



Procedimiento para la determinación de la dispersión metálica de catalizadores heterogéneos mediante quimisorción por pulsos haciendo uso del equipo AutoChem II 2920.

Quimisorción por pulsos de CO en catalizadores de 3%Au soportado enTiO₂

Viridiana Maturano Rojas

10-Enero-2024

Proyecto Interno

**Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)
Financiamiento CONACHYT A1-S-18269**

Procedimiento para la determinación de la dispersión metálica de catalizadores heterogéneos mediante quimisorción por pulsos haciendo uso del equipo AutoChem II 2920

Viridiana Maturano Rojas

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Resumen

Un análisis de quimisorción por pulsos es una herramienta de caracterización bastante útil ya que mediante la aplicación de dosis medidas y controladas de un gas reactivo a la muestra hasta la saturación, es posible obtener parámetros como son el área de superficie activa, el porcentaje de dispersión metálica y el tamaño promedio de partícula activa. En el área de catálisis heterogénea es particularmente útil porque proporciona la información necesaria para dilucidar la estructura y química de superficie del material activo antes y después de reacción, de tal manera que se hace posible estudiar incluso el envenenamiento de un catalizador y/o dar seguimiento a la degradación de la actividad catalítica a lo largo del tiempo de uso.

Hoy en día, el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) cuenta entre su infraestructura con un sistema de caracterización de catalizadores automatizado, AutoChem II 2920, de la marca Micromeritics, el cual permite realizar análisis a temperatura programada (reducción y oxidación) y análisis de quimisorción por pulsos de monóxido de carbono e hidrógeno. Dado el potencial del equipo, es del interés del LUNA estudiar en primera instancia el funcionamiento del equipo y desarrollar un procedimiento para realizar pruebas de quimisorción por pulsos en catalizadores heterogéneos, el cual sirva como precedente para realizar pruebas de esta índole de manera rutinaria.

Índice

	Nomenclatura.....	3
	Introducción.....	4
1	Descripción general del equipo AutoChem II 2920.....	6
1.1	Componentes del equipo y accesorios.....	6
1.2	Requerimiento de gases.....	8
2	Funcionamiento del equipo AutoChem II 2920.....	9
3	Procedimiento y condiciones experimentales.....	11
3.1	Preparación de la muestra.....	11
3.1.1	Selección de la muestra analizada y condiciones de análisis.....	14
4	Configuración del software.....	16
4.1	Programación de la macros.....	16
5	Resultados.....	29
5.1	Diseño de la macros.....	29
5.2	Tratamiento de datos.....	32
6	Conclusiones.....	48
	Referencias bibliográficas.....	49

Nomenclatura

Abreviación (orden alfabético)	
<i>Ar</i>	<i>Argón</i>
<i>CO</i>	<i>Monóxido de carbono</i>
<i>DIN</i>	<i>Instituto Alemán de Normalización</i>
<i>DPU</i>	<i>Depósito precipitación con urea</i>
<i>H₂</i>	<i>Hidrógeno</i>
<i>He</i>	<i>Helio</i>
<i>LUNA</i>	<i>Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental</i>
<i>MFC</i>	<i>Controlador de flujo másico</i>
<i>N₂</i>	<i>Nitrógeno</i>
<i>NH₃</i>	<i>Amoníaco</i>
<i>O₂</i>	<i>Oxígeno</i>
<i>QPCO</i>	<i>Quimisorción por pulsos de CO</i>
<i>QPH₂</i>	<i>Quimisorción por pulsos de hidrógeno</i>
<i>TCD</i>	<i>Detector de conductividad térmica</i>
<i>TiO₂</i>	<i>Óxido de titanio</i>
<i>TP</i>	<i>Tamaño de partícula</i>
<i>TPO</i>	<i>Oxidación a temperatura programada</i>
<i>TPR</i>	<i>Reducción a temperatura programada</i>
<i>DM</i>	<i>Dispersión metálica</i>

Introducción

En la actualidad, las nanopartículas metálicas soportadas son la base del trabajo de numerosos grupos de investigación debido a que presentan propiedades físicas y químicas diferentes a las de los metales en el bulto. Estas propiedades distintas dan lugar a una gran cantidad de aplicaciones en muchas áreas del conocimiento, entre ellas, la electrónica, catálisis, medicina, agricultura, biotecnología, cosméticos, revestimientos, envases, remediación ambiental, entre otras. Particularmente, en la catálisis heterogénea se ha demostrado que la actividad catalítica de un catalizador basado en nanopartículas metálicas soportadas está íntimamente ligada al área de superficie activa por volumen de catalizador, motivo por el cual es indispensable determinar la cantidad de partículas metálicas disponibles en la superficie del soporte, es decir, conocer la dispersión metálica (Camposeco et al., 2023; Ullah et al., 2021; Ilieva et al., 2020).

La adsorción química o quimisorción en un material sólido tiene lugar cuando hay una reacción entre el adsorbente y el adsorbato dando lugar a enlaces covalente o iónicos. De acuerdo al instituto alemán de estandarización, DIN, los experimentos de quimisorción para medir dispersión metálica se pueden clasificar en técnicas volumétricas, de flujo y gravimétricas. Aunque cada una de las técnicas antes mencionadas poseen ventajas y desventajas, en particular, la determinación de la dispersión metálica mediante técnicas de flujo se caracterizan porque son rápidas en comparación con las mediciones volumétricas y gravimétricas, no se detectan enlaces débiles entre el adsorbente y el adsorbato, no es necesaria una medición preliminar del volumen muerto y la medición se puede ajustar para muestras con cantidades pequeñas. Por otro lado, esta metodología se puede dividir en técnicas de pulso y de flujo continuo (Friedland et. al., 2020).

Hoy en día, la quimisorción por pulsos es la técnica más utilizada para determinar el área superficial activa, el porcentaje de dispersión de metal y el tamaño de partícula activa. Esta técnica consiste en aplicar pulsos medidos de un gas reactivo a la muestra, por ejemplo, H_2 o CO . En este proceso, la muestra es dosificada con el gas de análisis utilizando un *loop* de inyección hasta que cada sitio activo haya reaccionado. Es importante entender que la molécula de prueba se adsorbe y reacciona en la superficie

de las partículas metálicas accesibles al gas considerando la estequiometría de la reacción. Después de que los sitios activos reaccionan por completo, los volúmenes de gas inyectados discretamente emergen sin cambios. La cantidad quimisorbida es la diferencia entre la cantidad total de gas reactivo inyectado y la cantidad que no reaccionó con los sitios activos de la muestra. El tamaño de cada pulso está determinado por el volumen del *loop*.

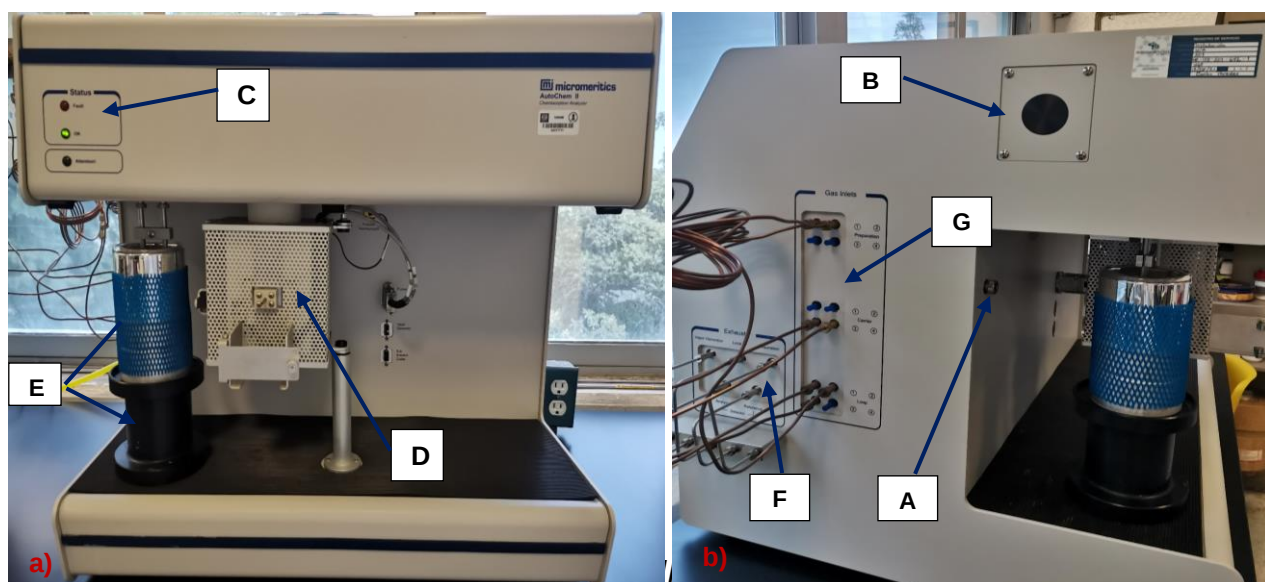
Aunque las técnicas de quimisorción pueden ser rápidas y fáciles de implementar, en muchas ocasiones no se obtienen resultados fiables y reproducibles de dispersión metálica cuando los soportes también pueden quimisorber la molécula de prueba, motivo por el cual los resultados obtenidos mediante quimisorción de pulsos usualmente son complementados o ratificados haciendo uso de otras técnicas de caracterización, por ejemplo, difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) (M. Alves et al., 2011).

En el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) se trabaja en la síntesis de catalizadores heterogéneos cuya finalidad es catalizar reacciones de interés ambiental, por ejemplo, la reacción de oxidación de CO, oxidación total de formaldehído y propano, combustión de hollín y producción fotocatalítica de hidrógeno, por lo que es necesario caracterizar estos materiales para poder dilucidar su participación en cada una de las reacciones mencionadas. Considerando lo anterior, el LUNA cuenta con un equipo de caracterización de catalizadores AutoChem II 2920 de la marca Micromeritics, equipo que permite entre otros análisis, realizar experimentos de quimisorción por pulsos. Dado lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo establecer un procedimiento operativo estándar que sirva como ejemplo y guía para facilitar a los usuarios del LUNA el diseño y realización de los análisis de sus muestras mediante la técnica ya mencionada.

1 Descripción general del equipo AutoChem II 2920

1.1 Componentes del equipo y accesorios

El equipo AutoChem II 2920 (Fig. 1), de la marca Micromeritics, es un sistema de caracterización de catalizadores automatizado que permite realizar experimentos a temperatura programada y quimisorción por pulsos. En la tabla 1 se presentan los principales componente de este equipo y una breve descripción de ellos (Micromeritics Instrument Corporation, junio 2018).



Fuente: Elaboración de la autora

Tabla 1. Principales componentes del equipo AutoChem II 2920

Fuente: Elaboración de la autora.

Componente		Descripción
A	Puerto del septum	Permite inyectar gas en un análisis
B	Puerto del espectrómetro de masas	Permite conectar de forma opcional un espectrómetro de masas
C	Luz LED	Indica la comunicación entre el analizador y la computadora:

		-Rojo: indica una falla. Se ilumina cuando no hay comunicación con la computadora. Cuando la aplicación del analizador se cierra, se iluminan simultáneamente el LED rojo y el etiquetado como Atención. -Verde: indica una comunicación normal. -Atención: Cuando parpadea, indica que se requiere la atención del operador. Verificar las instrucciones que aparecen en la pantalla de la computadora. Esta luz parpadea si se incluyó un paso de “Espera” que requiere la acción del operador en los pasos del experimento. Después de realizar la acción solicitada, hacer clic en “Aceptar”. El parpadeo debe detenerse.
D	Horno	Controla la temperatura de la muestra
E	Dewar y soporte del dewar	Dewar y soporte de dewar
F	Puertos de salida del gas	Permite la salida segura de los gases
G	Puertos de entrada de gas	Para conectar los gases de preparación, <i>carrier</i> y el <i>loop</i> .

Por otra parte, este instrumento también cuenta con otros accesorios (Fig. 2):

- CryoCooler. Este aditamento permite iniciar los análisis a temperaturas por debajo del ambiente (hasta -100°C). También se puede utilizar para incrementar la velocidad a la que desciende la temperatura del horno después de un análisis.
- KwikCool. Ayuda a disminuir rápidamente la temperatura del horno hasta casi la temperatura ambiente, lo que reduce el tiempo de análisis y aumenta el rendimiento. La versión Vortex KwikCool utiliza aire comprimido para enfriar el aire sin un dewar.

- Celdas. La celda está hecha de cuarzo fundido por lo que tiene la capacidad de soportar la temperatura máxima de operación del horno (1100°C). La celda en forma de “U” se compone de un tubo de entrada más grande en el que se coloca la muestra en comparación al tubo de la salida por donde fluye el gas después de pasar por el lecho de muestra. El tipo de muestras que pueden ser colocadas en la celda son polvos y gránulos de hasta 9 mm de diámetro.

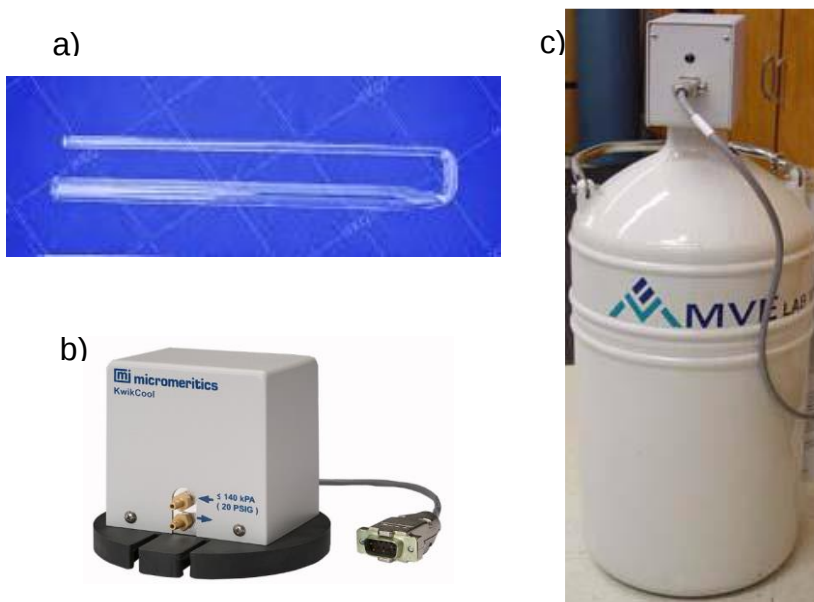


Fig. 2 Accesorios: a) celdas para muestra, b) KwikCool, c) CryoCooler

Fuente: Elaborada por la autora.

1.2 Requerimiento de gases

Para el buen funcionamiento del equipo AutoChem II 2920 y la adecuada realización de cada uno de los análisis que es posible programar en el equipo, es necesario contar con determinados gases, mismos que deben estar ubicados cerca del analizador y cuya presión de alimentación no deberá exceder los 30 psi (200 kPa). La pureza de los gases debe ser del 99.999% y libres de agua.

Como se muestra en la Fig. 1, a un costado del equipo se encuentran los puertos de entrada de los gases (componente 1). Está área del equipo se divide en 3 zonas (*carrier*, *loop* y preparación) y cada zona permite conectar hasta 4 gases diferentes.

Los gases comúnmente utilizados son los siguientes:

- *Carrier*: He, Ar y otros gases inertes u otras mezclas.
- *Loop* (análisis): H₂, CO, O₂, N₂, NH₃ (máximo 15% NH₃ en helio).
- Preparación: H₂, O₂, He, Ar, y otros.

2 Funcionamiento del equipo AutoChem II 2920

La parte esencial del equipo de caracterización AutoChem II es su detector de conductividad térmica (TCD), el cual está constituido por dos filamentos de níquel-hierro bañados con oro, lo cual les confiere resistencia contra los gases corrosivos. Ambos filamentos son exactamente iguales, es decir, que poseen la misma resistencia. De manera general, los gases que pasan por el detector enfrían el filamento extrayendo calor. La rapidez con la que cualquier tipo de gas elimina el calor del detector está determinada por su conductividad térmica: un gas con alta conductividad térmica enfría el filamento rápidamente y se requiere más energía para mantener su temperatura; mientras que un gas con menor conductividad térmica elimina el calor del filamento lentamente. Dado lo anterior, el TCD detecta estos cambios como un aumento o disminución en la cantidad de energía requerida para mantener el filamento a una temperatura constante y se manifiestan en un cambio en la señal.

Durante un experimento de quimisorción por pulsos, el gas de análisis (mezcla de gas reactivo en balance con un gas inerte) pasa de forma continua y llena un *loop*. Por otra parte y de forma paralela un flujo de gas inerte corre a través del equipo y es dividido para seguir dos caminos: una cierta cantidad fluye a través de la muestra (*carrier*) y la misma proporción va directamente al filamento de referencia (Fig.3). En este punto del análisis, al no haber reacción con la muestra, la conductividad térmica del gas que pasa por la muestra y la conductividad térmica del gas que llega al filamento de referencia es la misma. Posteriormente, cuando un pulso es programado y el gas inerte (*carrier*) toma el volumen del gas contenido en el *loop* y lo inyecta en la muestra existe una reacción, lo cual provoca cambios en la composición del gas y por lo tanto en su conductividad térmica. El detector se encarga de medir la diferencia de conductividad térmica del gas que fluye por la muestra y se compara con el flujo que llega al filamento de referencia, observándose un cambio en la señal (pico de adsorción). El volumen de gas inyectado

reacciona con cada sitio activo. Una serie de pulsos son programados hasta que todos los sitios hayan reaccionado. Una vez que los sitios activos han reaccionado completamente, los volúmenes de gas discretamente inyectados salen de la celda de muestra sin cambios. La cantidad quimisorbida es la diferencia entre la cantidad total de gas reactivo inyectado y la cantidad que eluyó de la muestra. La cantidad de cada pulso de gas reactivo está determinada por el volumen del *loop* (Micromeritics Instrument Corporation, julio 2009).

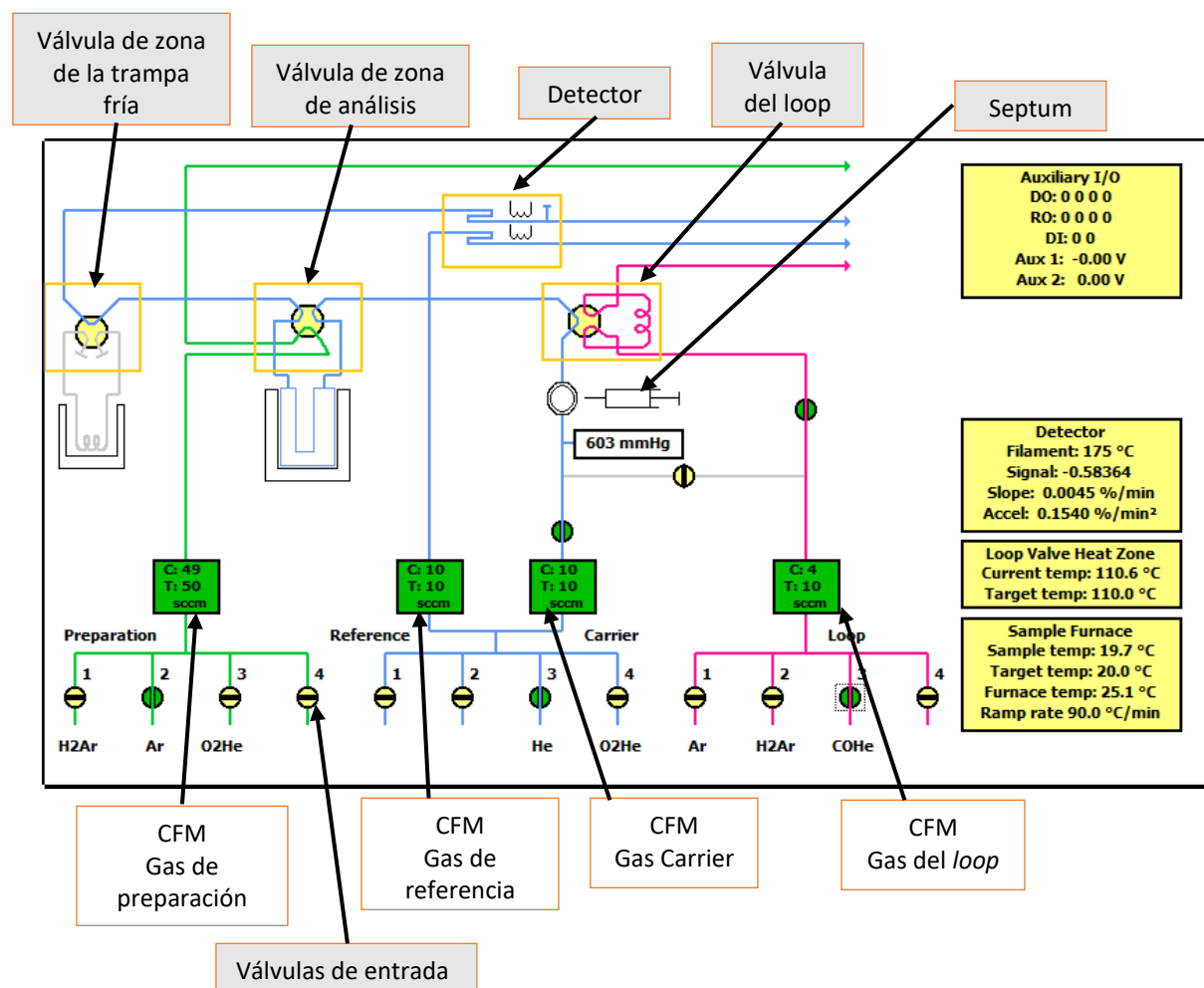


Fig. 3. Diagrama de los componentes y camino que siguen los gases en el equipo
AutoChem II 2920

Fuente: Elaborada por la autora.

Es importante que el usuario tenga presente que gran parte de la información presentada en este informe, así como material adicional y explicaciones amplias sobre el tema pueden ser consultados en los manuales previamente referenciados, los cuales pueden ser descargados desde la página electrónica de la compañía Micromeritics <https://www.micromeritics.com/resources/user-manuals/>.

3 Procedimiento y Condiciones Experimentales

3.1 Preparación de la muestra

La preparación de la muestra es un procedimiento que consiste en colocar el material que se va a analizar en la celda de cuarzo y ajustarla en el equipo AutoChem II. Para llevar a cabo este procedimiento, se debe contar con los siguientes accesorios:

- Celda de cuarzo
- Varilla de vidrio
- Guantes resistentes al calor
- Lana de cuarzo
- Embudo de vidrio
- Tuercas y ferrules de retención
- Soporte para pesar la celda
- Limpia pipas
- O-rings del no. 9 y 13
- Balanza
- Llave de 3/8"

Los pasos a seguir para preparar cada una de las muestras que se requiera analizar son los siguientes:

1. Colocar una pequeña cantidad de lana de cuarzo en el fondo de la celda (compartimento de entrada) con ayuda de la varilla de vidrio hasta formar una cama lo más uniforme posible. Es importante no compactar demasiado la lana de cuarzo, ya que el gas podría no fluir adecuadamente a través de la celda y provocar un aumento de presión durante el análisis que podría dañar del equipo.
2. Poner el soporte para pesar la celda en la balanza y tarar. Pesar la celda con la cama de lana de cuarzo con la finalidad de obtener el peso de la celda vacía. Registrar el valor.

3. Colocar la muestra sobre la cama de cuarzo con ayuda del embudo de vidrio lo que permitirá minimizar la pérdida de material. El limpia pipas permite limpiar la muestra que puede quedarse adherida en las paredes de la celda.
4. Colocar el soporte de la celda en la balanza y tarar. Pesar la celda con la muestra y registrar el valor.
5. Para montar la celda en el equipo, primero se deberá deslizar cuidadosamente las tuercas y ferrules de retención en la entrada y salida de la celda. Posteriormente colocar el o-ring Kalrez de número 13 en la punta de la entrada y el o-ring del número 9 en la salida. Verificar que los o-rings estén limpios y libres de grietas para asegurar un buen sellado. Reemplazarlos si poseen algún defecto.
6. Deslizar la celda en el puerto del equipo hasta el tope. El termopar debe quedar dentro de la celda (del lado donde está colocada la muestra). Para asegurar un resultado confiable, el termopar debe quedar ubicado ligeramente por arriba de la muestra sin tocarla (aproximadamente de 2 a 3 mm).
7. Atornillar ambas tuercas de retención de la celda con los dedos. La Fig. 4 muestra el ensamble de la muestra en el equipo y las partes mencionadas durante el proceso.
8. Finalmente, cerrar y asegurar el horno



Fig. 4. Ensamble de la celda con muestra en el equipo AutoChem II 2920

Fuente: Elaboración de la autora.

La posición del termopar puede ser ajustada accedendo a la zona de calentamiento de la válvula de análisis (Fig. 5), la cual se encuentra localizada en la parte superior del panel del equipo. El procedimiento para ajustar el termopar es el siguiente:

1. Jalar de la manija hacia arriba para abrir el panel superior (bisagras) y abrir el panel frontal para un mejor acceso.
2. Retirar la cubierta de la zona de la válvula, que es la segunda cubierta de izquierda a derecha (la tapa de la zona se mantiene en su lugar mediante dos perillas. La cubierta se retira tirando de las perillas al mismo tiempo hacia afuera hasta que se suelta la cubierta.
3. Remover el material de aislamiento.
4. Con ayuda de la llave de 3/8" desenroscar ligeramente la tuerca ubicada en la parte inferior derecha. Ajustar la altura del termopar y volver a enroscar la tuerca.
5. Colocar en su lugar el material de aislamiento, volver a colocar la cubierta de la zona de la válvula y cerrar el panel superior.

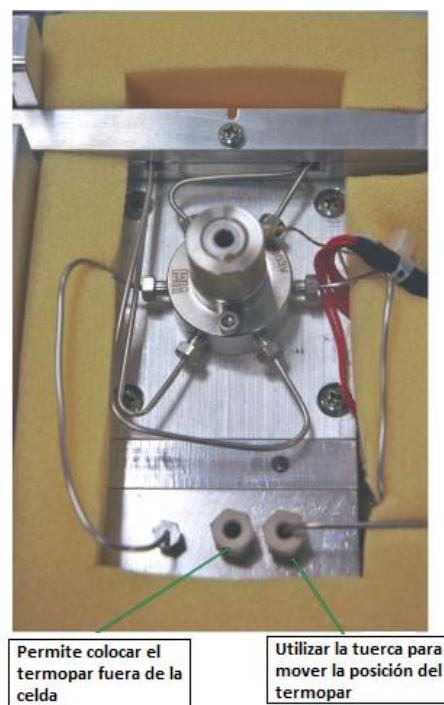


Fig. 5. Manipulación del termopar ubicado en la parte interna superior del equipo

Fuente: Tomada de MicroActive AutoChem II 2920 - Operator Manual, 292-42831-01 (Rev), junio 2018 y modificada por la autora.

Por otra parte, hay tres elementos que deben ser considerados y configurados (Ver sección 4) previamente antes del análisis.

- Selección y conexión de los gases a utilizar:
 - Mezcla 10% H_2 /Ar (gas de preparación)
 - Mezcla 10%CO/He o Mezcla 10% H_2 /Ar (*loop*)
 - Helio (gas *carrier*)

3.1.1 Selección de la muestra analizada y condiciones de análisis

Se ha observado que algunos de los parámetros experimentales que determinan el éxito de un adecuado análisis de quimisorción por pulsos son, la naturaleza del gas reactivo y gas acarreador (es necesario que exista una diferencia importante de conductividad térmica), la concentración de los gases, el flujo, la naturaleza y cantidad del material analizado.

Por otra parte, también se ha reportado que previo a las pruebas de quimisorción es deseable una limpieza o preparación de la muestra. Esto generalmente se logra aumentando gradualmente la temperatura de la muestra mientras se hace fluir una corriente de gas, lo cual permite eliminar adsorbatos no deseados en la superficie o asegurar una superficie activa (Hinrichsen et. al., 2000; Menegazzo et. al., 2006; M. Alves et. al., 2011). El gas que fluye puede ser inerte o bien, pueden usarse gases químicamente activos para activar in situ la superficie.

En el equipo AutoChem II 2920 ubicado en el LUNA algunos de los parámetros antes mencionados ya se encuentran establecidos; la naturaleza y concentración de las mezclas utilizadas para realizar la quimisorción por pulsos (mezcla 10% de monóxido de carbono balance helio y mezcla 10% hidrógeno balance argón), motivo por el cual los experimentos realizados debieron ajustarse a estos parámetros.

Considerando lo antes mencionado, durante el presente trabajo se elaboró una metodología que permitiera llevar a cabo la preparación y análisis por quimisorción de pulsos de una muestra sintetizada en el LUNA. Para este efecto se seleccionó un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas de oro depositadas al 3% en peso en TiO_2 P25 de la marca Evonik; este catalizador fue preparado mediante el método

depósito precipitación con urea (DPU) y activado a 300°C con una rampa de 2°C/min en atmósfera de H₂/Ar (Zanella et al., 2005; Zanella y Louis, 2005).

De manera general, se diseñó una macros (*VER Sección 4.1*) que de forma automatizada permitiera someter al catalizador a un proceso para limpiar su superficie. Este proceso consistió en tratar térmicamente una cierta cantidad de la muestra a 100°C siguiendo una rampa de 5°C/min con un flujo de 50 ml/min de una mezcla al 10% hidrógeno balance argón, mantener dicha temperatura durante 30 min y finalmente enfriar a temperatura ambiente el sistema en flujo de argón (50 ml/min).

Posteriormente, con la finalidad de determinar el área de superficie activa, el porcentaje de dispersión del metal y el tamaño promedio de partícula activa aplicando dosis medidas de gas reactivo a la muestra, el proceso de quimisorción de pulsos consistió en hacer pasar como gas carrier un flujo de 50 ml/min de helio y 20 ml/min de la mezcla 10%CO/He por el *loop*. Durante el experimento, el *loop* es llenado cada determinado tiempo y posteriormente arrastrado por el gas gas carrier e inyectado en la muestra. El gas reacciona con cada sitio activo hasta que todos los sitios hayan reaccionado. Una vez que los sitios activos han reaccionado completamente, los volúmenes de gas inyectados en la celda salen sin cambios. La cantidad quimisorbida es la diferencia entre la cantidad total de gas reactivo inyectado y la cantidad que eluyó de la muestra. La cantidad de cada pulso de gas reactivo está determinada por el volumen del *loop* (0.5462 cm³). En el experimento se programaron un total de 20 pulsos pero el equipo puede dejar de inyectar automáticamente si no observa cambios significativos.

Un parámetro importante que fue evaluado considerando la carga metálica de la fase activa fue la cantidad de material que deber ser analizado para obtener resultados confiables, así como la naturaleza de la mezcla utilizada durante los pulsos de quimisorción y la reproducibilidad de los resultados. Los experimentos ser realizaron colocando 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 g de catalizador.

4 Configuración del software

El software *MicroActive for AutoChem II* permite controlar el equipo, así como programar una amplia variedad de funciones de preparación y análisis de un experimento de forma relativamente sencilla. Es necesario crear un archivo que contenga toda la información de la muestra y una lista de pasos específicos (macros) que seguirá el analizador para realizar los experimentos. Posteriormente, el instrumento realiza automáticamente el análisis, es decir, se encarga de controlar la mezcla de gases y el flujo de cada uno de ellos, así como monitorear la temperatura y presión en el sistema. Además, registrará automáticamente los datos experimentales. Una vez concluido el análisis, el software proporciona las herramientas necesarias para poder tratar los datos y crear informes que contengan resultados confiables. El software acepta programar hasta 99 experimentos y cada experimento hasta 99 pasos. En general, a través del software es posible programar una amplia variedad de funciones de preparación y análisis automáticamente, sin embargo, es indispensable que el usuario tenga claro que implica cada paso programado dentro del experimento.

4.1 Programación de la macros

Para poder llevar a cabo experimentos de quimisorción de pulsos de CO es indispensable conocer y familiarizarse con las funciones básicas del software *MicroActive for AutoChem II*. La Fig. 6 muestra los comandos generales del software y las herramientas a la que se puede tener acceso al desplegar cada uno de ellos.

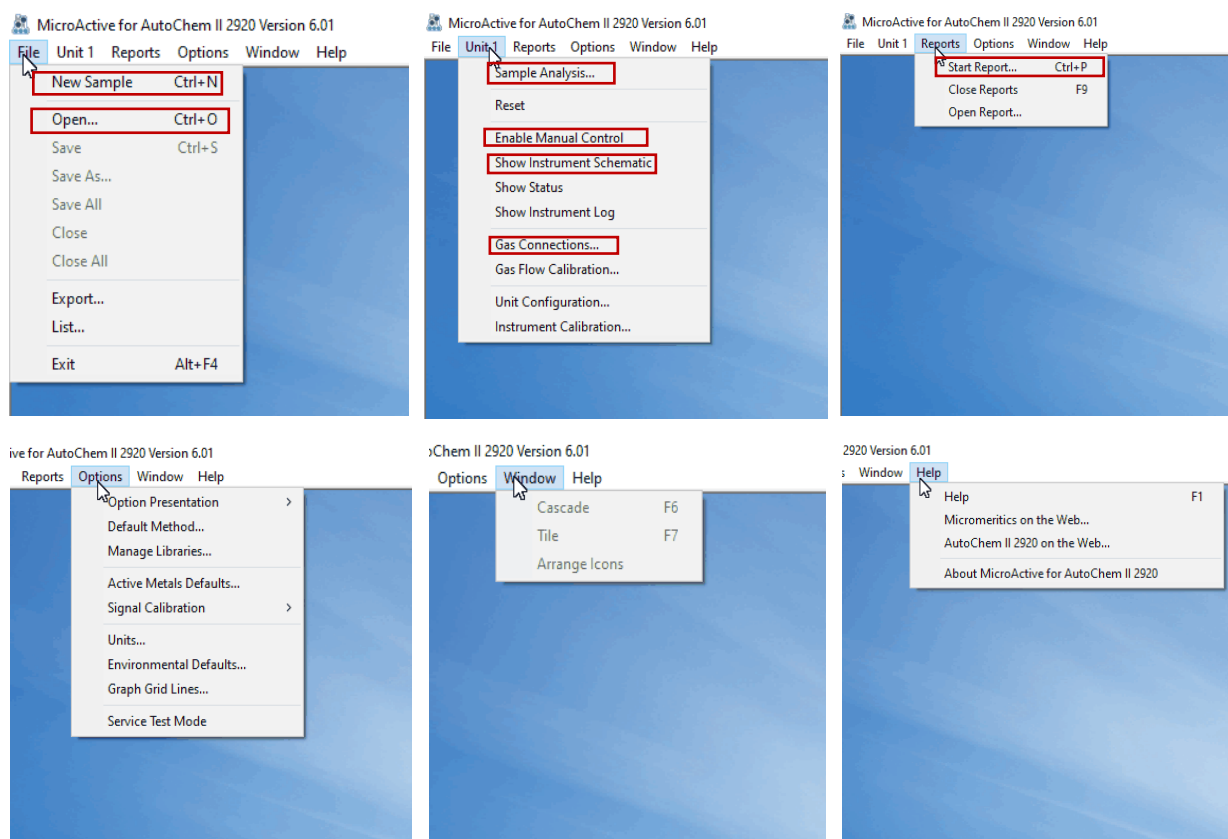


Fig. 6. Despliegue de los comandos generales del software *MicroActive for AutoChem II*

Fuente: Elaboración de la autora.

Para diseñar la macros o conjunto de acciones que posteriormente el equipo ejecutará de forma automática para llevar a cabo un análisis de quimisorción de pulsos, se deberá seleccionar del menú general el comando *File* y posteriormente seleccionar *New Sample* (Fig. 6). Enseguida se desplegará una ventana nueva en la que se presentarán 3 pestañas: *Sample Description*, *Analysis Conditions* y *Report Options*.

- *Sample Description*. Permite al operador establecer la información básica de la muestra a analizar (nombre de la muestra, operador, remitente y peso de la muestra) (Fig. 7a). Por otra parte, como se observa en la Fig. 7b, para un análisis por quimisorción de pulsos resulta indispensable seleccionar y dar clic en *active metals*, lo cual permitirá visualizar otro cuadro de diálogo en el cual es posible especificar hasta 20 elementos. Cada elemento seleccionado debe contener los siguientes datos: peso atómico, área de la sección transversal atómica del

elemento (nm^2), densidad (g/cm^3), porcentaje en peso de cada elemento contenido en la muestra y porcentaje de metal reducido durante la preparación. Los valores de X y Y especifican la fórmula empírica para metal y oxígeno respectivamente en un óxido metálico. Posteriormente, al hacer clic en el ícono *Adsorptive...* (Fig. 7c) se despliega una nueva ventana que permite seleccionar el gas o mezcla adsorbente, así como su factor de estequiometría asociado. Los factores de estequiometría para cada gas son específicos del metal. Este factor se define como los moles de especies metálicas cubiertas por mol de adsorbente.

- *Analysis Conditions.* En esta sección se introducen los pasos que constituirán la macros, misma que el equipo ejecutará de forma automática para llevar a cabo el análisis. Al seleccionar la opción *Insert...*, se despliega una ventana con 4 opciones: *Experiment, Gas Calibration, Loop Calibration y Vapor Calibration* (Fig. 8b); el usuario deberá optar por *Experiment*, lo cual dará paso a una nueva ventana (Fig. 9) y el inicio de la programación de la macros. En la nueva ventana, es factible ingresar una pequeña descripción del experimento y seleccionar de entre varias opciones el tipo de análisis (*Pulse Chemisorption*). Además, se muestran cuatro casillas que corresponden a las condiciones iniciales del experimento. En la Fig. 10 se presentan los valores y detalles correspondientes a las casillas *Zones...*, *Outputs...* y *Peaks...*, mismos que no deberán ser modificados. Por otra parte, en la Fig. 11 se detalla la sección correspondiente a *Gas Flows...*, en donde el usuario puede establecer hasta 3 flujos diferentes en las casillas denominadas *Prep Gas, Carrier/Reference y Loop Gas*, asimismo se puede determinar la velocidad del flujo y al seleccionar la opción *Blend carrier and loop gases* mezclar y diluir de los gases. Los gases pueden fluir a través de la trampa y la zona de análisis al marcar las opciones *trap y analyze*, de lo contrario el gas fluye por un bypass. En el caso de las opciones *loop valve y vapor valve* siempre se selecciona *Fill y Bypass* respectivamente.

a)

C:\MicroActive for A...000-246 3Au-TiO2 TT300°C H2-Ar.SMP

Sample Description Analysis Conditions Report Options

Method: Default

Sample: 000-246 3%Au-TiO2

Operator: Viridiana Maturano

Submitter:

Mass

☒ Enter ☐ Calculate

Sample mass: 0.2056 g Empty tube: 1.0000 g

Sample + tube: 1.2056 g

0.2056 g

Comments:

TT300C H2-Ar 5C/min - 30 min.

Active Metals... Add Log Entry... Replace All...

Save Close Advanced Preview

c)

	Adsorptive	Stoichiometry Factor
1	Carbon Monoxide-Helium	1.000
2	<None>	1.000
3	<None>	1.000
4	<None>	1.000
5	<None>	1.000
6	<None>	1.000
7	<None>	1.000
8	<None>	1.000
9	<None>	1.000
10	<None>	1.000
11	<None>	1.000
12	<None>	1.000

OK Cancel

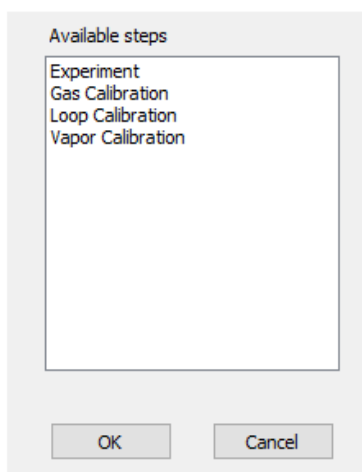
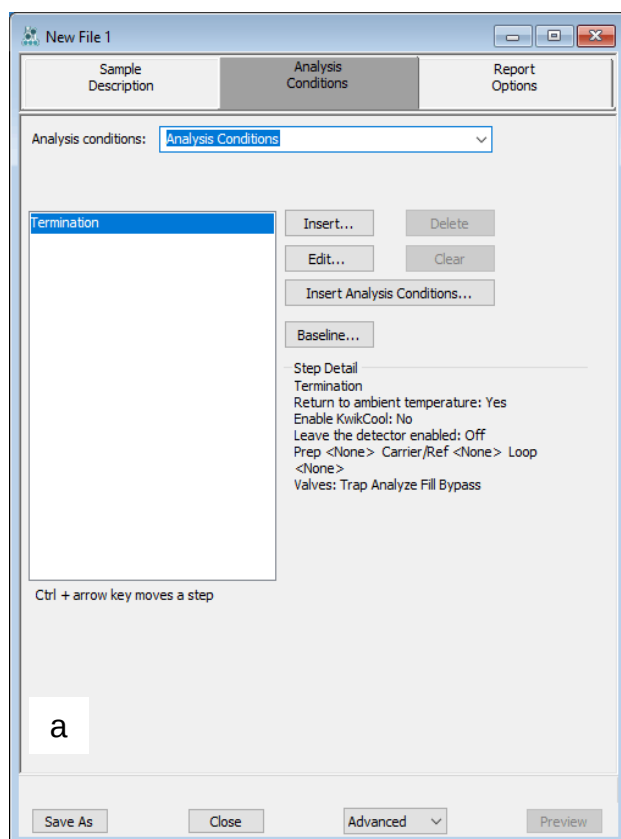
b)

	Element	Atomic Weight	Atomic Cross Sect. Area (nm ²)	Density (g/cm ³)	% of Sample Mass	% Reduced	MxOy X	MxOy Y
1	gold	196.9665	0.0870	18.900	3.00	100.00	1	0
2	chromium	51.9960	0.0635	7.190	0.00	100.00	1	0
3	cobalt	58.9330	0.0662	8.900	0.00	100.00	1	0
4	copper	63.5400	0.0680	8.960	0.00	100.00	1	0
5	molybdenum	95.9400	0.0730	10.220	0.00	100.00	1	0
6	nickel	58.7100	0.0649	8.902	0.00	100.00	1	0
7	palladium	106.4000	0.0787	12.020	0.00	100.00	1	0
8	platinum	195.0900	0.0800	21.450	0.00	100.00	1	0
9	rhenium	186.2000	0.0649	21.020	0.00	100.00	1	0
10	rhodium	102.9050	0.0752	12.410	0.00	100.00	1	0

Adsorptive... Insert Delete Clear Append

Fig. 7. Diseño de la macros: Ventana *Sample Description*

Fuente: Elaboración de la autora.



b

Fig. 8. Diseño de la macros: a) Ventana *Analysis Conditions*, b) *Pasos disponibles*

Fuente: Elaboración de la autora.

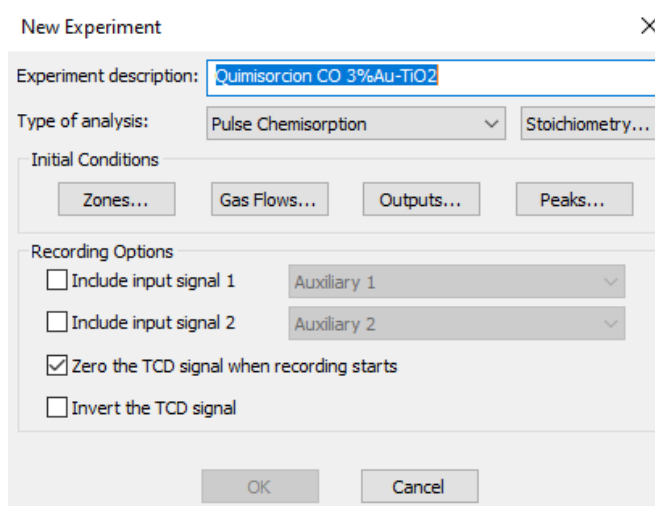


Fig. 9. New Experiment

Fuente: Elaboración de la autora.

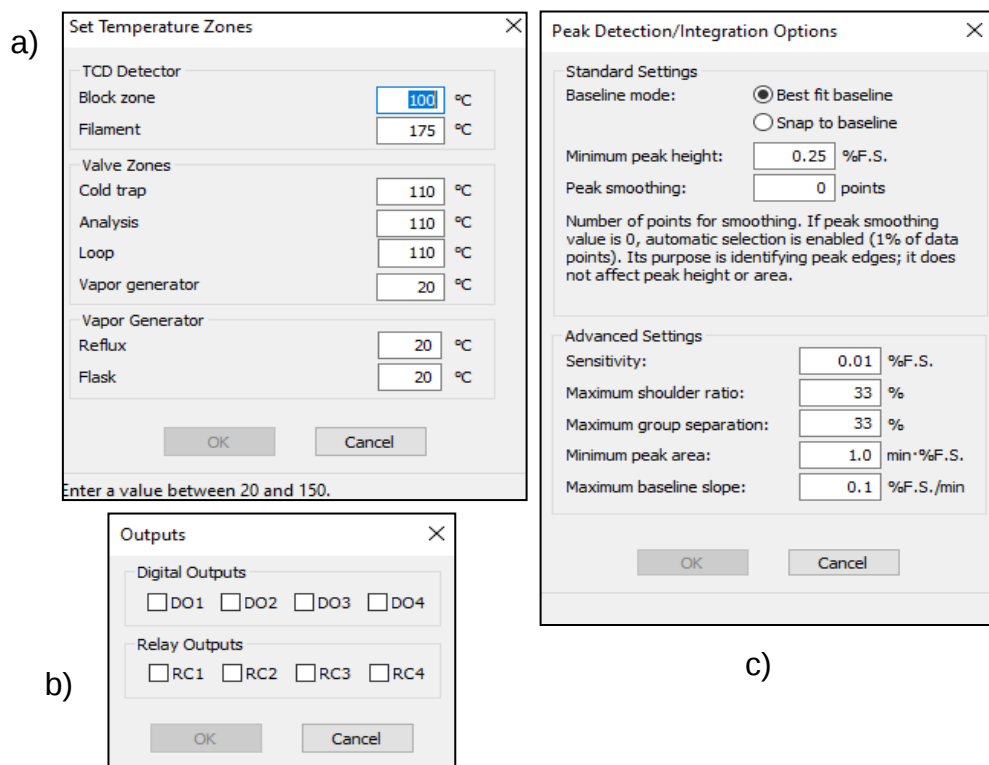


Fig. 10. a) Zones..., b) Outputs..., Peaks...

Fuente: Elaboración de la autora.

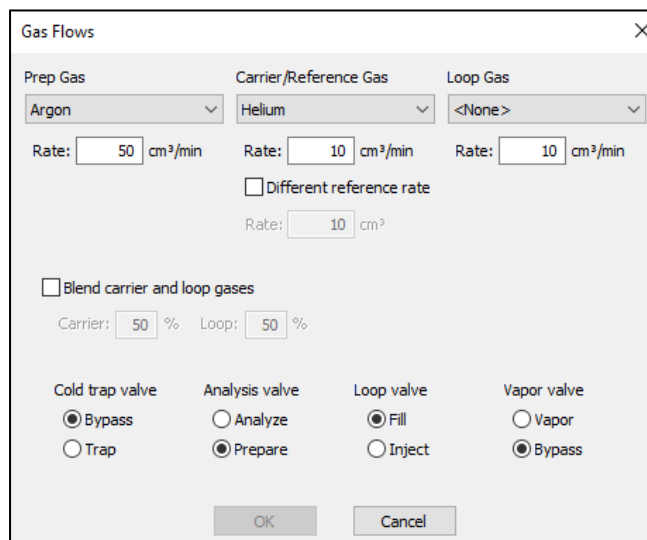


Fig. 11. Ventana Gas Flows

Fuente: Elaboración de la autora.

Una vez que se ha insertado un experimento y establecido las condiciones iniciales es posible agregar pasos individuales para completar el experimento. En la pestaña de *Analysis Conditions*, posicionarse en la opción *Termination* y dar clic nuevamente en *Insert...*, esto permitirá visualizar una serie de instrucciones específicas (Fig. 12) mismas que en conjunto constituirá la macros. En términos generales, los experimentos pueden personalizarse dependiendo de las necesidades o requerimientos que se tengan.

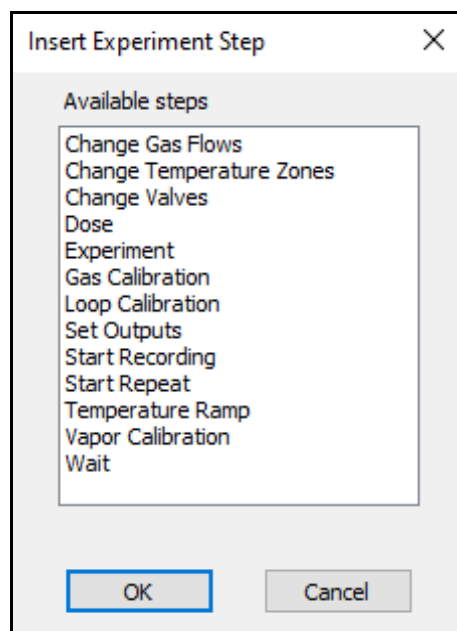


Fig. 12. Instrucciones que pueden ser incluídas en el diseño de la macros

Fuente: Elaboración de la autora.

De entre los pasos que pueden seleccionarse para llevar a cabo un análisis de quimisorción por pulsos se encuentran los siguientes:

- *Change Gas Flows* y *Change valves*. El usuario puede seleccionar y cambiar los flujos de gas, así como especificar el camino que seguirán (Fig. 11)
- *Dose* (Fig. 13). Permite seleccionar el tipo de inyección:
 - a) *Inject loop gas*. El contenido del loop es arrastrado por un gas carrier y se inyecta de forma automática en la ruta que conduce a la muestra.

- b) *Manual injection*. El usuario debe inyectar una dosis de gas en el septum del equipo usando una jeringa.
- c) *Get physisorption point*. Solo aplica cuando se quiere determinar el área superficial específica con un solo punto.
- d) *After injection*. Especifica algunas condiciones para completar este paso.

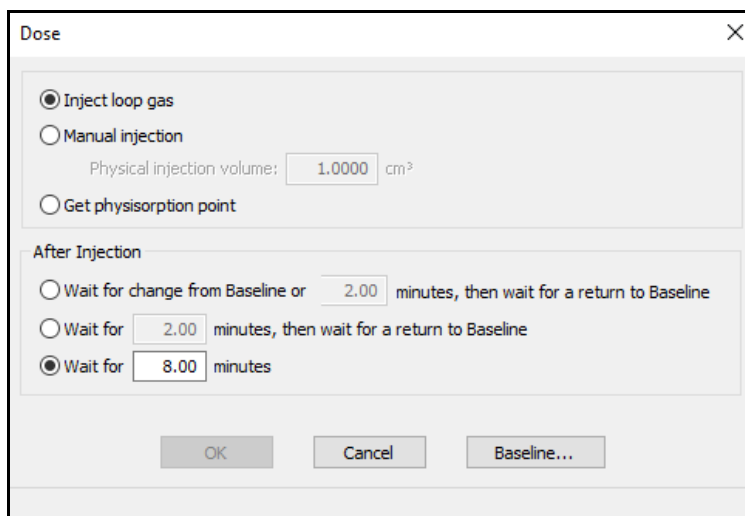


Fig. 13. Insert Experiment Step – Dose

Fuente: Elaboración de la autora.

- *Start Recording*. Especifica la frecuencia con la que se registra la lectura de la señal (Fig. 14). Se pueden insertar uno o varios pasos entre el inicio y la terminación de la grabación. Durante un experimento de quimisorción por pulsos se sugiere que la grabación se realice cada 0.2 segundos (Micromeritics, 2018).

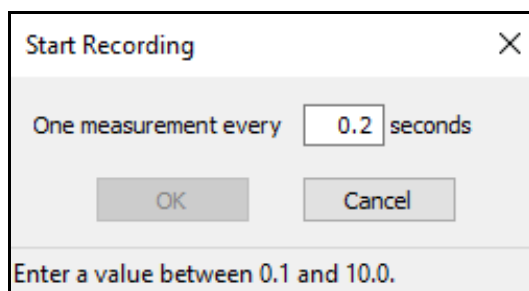


Fig. 14. Insert Experiment – Start Recording.

Fuente: Elaboración de la autora.

- *Start Repeat*. Especifica la duración de la secuencia de repetición (Fig. 15). Se inserta automáticamente el inicio y la finalización del proceso. Se pueden insertar varios pasos dentro del loop de repetir. Las opciones que pueden ser seleccionadas son las siguientes:
 - a) *Repeat until peaks are equal or [n] times*. Deja de repetir los pasos dentro del loop cuando los dos últimos dos picos están dentro del 5% del área o cuando se alcanza el número máximo de repeticiones. Esta opción es útil cuando se realiza adsorción química por pulsos de H₂ o CO en catalizadores metálicos soportados.
 - b) *Repeat until peaks are zero or [n] times*. Deja de repetir los pasos dentro del loop cuando los dos últimos picos son cada uno menos del 10% de área del primer pico, o cuando se alcanza el número máximo de repeticiones. Esta opción es útil cuando se realiza una descomposición de N₂O para caracterizar catalizadores de cobre.
 - c) *Repeat [n] times*. Deja de repetir los pasos dentro del loop cuando el número especificado es alcanzado.
 - d) *Repeat until peaks match the first peak or [n] times*. Deja de repetir los pasos dentro del loop cuando los dos últimos picos coinciden con el primer pico dentro del 10% de su área o cuando se alcanza el número máximo de repeticiones.

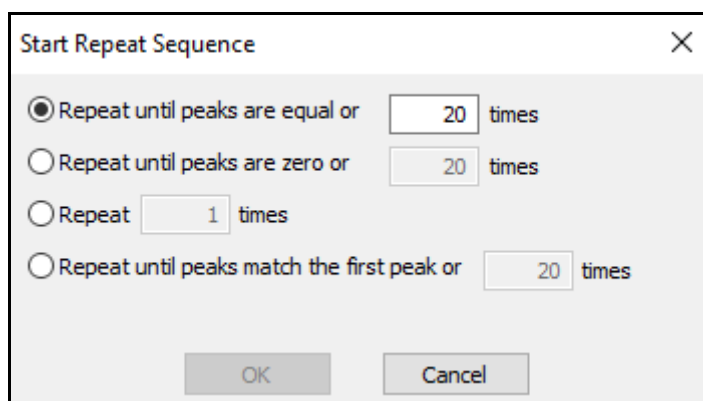


Fig. 15. Insert Experiment – Start Repeat.

Fuente: Elaboración de la autora.

- *Temperature ramp*. Cambia la temperatura de la muestra.
 - ✓ *Ramp Type*:
 - a) *Furnace ramp*. Aumenta la temperatura del horno directamente a la temperatura final ignorando la temperatura de la muestra.
 - b) *Sample ramp*. Aumenta la temperatura de la muestra hasta la temperatura final. La temperatura real del horno se ajusta para cumplir con ese objetivo.
 - c) *Sample ramp and equilibrate*. Aumenta la temperatura de la muestra hasta la temperatura final y espera a que se equilibre antes de continuar.
 - d) *Return to ambient*. Permite que solo la temperatura del horno (no la temperatura de la muestra) regrese rápidamente a una temperatura inferior a 45°C.
 - ✓ *End temperature*. Se establece la temperatura final para el procedimiento de la rampa. Si el CryoCooler está conectado, se habilita automáticamente si se selecciona una temperatura final menor a 20°C.
 - ✓ *Hold time*. Es el tiempo que se mantendrá la muestra a una determinada temperatura antes de comenzar a enfriar.
 - ✓ *Ramp rate*. Se refiere a la velocidad a la que la temperatura ira cambiando mientras avanza hasta una determinada temperatura.
 - ✓ *Enable KwikCool*. La selección de la opción KwikCool se utiliza para reducir la temperatura del horno más rápido durante el enfriamiento. Si se selecciona y el KwikCool no está conectado se mostrará un mensaje de error. En caso de estar conectado el CryoCooler (en lugar del KwikCool), la operación de enfriamiento se llevará a cabo con este aditamento.

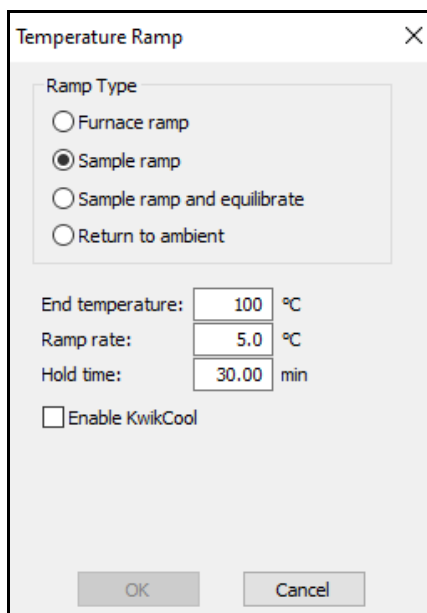


Fig. 16. Insert Experiment – Temperature Ramp.

Fuente: Elaboración de la autora.

- *Termination.* Se establecen las condiciones del sistema al finalizar el análisis (Fig. 17)

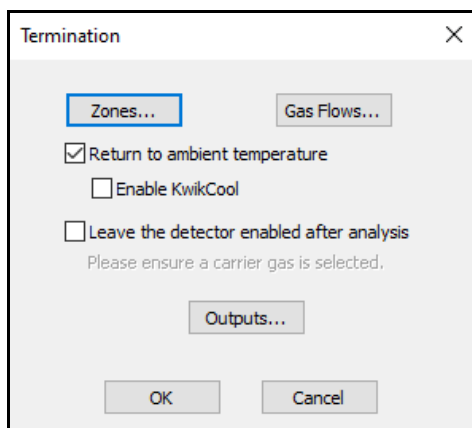


Fig. 17 Insert Experiment – Termination

Fuente: Elaboración de la autora.

Todos las instrucciones antes mencionadas pueden ser editadas y/o eliminadas (Fig. 8a).

- *Report Options*. Finalmente, en esta sección se seleccionan las opciones que se desean incluir en el reporte, ya sea información recopilada o datos ingresados manualmente. Esta opción también ayuda a personalizar los detalles del informe, por ejemplo, la escala y rango de los ejes, los encabezados de las columnas, entre otros. Los archivos generados pueden presentar informes tabulares, gráficos o ambos, así como tablas de informes avanzados.

Después de establecer toda la información y pasos requeridos en la macros, el archivo se salva y se cierra la ventana (Fig. 18).

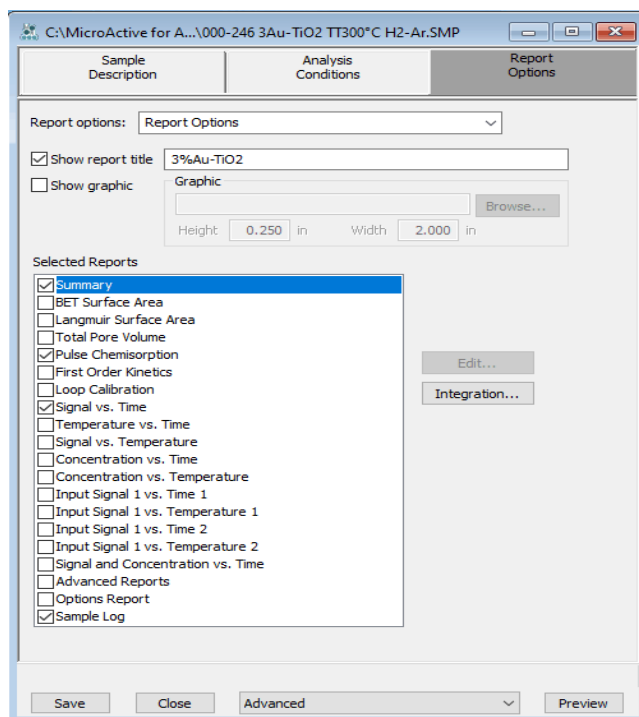


Fig. 18. Ventana Report Options

Fuente: Elaboración de la autora.

Para correr el análisis, seleccionar del menú general la opción *Unit 1* y posteriormente *Sample Analysis*. Seleccionar de la lista el archivo creado en el paso anterior y dar clic en *Next... > Next...* y clic en *Start Analysis*. Cuando el análisis finaliza, la temperatura

del horno comienza a bajar y la celda se apaga automáticamente (parámetros establecidos en la instrucción *Termination*).

Para editar pasos que no se han iniciado, se debe suspender el análisis. Durante un análisis, el paso en proceso se observa resaltado en color azul claro, los pasos concluidos se muestran en color verde claro y los pasos no iniciados en color negro o azul.

El usuario deberá asegurarse de conectar y configurar las líneas de los gases adecuadamente, de no hacerlo la macros no correrá. Para verificar o modificar alguna línea de gas necesaria durante el análisis, dar clic en *Unit 1 > Gas connections...* (Fig. 19), se desplegará una ventana en la que se podrá seleccionar cualquier gas. Se pueden conectar hasta 12 gases o mezclas diferentes. Si se realizaron modificaciones en esta sección después de crear la macros podría ser necesario volver a guardar el archivo para evitar errores.

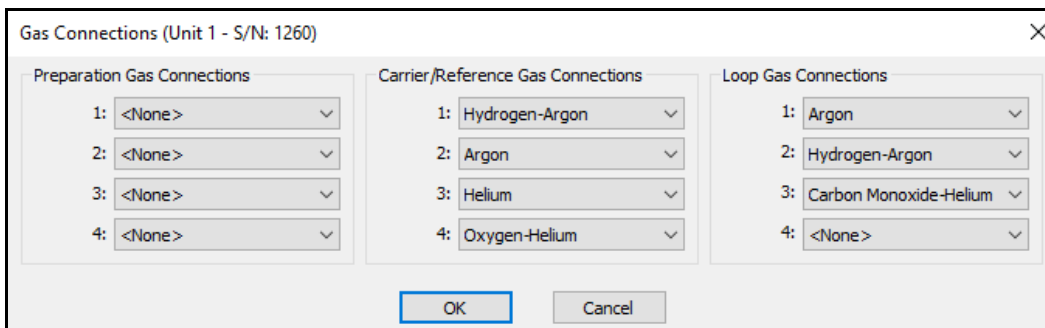


Fig. 19. Gas Connections

Fuente: Elaboración de la autora.

Una vez que las condiciones para llevar a cabo un análisis son establecidas y la macros ejecutada, el usuario no tiene más injerencia en el proceso que observar que cada uno de los pasos se ejecute adecuadamente. De lo contrario podrá pausar o abortar el análisis seleccionando la opción *cancel* (Fig. 20).

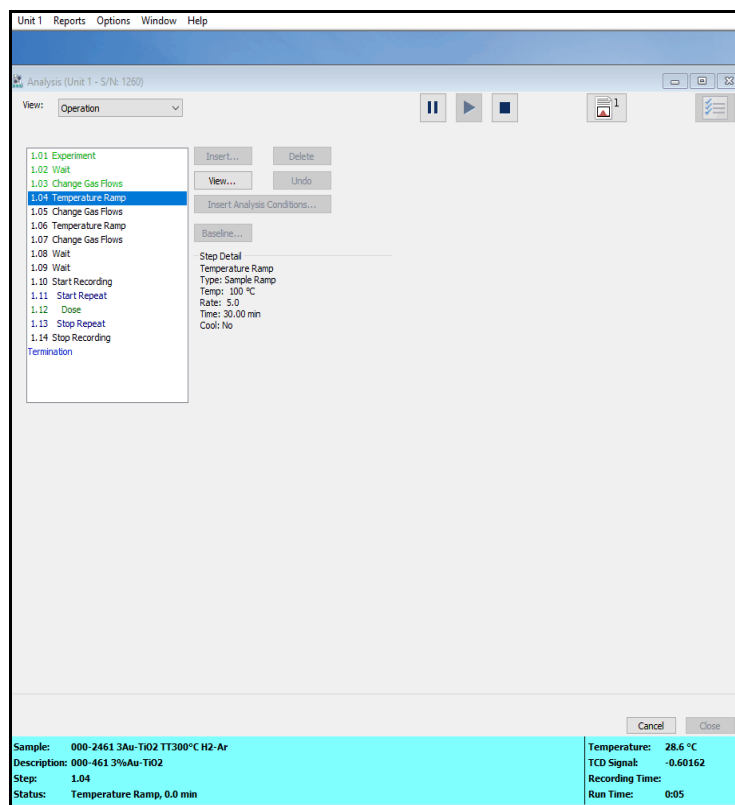


Fig. 20. Visualización de un análisis en proceso

Fuente: Elaboración de la autora.

5 Resultados

5.1 Diseño de la macros

Una vez que se identificaron los principales atributos y comandos del software fue posible diseñar y establecer las instrucciones específicas que conformarían la macros para poder llevar a cabo análisis de quimisorción por pulsos y determinar propiedades tales como, la dispersión metálica y el tamaño de la partícula. En la tabla 2 se presentan las instrucciones dadas al equipo para la prueba de quimisorción por pulsos de CO en un catalizador de 3%Au/TiO₂. Es importante tener claro que las condiciones establecidas en la tabla 2 pueden ser modificadas para adaptarse a las necesidades de cada experimento.

Tabla 2. Macros para un análisis de quimisorción por pulsos

Fuente: Elaboración de la autora.

Insert Step	Window	Field	Field Entry or selection
Experiment	New Experiment	Experiment Description	Quimisorción CO 3%Au-TiO ₂
		Type of analysis	Pulse Chemisorption
	Zones	TCD Detector	
		Block zone	100
		Filament	175
		Valve zones	
		Cold trap	110
		Analysis	110
		Loop	110
		Vapor generador	20
		Vapor Generator (No aplica)	
		Reflux	20
		Flask	20
	Gas Flows	Prep Gas	Argon
		Carrier/Referance Gas	Helium
		Loop Gas	None
		Rate	50 – 10 – 0 (cm ³ /min)
		Cold trap valve	Bypass
		Analysis valve	Prepare
		Loop valve	Fill
		Vapor valve	Bypass
	Outputs	Outputs	Use default values
	Peaks	Peaks	Use default values
Wait	Wait	Wait (n) minutes	5 minutes
Change Gas Flows	Gas Flows	Prep Gas	Hydrogen-Argon
		Carrier/Reference Gas	Helium
		Loop Gas	None

		Rate	50 – 10 – 0 (cm ³ /min)
		Cold trap valve	Bypass
		Analysis valve	Prepare
		Loop valve	Fill
		Vapor valve	Bypass
Temperature Ramp	Temperature Ramp	Ramp Type	Sample ramp
		End Temperature	100°C
		Ramp rate	5°C
		Hold time	30.00 min
Change gas flows	Gas Flows	Prep gas	Argon
		Carrier/Reference Gas	Helium
		Loop Gas	None
		Rate	50 – 10 – 0 (cm ³ /min)
		Cold trap valve	Bypass
		Analysis valve	Prepare
		Loop valve	Fill
		Vapor valve	Bypass
Temperature Ram	Temperature Ramp	Ramp type	Return to ambient
Change Gas Flows	Gas Flows	Prep Gas	None
		Carrier/Referance Gas	Helium
		Loop Gas	Carbon Monoxide/Helium
		Rate	0 – 50 – 20 (cm ³ /min)
		Cold trap valve	Bypass
		Analysis valve	Analyze
		Loop valve	Fill
		Vapor valve	Bypass
Wait	Wait	Wait (n) minutes	Wait until baseline is stable
Wait	Wait	Wait (n) minutes	40
Start Recording	Start Recording	One measurement every	0.2 second
Start Repeat	Start Repeat	Repeat until peaks are equal	20 times

	Secuence	or	
Dose	Dose	Inject Loop Gas	
		Wait for (n) minutes	8 minutes
La aplicación automáticamente inserta los pasos Stop Repeat y Stop Recording cuando se insertan los pasos Start Repeat y Start Recording			
Termination	Termination	Return to ambient temperture	Seleccionar la opción
		Leave detector enable after analysis	No seleccionar
		Zones	No modificar
		Gas Flows	No modificar

5.2 Tratamiento de datos

Cuando un análisis concluye, el usuario tiene la opción de reducir los datos utilizando el Software *MicroActive for AutoChem II*; editar y determinar un buen ajuste matemático de los datos es indispensable para obtener resultados confiables. El procedimiento para reducir los datos consiste en los siguientes pasos:

1. Abrir el archivo después de que el análisis ha concluido. Se visualizaran 3 vistas disponibles: *Overlay Experiments View*, *Stacked Experiments View* y *Peak Editor*. Seleccionar la opción *Peak Editor* para poder hacer modificaciones en el archivo (Fig. 21). En la nueva ventana, se observarán los picos integrados, así como información ya ingresada previamente durante la elaboración de la macros. Además, se muestran comandos que resultan bastante intuitivos y que permiten borrar todos los picos, un solo pico, integrar nuevamente todos los picos, invertir la señal, esconder los picos, etc. También se presenta información relevante de cada uno de los picos, por ejemplo, el área de pico y el porcentaje de diferencia entre el primero y cada uno de los subsecuentes (es indispensable considerar el porcentaje de diferencia que existe entre cada uno de ellos).
2. Señalar una línea base para todos los picos. El usuario deberá unir los extremos de cada línea base y ajustar de ser necesario para que el área de cada pico este bien definida.

3. Después de ajustar las diferentes líneas base y observar un porcentaje de diferencia menor a 1%, el resto de los picos pueden quedar excluidos. En la Fig. 21 esto se logra en el pico número 11 (% difference = 0.5).
4. Ajuste matemático. Seleccionar la opción *Fit peaks* y posteriormente *Import Standard Peaks*. Se observará que la línea base inicialmente segmentada se marcará como una sola (Fig. 22).
5. Se podrá seleccionar entre dos ajustes matemáticos (Gaussian o Log Normal Skewed) lo cual ayudará a tener una mayor certeza de los resultados obtenidos.
6. Verificar datos de calibración. Seleccionar la opción *Calibration...*, se desplegará otra ventana en la que se podrá verificar el volumen del *loop* (0.5462 cm³) y la concentración del gas quimisorbido, por ejemplo, 10%CO balance He.
7. Visualización de los resultados. Al dar clic en *Preview* se desplegará un resumen de las condiciones de análisis y los resultados obtenidos (Fig. 23).

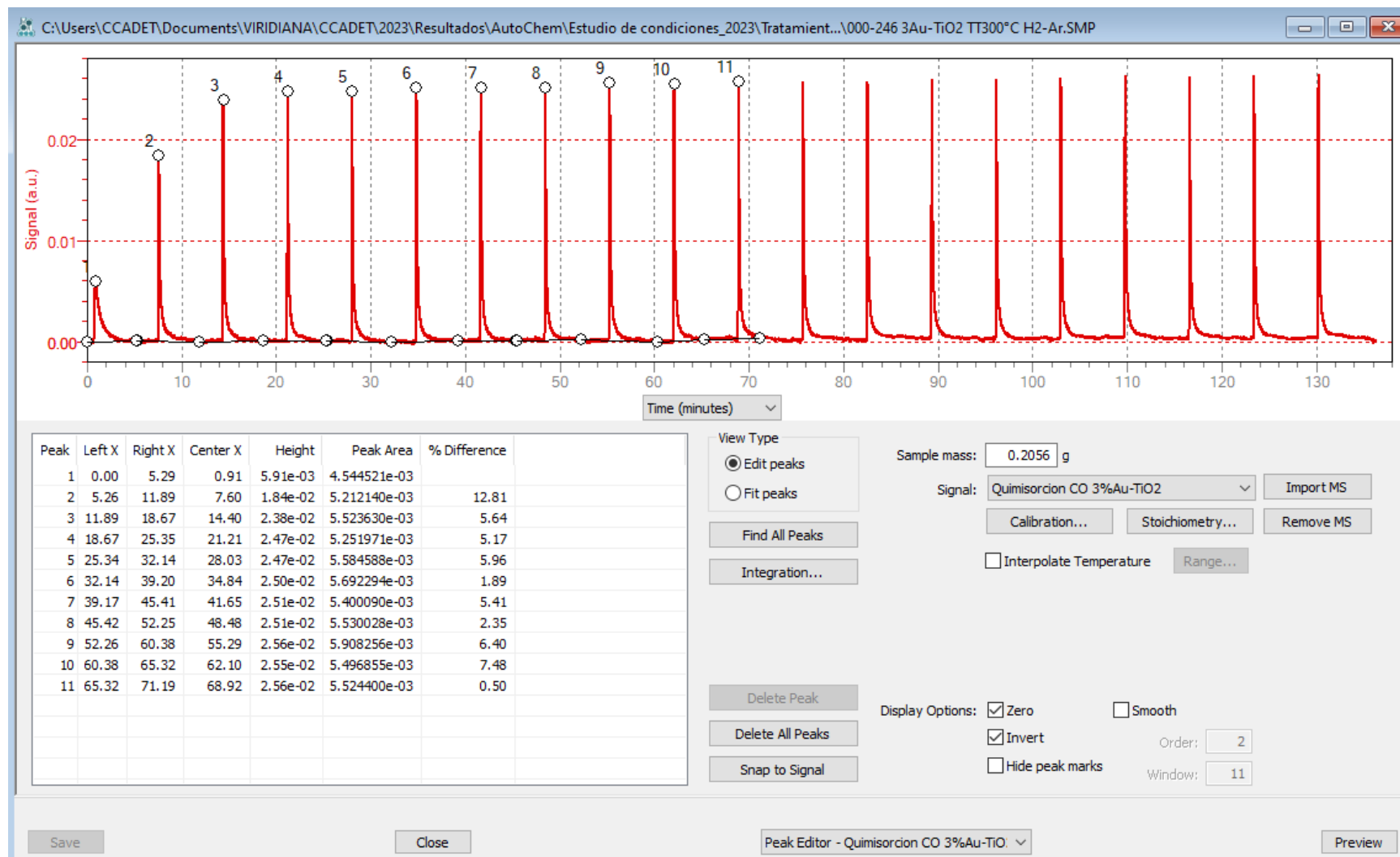


Fig. 21. Resultado QPCO. Archivo 000-246_200 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

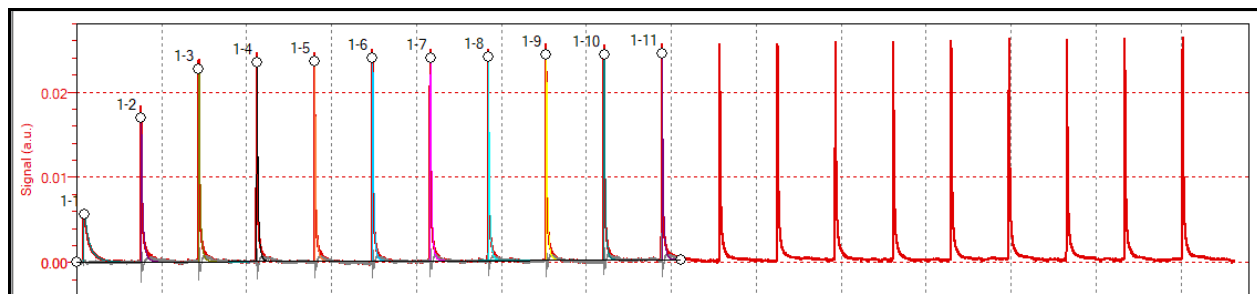


Fig. 22. Fit peaks – Log Normal Skewed

Fuente: Elaboración de la autora.

Pulse Chemisorption Analysis Summary								
Element	Percent of Sample Mass (%)	Percent Reduced (%)	MxOy X	MxOy Y	AMU	Stoichiometry Factor	Atomic Cross-Sectional Area (nm ²)	Density (g/cm ³)
gold	3.00	100.00	1	0	196.9665	1.000	0.0870	18.900
Active loop volume at 110.7 °C: 0.03493 cm ³ STP Cumulative quantity: 1.58203 cm ³ /g STP Metal dispersion: 46.3411 % Metallic surface area: 3.6980 m ² /g sample Metallic surface area: 123.2663 m ² /g metal Active particle diameter (hemisphere): 2.5754 nm Cubic crystallite size: 2.1462 nm								

Fig. 23. Resumen de resultados

Fuente: Elaboración de la autora.

De acuerdo a la tabla 3, al aplicar la metodología antes expuesta en el tratamiento de los datos obtenidos después de cada análisis, se observaron resultados muy similares en la mayoría de los casos

Tabla 3. Resultados de dispersión metálica y tamaño de partícula obtenidos mediante quimisorción por pulsos en una muestra de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

Prueba (no. de archivo)	Cantidad de muestra (g)	Dispersión metálica (%)	Tamaño de partícula (nm)	No. picos	Variaciones en la macros y observaciones
228	50	-----	-----	-----	-El enfriamiento durante el proceso de pretratamiento se realizó en H ₂ /Ar -Start recording = 1 s -Dose: wait for 4 min
230	100	52.04	2.29	15	-Start recording = 1 s -Dose: wait for 5 min
245	100	50.15	2.37	15	-Start recording = 0.2 s -Dose: wait for 5 min
229	200	46.15	2.58	11	-El enfriamiento durante el proceso de pretratamiento se realizó en H ₂ /Ar. -Start recording = 1 s -Dose: wait for 4 min
231	200	35.6	3.35	13	-La quimisorción se realizó a 32°±3°C (la línea base no se estabilizó adecuadamente). -Start recording = 0.2 s -Dose: wait for 6 min
246	200	46.34	2.57	11	-Start recording = 0.2 s -Dose: wait for 6 min
247	300	41.94	2.84	8	-Start recording = 0.2 s

					-Dose: wait for 8 min
244	400	40.37	2.9	6	-Start recording = 0.2 s -Dose: wait for 6 min
265	300 (QPH ₂)	44.61	2.67	7	-Start recording = 0.2 s -Wait for change from baseline or 2 min then return to baseline

De lo observado en la tabla 3 se pueden realizar algunas conjeturas interesantes que podrían ser de utilidad en futuros análisis, por ejemplo:

- La cantidad correcta de muestra analizada es fundamental para lograr un buen resultado. En este sentido, cuando el análisis se realizó con 50 mg de muestra (Fig. 24), los sitios activos (3%p/p de Au) se saturan desde la primera inyección del *loop*, por lo cual fue imposible obtener cualquier resultado. Dado lo anterior, es de vital importancia considerar que la cantidad de material caracterizado será función del porcentaje de la carga metálica, la concentración del gas activo y la estequiometría de la reacción (cuantas moléculas del gas quimisorbido por sitio activo).
- Para un buen análisis la estabilización de la línea es indispensable. En los análisis correspondientes a los archivos 229, 231 y 246 la quimisorción por pulsos de CO se realizó en aproximadamente 200 mg de muestra; al comparar los resultados obtenidos en los análisis 229 y 246 se observa que los resultados son técnicamente los mismos (TP = 2.58 nm; DP= 46.15% y TP = 2.57 nm y DM= 46.34% respectivamente). No obstante, en los resultados arrojados del análisis correspondiente al archivo 231 se aprecia una variación significativa (TP = 3.35 nm; DM = 35.6%), observándose que la principal diferencia durante el experimento es que en el caso del archivo 231 no se logró una estabilización adecuada de la línea base (Fig. 28).

- Aunque en dos de las evaluaciones el enfriamiento programado durante el pretratamiento de la muestra se realizó en una atmósfera de 50 ml/min de H₂/Ar no se observó que hubiera afectado el proceso de quimisorción de la molécula de CO, sin embargo, si podría tener implicaciones en otros sistemas, al quedar moléculas de H₂ adsorbidas a sitios activos, por lo cual lo recomendable sería que previo a la quimisorción la muestra se mantenga en un flujo de gas inerte.
- El tiempo de grabación de los datos (1 s o 0.2 s) no parece ser un factor relevante, sin embargo, tener más datos suele ser lo mejor.
- Elegir y establecer un tiempo fijo entre cada inyección puede resultar en un tiempo de análisis más largo de lo necesario o la obtención de picos muy juntos en los que la línea base no se estabiliza adecuadamente entre uno y otro. Una mejor opción podría ser seleccionar la opción *“wait for change from baseline or 2 min then return to baseline”*.
- En general, no se observa una gran diferencia entre los resultados obtenidos al utilizar 200, 300 y 400 mg de muestra de 3%Au/TiO₂, pero si es evidente que lo ideal es utilizar una cantidad de muestra de tal forma que se observe la diferencia entre los picos no saturados y picos saturados.
- En contraste, cuando la quimisorción se realizó utilizando H₂ en lugar de CO (Fig. 31), se advierte que debido a que una molécula de H₂ ocupa 2 sitios activos en lugar de 1 como es el caso de la molécula de CO, en este caso la saturación se observó más rápido, es decir, sería necesario realizar el análisis con una mayor cantidad de muestra, no obstante, los resultados arrojados fueron consistentes con el resto de los análisis (TP = 2.67 nm y DP = 44.61%).
- Una variable determinante para la realización de este tipo de análisis es la concentración de la mezcla reactante, en este sentido, sería importante trabajar con concentraciones menores, por ejemplo, 5% de CO balance He, lo cual permitiría analizar materiales con una menor cantidad de carga metálica y/o utilizar una menor cantidad de muestra durante el análisis.

Aun cuando se entiende que hay muchas variables que podrían alterar el resultado final, es posible conocer que tanto pueden variar nuestros resultados al calcular la incertidumbre experimental. En las tablas 4 y 5 se presentan los datos utilizados para determinar la desviación estándar, lo cual nos proporcionará una idea clara de los valores aceptados durante el análisis.

Tabla 4. Calculo de la desviación estándar de los resultados obtenidos del porcentaje de dispersión metálica

Fuente: Elaboración de la autora.

Datos de dispersión metálica (%)	Promedio ($\bar{x}$)	Error abs. ($X_1 - \bar{x}$)	$(X_1 - \bar{x})^2$	Desviación estándar $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_1 - \bar{x})^2}{n - 1}}$
52.04	45.94	6.1	37.21	4.16
50.15		4.21	17.72	
46.15		0.21	0.04	
46.34		0.4	0.16	
41.94		-4	16	
40.37		-5.57	31.02	
32.16		-1.33	1.76	

Para la dispersión metálica se espera un valor aceptado de $45.94 \pm 4.16\%$

Tabla 5. Calculo de la desviación estándar de los resultados del tamaño de partícula

Fuente: Elaboración de la autora.

Datos de tamaño de partícula	Promedio ($\bar{x}$)	Error abs. ($X_1 - \bar{x}$)	$(X_1 - \bar{x})^2$	Desviación estándar $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_1 - \bar{x})^2}{n - 1}}$
2.29	2.60	-0.31	0.0961	0.23
2.37		-0.23	0.0529	
2.58		-0.02	0.0004	
2.57		-0.03	0.0009	
2.84		0.24	0.096	
2.9		0.3	0.09	
2.67		0.07	0.0049	

Para el tamaño de partícula se espera un valor aceptado de 2.60 ± 0.23 nm

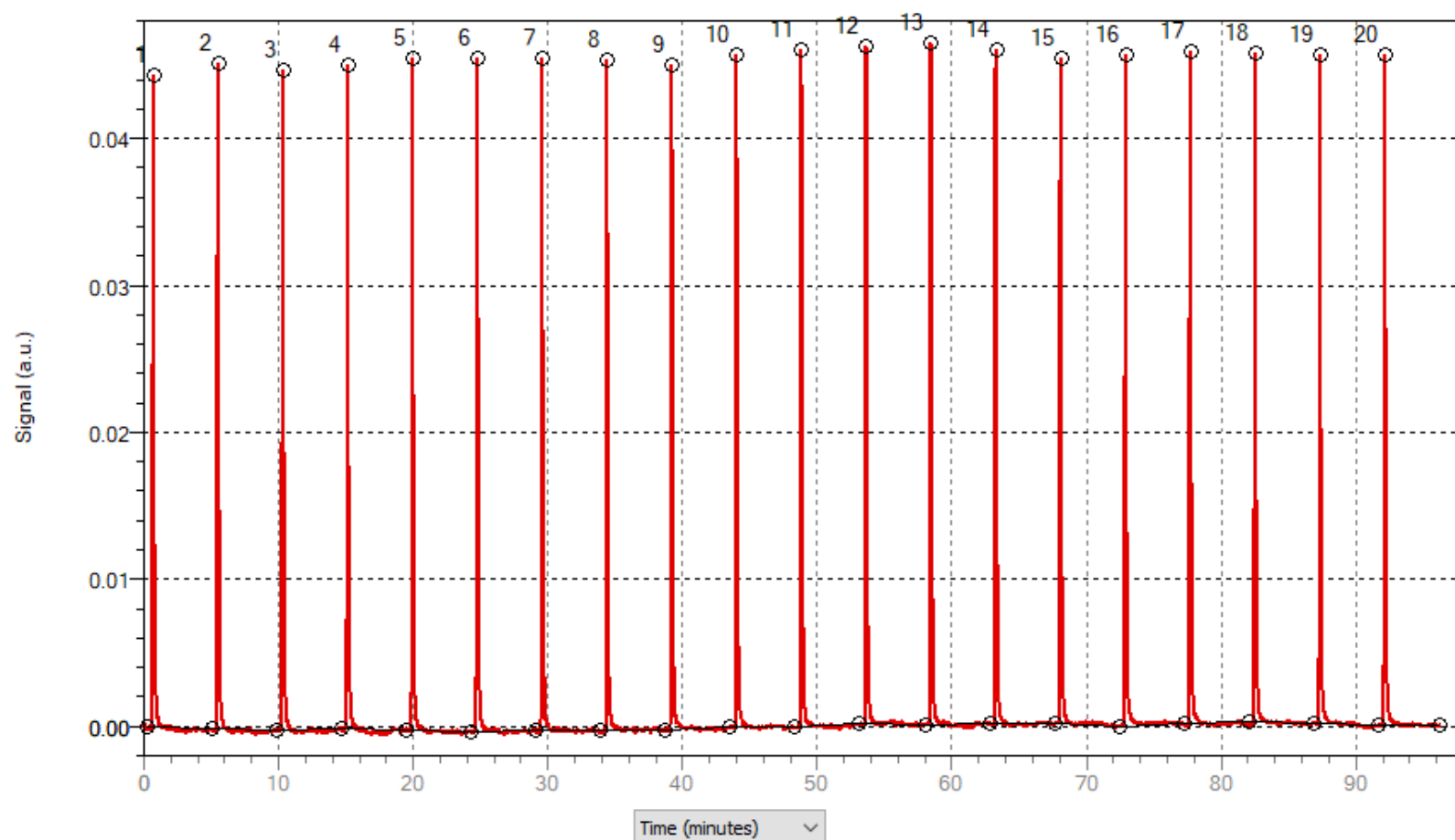


Fig. 24. Resultado QPCO. Archivo 000-228_50 mg de 3% Au/TiO_2

Fuente: Elaboración de la autora.

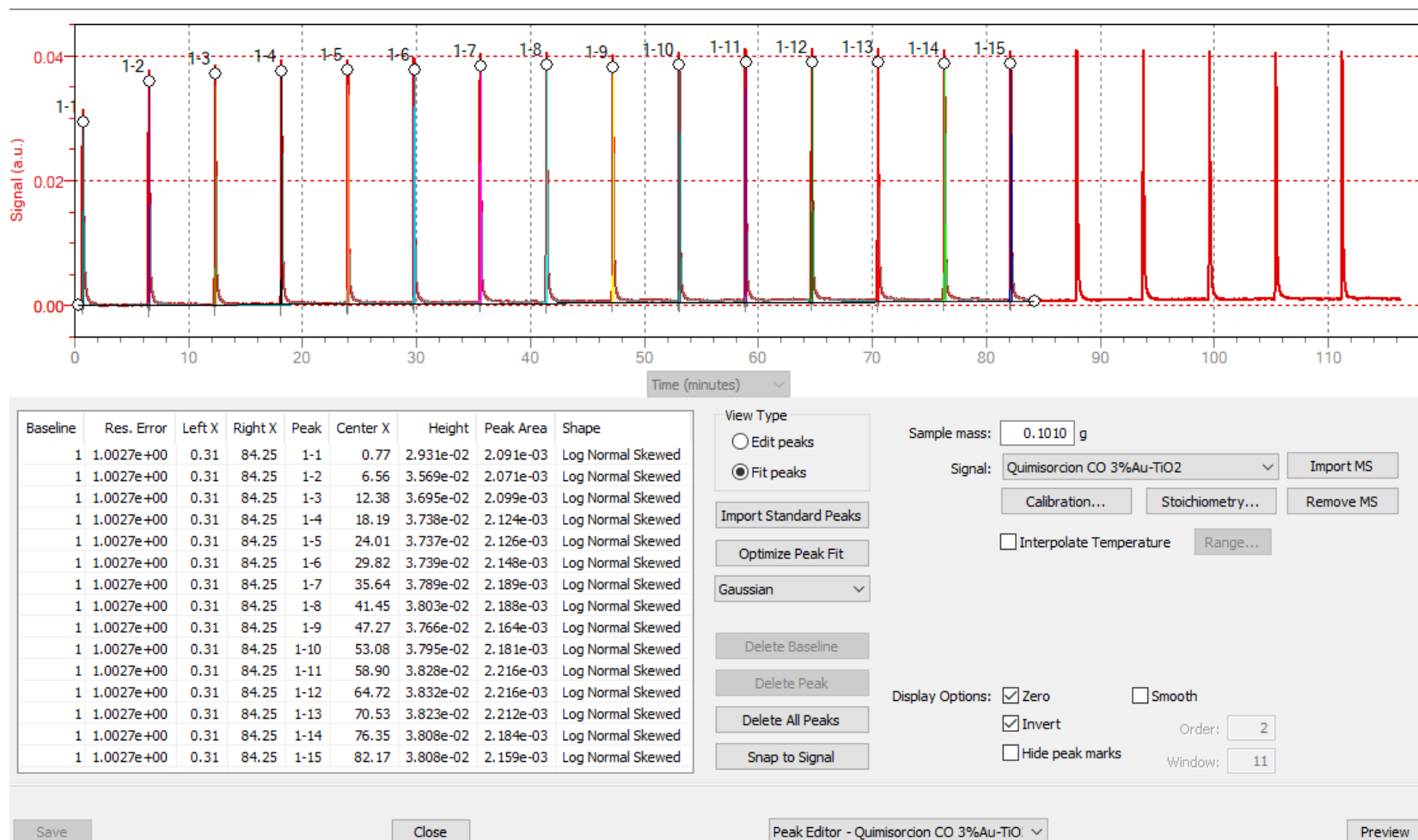


Fig. 25. Resultado QPCO. Archivo 000-230_100 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

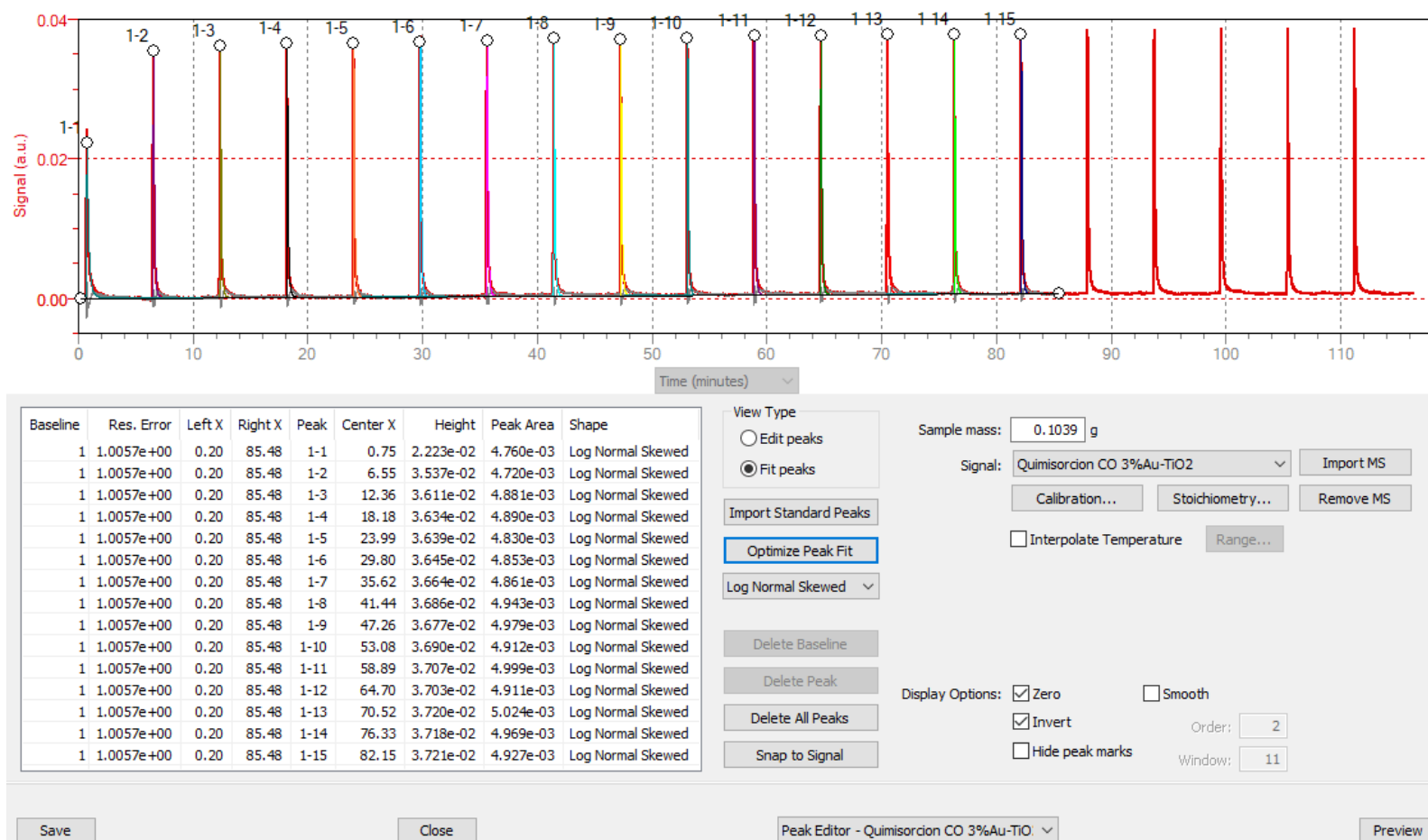


Fig. 26. Resultado QPCO. Archivo 000-245_100 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

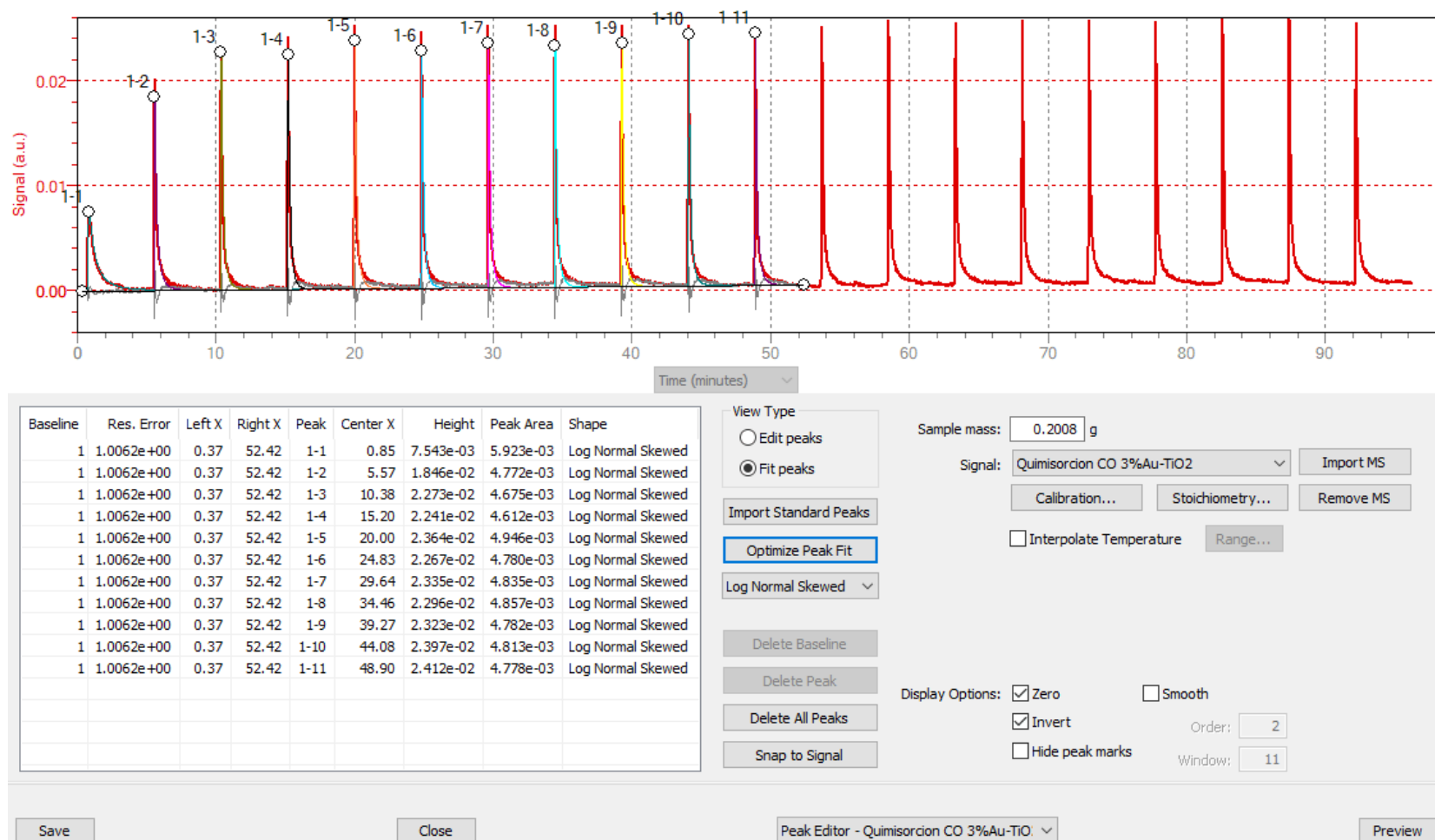


Fig. 27. Resultado QPCO. Archivo 000-229_200 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

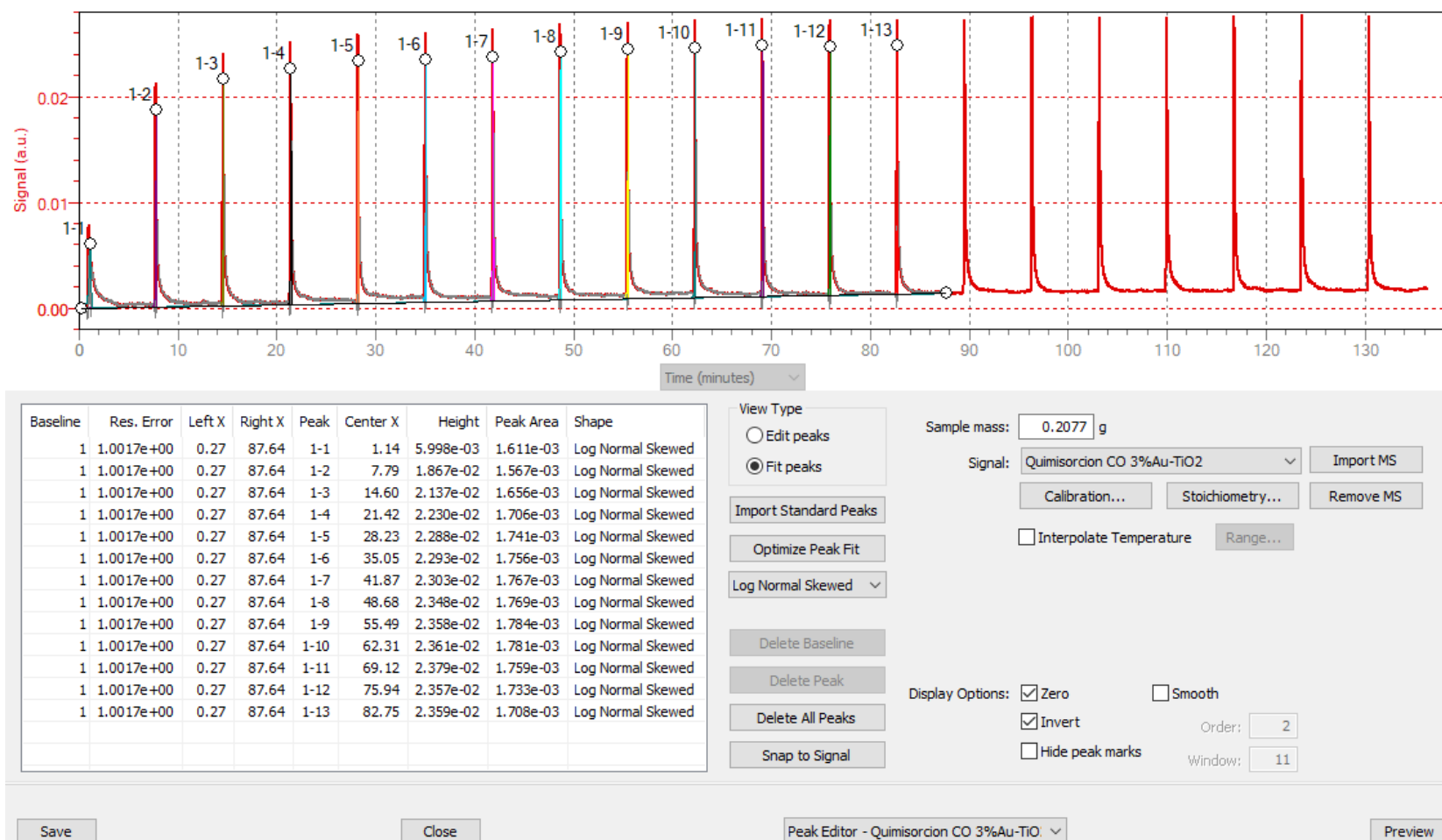


Fig. 28. Resultado QPCO. Archivo 000-231_200 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

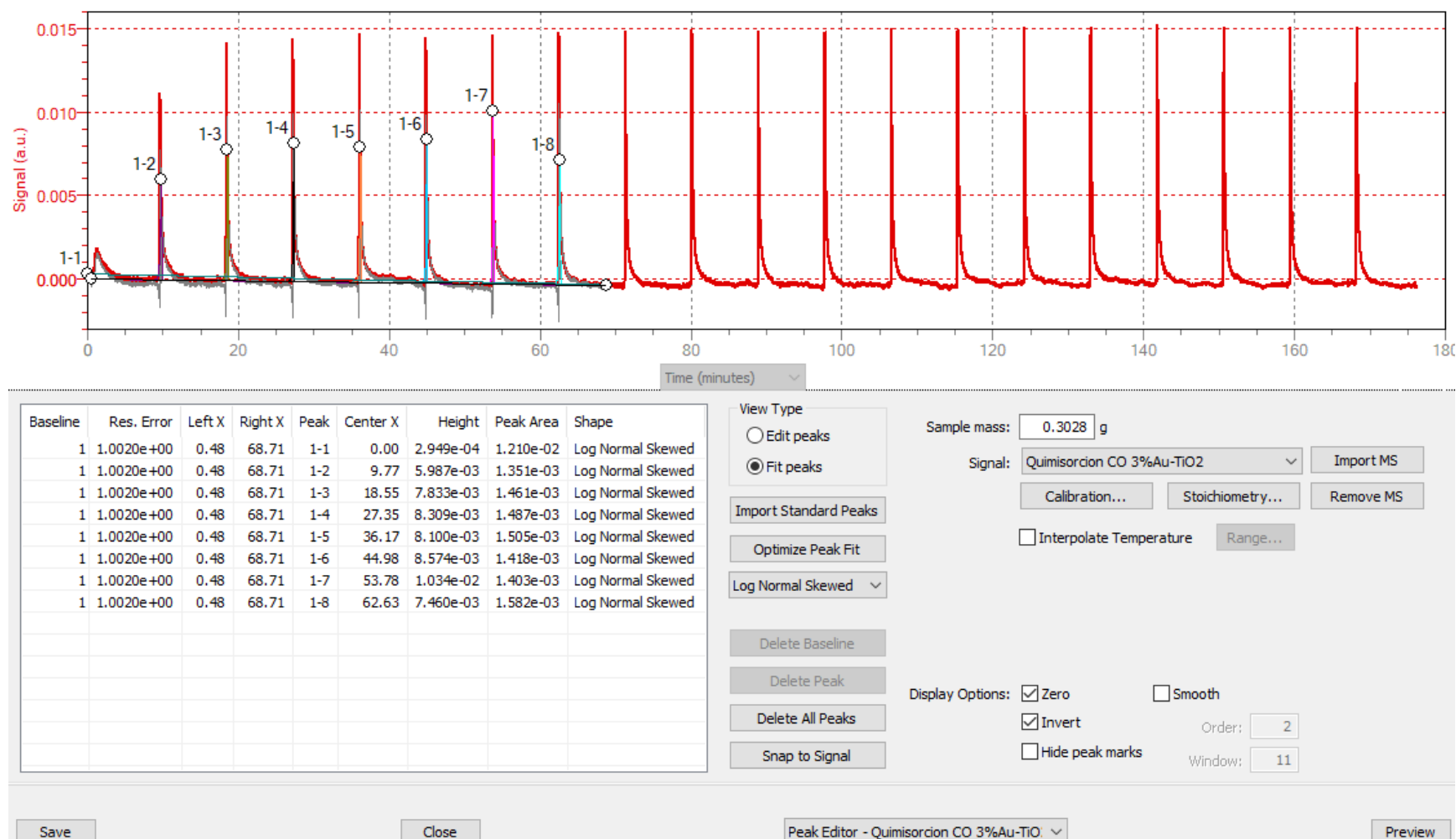


Fig. 29. Resultado QPCO. Archivo 000-247_300 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

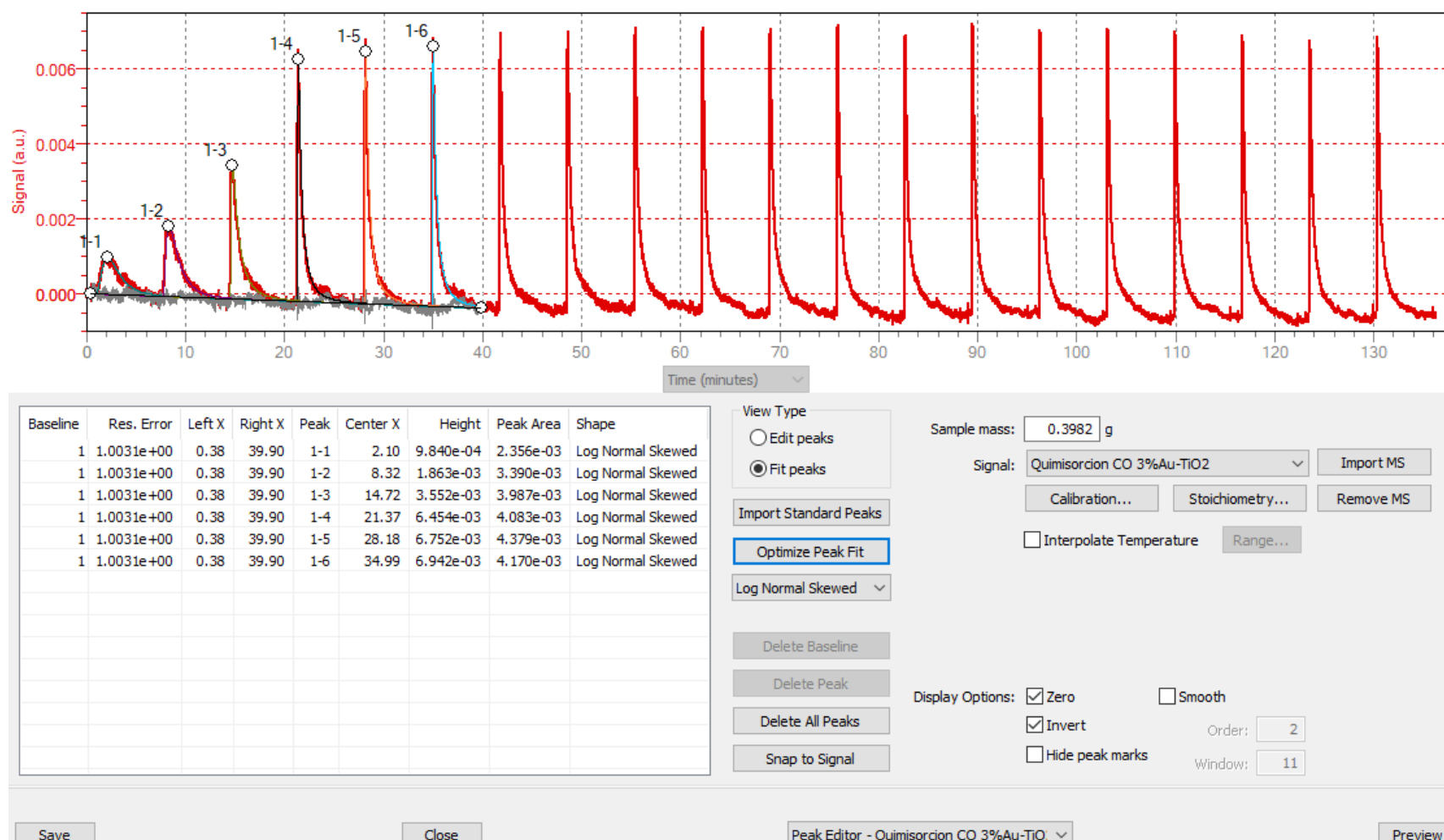


Fig. 30. Resultado QPCO. Archivo 000-244_400 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

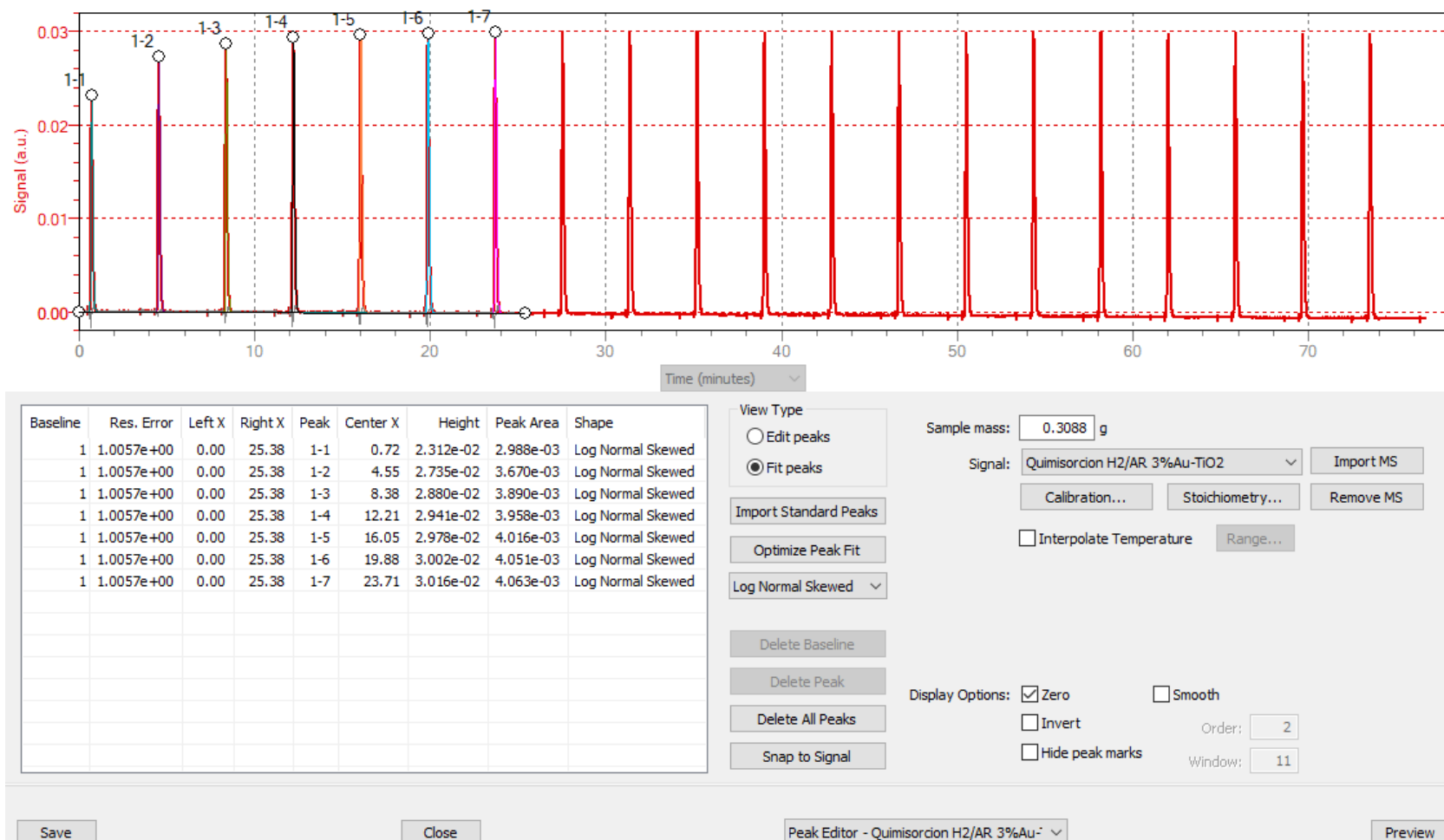


Fig. 31. Resultado QPH₂. Archivo 000-265_300 mg de 3%Au/TiO₂

Fuente: Elaboración de la autora.

6 Conclusiones

Se asimiló el funcionamiento del equipo y se desarrolló un procedimiento general para llevar a cabo análisis de quimisorción por pulsos utilizando el sistema de caracterización de catalizadores automatizado, AutoChem II 2920. Debido a la versatilidad del equipo también se estableció y quedó de manifiesto que la macros puede ser modificada de acuerdo a las necesidades del usuario, es decir, se pueden agregar o quitar pasos (rampas de temperatura, cambios de flujo de gas, tiempos de espera, cambios en la posición de las válvulas, etc.).

Después de evaluar la importancia e influencia que tiene utilizar la cantidad adecuada de material al realizar pruebas de quimisorción por pulsos en un catalizador de 3%Au soportado en TiO_2 cuando se utiliza una mezcla reactiva al 10% de CO balance Helio o 10% de H_2 balance Argón, es válido utilizar el presente trabajo como guía para vislumbrar que cantidad de muestra debería utilizarse al analizar cualquier otro catalizador en el que la naturaleza y porcentaje de la fase activa sea diferente. Además, es esencial considerar que otros resultados de caracterización, por ejemplo, el tamaño de partícula obtenido por microscopía electrónica es una manera de empatar resultados y tener una mayor certeza de las características de los catalizadores analizados, ya sea antes o después de reacción.

Referencias Bibliográficas

- Camposeco R., Zanella R. 2023. **Outstanding synergistic effect of Au-Ir/Al₂O₃ catalysts on the total oxidation of propane**. Materials Today Chemistry, 33: 101718.
- Hinrichsen Olaf, Genger Thomas and Muhler Martin. 2000. **Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts**. Chem. Eng. Technol. 23: 956 – 959.
- Ilieva L., Petrova P., Pantaleo G., Zanella R., Sobczak J.W., Lisowski W., Ivanov I., Kaszukur Z., Liotta L.F., Venezia A.M., Tabakova T. 2020. **Impact of ceria loading on the preferential CO oxidation over gold catalysts on CeO₂/Al₂O₃ and Y-doped CeO₂/Al₂O₃ supports prepared by mechanical mixing**. Catalysis Today, 357: 547-555.
- Jens Friedland, Bjarne Kreitz, Heiner Grimm, Thomas Turek, Robert Guttel. 2020. **Measuring Adsorption Capacity of Supported Catalysts with a Novel Quasi-Continuous Pulse Chemisorption Method**, ChemCatChem, 12: 4373-4386.
- M. Alves Fortunato, D. Aubert, C. Capdeillayre, C. Daniel, A. Hadjar, A. Princivale, C. Guizard, P. Vernoux. 2011. **Dispersion measurement of platinum supported on Ytria-Stabilised Zirconia by pulse H₂ chemisorption**, Applied Catalysis A: General, 403: 18-24.
- Menegazzo F., Manzoli M., Chiorino A., Boccuzzi F., Tabakova T., Signoretto M., Pinna F., Pernicone N. 2006. **Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO**. Journal of Catalysis 237: 431 - 434.
- Micromeritics Instrument Corporation. Julio 2009. **AutoChem 292 - Automated Catalyst Characterization System, Operator's Manual V4.00**, 292-42803-01.
- Micromeritics Instrument Corporation. Junio 2018. **MicroActive AutoChem II 2920 Operator Manual**, 292-42831-01 (Rev).
- Ullah Khan Wasim, K.M. Yu Iris, Sun Yuging, I.J Polson Matthew, Golovko Vladimir, L.Y. Lam Frank, Ogino Isao, C.W Tsang Daniel, C.K Yip Alex. 2021. **Size-activity threshold of titanium dioxide-supported Cu cluster in CO oxidation**. Environmental Pollution, 279: 116899

Zanella R., Delannoy L., Louis C. 2005. **Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO_2 during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea.** Applied Catalysis A: General 291: 62 - 72.

Zanella R., Louis C. 2005. **Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/ TiO_2 samples.** Catalysis Today, 107-108: 768-777.