

# Capítulo 1

---

Técnicas de caracterización y métodos  
experimentales

### 1.1 Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

La espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente [*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*- (ICP-AES)] fue la técnica empleada en el análisis químico de los catalizadores sintetizados. El espectrómetro utilizado, Thermo Elemental, modelo Iris Intrepid, se encuentra instalado en los Servicios Centrales de la Universidad de Cádiz, en la Facultad de Ciencias, (España). La digestión de las muestras se llevó a cabo mediante un tratamiento en medio ácido, activado por microondas en un equipo de Milestone, modelo Ethos 1600. El análisis se realizó por duplicado, empleándose 200 mg de muestra pesados exactamente, que se llevaron hasta 0.1 L mediante dilución con agua MQ (ultrapura, 0.05  $\mu\text{S}$  a 298K), obtenida en un equipo MILLIPORE, modelo Milli-Q Element.

### 1.2 Adsorción volumétrica de $\text{N}_2$ a 77 K.

La fisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K fue utilizada para la caracterización textural de materiales catalíticos. Proporciona información sobre parámetros tales como superficie específica, volumen de poros, y distribución de tamaños de poros. Los datos de área superficial específica de las muestras sólidas investigadas se determinaron mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [1, 2], mientras que el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) se utilizó para estimar el diámetro medio y volumen de poro. Las isothermas de adsorción-desorción volumétrica de  $\text{N}_2$  a 77 K se realizaron en la Universidad de Cádiz (España) en un equipo automático, Micromeritics, modelo ASAP-2020. La adquisición de los datos se realizó por medio del software ASAP 2020, versión 3.00. Asimismo este programa proporciona los datos de área superficial específica,  $S_{\text{BET}}$ , volumen y distribución de tamaño de poros. La cantidad de muestra empleada fue, en todos los casos, de 200 mg. Previo al registro de la isoterma, las muestras se evacuaron a 473 K, durante 2h. Se registraron datos en el intervalo de presiones de 10 torr a 760 torr tanto en las curvas de

adsorción, como en las de desorción. Para la obtención de cada una de las curvas de adsorción y desorción se midieron 40 puntos de equilibrio.

### **1.3 Microscopía electrónica de transmisión**

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en el Sistema de Microscopía Electrónica de la Universidad de Cádiz (España) [3, 4]. Para la caracterización nanoestructural de los materiales se registraron imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y de campo oscuro a alto ángulo [*Scanning transmission electron microscopy-high angle annular dark field* (STEM-HAADF)]. La microscopía electrónica de alta resolución proporciona información sobre la estructura del cristal a escala atómica. De esta manera, muestra la presencia de discontinuidades tales como intercaras, interface y superficies. Así, permite, por ejemplo, el análisis de la naturaleza cristalográfica de superficies y realizar un análisis morfológico aproximado de nanomateriales. Por otro lado, la Microscopía Electrónica de Barrido-Transmisión (STEM) resulta complementaria al modo de alta resolución (HREM). El microscopio STEM está compuesto por una sonda de electrones de dimensiones reducidas que barre la muestra y la intensidad de la señal producida es registrada directamente en un detector. La imagen no es otra cosa que el mapa de distribución de la intensidad de la señal elegida en un plano. La interacción de la sonda de electrones con la muestra, genera diferentes señales que proporcionan información química y estructural de la muestra. Entre ellas, la señal HAADF corresponde a aquellos electrones que interactúan con el potencial eléctrico del núcleo y son dispersados a un alto ángulo, formando imágenes que se denominan imágenes HAADF o Contraste-Z. La intensidad HAADF es experimentalmente proporcional al número atómico (Z) elevado al cuadrado, y por lo tanto este tipo de imágenes nos permiten relacionar las diferentes intensidades presentes en la imagen con los elementos químicos que constituyen el material. Este tipo de imágenes es utilizada para el análisis estadístico de tamaños de

partículas metálicas presentes en los catalizadores soportados en distintos óxidos, ya que la presencia de zonas más brillantes corresponderían al elemento de mayor número atómico, por ejemplo Pt u Au. A partir de la distribución del tamaño de estas partículas metálicas, que resulta de la proyección bidimensional de las mismas, es posible estimar la dispersión de la fase metálica.

Matemáticamente la dispersión (D) se puede definir como:

$$D = N_s/N_T \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde,  $N_s$  es el número de átomos metálicos en superficie por unidad de masa del catalizador y  $N_T$  es el número total de átomos metálicos por unidad de masa del catalizador.

Por otro lado, la Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS) permite extraer la composición química del material que se está analizando.

Finalmente, la simulación de imágenes de microscopía electrónica permite reproducir y entender los contrastes observados en las imágenes experimentales, estimar la resolución del microscopio e identificar las fases presentes en una muestra. Las simulaciones de imágenes de microscopía electrónica implican cálculos complejos, lo que hizo indispensable el empleo de programas específicos dedicados a este fin, como los programa JEMS, desarrollado por P. Stadelmann [5] y el programa TEMSIM, desarrollado por E.J. Kirkland [6].

Las imágenes de HREM y HAADF se obtuvieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) modelo JEOL JEM-2010F con un cañón de electrones de emisión de campo y un voltaje de aceleración de 200 KV. En la Figura 1.1 se presenta una fotografía de dicho microscopio. Para el registro digital de las imágenes se ha utilizado una cámara CCD, modelo GATAN 810 DUAL VIEW 600W. La resolución estructural en modo HREM del equipo es de 0.19 nm. Las imágenes STEM-HAADF, por su parte, se obtuvieron con una sonda electrónica de 0.5 nm de diámetro y con una longitud en la cámara de difracción de 10 cm. El microscopio está equipado con un espectrómetro de energía dispersiva Oxford INCA Energy 2000 System, con una resolución de energía de 0.13 keV. Para evitar cualquier

contacto con disolventes, las muestras estudiadas por microscopía electrónica se depositaron directamente sobre una rejilla de cobre de cubierta con una película de carbón agujereada (*wholey carbons*), mediante la inmersión de las mismas en una pequeña fracción del material en polvo. El exceso de muestra sobre la rejilla, se eliminó soplando suavemente la misma con una corriente de gas inerte. Con este método de preparación las partículas de la muestra quedan depositadas sobre la rejilla en una orientación cristalográfica aleatoria respecto al haz electrones.



**Figura 1.1.** Microscopio Electrónico de Transmisión de 200 KV, JEOL-2010F.

#### **1.4 Reducción a temperatura programada con análisis de los productos gaseosos mediante espectrometría de masas**

Las técnicas termoanalíticas son de uso muy frecuente en la caracterización química de catalizadores heterogéneos. En esencia, la información que proporcionan estas técnicas está contenida en los componentes gaseosos consumidos y/o generados a lo largo del programa de calentamiento al que se someten las muestras mientras circula una corriente gaseosa a través de ellas. En este caso para el estudio de la reducción de las muestras, los gases generalmente empleados son hidrógeno y monóxido de carbono.

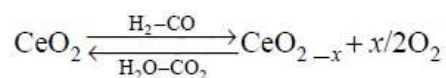
Las muestras se colocan en un reactor de cuarzo en forma de U de 7 mm de

diámetro interno, y una altura del lecho muestra sólida de 4 mm. El dispositivo utilizado en el análisis de los gases que circulan a través del reactor fue un espectrómetro de masas de cuadrupolo, Pfeiffer Vacuum, modelo Thermostar GSD301T1. La salida del reactor se conectó al espectrómetro de masas a través de un capilar de cuarzo debidamente calefaccionado. Para la adquisición de datos se utilizó el software modelo QUADSTAR 32-Bit, que permitió el registro del conjunto de relaciones masa/carga, previamente seleccionadas, de la temperatura del reactor, y de la presión de la cámara de ionización del espectrómetro.

Típicamente se colocaron 180 mg de muestra en el reactor, el caudal de los gases de alimentación fue de 60 cm<sup>3</sup>/min; y la velocidad de calentamiento de 10 K/min. La temperatura del reactor se controló mediante un horno tubular conectado a un controlador electrónico de temperatura, Minicor, modelo ND-41, de Desin Instruments S.A. La temperatura se midió con un termopar colocado en la proximidad del lecho del sólido.

### **1.5 Capacidad de almacenamiento de oxígeno**

Las medidas de Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC) surgieron como una necesidad para caracterizar los catalizadores de tres vías (*Three-Way Catalysts*: TWC). Estos materiales deben simultáneamente reducir los NO<sub>x</sub> y oxidar el CO y los hidrocarburos [7], sin embargo bajo condiciones reales de operación, la composición de los gases de escape varía drásticamente. Por lo tanto, para mantener la eficiencia de los TWC, los materiales usados como soportes (en general materiales basados en ceria) deben almacenar oxígeno cuando hay exceso del mismo y liberarlo cuando hay exceso de combustibles. Por lo tanto, para evaluar las propiedades redox de los catalizadores, se utilizan medidas de OSC. La actividad de los catalizadores basados en ceria para la reacción de WGS ha sido muchas veces atribuida a la alta capacidad de almacenamiento de oxígeno, lo cual se asocia a la fácil creación, estabilización y difusión de vacantes de oxígeno, especialmente en la superficie del óxido, gracias a la cupla redox reversible Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>.



Existen varias formas de evaluar la OSC, entre ellas la OSC *total* y OSC *dinámica*. Las medidas de OSC *total* estiman la cantidad límite superior de oxígeno intercambiado bajo ciertas condiciones pre-establecidas [8, 9]. Por otro lado, las medidas de OSC *dinámica* apuntan a la evaluación de las especies oxígeno disponibles más rápidamente [10-13].

En esta tesis, se realizó la evaluación de las OSC *total* de los distintos materiales. Para esto se utilizaron dos técnicas: termogravimetría y volumetría [14]. Cabe destacar que estas medidas se realizaron durante una estancia de 1 mes en la Universidad de Cádiz (España).

### 1.5.1 Medidas termogravimétricas

Las medidas termogravimétricas de OSC consisten en hacer el seguimiento de la pérdida de peso del material sometido a una reducción bajo flujo de un gas reductor, en escalones isotérmicos a distintas temperaturas. Los datos de OSC total se determinan a partir de la correspondiente pérdida de peso luego de completar cada paso isotérmico, asumiendo que la pérdida significativa del peso de la muestra se debe únicamente a la eliminación de oxígeno de la red de los óxidos durante el proceso de reducción.

Las medidas termogravimétricas de OSC se realizaron con una termobalanza TA, modelo Q-600. Típicamente, 100 mg de muestra fueron sometidos a un pre-tratamiento de limpieza para asegurar la eliminación de la mayor cantidad de impurezas, principalmente carbonatos, que puedan contribuir a la pérdida de peso medida con la termobalanza. Una vez terminado el pretratamiento ingresó una corriente de 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  y se midió la pérdida de peso a 373, 473, 573, 673 y 773 K, manteniendo la temperatura constante durante 60 min en cada etapa.

### 1.5.2 Adsorción volumétrica de O<sub>2</sub>

Las medidas de OSC total por el método volumétrico, consisten en cuantificar el consumo de oxígeno mediante isothermas de adsorción de O<sub>2</sub> sobre muestras previamente reducidas y evacuadas. Estas medidas se realizaron en un Micromeritics, modelo ASAP 2020, sobre las muestras previamente pre-tratadas de la misma manera que en el caso de la termobalanza. A continuación, las muestras fueron reducidas bajo flujo de 5%H<sub>2</sub> durante 60 min a distintas temperaturas (473, 573, 673 y 773 K). Luego de cada etapa de reducción a cada temperatura, las muestras fueron evacuadas durante 60 min a 773 K, para eliminar todo el H<sub>2</sub> adsorbido. Seguidamente se enfrió la muestra hasta 523 K y a esta temperatura se realizó la isoterma de adsorción mediante sucesivas dosis de O<sub>2</sub> hasta lograr la saturación (entre 0-300 torr).

### 1.6. Técnicas con radiación de luz sincrotrón

Los experimentos basados en técnicas de luz sincrotrón se realizaron en el *National Synchrotron Light Source* (NSLS) del *Brookhaven National Laboratory* (BNL, Nueva York - EEUU) durante una estancia de 3 meses en el Chemistry Department de dicho laboratorio.

Un sincrotrón es un enorme acelerador circular de partículas cargadas, generalmente electrones, que se mueven a una velocidad muy próxima a la de la luz, con energías del orden del GeV [15]. La radiación emitida por estas partículas en movimiento, luz sincrotrón, tiene un rango espectral muy amplio que va desde el infrarrojo a los rayos X más duros. Esta alta densidad de energía permite realizar experimentos en tiempos muy cortos, con una extraordinaria relación señal/ruido y con una alta resolución en energía. Por último, el pequeño diámetro del haz de luz, junto con la baja divergencia, que permite mantener el haz con un tamaño menor de 1mm<sup>2</sup> a varias decenas de metros de distancia, hacen posible disminuir el error al seleccionar una determinada energía de fotón, es decir permiten aumentar la resolución en energía.

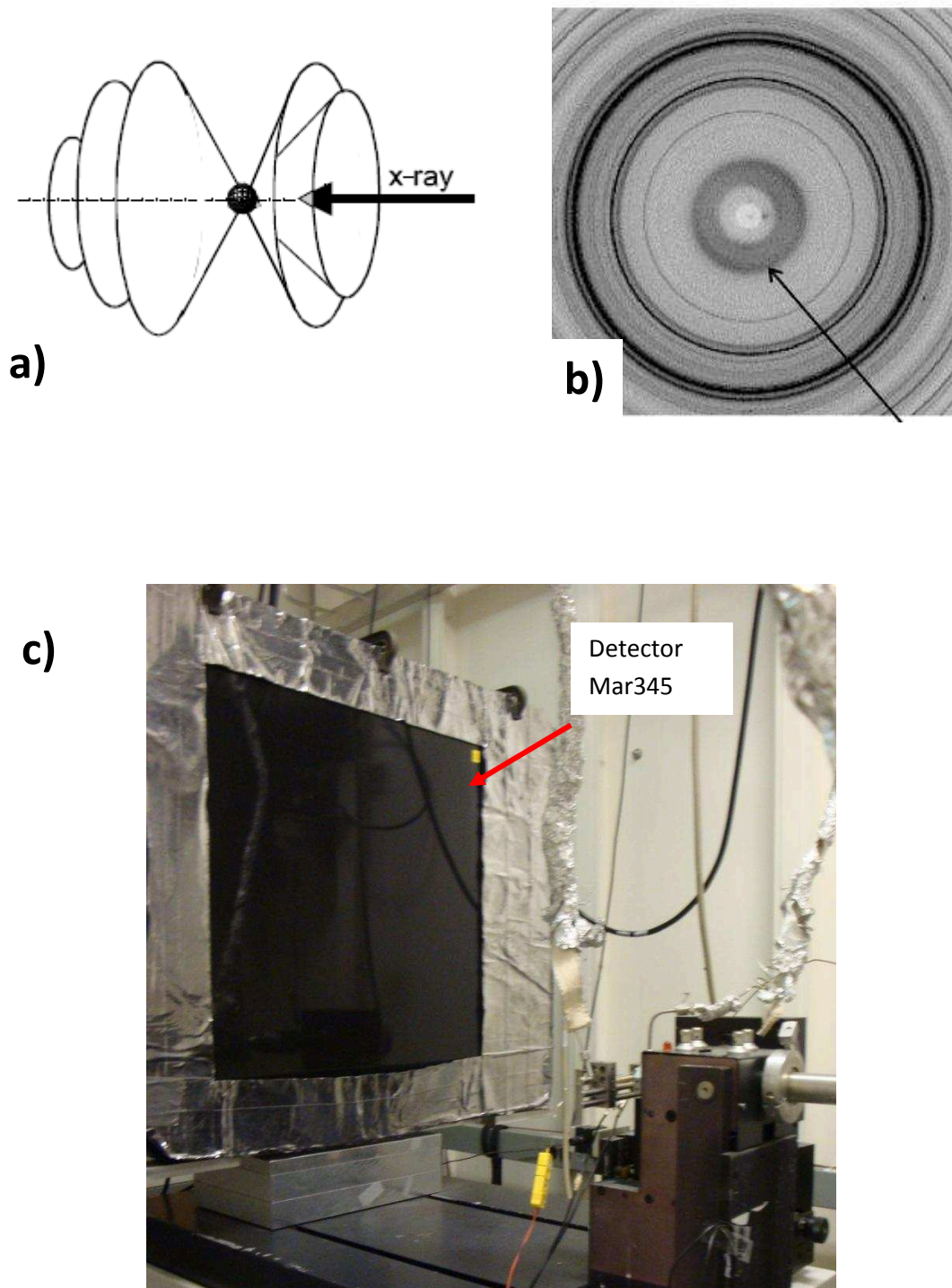


### 1.6.1 Difracción de rayos X resuelto en el tiempo

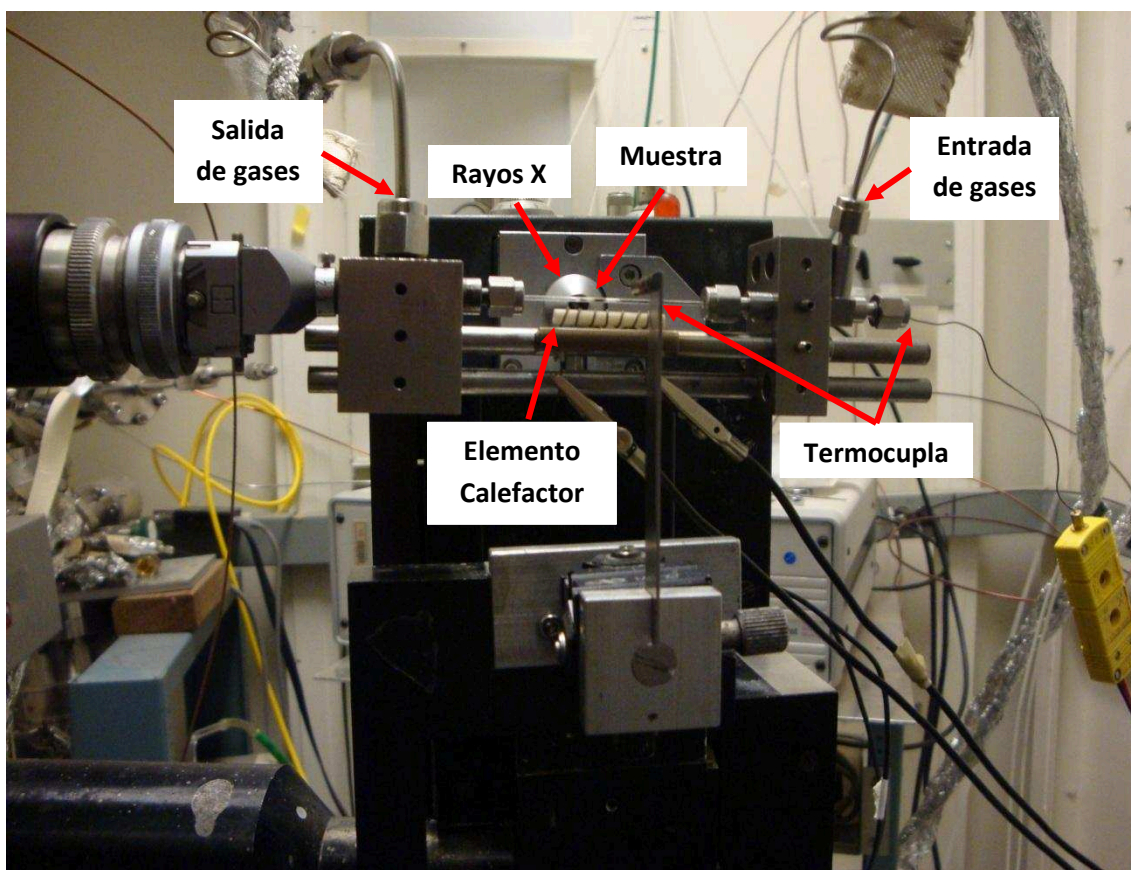
Las medidas de difracción de rayos (XRD) resuelto en el tiempo se realizaron en la línea de luz sincrotrón X7B en la NSLS del BNL. Estas instalaciones permiten realizar estudios de difracción de rayos X in situ en tiempo real. La luz sincrotrón gracias a su elevada intensidad, longitud de onda sintonizable y baja divergencia, en conjunto con un detector bidimensional del tipo placa de imagen (Mar345, Figura 1.2c) para la adquisición de datos hacen posible la resolución temporal de los patrones de XRD [16]. En la Figura 1.2a se muestra un patrón de difracción de una muestra policristalina (polvo), la cual forma una serie de conos si un gran número de cristales orientados al azar en el espacio son barridos por los rayos X. Cada cono de difracción corresponde a la difracción de la misma familia de planos cristalinos en todos los granos participantes [17]. Por lo tanto, con el detector bidimensional, se pueden medir simultáneamente los anillos de difracción, obteniéndose imágenes como las mostradas en la Figura 1.2b. Así los difractogramas bidimensionales obtenidos durante un experimento, son convertidos en patrones unidimensionales (Intensidad vs.  $2\theta$ ) [18]. En los experimentos realizados en la línea X7B del BNL los patrones de XRD se adquirieron con una frecuencia de 1 patrón cada 1.395 min. En la Figura 1.3 se muestra una fotografía de la celda utilizada para los estudios de XRD in situ. La muestra en polvo es cargada en un capilar de cuarzo de 1 mm de diámetro (micro-reactor) que se conecta a un sistema de flujo. El micro-reactor permite cargar cantidades muy bajas de muestra (1-5 mg). Una pequeña resistencia se coloca alrededor o cerca del capilar para efectuar el calentamiento, mientras una termocupla se coloca dentro del capilar cercana a la muestra. La celda se monta en el cabezal de un goniómetro. Para el análisis de los gases efluentes, la salida de la celda se conecta a un capilar de un espectrómetro de masas (SRS rare gas analyzer).

Finalmente, al utilizar XRD resuelto en el tiempo obtenemos una gran cantidad de patrones de difracción en función del tiempo bajo distintas condiciones experimentales.

Para la obtención de las curvas de parámetro de red en función del tiempo, se realizó un análisis de Rietveld secuencial con el programa GSAS utilizando  $\text{LaB}_6$  como referencia.



**Figura 1.2.** a) Esquema del patrón XRD de una muestra policristalina; b) Ejemplo de una imagen de difracción obtenida con el detector Mar345; c) Fotografía del detector Mar345 en la línea X7B del BNL.



**Figura 1.3.** Celda utilizada para los estudios de XRD in situ montada en la línea X7B del BNL.

### 1.6.2 Espectroscopia de adsorción de rayos X

La Espectroscopia de Estructura Fina de Absorción de Rayos X [*X-Ray Adsorption Fine Structure* (XAFS)] es una técnica única para el estudio a escala atómica y molecular de la estructura local alrededor de un elemento seleccionado contenido dentro de un material [15,19,20].

XAFS es un fenómeno intrínsecamente mecano-cuántico que se basa en el efecto fotoeléctrico de los rayos X, en el cual un fotón de rayos X incidente sobre un átomo dentro de una muestra es absorbido liberando un electrón de un orbital atómico de un nivel interno (e.g. 1s) (Figura 1.4a). Para que un nivel interno particular participe en el proceso de absorción, la energía de enlace de este nivel debe ser menor a la energía incidente de los rayos X. Cuando esto ocurre, el electrón puede ser expulsado de su nivel cuántico, y como consecuencia los rayos X son absorbidos y la energía en exceso es entregada al fotoelectrón

que se eyecta del átomo.

La magnitud física básica medida en XAFS es el coeficiente de adsorción de rayos X,  $\mu(E)$ , el cual describe cuan fuertemente son adsorbidos los rayos X en función de la energía de los mismos. Según la Ley de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu(E) t} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde  $I$  es la intensidad transmitida a través de la muestra,  $I_0$  es la intensidad de los rayos X incidentes en la muestra, y  $t$  es el espesor de la muestra.

Generalmente,  $\mu(E)$  disminuye suavemente con el incremento de energía, es decir, cuando los rayos X se vuelven más penetrantes. Sin embargo, cuando la energía de los rayos X es igual a la energía de enlace de un electrón de un nivel interno, se produce un incremento repentino en la absorción, denominado borde de absorción. Como cada átomo tiene electrones en sus niveles internos con energías de enlace bien definidas, se puede seleccionar el elemento a estudiar sintonizando la energía de los rayos X al borde de absorción adecuado. La nomenclatura de estos bordes está basada en la utilizada tradicionalmente, de manera que los bordes K corresponden a transiciones electrónicas desde la primera capa, nivel 1 s, los bordes L a transiciones desde la segunda, niveles 2s, p, y así sucesivamente.

A continuación del proceso de absorción, los átomos pasan a estar en un *estado excitado*, dejando una vacancia en los niveles de menor energía y liberando un fotoelectrón. Estas vacancias son llenadas en un tiempo corto por electrones de un nivel interno de mayor energía hacia los niveles de menor energía (Figura 1.4b y c). La energía almacenada se libera emitiendo un fotón (fluorescencia de rayos X, Figura 1.4b) o eyectando un segundo electrón (proceso Auger, Figura 1.4c). Estos fenómenos también son empleados para la obtención de los espectros de XAFS.

Por lo tanto, para las medidas de XAFS en modo transmitancia:

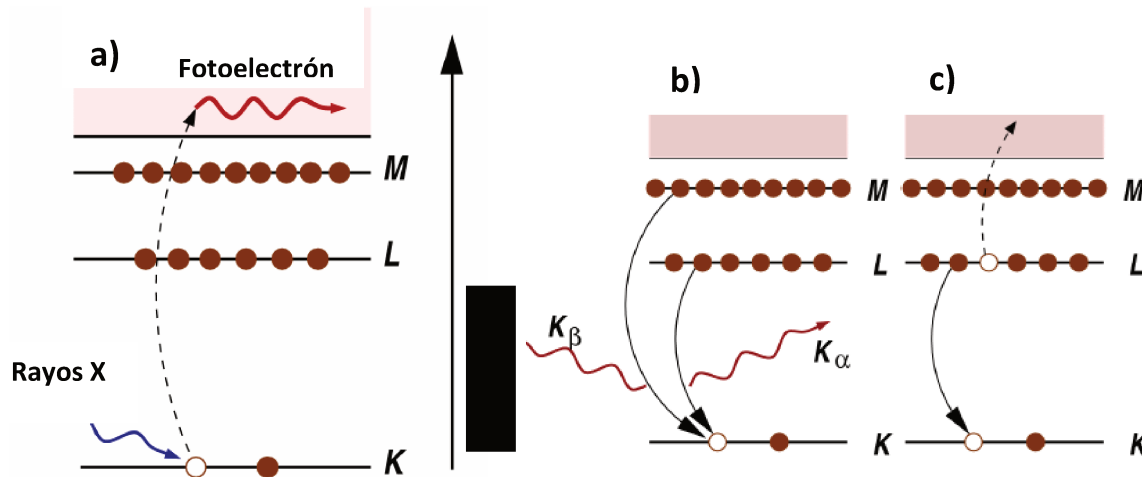
$$\mu(E) = \log(I_0/I) \quad \text{Ec. 1.3}$$

o en modo de fluorescencia de rayos X o emisión Auger:

$$\mu(E) \propto I_f / I_0$$

Ec. 1.4

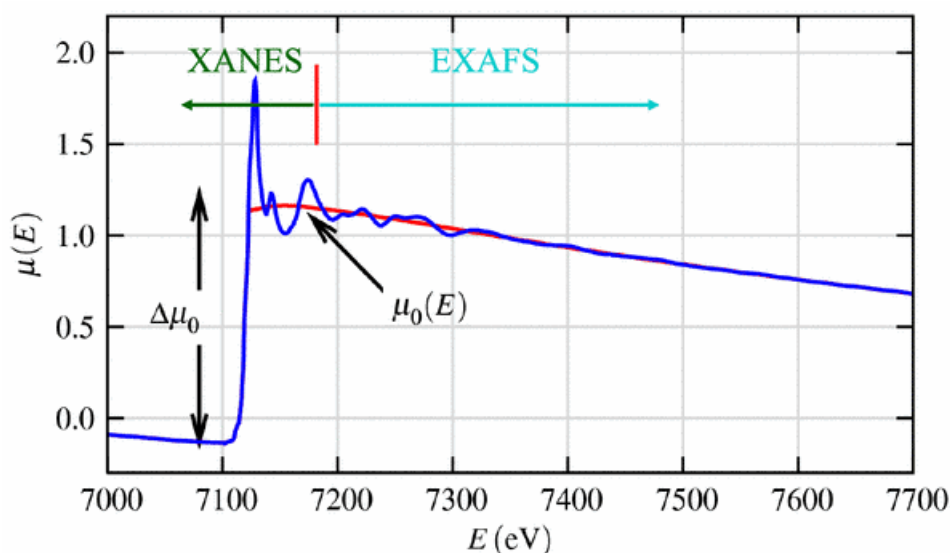
donde  $I_f$  es la intensidad monitoreada con un detector de fluorescencia (o emisión de electrones).



**Figura 1.4.** a) Fenómeno fotoeléctrico en el cual un fotón de rayos X es absorbido y un electrón de un nivel del núcleo es expulsado fuera del átomo; b) Fenómeno de fluorescencia y c) Efecto Auger.

Además del borde de adsorción, el espectro XAFS presenta una estructura fina a energías superiores, que corresponden a procesos de interferencia entre el electrón fotogenerado y la onda secundaria producida por su dispersión (*scattering*) en los átomos del entorno del absorbente. Así, tras el borde de absorción se observan ondulaciones progresivamente amortiguadas para energías del fotón incidente crecientes. De este modo, el estado final resulta de la superposición de las ondas originales y las retrodifundidas, dando lugar a interferencias constructivas y destructivas que se manifiestan en las oscilaciones que muestra el coeficiente de absorción. Esta descripción cualitativa del fenómeno indica que dichas oscilaciones en el coeficiente de absorción dependen esencialmente de tres factores: de la distancia del átomo central a sus vecinos ( $r_j$ ), del número de átomos vecinos (N) y del tipo de retrodifusión de los átomos vecinos j. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el análisis de la dependencia del coeficiente de absorción de rayos X con la energía (estructura fina) permite obtener información acerca del

entorno de los elementos absorbentes. En un espectro de absorción de rayos X se pueden distinguir dos regiones (Figura 1.5). La primera región se denomina XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) [20] y está formada a su vez por dos zonas. La primera, anterior al borde de absorción, se debe a pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía y en ocasiones presenta picos correspondientes a transiciones a niveles discretos. La segunda es el borde de absorción, cuya posición depende de la carga atómica efectiva del elemento absorbente y es por tanto sensible al estado de oxidación. Por encima de la región XANES se encuentra la región EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) que puede llegar hasta el siguiente borde de absorción.



**Figura 1.5.** Ejemplo de un espectro de XAFS

Como ya se ha mencionado, dado que las posiciones energéticas de los bordes K y L dependen de cada elemento, la elección adecuada de la energía de la radiación X incidente permite excitar exclusivamente un tipo de elemento. Por este motivo es necesario utilizar la radiación de sincrotrón ya que como se mencionó anteriormente su intensidad es muy elevada y permite la sintonización de la longitud de onda con una elevada precisión. En esta tesis, nos centraremos en la zona de XANES.

### **1.6.2.1 XANES**

La región XANES se extiende desde el borde de adsorción hasta 30-50 eV después de él. El análisis de esta región proporciona información electrónica y estructural del sistema. La posición del borde de absorción permite conocer el estado de oxidación promedio de un elemento en una muestra.

En esta tesis se realizaron experimentos de XANES in situ de borde K del Ga y L<sub>III</sub> del Ce, utilizando la misma celda experimental que para los experimentos de XRD in situ, a excepción de que la muestra se cargó en un capilar de Kapton. Los espectros de XANES fueron tomados en el modo fluorescencia utilizando un detector de silicio plano implantado (PIPS) enfriado con agua circulante. Los datos de XANES fueron analizados mediante el programa Athena [21].

## **1.7 Espectroscopia Infrarroja**

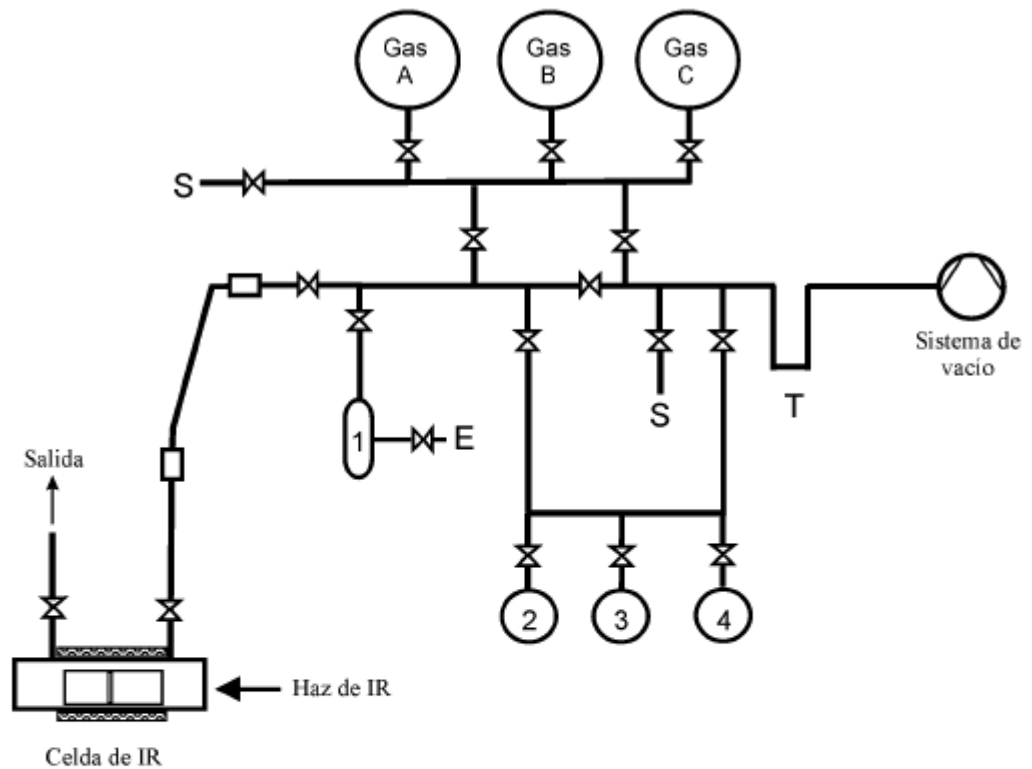
Los experimentos de espectroscopia infrarroja (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR operado con un detector de Hg-Cd-Te enfriado con nitrógeno líquido. El compartimento de muestra del espectrofotómetro IR fue purgado constantemente con aire seco (generador de aire seco Parker Balston) para eliminar el CO<sub>2</sub> y agua gaseosa del ambiente que interfieren en los espectros.

Los experimentos se realizaron tanto en modo Transmisión como en modo de Reflectancia Difusa (DRIFTS). A continuación se detalla el equipamiento experimental empleado en los experimentos de espectroscopia IR.

### **1.7.1 Espectroscopia IR en modo transmisión**

#### **Sistema dosificador de gases**

La Figura 1.6 muestra el esquema del sistema utilizado para la dosificación de gases a la celda de infrarrojo.



- 1 Receptáculo de tamiz molecular
- 2 Medidor de presión de cátodo frío ( $10^{-3}$  a  $10^{-9}$  Torr)
- 3 Medidor de presión Pirani ( $100$  a  $10^{-3}$  Torr)
- 4 Manovacuómetro (760 a 0 Torr)
- ⊗ Válvula Kontes
- Unión Cajon
- E Entrada de gases desde el sistema purificador
- S Salidas auxiliares
- T Trampa de nitrógeno líquido

**Figura 1.6.** Esquema del sistema dosificador de gases para los experimentos de IR en modo transmitancia.

### Medidores de presión

**Manovacuómetro:** Este componente es un tubo Bourdon Matheson, cuya escala va desde 0 a 760 Torr.

**Tubo Pirani:** Es una unidad HPS, modelo Sensa Vac TM Series 953, que realiza las lecturas entre 100 y  $10^{-3}$  Torr. Este tubo Pirani habilita al sensor de Cátodo Frío para las



lecturas de presión en el sistema cuando la misma es inferior a  $10^{-2}$  Torr.

Sensor de Cátodo Frío: El sistema incluye también una unidad HPS, modelo Sensa Vac TM Series 953 Gauge System, que mide las presiones entre  $10^{-9}$  y  $10^{-3}$  Torr. El cátodo frío es un sensor de descarga magnética, que consiste en un ánodo y un cátodo con una diferencia de potencial de varios kilovoltios.

### **Válvulas y uniones**

Todas las válvulas indicadas en la Figura 1.6 son válvulas Kontes para alto vacío capaces de operar sin pérdidas hasta  $10^{-6}$  Torr, en tanto que las conexiones efectuadas en las terminales del sistema son uniones Cajon, que sellan por medio de O-rings, y están diseñadas para operar en condiciones de alto vacío.

### **Terminales externas**

La primera terminal (entrada y/o salida) se usa para los gases purificados provenientes de sus respectivos cilindros que ingresan al sistema por medio de la válvula de admisión. La segunda terminal se utiliza para la salida de los gases hacia el espectrofotómetro de IR. Esta última terminal está conectada a la celda de IR (de vidrio Pyrex) por medio de un fuelle metal-vidrio-metal de 1/4" de diámetro exterior (de diseño Cajon), unido por ambos extremos, es decir a la celda y al manifold, por medio de reducciones Cajon 3/8" - 1/4".

### **Trampa de nitrógeno líquido**

Este componente cumple una función importante: condensar compuestos volátiles, que pueden provenir tanto de las bombas de vacío en dirección al sistema dosificador de gases, como a la inversa. Estos compuestos volátiles podrían causar un daño grave tanto en un caso como en el otro, influyendo en la pureza de la muestra y en la calidad del vacío a obtener.

### **Sistema de vacío**

El sistema de vacío está conformado por un equipo marca Leybold, modelo PD 40L refrigerado por aire, de dos etapas, cuya presión mínima de operación es  $10^{-6}$  Torr en la cabeza de la bomba difusora. Consta de dos bombas: una difusora de aceite y una mecánica de vano rotatorio.

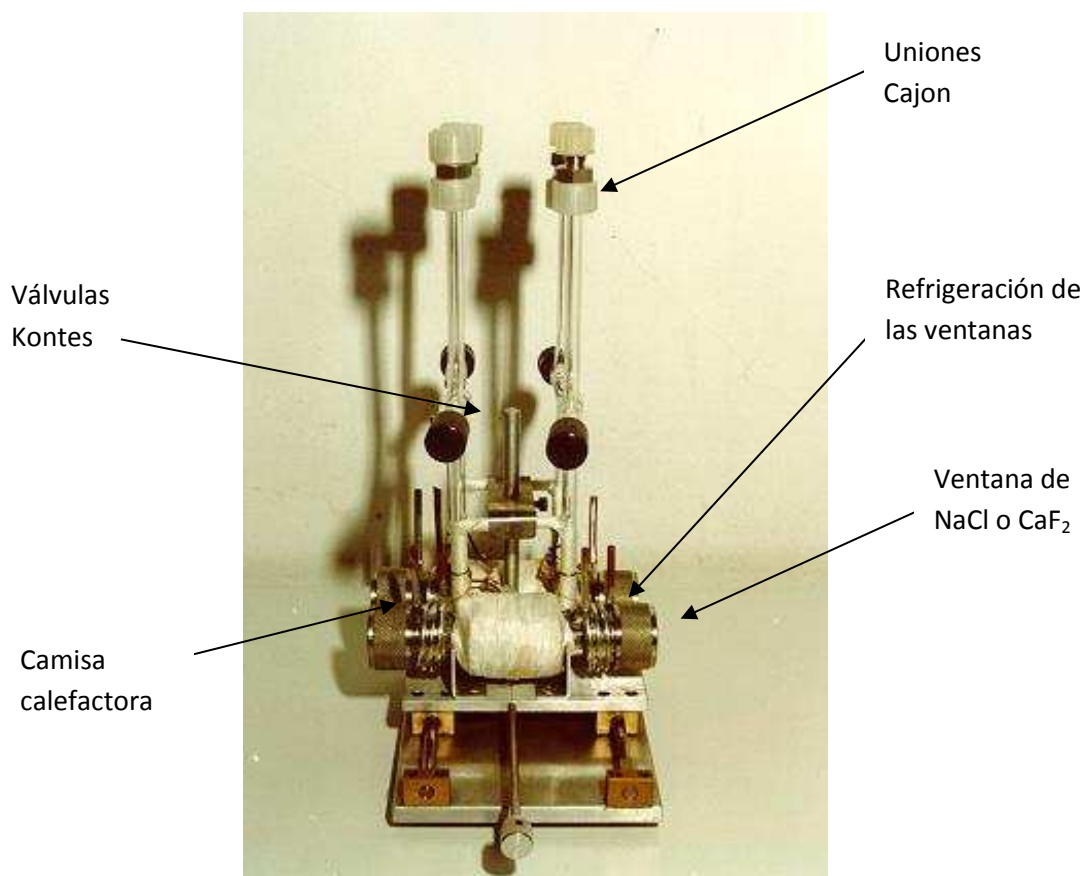
### **Celda de IR de vidrio**

Esta celda permite trabajar en modo transmitancia desde temperatura ambiente hasta 723 K y desde  $10^{-6}$  Torr (presión base del sistema de vacío) hasta 760 Torr (0.1 Mpa). La celda propiamente dicha está fabricada en vidrio Pyrex, es de forma tubular con 18 mm de diámetro interior y 24,6 mm de diámetro exterior (Figura 1.7).

El cuerpo de la celda se calefacciona exteriormente mediante una camisa calefactora de resistencia eléctrica, aislada con lana de caolinita (“kaowool”) [22]. La temperatura en el interior de la celda se lee por medio de una termocupla tipo J, inserta desde el lateral del cuerpo de la celda unida mediante un cierre tipo Cajon. La termocupla se colocó de modo tal de estar en una posición muy próxima a la pastilla del catalizador.

Los programas de temperatura de la celda se realizaron mediante un controlador proporcional/derivativo marca Love Controls modelo 16110.

Dentro de la celda se halla tallada una pequeña muesca, ubicada aproximadamente en el centro del cuerpo de la celda donde calza el porta muestra. Los porta muestras son tubos cilíndricos de vidrio de caldera de 10 mm de diámetro interior y 16 mm de diámetro exterior, afinándose hacia el extremo que se apoya en la muesca. En este extremo más fino hay un corte transversal y allí se colocan, perpendiculares al cuerpo de la celda, las pastillas de muestra a irradiar. En el cuerpo de la celda desembocan dos tubos de 3/8”, por los que se produce el ingreso/egreso de los gases. Estos constan de sus respectivas válvulas Kontes y sus cierres tipo Cajon que posibilitan que dentro de la celda se mantenga la presión deseada, aun habiéndose separado éstas del sistema central de vacío.



**Figura 1.7.** Vista lateral de la celda calefaccionada y soporte para su aplicación en modo transmitancia.

El extremo superior de los tubos de entrada/salida de las celdas consta de dos conexiones Cajon: una para el ingreso de los gases desde el sistema dosificador y otro para desalojar los gases al exterior.

Los cierres del cuerpo principal resisten, sin pérdidas, hasta  $10^{-6}$  torr y son también uniones tipo Cajon diseñadas especialmente para este fin, ya que deben albergar las ventanas de NaCl (o CaF<sub>2</sub>) transparentes al haz de IR. Las uniones fijan las ventanas por medio de O-rings, lográndose de esta forma la estanqueidad.

Los extremos de la celda se encuentran rodeados por una camisa de enfriamiento de cobre estañado cuya función es mantener las ventanas y los sellos a una temperatura adecuada. El enfriamiento se hace con agua a 288 K que circula a través de un baño criostático marca Lauda.

**Carro transportador de gases**

Este carro, está construido sobre una base de madera provista de ruedas que permite el desplazamiento de los cilindros de gases con facilidad. El carro también soporta las trampas purificadoras de gases.

**Sistema purificador de gases**

Los gases utilizados fueron de calidad certificada. No obstante el contenido de sus impurezas se controló a través de un sistema de purificación, para evitar así señales espurias en los espectros, provenientes de estas impurezas o contaminantes ocasionales. Los purificadores utilizados dependieron del tipo de gas y se buscó eliminar las impurezas perjudiciales para el sistema bajo estudio. Estas impurezas son: agua, oxígeno y dióxido de carbono.

Cualquiera de los gases utilizados se hizo pasar por una trampa de tamiz molecular (Molindicator, 3 Å, Fisher Co.) para eliminar trazas de agua.

Los gases  $H_2$ , CO y  $CO_2$ , atravesaron una trampa (cada uno) para retener oxígeno. Este último puede ser parte de las impurezas propias del gas o bien puede introducirse al sistema a través de las uniones de los tubos que contienen el material de las trampas o de las tuberías que conectan los cilindros de gases con el sistema de dosificación. Las trampas para retener oxígeno son de dióxido de manganeso soportado en pellets de alúmina. Este material es un óxido mixto que en estado reducido (es decir, cuando la trampa está activa), es de color verde, en tanto que en estado oxidado es de color pardo. A causa de esta coloración tan distintiva de uno u otro estado, estas trampas son de tubos de vidrio, de modo de poder controlar visualmente su estado de actividad.

Entre los tubos del nivel superior e inferior se han colocado válvulas de tres vías, las que permiten efectuar una conexión a la salida del sistema de purificación del hidrógeno, para poder regenerar la trampa de dióxido de manganeso cuando su actividad decae. La mencionada regeneración se realizó circulando hidrógeno en cantidad suficiente a 673K.

Por su parte, gases tales como CO y O<sub>2</sub> necesitan ser purificados de cualquier vestigio de CO<sub>2</sub>. La trampa para retener dióxido de carbono fue Ascarita®. Ascarita es el nombre comercial de un producto que consta esencialmente de NaOH sobre asbesto. Como es sabido, los compuestos alcalinos y en especial el hidróxido de sodio, son muy activos a la hora de retener CO<sub>2</sub>.

Al final de las líneas de purificación hay válvulas reguladoras de aguja (Nupro, tipo S). Estas válvulas reguladoras cumplen su función regulando caudales de gas, entre 50 y 250 cm<sup>3</sup>.

### **1.7.2 Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa**

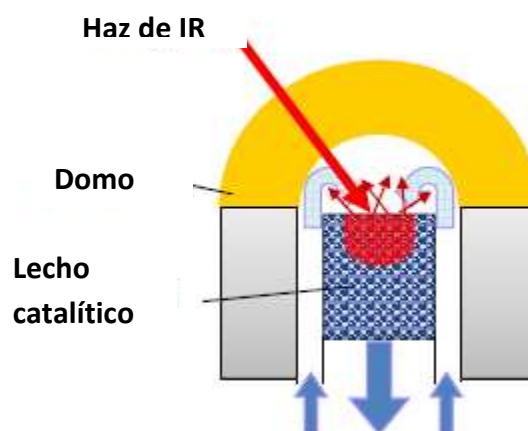
La técnica de espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) es una técnica que permite el estudio in-situ de las especies adsorbidas sobre una muestra sólida en polvo cuando se somete a ensayos de adsorción-desorción y/o ensayos en condiciones de reacción donde el flujo de reactivos atraviesa la muestra. La radiación infrarroja se dirige sobre la muestra y la radiación es reflejada especularmente por cada partícula. Como las partículas están orientadas al azar la radiación se dispersa en todas las direcciones. Mediante un espejo elipsoidal la radiación dispersada se dirige al detector. Los datos obtenidos por DRIFT pueden ser expresados como (pseudo-)absorbancia, es decir  $\log 1/R$ , donde R es la reflectancia de la muestra, o empleando la función Kubelka Munk (KM). Sin embargo, en la literatura se ha reportado que la (pseudo-)absorbancia da un mejor representación lineal de la intensidad de banda versus el cubrimiento superficial que la de la función KM en el rango de reflectancia relativa comprendido entre 100-60% [23].

#### **Celda de DRIFTS**

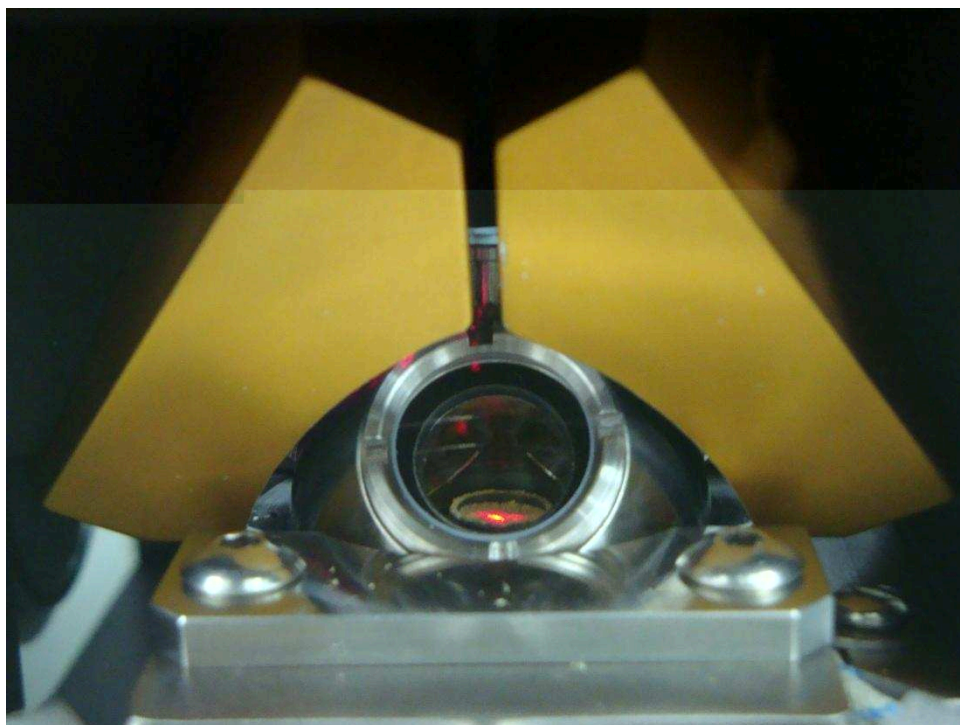
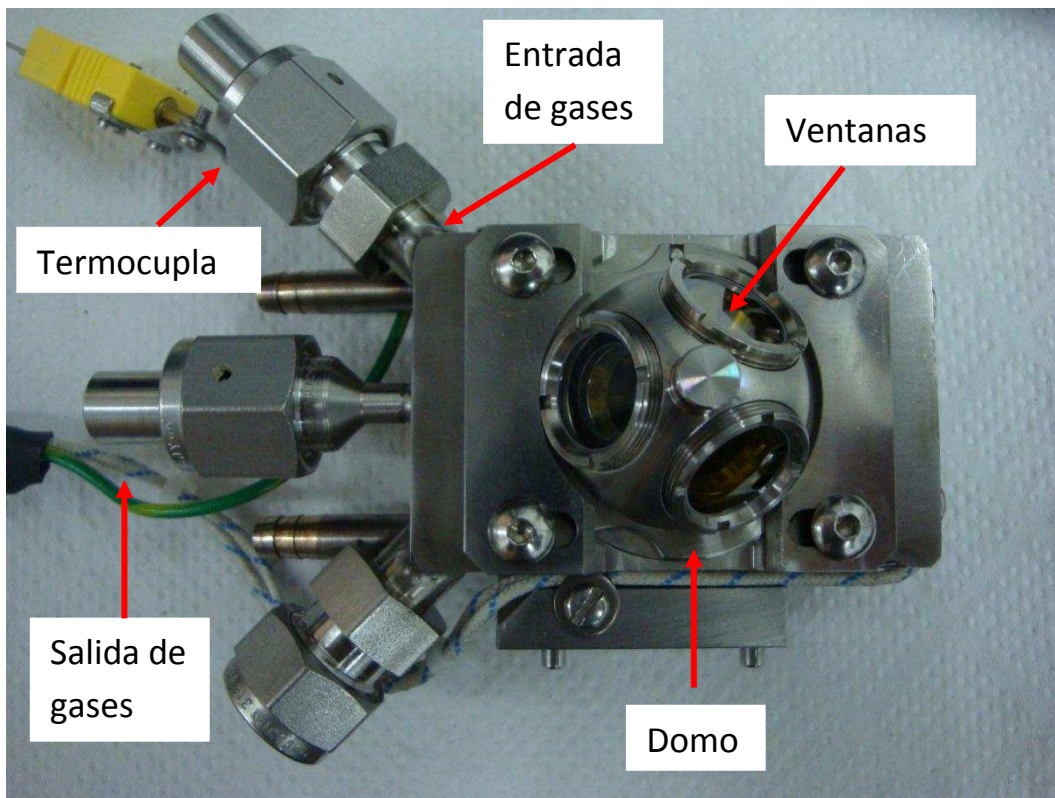
Para los experimentos de espectroscopia infrarroja DRIFT se utilizó una celda de alta temperatura Harrick modelo HCV-DRP, con sistema de colección Praying Mantis. El colector consiste en una serie de espejos, los cuales son alineados para lograr la amplitud máxima de

la señal. En la Figura 1.8 se presenta un esquema y en la Figura 1.9 unas fotografías de la celda.

La celda de DRIFT está conformada por un domo con ventanas de ZnSe o de KBr, el cual es atornillado al cuerpo de la celda sellado con un O-ring. La muestra colocada en el portamuestra se sostiene mediante una malla metálica. La entrada y salida de gases están ubicadas de tal manera que se asegura el pasaje de los gases a través de la muestra (ver Figura 1.9). En esta configuración, el domo de la celda de DRIFT se comporta como un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) con un tiempo de residencia  $\tau=V/F$ , donde  $V$  es el volumen muerto de aproximadamente  $18\text{ cm}^3$ , y  $F$  es el caudal volumétrico de los gases. Por otro lado, el lecho catalítico se comporta como un reactor de flujo pistón. El haz de infrarrojo es capaz de sensor únicamente  $200\text{ }\mu\text{m}$  de la parte superior del lecho (ver Figura 1.9). La celda es calefaccionada mediante un cartucho de calefacción de baja tensión colocado debajo del portamuestra con una termocupla tipo K. Debido a la ubicación de la termocupla, la temperatura medida en la celda DRIFT fue corregida mediante calibración con una termocupla insertada dentro del portamuestra cargado con  $\text{SiO}_2$  y bajo flujo de gas. Esta celda de DRIFTS permite ajustar la temperatura entre RT y 623 K. Asimismo la celda contiene un sistema de refrigeración con agua para proteger el sello del domo.



**Figura 1.8.** Esquema de la celda DRIFTS.



**Figura 1.9.** Vista superior de la celda DRIFTS (Arriba) y vista de la celda ubicada en el colector (Abajo)

### **Sistema de distribución de gases**

Para los experimentos de DRIFT la celda se conectó a un sistema de distribución de gases, constituido por líneas de acero inoxidable de bajo volumen. La característica particular de este sistema, es que permite el rápido intercambio de los gases mediante la conmutación de una válvula electrónica de 12 vías (Vici-Valco Instruments), que evita la caída de presión durante el intercambio de gases, la cual se sincronizó con el espectrómetro FTIR. Los flujos de los gases se ajustaron mediante controladores de flujo másico. Para la incorporación de agua gaseosa en los experimentos de WGS in situ, se le incorporó un sistema de saturador/condensador (en este caso de vidrio), similar al detallado más adelante en la sección 1.8.2 para los ensayos de reactividad. Para algunos experimentos también se empleó el carro de gases explicado para las medidas de transmitancia.

Por lo tanto, este sistema DRIFT permitió la realización de un número de experiencias de IR resueltas en el tiempo bajo atmósferas oxidantes, reductoras y de reacción sobre los soportes y catalizadores. Asimismo este sistema permitió la aplicación de experimentos de espectroscopia de excitación modulada (MES), como se detallará a continuación. El espectrómetro utilizado aquí permite la adquisición de espectro en tiempos muy bajos de hasta 25 scan/seg (modo Rapid Scan), de manera de obtener una resolución temporal adecuada para monitorear los procesos estudiados.

#### **1.7.2.1 Espectroscopia de excitación modulada (MES)**

La espectroscopia de excitación modulada (MES) es una novedosa metodología para realizar estudios detallados de mecanismos de reacción mediante el análisis de perturbaciones periódicas de un sistema reaccionante. Esta metodología, formalizada a partir del trabajo pionero de Baurcht y Fringeli [24], ha sido recientemente implementada y adaptada en nuestro laboratorio de INTEC para estudiar reacciones catalíticas heterogéneas mediante espectroscopia infrarrojo en la interface líquido/sólido [25] y gas/sólido [26].El



método MES está basado en la perturbación de un sistema operando bajo condiciones de estado estacionario (ee) mediante la variación periódica de un parámetro externo como pueden ser la temperatura, presión o concentración de reactivos. Por lo tanto, todas las especies del sistema que son afectadas por dicho parámetro externo cambiarán periódicamente con la misma frecuencia que la de la perturbación, pero con un retardo de fase. ( $\varphi$ ) [24,27,28].

El análisis de las señales obtenidas (espectros) en experiencias de MES puede a su vez profundizarse mediante la demodulación de la señal oscilante,  $A(t)$ , usando el método de detección sensible de fase (PSD: *phase-sensitive detection*) [24]:

$$A_k(\varphi_k^{\text{PSD}}) = \frac{2}{T} \int_0^T A(t) \cdot \sin(k\omega t + \varphi_k^{\text{PSD}}) dt \quad \text{Ec. 1.5}$$

donde,  $T$  es la duración de un período,  $\omega$  es la frecuencia de estimulación,  $k$  es el índice de demodulación,  $\varphi_k^{\text{PSD}}$  es el ángulo de fase de demodulación para la frecuencia  $k\omega$ , y  $A(t)$  y  $A(\varphi^{\text{PSD}})$  son la respuestas de especies activas en el dominio de tiempo y de fase, respectivamente. En otras palabras la ec. 1.5 transforma los espectros resueltos en el tiempo,  $A(t)$ , en espectros resueltos en la fase,  $A_k(\varphi_k^{\text{PSD}})$ . El método PSD posee las siguientes ventajas: (i) los espectros en el dominio de fase permiten distinguir y separar fácilmente las señales estáticas (las cuales son eliminadas) de las señales que cambian, es decir, especies espectadoras de intermediarios; (ii) se mejora la relación señal-ruido en el espectro; y (iii) los retrasos en las señales de diferentes especies activas se distinguen mejor en el dominio de fase que en dominio del tiempo.

Los retrasos de fase de las diferentes señales (por ejemplo, especies intermediarias) pueden determinarse con precisión luego de aplicar el algoritmo de PSD, es decir, el valor de ángulo de fase de  $\varphi^{\text{PSD}}$  en que la amplitud alcanza un máximo. Los retardos de fase y las amplitudes de las señales en el dominio de fase contienen información cinética del sistema, y se puede estudiar así el comportamiento dinámico. Entonces, basado en los valores de  $\varphi$ ,

es posible diferenciar las distintas especies intermediarias y postular los mecanismos de reacción.

Como han demostrado Baurecht and Fringeli [24], la respuesta en el dominio de fase puede ser derivada analíticamente para una estimulación armónica a partir de la Ec. 1.6:

$$A(\bar{\nu}, PSD) = A \cdot \cos(\varphi - \phi^{PSD}) \quad \text{Ec. 1.6}$$

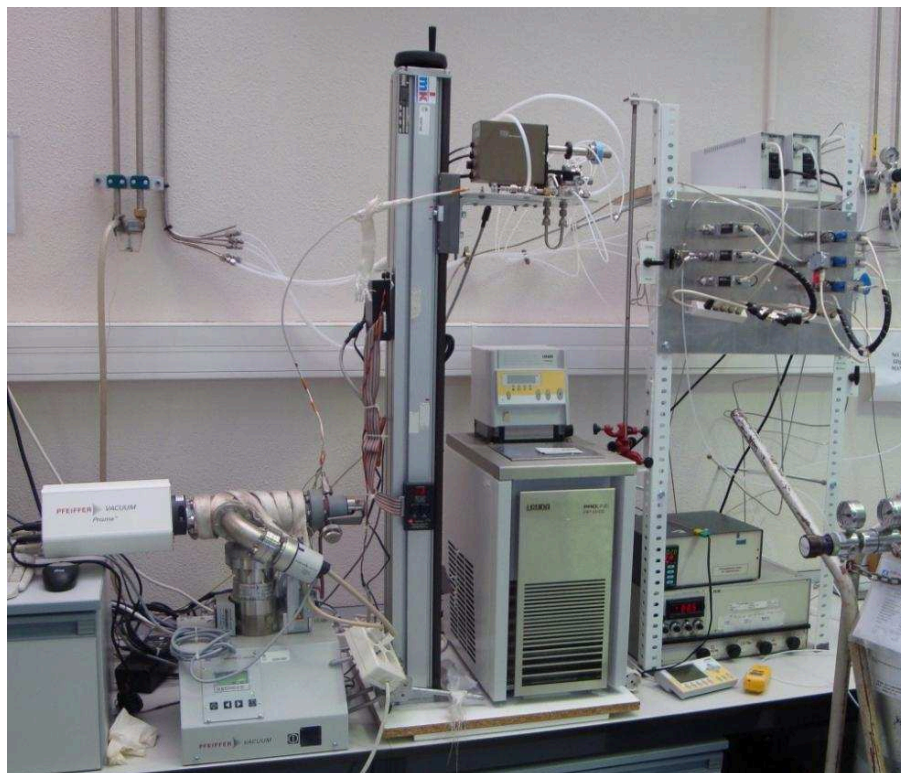
donde  $\bar{\nu}$  representa el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Así, la amplitud  $A(\bar{\nu}, PSD)$  es máxima para  $(\varphi - \phi^{PSD}) = 0^\circ$  o  $360^\circ$ , los cuales se denominan ángulos 'en fase', y es mínima (negativo) para  $(\varphi - \phi^{PSD}) = 180^\circ$ , el cual se denomina ángulo 'fuera de fase', y es cero para  $(\varphi - \phi^{PSD}) = 90^\circ$  o  $270^\circ$ . Por consiguiente, el retardo de fase real (o aparente),  $\varphi$ , el cual contiene información cinética del proceso observado, puede ser calculado [24]. Por otra parte, el uso de una estimulación de onda cuadrada (generada mediante la conmutación de una válvula) tiene la ventaja de permitir la obtención de retardos de fases de alta frecuencia a partir de un único experimento de onda cuadrada. Así, los valores de  $\varphi$  a frecuencias de estimulación elevadas,  $1\omega$ ,  $3\omega$ ,  $5\omega$ ,... son adquiridas mediante un único experimento con una estimulación de onda cuadrada a  $1\omega$  [27]. En la práctica solamente se usa  $1\omega$  y  $3\omega$  debido a la pérdida de la relación señal/ruido a frecuencias más elevadas. Como se explicó anteriormente el domo de la celda DRIFTS previo al lecho catalítico se comporta como un sistema CSTR con un tiempo de residencia  $\tau$  y por lo tanto puede ser usado para amortiguar la amplitud de la perturbación (concentración de reactivos) en la celda. Así, la generación de una perturbación de onda cuadrada por medio de la conmutación entre dos reactivos, una mezcla a ee puede ser alcanzada cuando la frecuencia aplicada tiende a infinito.

## 1.8 Ensayos de Actividad Catalítica

### 1.8.1 Oxidación de CO

Las medidas de oxidación de CO de los catalizadores de Au, se realizaron durante

una estancia de 1 mes en la Universidad de Cádiz. Debido a la elevada actividad de los catalizadores de Au a bajas temperaturas, el dispositivo experimental permite el control adecuado de la temperatura en la región comprendida entre 233 y 298 K [3]. En la Figura 1.10 se muestra una fotografía de dicho sistema. El sistema permite desplazar verticalmente la posición del reactor sin cortar en ningún momento la alimentación de gases al mismo. Gracias a ello, la temperatura del reactor puede ser controlada mediante: (i) un horno eléctrico convencional, entre 298-1273 K para la aplicación de diversos pretratamientos termoquímicos o, (ii) en un baño termostático LAUDA, modelo PROLINE RP-845 (se sumerge el reactor dentro del baño) llenado con polimetilsiloxano cuya temperatura puede mantenerse constante o variarse mediante un programa lineal de calentamiento/enfriamiento, en el intervalo de temperaturas comprendido entre 233-418 K. La unidad electrónica de control de la temperatura del baño permite estudios en régimen isoterma con oscilaciones en la temperatura inferiores a 0.1 K, y los experimentos en



**Figura 1.10.** Fotografía de equipo experimental empleado para la evaluación catalítica de oxidación de CO en los catalizadores de Au.

programa de calentamiento o enfriamiento pudieron realizarse con una excelente linealidad en todo el intervalo de temperatura, incluso cuando se utilizan velocidades de 10 K/min. El análisis de los gases a la salida del reactor se realiza con un espectrómetro de masas marca Pfeiffer, modelo QME-200 D-35614, conectado a un capilar de cuarzo termostatzado cuya terminación se sitúa a escasos centímetros de la salida del reactor.

Por otro lado, los catalizadores de Pt presentan actividad a temperatura más elevadas, por lo tanto para las medidas de oxidación de CO se utilizó el mismo equipo experimental para las medidas de WGS y fue construido en nuestro laboratorio. Dicho equipo se detalla a continuación.

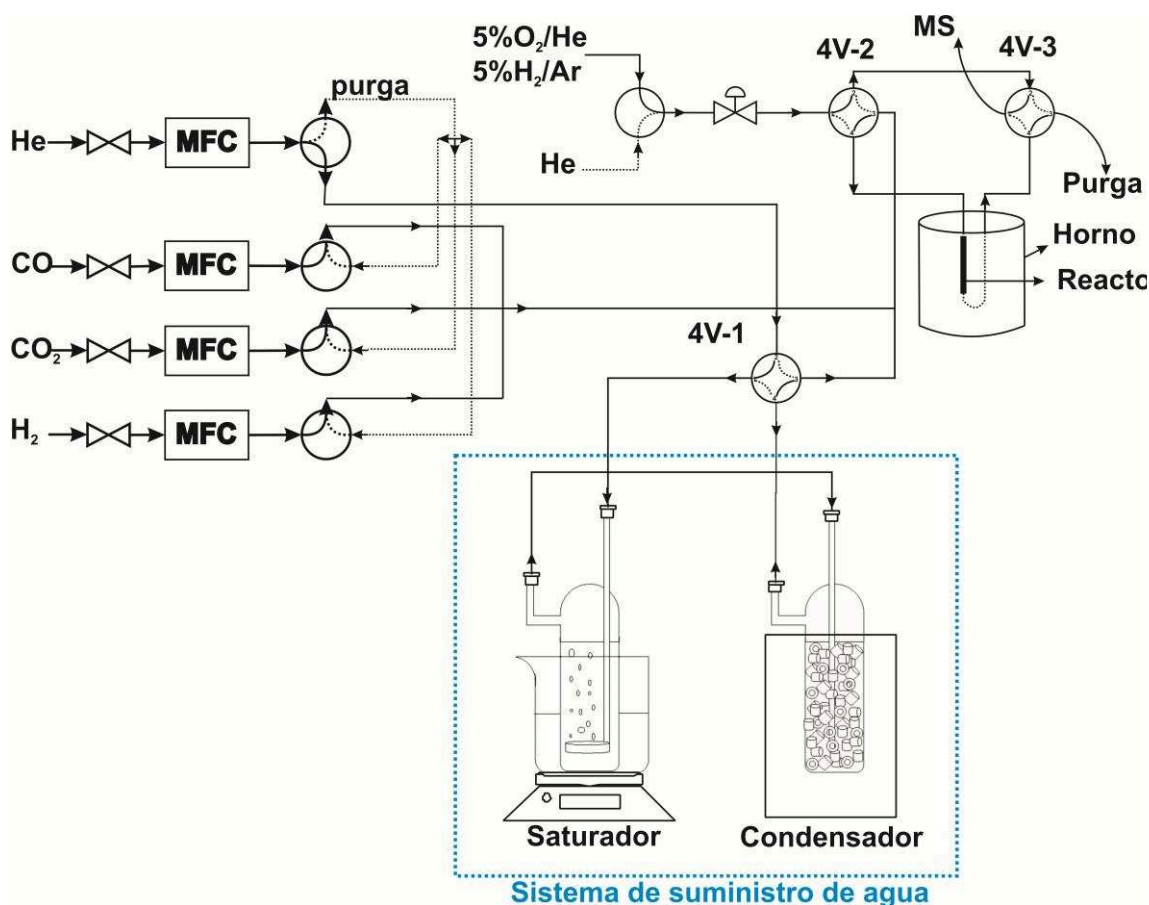
### **1.8.2 Reacción de Desplazamiento de Gas de Agua (WGS)**

En las Figuras 1.11 y 1.12 se presentan el esquema y una foto, respectivamente, del equipo construido durante esta tesis para la evaluación catalítica de la reacción de WGS. El equipo de reacción se construyó sobre un carro de manera de poder desplazar el equipo y conectar la salida del reactor a diferentes equipos (MS, DRIFTS, etc).

La actividad catalítica de los catalizadores para la reacción de WGS se midió en un microrreactor de acero inoxidable con paredes internas vidriadas (diam = 4 mm). El reactor se calefaccionó mediante un horno conectado a un controlador de temperatura Love Controls modelo 16110. La termocupla tipo J se colocó a la altura del lecho de catalizador. El lecho catalítico consistió en 50 mg de muestra diluida con 100 mg de cuarzo molido (100-200 mesh) colocado entre dos tapones de lana de vidrio. Asimismo, previo al lecho catalítico se colocó un lecho de cuarzo molido grueso (20-40 mesh) para facilitar el precalentamiento de los gases antes de entrar en contacto con el catalizador. El registro de los gases de reacción se realizó mediante un espectrómetro de masas (MS) Baltzers modelo QMG 421.

El sistema de reacción presenta dos líneas principales, una para el suministro de los gases para el pretratamiento, y otra para el suministro de los gases de reacción. Para

controlar el caudal de los gases de reacción se utilizaron controladores de flujo másico

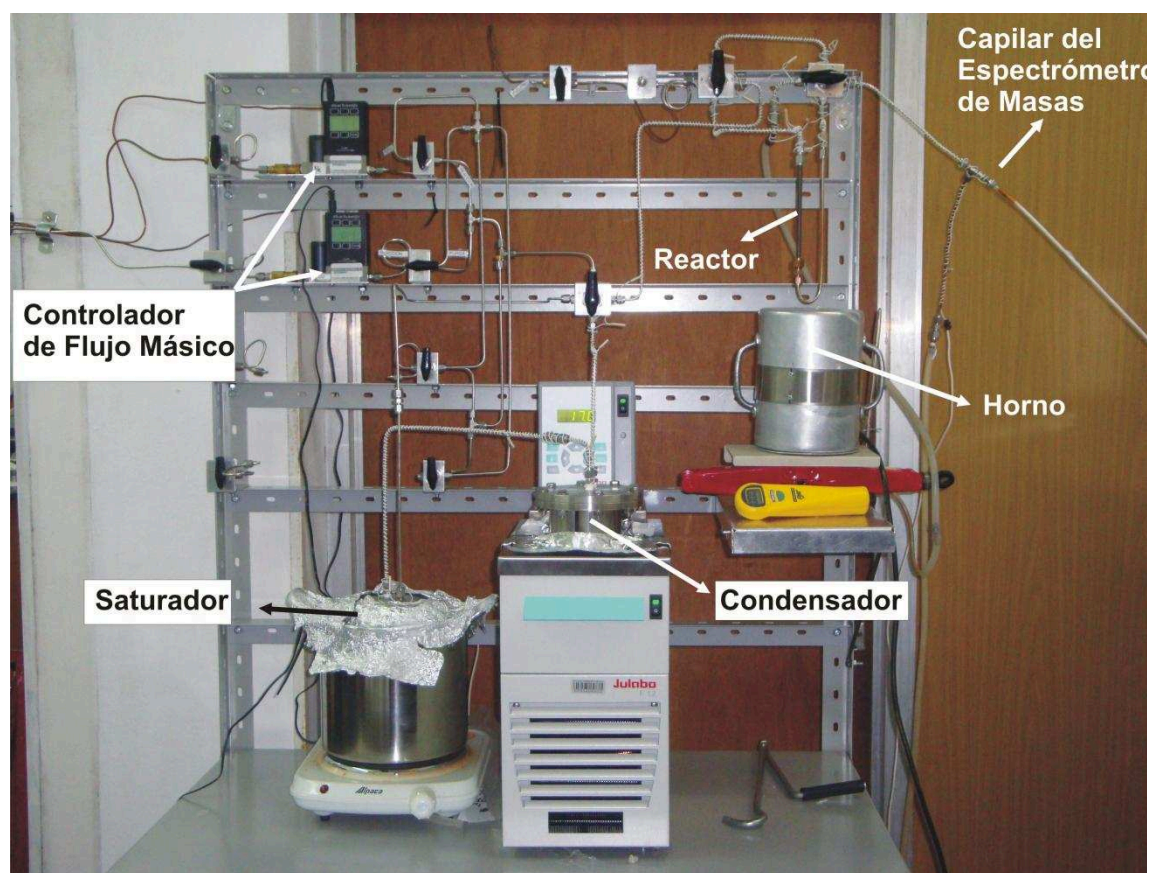


**Figura 1.11.** Esquema del equipo construido para la evaluación de los catalizadores en la reacción de WGS.

(MFC) Alicat Scientific Serie 16 (MC-XXSCCM-D, donde XX depende del rango de caudal de medición), mientras que los gases de pre-tratamiento se controlaron mediante una válvula aguja. A la salida de cada MFC se colocó una válvula de 3 vías, que permite purgar las líneas con He, o dirigir los gases hacia el reactor. Asimismo, antes de la entrada del CO al MFC se colocó una trampa de carbonilos rellena con cuarzo molido calefaccionado a 523 K aproximadamente.

Para la incorporación del agua a la mezcla de reacción se utilizó un sistema de saturación/condensación. El saturador consistió en un recipiente de 150 cm<sup>3</sup> lleno con agua deionizada (18MΩ) construido en acero inoxidable, sellado mediante un sistema de brida con O-ring de vitón. La temperatura del saturador se fijó en 308 K de manera de obtener

una corriente con un exceso de agua, y se burbujeó la mezcla de reacción (exceptuando el



**Figura 1.12.** Vista frontal del equipo construido para la evaluación de los catalizadores en la reacción de WGS.

CO<sub>2</sub> que se incorporó luego del saturador/condensador) constantemente. Asimismo, para lograr una adecuada saturación del gas inerte con el agua, el burbujeador consistió en tubo de acero inoxidable fritado con una porosidad de 0.2 $\mu$ m, el cual permitió la obtención de micro-burbujas que se distribuyeron uniformemente en todo el saturador. El exceso de agua del saturador se eliminó mediante un condensador el cual consistió en un recipiente similar al saturador, relleno con anillos Raschig de vidrio para asegurar la condensación. Para el control adecuado de la temperatura del condensador, la cual determina con precisión la concentración de agua en la mezcla reaccionante, se sumergió el mismo en un baño termostático Julabo modelo F12-MB. La temperatura del condensador se fijó de acuerdo a la concentración de agua necesaria para cada mezcla de reacción estudiada. Todas las líneas en contacto con agua gaseosa se calefaccionaron a 353 K mediante

resistencias de Nicrom envainadas en espaguetis de teflón.

Por otro lado, se pueden identificar tres válvulas de 4 vías que permiten operar el sistema para diferentes evaluaciones catalíticas (ver Figura 1.11). La válvula 4V-1 permite pasar los gases de reacción por el sistema de saturación/condensación de agua o desviarlos para ir directamente al reactor, es decir, permite operar con o sin agua en la mezcla (por ejemplo, para las medidas de oxidación de CO sobre los catalizadores de Pt). Por otro lado, mediante la válvula 4V-2, se puede seleccionar que gases se dirigen al reactor, es decir, permite elegir entre los gases de reacción y los del pretratamiento. Los gases que no se dirigen al reactor pasan por un bypass. Luego, mediante la válvula 4V-3 se selecciona hacia donde se dirige la salida del reactor, y el bypass, ya sea al MS o una purga.

La conversión de CO a partir de las señales del espectrómetro de masas se obtuvo de la siguiente manera:

$$X_{CO} = 100 \cdot (m_{28}^0 - m_{28}^T) / m_{28}^0$$

donde,  $m_{28}^0$  y  $m_{28}^T$  representan la señal de MS m/e= 28 u.m.a. inicial y a la temperatura T.

Debido a que el CO<sub>2</sub>, es decir el producto de la reacción presenta una contribución a la masa 28 debido a la fragmentación del mismo, es necesario corregir la señal de la masa 28. La magnitud de la contribución del CO<sub>2</sub> se determinó haciendo fluir CO<sub>2</sub> puro, la cual fue igual a 0.13 · m<sub>44</sub> (donde m<sub>44</sub> es la señal del MS m/e= 44 u.m.a). Por lo tanto  $m_{28}^0$  y  $m_{28}^T$  se calculan según:

$$m_{28}^0 = (m_{28}^{\max} - 0.13 \cdot m_{44}^{\max})^{\text{bypass}} - (m_{28}^{\min} - 0.13 \cdot m_{44}^{\min})^{\text{bypass}}$$

$$m_{28}^T = (m_{28}^T - 0.13 \cdot m_{44}^T)^{\text{reacción}} - (m_{28}^{\min} - 0.13 \cdot m_{44}^{\min})^{\text{bypass}}$$

donde,

- $m_{28}^{\max}$  y  $m_{44}^{\max}$ : señales de MS m/e iguales a 28 u.m.a. y 44 u.m.a. máximas obtenidas durante el bypass al reactor de la mezcla reaccionante.
- $m_{28}^{\min}$  y  $m_{44}^{\min}$ : señales de MS m/e iguales a 28 u.m.a. y 44 u.m.a mínimas obtenidas durante el bypass al reactor del He puro.



- 
- $m_{28}^T$  y  $m_{44}^T$ : señales de MS m/e iguales a 28 u.m.a. y 44 u.m.a obtenidas durante la reacción a una dada temperatura T.

### 1.9 Referencias

1. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
2. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1723-1732.
3. E. del Rio, Catalizadores de Oro Soportado sobre Óxidos Mixtos de tipo Ce-Zr. Influencia de las Condiciones de Pretratamiento sobre su Actividad en la Oxidación de CO, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, 2010.
4. M. López-Haro, Caracterización a Escala Atómica de Catalizadores de Au/Óxidos de Ce. Contribuciones de la Microscopia Electrónica de Aberraciones Corregidas, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 2010.
5. P. Stadelmann, Image Analysis and Simulation Software in Transmission Electron Microscopy. Microscopy and Microanalysis, 2003,9 (SupplementS03), 60-61.
6. E. J. Kirkland,, Advanced computing in electron microscopy. New York, 1998.
7. A. Trovarelli (Ed.), Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London, 2002.
8. H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colón, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, Appl. Catal. B-Env., 27 (2000) 49.
9. H. Vidal, J. Kaspar, M. Pijolat, G. Colón, S. Bernal, A. Cordón, V. Perrichon, F. Fally, Appl. Catal. B-Env., 30 (2001) 75.
10. D. Duprez, C. Descorme, en: A. Trovarelli (Ed.), Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London, 2002, p. 243.
11. M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, J. Catal., 193 (2000) 338-347.
12. N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kaspar, M. Graziani, G. Blanco, S. Bernal, Chem.



- Commun., (2000) 357-358.
13. A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J.T. Kiss, J. Catal., 169 (1997) 490-502.
  14. M.P. Yeste, J.C. Hernández, S. Bernal, G. Blanco, J.J. Calvino, J.A. Pérez-Omil, J.M. Pintado, Catal. Today, 141 (2009) 409–414.
  15. G. Bunker, Introduction to XAFS, A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, Cambridge University Press, New York, 2010.
  16. P. Norby, J.C. Hanson, Catal. Today, 39 (1998) 301-309.
  17. B. B. He, U. Preckwinkel y K. L. Smith, 2000, Advances in X-ray Analysis, 43 (2000) 273-280.
  18. A.P. Hammersley, S.O. Svensson, A. Thompson, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A, 346 (1994) 312.
  19. M. Newville, Fundamentals of XAFS, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, 2004
  20. M. Fernández-García, XANES analysis of catalytic systems under reactions conditions, Cataly. Rev., 44 [1] (2002) 59-121.
  21. B. Ravel, M. Newville, J. Synchrot. Radiat., 12 (2005) 537–541.
  22. G. C. Cabilla, Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería Química-Universidad Nacional del Litoral (2000).
  23. J. Sirita, S. Phanichphant, F.C. Meunier, Anal. Chem., 79 (2007) 3912-3918.
  24. . D. Baurecht, U.P. Fringeli; Rev. Sci. Instrum., 72 (2001) 3782-3792.
  25. A. Aguirre, A. Bonivardi, S. Matkovic, L. E. Briand, S. Collins, Top. Catal. 54 (2011) 229–235.
  26. A. Aguirre, S.E. Collins, Selective detection of reaction intermediates using concentration-modulation excitation DRIFT spectroscopy, Catal. Today (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.020>

27. D. Baurecht, I. Porth, U.P. Fringeli, *Vibr, Spectrosc.*, 30 (2002) 85-92.
28. A. Urakawaa, T. Bürgi, A. Baiker; *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 4902-4909.
29. A. Urakawa, T. Burgi, A. Baiker, *Chem. Phys.*, 324 (2006) 653–658.