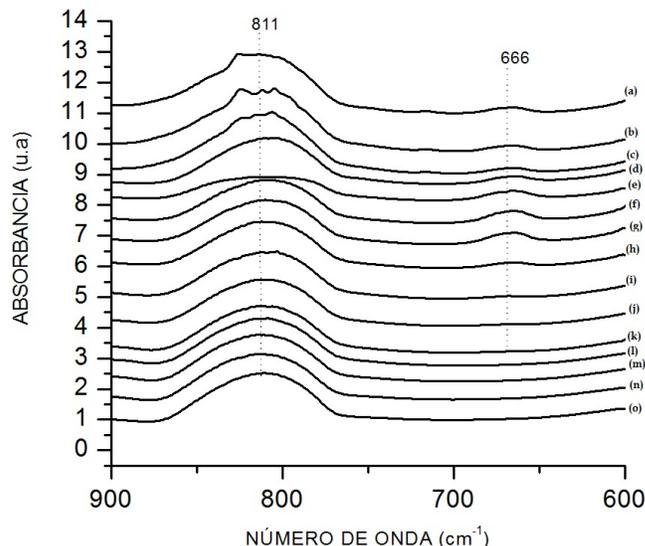


Figura 4.6: Tratamiento Térmico del catalizador Co10SilB cuyas temperaturas son: (a)  $50^{\circ}\text{C}$ , (b)  $100^{\circ}\text{C}$ , (c)  $130^{\circ}\text{C}$ , (d)  $150^{\circ}\text{C}$ , (e)  $174^{\circ}\text{C}$ , (f)  $200^{\circ}\text{C}$ , (g)  $224^{\circ}\text{C}$ , (h)  $250^{\circ}\text{C}$ , (i)  $300^{\circ}\text{C}$ , (j)  $362^{\circ}\text{C}$ , (k)  $400^{\circ}\text{C}$ , (l)  $465^{\circ}\text{C}$ , (m)  $500^{\circ}\text{C}$ , (n)  $600^{\circ}\text{C}$ , (o)  $700^{\circ}\text{C}$  y (p)  $800^{\circ}\text{C}$

## 4.2. Adsorción y Desorción térmica de CO

### 4.2.1. Catalizadores Co10SilA800CO y Co10SilA500CO

En la figura 4.7 se muestran los espectros infrarrojo, en un rango espectral de  $2500$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , de la muestra Co10SilA800CO después de realizar el tratamiento térmico, así como, la adsorción y desorción del CO. En ella se observa una banda a  $2184\text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada a la frecuencia del CO enlazada linealmente sobre  $\text{Co}^{+2}$  [26]. Dicha banda al inicio de la adsorción de CO (espectro (a)) se observa intensa. Sin embargo, a medida que se va suministrando más CO a la muestra, la banda va sufriendo modificaciones en la intensidad. Otra banda es observada a  $2163\text{ cm}^{-1}$ , esta banda al igual que la banda a  $2184\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la frecuencia del CO enlazada linealmente sobre  $\text{Co}^{+2}$ . La banda a  $2163\text{ cm}^{-1}$  no se ve de forma bien definida a baja presión de CO (espectro (a)). No obstante, a medida que se aumenta la presión de CO dicha banda va aumentando muy lentamente su intensidad.

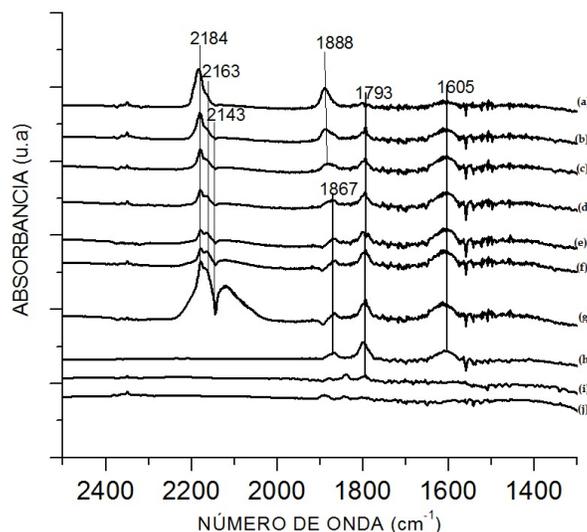


Figura 4.7: Adsorción de CO a 800 °C después del Tratamiento Térmico del catalizador Co10SilA800CO; pH=5 los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) < 0,1 torr, (d) 0.1 torr, (e) 4.0 torr, (f) 11.1 torr, (g) 82.9 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (h) 100 °C, (i) 200 °C, (j) 300 °C

De manera similar en la muestra Co10SilA500CO (ver fig 4.10) se observa una banda a 2184  $cm^{-1}$ . Si la comparamos con la banda que se observa a la misma frecuencia en la muestra Co10SilA800CO (ver fig 4.7) se puede notar que ella es totalmente simétrica y, además podemos ver que a medida que aumentamos la presión de CO se va haciendo más intensa.

Ahora bien, en el proceso de desorción del CO, en un rango de temperatura entre 100 a 400 °C se observa, en ambos casos (Co10SilA800, Co10SilA500CO), que las bandas a 2184 $cm^{-1}$  desaparecen; lo que nos lleva a pensar que hubo una adsorción del tipo reversible.

También podemos observar la banda característica del CO gaseoso, libre, cuya frecuencia es 2143  $cm^{-1}$ . Como se puede notar dicha banda se ve hacia abajo. Esto es debido, puesto que en fase gaseosa se observan transiciones vibro-rotacional, mientras que en una muestra sólida y líquido sólo se considera los cambios en el estado de energía vibracional [23]. Como ha de esperarse, la banda característica del CO libre aparece en todas las experiencias con respecto al CO; por lo tanto sólo la mencionaremos en esta sección.

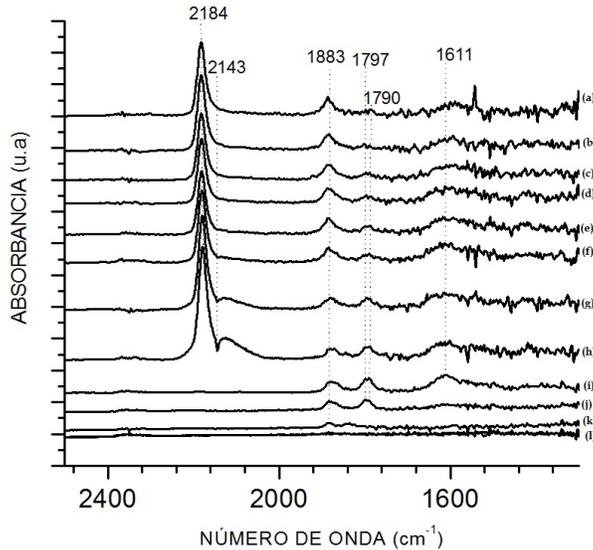


Figura 4.8: Adsorción y Desorción de CO después de calentar, durante 4 horas a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  del catalizador Co10SilA500CO; pH=5, los espectros son: (a)  $< 0,1$  torr, (b)  $< 0,1$  torr (c)  $< 0,1$  torr, (d) 0.1 torr, (e) 1.01 torr, (f) 8.0 torr, (g) 44.9 torr, (h) 105.2 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (i)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (j)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (k)  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (l)  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

A bajas frecuencia, en el caso de la muestra Co10SilA800CO, se puede observar una banda a  $1888\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a vibraciones tipo puente del CO enlazado con dos átomos de Co. También se observa otra banda a  $1867\text{ cm}^{-1}$  que podría estar relacionada con la banda antes mencionada pero desplazada a bajas frecuencias. Este desplazamiento puede ser debido al tiempo de contacto del monóxido de carbono, según reportes hechos por Blyholder, G [24]. Durante todo el proceso de adsorción de CO ambas bandas sufren modificaciones en su intensidad. En el momento en que se evacúa el CO, en el rango de temperatura antes mencionado, se observa que en las primeras dos temperaturas ( $100$  y  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) las bandas a  $1888\text{ cm}^{-1}$  y  $1867\text{ cm}^{-1}$  todavía son observadas. Sin embargo, a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  dichas bandas desaparecen.

También se puede observar una banda a  $1793\text{ cm}^{-1}$  la cual se le atribuye al modo de vibración en este caso múltiple del CO enlazado con tres átomos del Co. Esta banda se observa durante todo el proceso de adsorción; sufriendo modificaciones en su intensidad a medida que va aumentando la cantidad de CO suministrado hacia la muestra. Dicha banda aún se observa en el proceso de evacuación del CO a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  pero, a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  la intensidad de la banda disminuye, y a los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  la banda ya no es observada.

En el caso de la muestra Co10SilA500CO (ver fig 4.10), se observa una banda a  $1883\text{ cm}^{-1}$  que al igual que en la muestra Co10SilA800CO, corresponde a la vibración tipo puente de cobalto y el CO. También se observan dos bandas una  $1797\text{ cm}^{-1}$  y la otra a  $1790\text{ cm}^{-1}$  que, son atribuidas a vibraciones múltiples del CO enlazado con tres átomos de Co. Ahora bien,

en el proceso de evacuación, cuyo rango de temperatura está entre 100 y 400 °C, podemos observar lo siguiente: entre 100 y 200 °C la banda a 1883 $cm^{-1}$  se ve intensa pero, a los 300 °C disminuye la intensidad de dicha banda y a los 400 °C ella desaparece. En cambio las bandas a 1797  $cm^{-1}$  y 1790  $cm^{-1}$  se ven más intensa entre 100 a 200  $cm^{-1}$ . No obstante a los 300°C dichas bandas desaparecen.

#### 4.2.2. Catalizadores Co<sub>10</sub>SilB800CO y Co<sub>10</sub>SilB500CO

En la figura 4.9 se muestran los espectros infrarrojo, en un rango espectral entre 2500 a 1300  $cm^{-1}$ , de la muestra Co<sub>10</sub>SilBCO activada a 500 °C durante 2h después de realizar el tratamiento térmico. De manera similar a la sección anterior, se observa una banda a 2184  $cm^{-1}$  asignada a la frecuencia del CO enlazada linealmente sobre el  $Co^{+2}$ . Como podemos notar, dicha banda se ve más intensa a bajas presiones del CO. Sin embargo, al aumentar la presión del CO la intensidad de la banda va disminuyendo progresivamente. En el proceso de evacuación del CO la banda a 2184  $cm^{-1}$  no es observada; lo que nos lleva a decir que la adsorción de CO sobre la muestra es reversible.

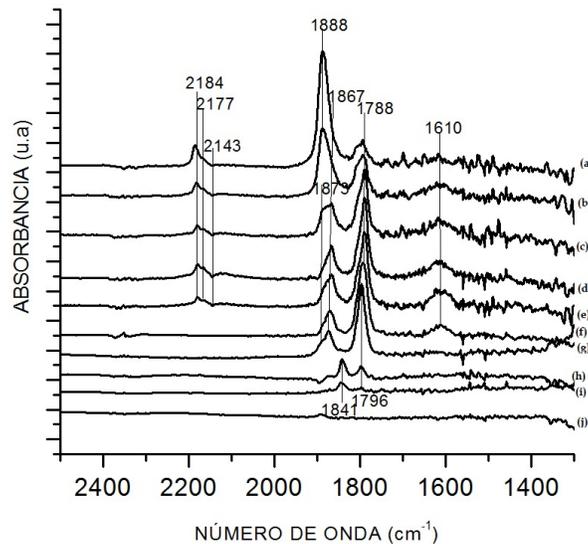


Figura 4.9: Adsorción y Desorción de CO a 800 °C después del Tratamiento Térmico del catalizador Co<sub>10</sub>SilB800CO; pH=11, los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) 0.2 torr, (d) 1.0 torr, (e) 8.0 torr, (f) 82.3 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (g) 100 °C, (h) 200 °C, (i) 300 °C, (j) 400 °C

Podemos observar otra banda a 2177  $cm^{-1}$  que también es asignada a la frecuencia del CO enlazado sobre el  $Co^{+2}$ . [26]. Ella no se observa de forma bien definida al inicio del proceso de adsorción pero, a medida que aumenta la presión de CO ella va aumentando su intensidad. Ahora bien, en el proceso de evacuación, en un rango de temperatura entre 100 a

400 °C, del CO dicha banda no se observa, lo cual sugiere que hubo una adsorción reversible del CO.

En el caso de la muestra Co10SilB500CO (ver fig 4.10) se observa una banda a 2184  $cm^{-1}$ , que al igual que el caso anterior (Co10SilB800CO), es asignada a la frecuencia del CO enlazado linealmente sobre el  $Co^{+2}$ . Dicha banda, a medida que aumenta la presión, sufre modificaciones en su intensidad. También se observa una banda a 2180  $cm^{-1}$  que también corresponde a la frecuencia del CO enlazada sobre el  $Co^{+2}$ . Tanto la banda a 2184 $cm^{-1}$ ; como la bandas a 2180 $cm^{-1}$  desaparecen en el momento de evacuar el CO. Esto nos indica que la absorción es reversible.

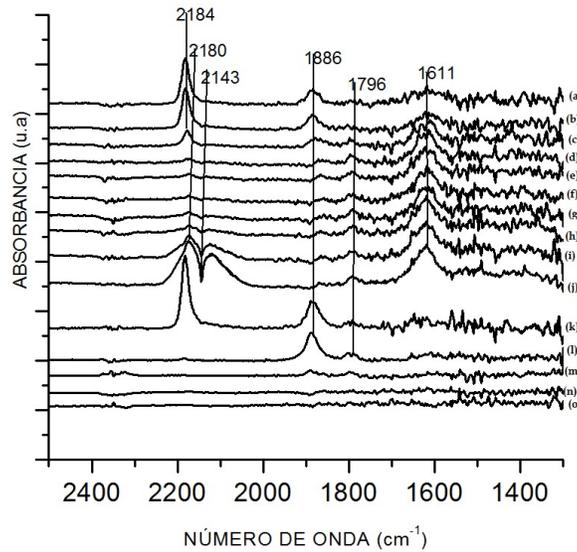


Figura 4.10: Adsorción y Desorción de CO después de calentar durante 4 horas a 500 °C la muestra Co10SilB500CO; pH=1, los espectros son: (a) < 0,1 torr, (b) < 0,1 torr (c) < 0,1 torr, (d) < 0,1 torr, (e) 0.5 torr, (f) 1.2 torr, (g) 4.7 torr, (h) 10.6 torr, (i) 49.3 torr, (j) 118.3 torr, (k) readsorción de CO a 2.3 torr. El tiempo de contacto del CO sobre la muestra es 5 min. Evacuación de CO: (l) 100 °C, (m) 200 °C, (n) 300 °C, (o) 400 °C

En el caso de la muestra Co10SilB800CO se observa una banda a 1888  $cm^{-1}$  que al inicio se ve intensa, sin embargo, a medida que se va aumentando la presión de CO, ella aparece menos intensidad e incluso dicha banda se desplaza a bajas frecuencias. Ahora se observa a 1873  $cm^{-1}$ . Esta banda también es observada en el proceso de evacuación del CO a los 100°C pero, con menos intensidad.

También podemos observar una banda a 1867  $cm^{-1}$  que está asociada a una vibración tipo puente del CO enlazado a dos átomos de Co, la cual aparece en forma bien definida a una presión de CO de 0.2 torr. A medida que aumenta la presión de CO, esta banda va cambiando su intensidad y todavía en el proceso de evacuación del CO a 100°C es observada; ya a mayores temperaturas dicha banda desaparece.

En el proceso de evacuación de CO se puede apreciar una banda a  $1841\text{ cm}^{-1}$  que sólo es observada a  $200$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  la cual podría corresponder a un desplazamiento de la banda  $1867\text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1841\text{ cm}^{-1}$  está asociada a la vibración múltiples del CO con dos átomos de Co

Otra banda es observada a  $1788\text{ cm}^{-1}$ , ésta está asociada al modo de vibración múltiple del CO con tres átomos de Co. Dicha banda no se ve bien definida a baja presión, sin embargo, a medida que aumenta la presión de CO la banda a  $1788\text{ cm}^{-1}$  se observa mejor y podemos apreciar que su intensidad va aumentando. En el proceso de evacuación del CO la banda a  $1788\text{ cm}^{-1}$  a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  se desplaza a  $1796\text{ cm}^{-1}$  donde se observa bien definida, no obstante, a los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  cambia su intensidad y a los  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  desaparece en su totalidad.

En el caso de la muestra Co10SilB500CO sólo se observan a bajas frecuencia bandas a  $1886\text{ cm}^{-1}$  y  $1796\text{ cm}^{-1}$ , que, al igual que en la muestra de Co10SilB800CO, son asignadas a vibraciones tipo puente y múltiples del CO sobre el Co. Estas bandas no se ven bien definidas a bajas presiones de CO. Sin embargo, en el proceso de evacuación del CO aún son visibles por lo menos a los  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ya que a mayores temperaturas desaparecen en su totalidad.

### 4.3. Reducción

En la figura 4.11 se muestran los espectros infrarrojo, en un rango espectral entre  $2500$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , de las muestras Co10SilA500; pH=5. Se observan unas bandas a  $2057$  y  $2020\text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a las vibraciones de estiramiento lineal del CO sobre el Co. La banda a  $2057\text{ cm}^{-1}$  al inicio del proceso de adsorción no es observada (espectro a), sin embargo, a medida que aumenta la presión de CO ella aparece y su intensidad incrementa y se ve bien definida a  $88.5$  torr de CO. Mientras que la banda a  $2020\text{ cm}^{-1}$  va disminuyendo su intensidad a medida que se va aumentando la presión de CO y a  $88.5$  torr dicha banda desaparece. En el proceso de evacuación de CO ambas bandas ( $2057\text{ cm}^{-1}$ ,  $2020\text{ cm}^{-1}$ ) desaparecen por lo que podemos decir que la adsorción de CO es reversible. También podemos observar una banda a  $1995\text{ cm}^{-1}$  que está asociada a la vibración múltiple del CO con dos átomos de Co, la cual es observada en el proceso de evacuación de CO (espectro f).

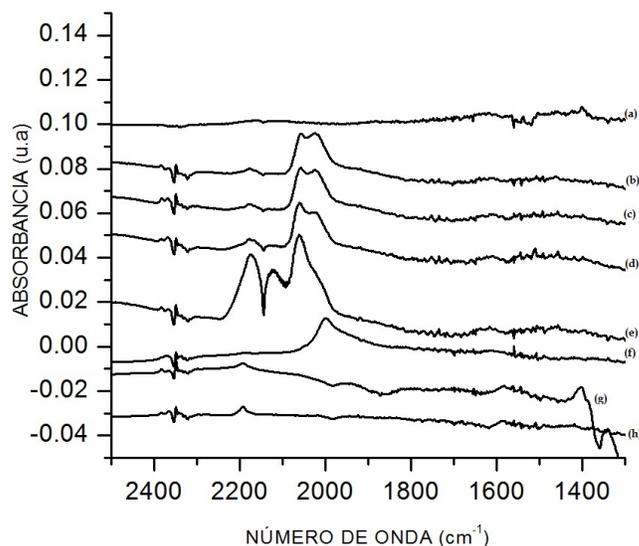


Figura 4.11: Adsorción y Desorción de CO después de reducir en  $H_2$  en 4 horas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  de la muestra Co10SilA500; pH=5; donde el tiempo es 5min de contacto del CO sobre la muestra. Las presiones para cada espectro son: (a)  $< 0,1$  torr, (b)  $< 0,1$  torr., (c) 0.1 torr, (d) 8.3 torr, (e) 88.5 torr. temperaturas en el proceso de evacuación del CO: (f)  $100^\circ\text{C}$ , (g)  $200^\circ\text{C}$ , (h)  $300^\circ\text{C}$

También en la figura 4.12 se muestran los espectros infrarrojo, en un rango espectral entre  $2500$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , de la muestra de Co10SilB500 a pH=11. Allí podemos observar bandas a bajas frecuencias como:  $1866\text{ cm}^{-1}$  y  $1786\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones tipo puentes y múltiples del CO sobre el cobalto. La banda a  $1866\text{ cm}^{-1}$  (espectro a) se observa bien definida a presiones  $< 0,1$  torr y a medida que aumenta la presión de CO, estas bandas aumentan su intensidad. En el momento de evacuar el CO, específicamente a los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , dicha banda disminuye y podríamos decir que hubo un pequeño desplazamiento a alta frecuencia, como por ejemplo, a  $1885\text{ cm}^{-1}$  donde aún es observada; ya a mayores temperaturas desaparece. Mientras que, la banda a  $1786\text{ cm}^{-1}$  (espectro a) no se observa tan intensa, pero a medida que aumenta la presión de CO la banda se va haciendo más intensa. Sin embargo, en el momento de evacuar el CO, a  $100^\circ\text{C}$ , se observa un desplazamiento a alta frecuencia, como a  $1797\text{ cm}^{-1}$ , y a mayor temperatura dicha banda desaparece.

Por otra parte, en el proceso de evacuación de CO, a  $200^\circ\text{C}$  podemos observar una banda a  $2192\text{ cm}^{-1}$  que no ha sido asignada, pero podríamos decir que tiene que ver con un enlazamiento de CO con el cobalto, no reversible, que haya ocurrido en el proceso.

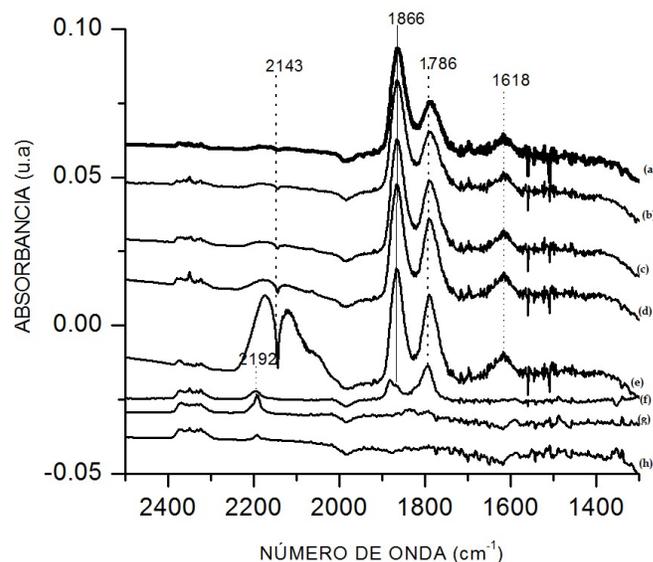


Figura 4.12: Adsorción y Desorción de CO después de reducir en  $H_2$  en 4 horas a  $500^\circ C$  de la muestra  $Co_{10}Si_{1}B_{500}$ ;  $pH=11$ ; donde el tiempo es 5min de contacto del CO sobre la muestra. Las presiones para cada espectro son: (a)  $< 0,1$  torr, (b)  $< 0,1$  torr, (c) 1.0 torr, (d) 8.6 torr, (e) 84.3 torr. Temperaturas en el proceso de evacuación del CO: (f)  $100^\circ C$ , (g)  $200^\circ C$ , (h)  $300^\circ C$

#### 4.4. Resultados de la Experiencia en XPS del catalizador de $Co/SiO_2$ a $pH=5$

En este estudio se realizaron dos tratamientos. El primero fue un tratamiento térmico, el cual consiste en calentar la muestra a una temperatura pre-determinada por un cierto tiempo y, el segundo tratamiento fue la reducción en hidrógeno en un tiempo determinado. Los espectros XPS del nivel 2p del cobalto se presentan en la siguiente figura 4.13 para los diferentes tratamientos a los que fue sometida la muestra. En las curvas (a),(b),(c) se puede observar dos picos principales  $Co2p_{1/2}$  y  $Co2p_{3/2}$  con sus respectivos shake-up. La energía de enlace  $E_B$  correspondiente a la curva (a) es:  $Co2p_{1/2} = 798$  eV y su shake-up = 804 eV;  $Co2p_{3/2} = 782.2$  eV y shake-up = 787.7 eV. La separación de energía entre los picos principales es  $\Delta E = 15.8$  eV lo cual nos indica que estamos en presencia de la especie  $Co^{+2}$  [26]. Mientras que la separación entre los picos principales y sus respectivos shake-up son las siguientes:  $\Delta E_1 = 6.0$  eV y  $\Delta E_2 = 5.5$  eV respectivamente. En el caso de la curva (b) las energías asociadas son:  $Co2p_{1/2} = 798.3$  eV y su respectivos shake-up = 802.6 eV;  $Co2p_{3/2} = 782.7$  eV y su shake-up = 788.6 eV. La diferencia de energía entre los picos principales es  $\Delta E = 15.6$  eV y entre los picos principales y sus respectivos shake-up son:  $\Delta E_1 = 5.5$  eV y  $\Delta E_2 = 5.9$  eV. Como se pudo observar no se notó ningún cambio, ya que, no se redujo la muestra. Si comparamos los resultados anteriores vemos que apenas es 0.2 eV de diferencia entre la separación de

energía.

Debido a esto se recurrió a información ya existente de TPR y se decidió reducir nuevamente la muestra pero con diferentes condiciones. ahora, la muestra fue calentada a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la presión de hidrógeno fue 400 torr aproximadamente; este proceso se realizó durante una hora y media. El espectro correspondiente a este proceso se muestra en la curva(c) donde podemos observar los dos picos principales con sus respectivos Shake-Up cuyas energías de enlaces son:  $\text{Co}2p_{1/2}=798.0\text{ eV}$  y su shake -up= $803.7\text{ eV}$ ;  $\text{Co}2p_{3/2}=782.4\text{ eV}$  y su shake-up= $787.6\text{ eV}$ , la variación de energía entre los picos principales es  $\Delta E=15.6\text{ eV}$  y la separación entre los picos principales y su shake-up es  $\Delta E_1=5.7\text{ eV}$  y  $\Delta E_2=5.2\text{ eV}$ . Ahora bien si comparamos estos resultados con los de la primera reducción podemos ver que no hubo reducción alguna. Sin embargo, se aprecia un pequeño ensanchamiento pero no presenta más cambios. Esto nos llevó hacer una última reducción pero a una temperatura de  $597\text{ }^{\circ}\text{C}$  a un flujo de hidrógeno de 500 torr. Con estas nuevas condiciones sí se logró ver un cambio, es decir, se redujo la muestra. En la curva((d),(e)) se observan los picos principales  $\text{Co}2p_{1/2}$  y  $\text{Co}2p_{3/2}$  pero también se logran ver dos nuevos picos. Las energías de los picos principales son:  $\text{Co}2p_{1/2}=798.3\text{ eV}$ ;  $\text{Co}2p_{3/2}=782.1\text{ eV}$  donde la separación entre ellos es  $\Delta E=16.2\text{ eV}$  y las energías de enlace de los nuevos picos son:  $E_{B_1}=793.5\text{ eV}$  y  $E_{B_2}=778.5\text{ eV}$  y la separación entre estos picos es  $\Delta E=15.0\text{ eV}$ , lo cual nos indica que estamos en presencia de cobalto metálico; esto lo podemos afirmar ya que nuestros valores concuerdan con los valores de Brundle[] y además por los valores obtenidos en el óxido de cobalto [28]. Es importante resaltar que sólo a esta temperatura  $597\text{ }^{\circ}\text{C}$  fue que se produjo la reducción. Este último resultado nos lleva a pensar que estamos en presencia de un compuesto de Si-Co sobre la superficie que pudiera ser silicato.

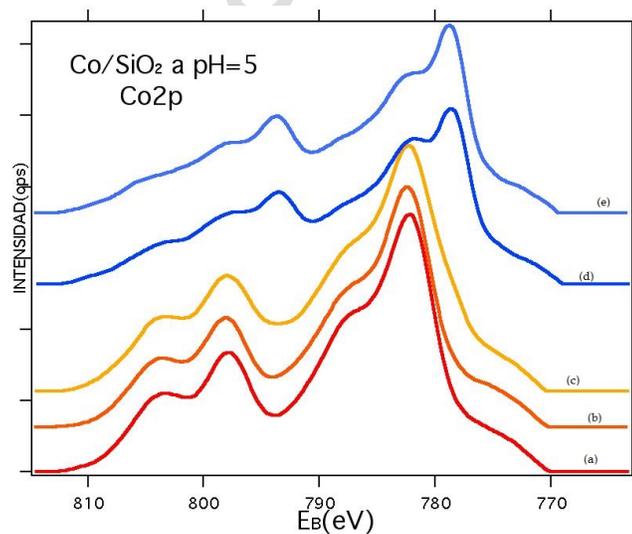


Figura 4.13: Espectro XPS de Co2p del catalizador de  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  a pH=5  
. Tratamiento Térmico a  $465\text{ }^{\circ}\text{C}$  (curva a), Tratamiento de Reducción en hidrógeno  $465\text{ }^{\circ}\text{C}$   
a 80 torr (curva b), Reducción en hidrógeno  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  a 400 torr (curva c), reducción en  
hidrógeno  $597\text{ }^{\circ}$  a 500 torr (curva d y e)

# Conclusiones

Los catalizadores a base de cobalto preparado por el método de impregnación a pH=5 en el momento de calentar desorben el  $H_2O$ , así como, grupos OH y los hidrógenos enlazados al grupo OH asociado a la sílice, quedando finalmente una fase hidroxilada o los grupo silanoles y las bandas asociadas al silicio ya que son muy estables térmicamente.

En el caso del catalizador a base de cobalto soportado sobre sílice preparado por el método del amonio modificado a pH=11 se aprecia sólo hasta 400 °C una banda que podría estar asociada a un silicato de cobalto tipo talco que nos indica que existe una interacción metal-soporte. Esto es debido al método que utilizaron para preparar el catalizador. La diferencia entre estos métodos estriba en el pH, puesto que en el método de impregnación no se altera el pH de la sal precursora, en este caso  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , mientras que, en el método del amonio modificado se altera el pH, éste pasa a ser , básico dando lugar a fuertes interacciones metal-soporte.

De los resultados obtenidos de la adsorción y desorción térmica se pudo notar que las bandas ubicadas en un rango entre 2000 y 2200  $cm^{-1}$  que están asociadas a la frecuencia lineal del CO y el óxido de cobalto (CoO) desaparecen en el momento de realizar la evacuación. Esto nos indica la presencia de una fisisorción o adsorción reversible del CO. Por otro lado, la banda que se aprecia por debajo de 2000 $cm^{-1}$  que están asociadas a la frecuencia tipo puente o múltiples del CO con un átomo de  $Co^{+2}$  decrecen en intensidad, lo que indica que son adsorciones más fuertes.

Después de reducir la muestra en el hidrógeno y luego de hacer la adsorción de CO se pudo notar que el catalizador de  $Co/SiO_2$  preparado por el método del amonio se reduce con más facilidad que el catalizador de  $Co/SiO_2$  preparado por el método de impregnación esto se pudo notar en los estudios realizados con XPS lo que nos llevó a pensar que podríamos estar en presencia de un compuesto de silicato.

# Bibliografía

- [1] A. Kumar, D. D. Jones y M. A. Hanna, *Energies* 2 (2009) 556.
- [2] C. B. Granda, L. Zhu y M. T. Holtzapple, *Environmental Progress* 263 (2007) 233.
- [3] L. Lucian, *BioResources* 3 4 (2008) 981.
- [4] <http://www.argenbio.org/adc/uploads/pdf/biocombustibles.pdf>
- [5] A. Loaiza-Gil, J. Arenas, M. Villarroel, F. Imbert, H. del Castillo, B. Fontal J. Mol. Catal. A: Chem. 228 (2005) 339-344.
- [6] A. Loaiza-Gil, Marlin Villarroel, J. F. Balbuena, M. A. Lacruz, S. Gonzalez-Cortes J. of M. Catal. A: Chem. 281 (2008) 207.
- [7] R. Casanova, J. Mendialdua, A. Loaiza-Gil, A. Rodríguez and F. Rueda. *Rev. LatinAm. Met. Mat.* v.22 n.2 Caracas jun. 2002.
- [8] A. Loaiza-Gil, M. Olivo, R. Casanova, J. Mendialdua, F. Rueda, A. Rodriguez, Y. Ng Lee, *Rev. LatinAm. Met. Mat.* 22 2 (2002).
- [9] H. J .Torres, Caracterización por TGA y XPS de un catalizador de hierro. Tesis de Grado (2007).
- [10] A. Rojas, J. Lobo, P. Hoffmann, R. Casanova, A. Rodríguez, F. Rueda, J. Mendialdua, M. Villarroel, J. Valbuena. Caracterización por FTIR de catalizadores de níquel soportados sobre sílice sintetizados en ambiente ácido y básico. XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. 2 al 7 de septiembre de 2012. Santa Fe, Argentina. (Aceptado para ser presentado)
- [11] P. Chaumette, A. Kiennemann y B. Ernst, *Topics in Catalysis* 2 (1995) 117.
- [12] M. Blanchard, H. Derule, P. Canesson *Catalysis Letters* 2 (1989) 319.
- [13] G.A:Martin, B. Imelik, M. Prettre, *J.Chim.Phys.* 66, (1969) 1682
- [14] Arnaud Barbier, Ahmad Hanif, Jean- Alain Dalmon, Guy Martin, *Applied Catalysis A: General* 168(1998) 333-343.
- [15] A. Loaiza-Gil, Maria Alejandra Lacruz. *Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol 26, (2006), 20-28.
- [16] A. Loaiza-Gil, P. Rodriguez, W. Velasquez, D. Gómez, B. Fontal, M. Reyes, t. Suárez. *Rev. LatinAm. Met. Mat.* v.22 n.1, 2002, pag 47-51.

- [17] Iran N. Levine; *espectroscopía Molecular* Madrid: Editorial AC, Libro Científico y Técnico pag 240-241.
- [18] Janusz Ryzkowski, *Catalysis Today* 68 (2001) 263-381.
- [19] Norman B. Colthup, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. pag 11-14
- [20] Jesús M. Rubio; *Epectroscopía Infrarroja*.
- [21] MICHEL L. HAIR, *INFRARED SPECTROSCOPY IN SURFACE CHEMISTRY*. marcel Dekker, inc., New Yor pag 48-49.
- [22] Manual del equipo Infrarrojo.
- [23] [http://www.ecured.cu/index.php/Espectro\\_infrarrojo](http://www.ecured.cu/index.php/Espectro_infrarrojo). Geomar Arteaga, *Adsorción de CO en Cataliz*
- [24] Blyholder, G. J. *Physics*. vol 68, pag 2722 (1974).
- [25] Guía aportada por el profesor Alirio Lobo.
- [26] Kimito Sato, Yasunomu Inoue, Isao Kojimo, eizo Miyazaki y Iwao Yasumori. *Infrared and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studie of Carbon Monoxide Adsorbed on Silica-supported Cobalt Catalysis*. *J Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984,80,841-850.
- [27] Trujillano R. Grimoult J, Louis C, Lambert jf. En *Studies in Surface Science and Catalysis* (12 th international Cogress on Catalysis), Vol.130 (parte B), Corma A. Melo FV, Mendioroz S, Fierro JLG (eds.). Amsterdam (Holanda): Elsevier, 2000.
- [28] Br Leonardo J. Quintero D, *Estudio de un Catalizador de Cobalto soportado sobre Sílice por Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos- X (XPS)*. Tesis de grado (2014)