



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

ESTUDIO CINÉTICO DE LA  
MIGRACIÓN POR EFECTO TÉRMICO  
DEL  $\text{MoO}_3$  SOBRE  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

*TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA*

Presenta: CAMILO CARREÓN RODRÍGUEZ

Asesor: Dr. GUSTAVO A. FUENTES ZURITA

Septiembre/1998

Dedico este trabajo

*A mis Padres:*

*CAMILO CARREÓN OJEDA*

*GRACIELA RODRÍGUEZ ADAME*

Por la educación y apoyo que me han dado siempre.

A ustedes les debo lo que he logrado

# ***A G R A D E C I M I E N T O S***

*Al Dr. Gustavo A. Fuentes Zurita:*

Por haber sido el asesor de esta tesis y por la humildad y paciencia que tuvo para transmitir sus conocimientos hacia mi.

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología:*

Por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría (1994 - 1996).

*A la M. en C. Eva Hernández T. y al Dr. Emmanuel Haro Poniatowski:*

Por el apoyo y disponibilidad para realizar las mediciones en el equipo de espectroscopía Raman.

*Al Dr. Erick D. Gamas Castellanos y al Dr. Antonio Campero Celis:*

Por haber aceptado ser parte del jurado en la defensa de esta tesis y por la crítica y comentarios acertados que manifestaron hacia la misma.

*A los compañeros:*

M. en C. Lourdes Mosqueira, M. en C. Enelio Torres, M. en C. Sergio A. Gómez y al M. en C. Angel Martínez por los consejos y comentarios que hicieron de este trabajo lo cual sirvió para mejorarlo.

*A los integrantes de la H. Casa Durango, A. C.:*

Por su compañerismo y apoyo demostrado en todo momento.

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología:*

Por el apoyo económico vía el proyecto de investigación: "Desarrollo de nuevos catalizadores para la reducción selectiva de NO<sub>x</sub>" (clave: 400200-5-34-20A).

*A mis hermanos:*

Victor Gerardo, Luis, Jesús y José Alberto por la confianza y respaldo que me han dado. Comparto este logro con ustedes.

*A todos los compañeros que de alguna forma u otra colaboraron para que lograra terminar este trabajo. Gracias.*

*A ti Rita:*

Por el amor y amistad que me has demostrado siempre. . .  
mi agradecimiento va más allá de las palabras.

*ZZyz*

# ÍNDICE :

	Página
<b>RESUMEN</b>	3
<b>OBJETIVOS</b>	6
<b>Capítulo I: Introducción</b>	7
<b>Capítulo II: Revisión Bibliográfica</b>	12
2.1 Termodinámica del proceso	12
2.2 Dinámica de la migración	16
2.3 Mojado Sólido/Sólido	19
<b>Capítulo III: Parte Experimental</b>	25
3.1 Material utilizado	25
3.2 Equipos de caracterización	25
3.3 Preparación de muestras	29
3.4 Caracterización de las muestras	30
<b>Capítulo IV: Resultados y Discusión</b>	32
4.1 Cinética del proceso	58
4.2 Obtención del coeficiente de difusión	67
4.3 Análisis de la energía de brecha y de las especies MoO <sub>x</sub> que migran	70
<b>CONCLUSIONES</b>	75
<b>Bibliografía</b>	77

<b>Apéndice A</b>	Espectroscopía	80
<b>Apéndice B</b>	Datos de la altura y área de las funciones gaussianas	93
<b>Apéndice C</b>	Datos obtenidos del ajuste de la altura de las funciones gaussianas centradas en 4.2 y 5.2 eV	97
<b>Apéndice D</b>	Espectros Raman para muestras con 10% MoO <sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 723 K	99
<b>Apéndice E</b>	Datos obtenidos de los ajustes cinéticos utilizando la altura y área de la función gaussiana centrada en 3.4 eV	103
<b>Apéndice F</b>	Datos estadísticos de los parámetros obtenidos con los ajustes realizados mediante las ecuaciones cinéticas de orden cero, primer orden y segundo orden para la altura de la gaussiana centrada en 3.4 eV	109
<b>Apéndice G</b>	Obtención del coeficiente de difusión de MoO <sub>x</sub> en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113
<b>Apéndice H</b>	Obtención de la energía de brecha	115

## RESUMEN

Cuando mezclas mecánicas de  $\text{MoO}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son sometidas a tratamiento térmico se activa la migración de especies  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Dependiendo de la relación  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  esto genera estructuras de monocapa y/o multicapa (fase tridimensional). En este trabajo se efectúa la identificación de las especies formadas y se analiza la cinética del proceso. Para ello se prepararon mezclas físicas de 10 - 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y se sometieron a calentamiento a 723, 773 y 973 K durante diferentes períodos de tiempo. Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopía electrónica Ultravioleta-Visible (UV-Vis) y espectroscopía Raman. Dada la anchura de las bandas de UV-Vis en sólidos se aplicó un método de desconvolución en funciones gaussianas para los espectros obtenidos; esto nos permitió hacer un seguimiento de las bandas presentes durante el proceso y asociarlas a especies tipo  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  o a diferentes enlaces Mo - O. Se encontró que los espectros de UV-Vis se pueden representar adecuadamente usando 3 funciones gaussianas como base. La intensidad de las funciones gaussianas centradas en 4.2 y 5.2 eV aumentó en función del tiempo de calentamiento, mientras que la intensidad de la gaussiana de baja energía localizada en 3.4 eV disminuyó. El espectro de UV-Vis del  $\text{MoO}_3$  másico (bulk) fue analizado también por desconvolución en funciones gaussianas y al compararlo con los espectros de UV-Vis de las muestras, se determinó que la altura de la función gaussiana de baja energía es proporcional al contenido de  $\text{MoO}_3$  en el sistema. Con base a lo anterior se estudió la cinética de la migración de  $\text{MoO}_x$ . Por otro lado, el aumento en la intensidad de las bandas centradas en 4.2 y 5.2 eV corresponde a la formación de nuevas especies  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie del soporte.

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía Raman solamente muestran picos debidos a la presencia de  $\text{MoO}_3$  másico (116, 128, 158, 284, 292, 471, 667, 819 y  $996\text{ cm}^{-1}$ ). Al igual que la banda centrada en 3.4 eV en UV-Vis, estos picos disminuyen en intensidad a medida que el tiempo de tratamiento térmico aumenta.

Se tiene pues que mediante espectroscopía Raman sólo se obtiene información de la desaparición del  $\text{MoO}_3$  másico pero no de las especies que migran hacia la superficie del soporte durante el proceso, esto parece indicar que la técnica de espectroscopía UV-Vis es más sensible que la técnica de espectroscopía Raman para este sistema.

Con base en los resultados experimentales se determinó que la cinética de este proceso es de primer orden y el valor promedio de la constante de velocidad que se obtuvo fue  $k_d = 0.034 \text{ min}^{-1}$  a 723 K, además, se tiene que el proceso es un proceso poco activado ya que el valor de  $k_d$  a  $T = 723 \text{ K}$  y  $T = 773 \text{ K}$  es muy similar. Por otro lado, con base en datos obtenidos de la literatura se estimó el coeficiente de difusión utilizando una ecuación formal de difusión. Dicha ecuación es la solución para un problema de difusión en un sólido semiinfinito. Se encontró que esta ecuación representa de manera adecuada la migración de  $\text{MoO}_x$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obteniéndose un valor de  $D_{\text{MoO}_x} = 2.61 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Este valor se utilizó para estimar el tiempo característico que tarda una especie  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  para migrar sobre la superficie del soporte. El valor encontrado fue de  $t_D = 39.11 \text{ min}$ . La frecuencia característica fue entonces  $k^* = 0.026 \text{ min}^{-1}$ . Este valor es similar al obtenido mediante el ajuste cinético de 1er. orden. La relación encontrada entre  $D_{\text{MoO}_x}$  y  $k_d$  es relevante ya que, además de mostrar la existencia de un proceso difusivo neto, da validez a los datos experimentales reportados en este trabajo.

Los datos cinéticos obtenidos en este trabajo son importantes ya que son los primeros que se reportan en la literatura obtenidos mediante un análisis formal de desconvolución de los espectros de UV-Vis en funciones gaussianas, y son los más completos. Cabe además mencionar que el intervalo de temperatura en el que se encontró que sucede la migración de la fase  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , corresponde con la etapa de calcinación durante la preparación de catalizadores mediante métodos convencionales. Por ello, los resultados de este trabajo también nos permiten tener una idea más clara de los fenómenos que se presentan durante dicha etapa.

Se realizó también el análisis de la energía de brecha ( $E_g$ ) de las especies  $\text{MoO}_x$  y los datos sugieren que el cubrimiento de la superficie del soporte se lleva a cabo vía la migración de monómeros y dímeros, esto es, especies del tipo  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  y  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Así pues, se propone el uso de la  $E_g$  para identificar las especies molibdato presentes en la superficie del soporte.

## OBJETIVOS

- ◆ Establecer la cinética de la migración del  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por efecto térmico a alta temperatura.
- ◆ Determinar las especies que migran sobre la superficie del soporte durante el proceso.

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Los llamados catalizadores soportados consisten usualmente de un componente activo disperso sobre un soporte con una gran superficie específica. En la síntesis de catalizadores soportados se busca que éstos tengan propiedades mecánicas adecuadas, un grado elevado de dispersión de la fase activa sobre el soporte y alta estabilidad térmica y química, con lo cual las características funcionales del material catalítico se optimizan [1].

Diversas especies de Mo, W, V y Re soportadas sobre óxidos como alúmina, sílice y dióxido de titanio son usadas frecuentemente a nivel industrial como catalizadores de varias reacciones. En base a las concentraciones usadas y el tipo de interacción con el soporte cuando la especie es un óxido, estos catalizadores son conocidos como del tipo monocapa y generalmente son preparados por impregnación del soporte utilizando una solución acuosa conteniendo al precursor de la fase activa. Otra forma de obtener estos catalizadores (aunque es menos frecuente) es utilizando quimisorción en la fase sólida de un componente organometálico volátil, por ejemplo,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ .

Cuando estos catalizadores son preparados por impregnación a escala industrial se utilizan grandes volúmenes de solución y generalmente se producen cantidades importantes de agua de desecho ocasionando problemas de contaminación hacia el medio ambiente. Esto hace necesaria la búsqueda de nuevas técnicas para sintetizar catalizadores sin emplear la impregnación y precipitación.

Entre las alternativas de preparación se encuentra la ruta que comprende interacciones sólido-sólido. Esta es una opción interesante, ya que se pueden sintetizar catalizadores evitando el uso de soluciones acuosas [2]. El interés en esta técnica aumentó cuando Xie *et al.* [3] publicaron un trabajo sobre migración superficial de  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ellos prepararon mezclas mecánicas y encontraron

mediante Difracción de Rayos X (DRX) que se presentaba una disminución o la desaparición completa de la señal asociada al  $\text{MoO}_3$  másico en función de la temperatura en el sistema. Cuando utilizaron una mezcla mecánica con la cantidad mínima necesaria de  $\text{MoO}_3$  para formar una monocapa superficial sobre el soporte, el patrón de DRX proporcionó una señal que corresponde al  $\text{MoO}_3$  másico, pero después de someterla a un tratamiento térmico a 723 K durante 24 h esta señal desapareció totalmente. Ellos propusieron que esto se debe a la desaparición del  $\text{MoO}_3$  másico en el sistema, presentándose así la migración de especies  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie del soporte.

Las interacciones entre los sólidos en este caso corresponden a las llamadas interacciones interfaciales. En una mezcla pulverizada de dos sólidos, la interacción interfacial se produce por contacto intergranular y varios procesos pueden ocurrir cuando un compuesto sólido interactúa con otro sólido, pudiendo los materiales ser óxidos, sulfuros, cloruros, etc. Dependiendo de la estructura de los materiales varía la temperatura a la que se puede llevar a cabo la migración.

Para que se lleve a cabo la migración superficial de la fase móvil hacia y sobre el sólido que actúa como soporte debe haber contacto estrecho entre los dos sólidos, lo que requiere que se prepare una mezcla mecánica adecuada de ambos sólidos [2]. En la mezcla mecánica de sólidos, dependiendo del comportamiento de las partículas de los óxidos, la interacción se lleva a cabo por una de las siguientes rutas:

- a) Si la nucleación y la velocidad de crecimiento de granos de la fase móvil (B) es mucho mayor que su velocidad de migración, la interacción en estado sólido ocurre solamente mediante contacto intergranular con una pequeña zona de la superficie del soporte (A), originándose un material nuevo (vea la Figura I.1a).
- b) Si la migración de la fase móvil (B) sobre el soporte es muy rápida, ésta encapsulará los granos del soporte (A) con una capa delgada, de modo que se

da una interacción interfacial sobre toda la superficie del soporte (A) (vea la Figura I.1b).

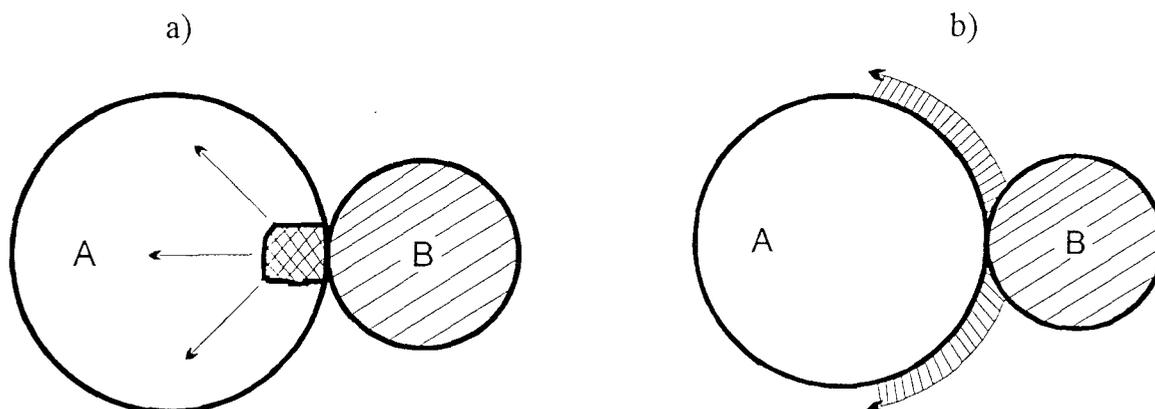


Figura I.1 : Tipo de interacción entre las partículas de ambos sólidos.

- a) Interacción sólo en una pequeña zona superficial del soporte
- b) Interacción en toda la superficie del soporte

En el caso del sistema  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el tipo de interacción sólido-sólido que se propone es el del encapsulamiento superficial del soporte<sup>1</sup> por la fase móvil<sup>2</sup>, dando lugar a que toda la superficie del soporte interactúe con la fase móvil ocasionando la formación de una monocapa sobre la superficie del soporte.

Hay antecedentes de que la interacción entre sólidos puede activarse por la aplicación de esfuerzos cortantes. Bridgman [4] encontró que se puede causar una variedad de cambios químicos al aplicar una combinación de compresión axial y torsión sobre un polímero o descomponer materiales tales como  $\text{PbO}$  y  $\text{KMnO}_4$ . También se puede conducir a reacciones de sustitución tales como:



<sup>1</sup> Se usará el término "soporte" para referirnos a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

<sup>2</sup> Se usará el término "fase móvil" para referirnos al  $\text{MoO}_3$

Probablemente el método más frecuente para la preparación de un sólido policristalino es la interacción directa, en el estado sólido. Los factores termodinámicos y cinéticos son muy importantes en las interacciones en estado sólido; las consideraciones termodinámicas muestran si puede o no ocurrir una reacción en particular considerando los cambios en las energías libres superficiales involucradas. Por su parte, el factor cinético determina la rapidez a la cual la reacción ocurrirá. Por ejemplo, para la interacción entre MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en relación 1:1 molar a temperatura normal esta interacción es extremadamente lenta y sólo sometiendo la mezcla mecánica de ambos sólidos a una temperatura de 1500 °C durante varios días se formará una capa del producto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la interfase de ambos sólidos. La primera etapa de la reacción es la formación de una capa del producto MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pero después la formación de esta capa se torna más difícil debido a las considerables diferencias estructurales entre reactivos y productos, así como a la importante reorganización estructural que es involucrada para la formación del producto: los enlaces deben romperse y formar otros, a su vez los átomos deben migrar a través de distancias considerables [5]. Por esto no se tiene mucha información acerca de la interacción sólido-sólido y por ello es muy importante el tratar de comprender el mecanismo de este tipo de interacciones.

Existen algunas teorías sobre el mecanismo de la migración superficial de sólidos. Varios investigadores [2,3,6-12] han realizado estudios de mezclas mecánicas de diversos sólidos y han propuesto que la migración superficial de un sólido sobre un segundo sólido se debe a un gradiente en la energía libre superficial, lo cual se interpreta como un fenómeno de mojado sólido/sólido.

Dada la importancia de esta alternativa de preparación y además la relevancia de este fenómeno durante la etapa de calcinación usada comúnmente en la preparación y/o activación de catalizadores heterogéneos, se decidió estudiar el sistema MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a que este tipo de catalizador soportado es de gran

importancia y utilidad en la industria petrolera. Particularmente en el proceso de Hidrodesulfuración de crudos pesados.

Es importante mencionar que en el presente trabajo no se realizaron pruebas de reacción con el catalizador  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a que el objetivo principal es el estudio de la migración de especies  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vía interacción sólido-sólido y, de esta manera, proponer un modelo cinético ya que en la literatura aún no se ha reportado ninguno para este sistema. Además, este método de interacción sólido-sólido puede ser una ruta alterna para la obtención de nuevos materiales, ya que se logra depositar un sólido sobre la superficie de un segundo sólido por activación térmica, obteniendo así, un nuevo material.

# CAPÍTULO II

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TERMODINÁMICA DEL PROCESO

Haber *et al.* [6] propusieron que el “mojado”<sup>3</sup> de un sólido (soporte) por un segundo sólido (fase móvil) se lleva a cabo por la acción de fuerzas de tensión superficial. En este caso el análisis sigue líneas clásicas de mojado sólido/líquido.

Cuando una gota de líquido se sitúa sobre la superficie de un sólido puede ocurrir el esparcimiento del líquido sobre el sólido, lo que depende del balance de las fuerzas de atracción entre el líquido y la superficie del sólido y de la fuerza de cohesión del líquido. Si las fuerzas de atracción líquido-sólido son mayores que las fuerzas de cohesión entonces ocurre el esparcimiento o mojado de la superficie sólida por el líquido.

El comportamiento de un líquido sobre un sólido es convenientemente caracterizado mediante el parámetro conocido como ángulo de contacto ( $\theta$ ), que es el ángulo entre la interfase sólido-líquido y la recta tangente a la interfase líquido-gas. Cuando se tiene un ángulo de contacto pequeño entre el líquido y el sólido corresponde una mayor facilidad para el esparcimiento del líquido sobre la superficie del sólido, llegando para  $\theta = 0^\circ$  a la mayor facilidad del líquido para mojar la superficie. Si el ángulo de contacto es grande ( $\theta \rightarrow 180^\circ$ ), el líquido no moja fácilmente a la superficie sólida y el líquido tiende a formar gotitas esféricas

---

<sup>3</sup> La palabra “mojado” generalmente se utiliza para describir la expansión libre y espontánea de una fase sobre la superficie de otra. En nuestro caso se refiere a la migración de un sólido sobre la superficie de un segundo sólido mediante la interacción superficial entre ambos sólidos.

sobre la superficie del sólido, y para  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  el líquido moja parcialmente la superficie sólida [13-15] (vea la Figura II.1).

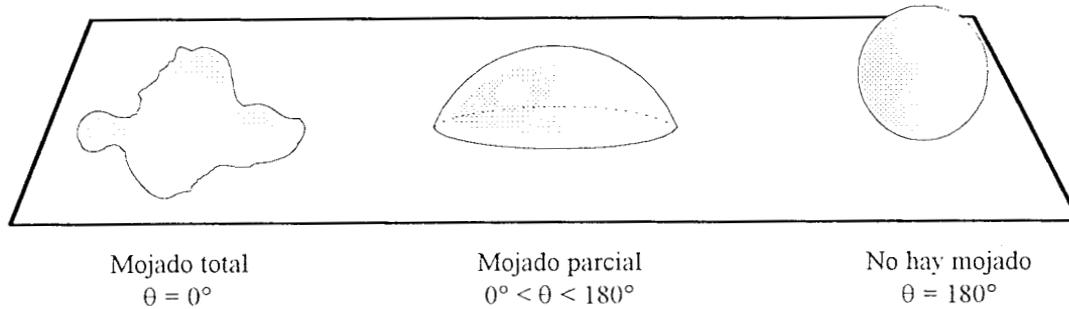


Figura II.1: Mojado de un sólido por un líquido

Cuando un líquido permanece sobre una superficie sólida, en base a su ángulo de contacto se puede determinar la relación entre las diferentes tensiones de interfase, considerando el balance de fuerzas superficiales en la línea de contacto de las tres fases (líquido, sólido y gas). En la Figura II.2 se ilustra el caso en el cual ocurre el mojado parcial del sólido por el líquido ( $0^\circ < \theta < 180^\circ$ ) y se muestra un diagrama de fuerzas entre el líquido y la superficie del sólido en términos de las tensiones interfaciales.

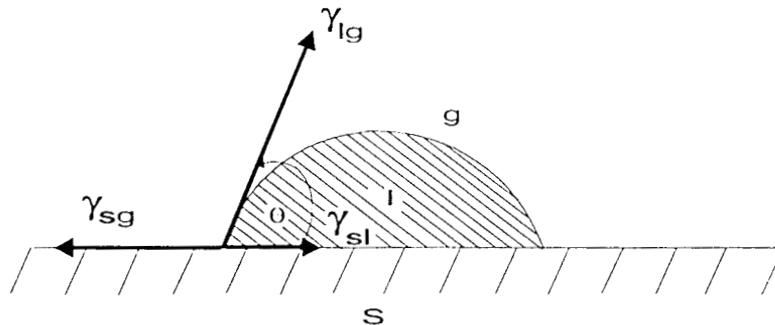


Figura II.2: El ángulo de contacto  $\theta$  considerado en términos de tensiones interfaciales

Por otro lado, en la Figura II.3 se discute este fenómeno en términos de las energías libres superficiales involucradas y se tiene que de acuerdo con los principios elementales de la termodinámica, cuando el sistema está en equilibrio el cambio total en energía producido por un pequeño cambio en la posición de la interfase se considera igual a cero. Suponiendo entonces que la interfase avanza sobre la superficie del sólido, el área de la interfase sólido-líquido (sl) incrementa una cantidad de área igual a  $\Delta A_{sl}$ ; entonces el área de la interfase sólido-gas (sg) disminuye una cantidad  $\Delta A_{sg}$  y el área interfacial líquido-gas (lg) incrementa una cantidad  $\Delta A_{lg}$ .

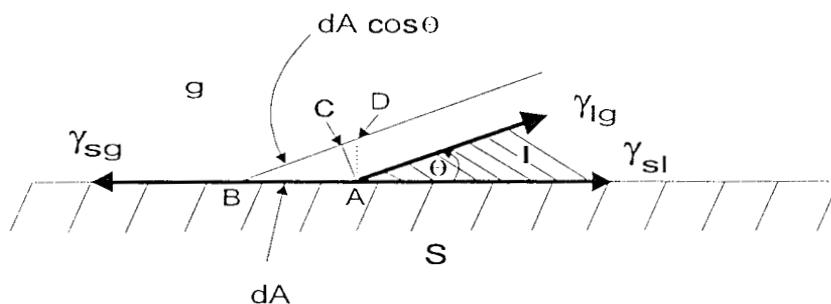


Figura II.3: El ángulo de contacto  $\theta$  considerado en términos de las energías libres superficiales

Entonces: 
$$\gamma_{sl} \Delta A_{sl} + \gamma_{lg} \Delta A_{lg} + \gamma_{sg} \Delta A_{sg} = \Delta G \quad (II.1)$$

pero se tiene que: 
$$\Delta A_{sl} = - \Delta A_{sg} \quad (II.2)$$

$$\Delta A_{lg} = \Delta A_{sl} \cos \theta \quad (II.3)$$

considerando que el sistema está en equilibrio ( $\Delta G = 0$ ) y sustituyendo (II.2) y (II.3) en (II.1) se obtiene:

$$\gamma_{sl} \Delta A_{sl} + \gamma_{lg} \Delta A_{sl} \cos \theta - \gamma_{sg} \Delta A_{sl} = 0 \quad (II.4)$$

entonces 
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (II.5)$$

En el equilibrio, en la interfase sólido-líquido-gas podemos determinar la diferencia ( $\gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ ), en base a  $\gamma_{lg}$  y el ángulo de contacto, pero no es posible determinar los valores absolutos de  $\gamma_{sg}$  y  $\gamma_{sl}$ .

Para el sistema en estudio, el cambio global en la energía libre de Gibbs interfacial ( $\Delta G_i$ ) al cambiar la superficie cubierta por el líquido es:

$$\Delta G_i = \gamma_{ag} \Delta A_a - \gamma_{sg} \Delta A_s + \gamma_{as} \Delta A_{as} \quad (II.6)$$

donde:  $\gamma_{ij}$  = Energía libre superficial entre las fases.

$\Delta A$  = Cambio en el área superficial/interfase.

a = Fase móvil

s = Soporte.

g = Gas.

Para que ocurra el mojado del soporte por la fase móvil es necesario que  $\Delta G_i$  sea menor que cero, por lo tanto:

$$(\gamma_{ag} \Delta A_a + \gamma_{as} \Delta A_{as}) < \gamma_{sg} \Delta A_s \quad (II.7)$$

De manera análoga al caso anterior, los cambios en el área superficial/interfacial son iguales, por lo tanto,  $|\Delta A_a| = |\Delta A_{as}| = |\Delta A_s|$  y entonces la condición para que haya mojado es:

$$(\gamma_{ag} + \gamma_{as}) < \gamma_{sg} \quad (\text{II.8})$$

Las energías libres interfaciales  $\gamma_{as}$  son prácticamente desconocidas, sin embargo,  $\gamma_{as}$  está dada por la ecuación:

$$\gamma_{as} = \gamma_{ag} + \gamma_{sg} - (U_{\text{int}} - U_{\text{str}}) \quad (\text{II.9})$$

donde  $U_{\text{int}}$  es la energía de interacción entre los átomos o moléculas de soporte y fase móvil por unidad de área en la interfase entre la fase móvil y el soporte, lo que origina una disminución en la energía libre interfacial.  $U_{\text{str}}$  es una energía de esfuerzo, la cual incrementa la energía libre interfacial, y es producida por la desigualdad de los parámetros de red de ambos sólidos en la frontera intergranular [14]. La energía de interacción  $U_{\text{int}}$  puede ser considerada como energía de adhesión.

## 2.2 DINÁMICA DE LA MIGRACIÓN

Para predecir si el mojado sólido/sólido ocurre en un sistema dado, deben conocerse la superficie específica y las diferentes energías libres superficiales a la temperatura y condiciones de operación. Además, para que se presente la migración de un sólido sobre la superficie de otro sólido es necesario que la energía libre superficial del soporte sea mucho mayor que la de la fase móvil y se deben de conocer también las temperaturas de fusión de ambos materiales (vea la Tabla II.1).

En el caso del análisis de sólidos soportados la temperatura mínima a la cual un sólido puede sufrir una interacción sólido-sólido se conoce como temperatura de Tammann ( $T_T$ ), a esta temperatura la red del sólido presenta una movilidad apreciable y los átomos o iones empiezan a migrar de manera considerable del bulk (red o migración volumen) hacia la superficie del sólido [16, 17], esta temperatura es definida de manera aproximada por:

$$T_T = 0.5 * T_{\text{fusión}} \quad (\text{K})$$

En este punto la rapidez de sinterizado aumenta. Esto se asocia también con la disminución de la rigidez del sólido.

Otro parámetro relevante en el análisis de sólidos soportados es la temperatura a la cual las especies que se encuentran en la superficie de uno de los sólidos tienen una movilidad significativa, iniciándose así la migración sobre la superficie del otro sólido. Esta se conoce como temperatura de Hüttig ( $T_{Hl}$ ) [16, 17], dada por:

$$T_{Hl} = 0.3 * T_{\text{fusión}} \quad (\text{K})$$

**Tabla II.1**

*Datos de energía libre superficial ( $\gamma$ ), punto de fusión y temperaturas de Tammann ( $T_T$ ) y de Hüttig ( $T_{Hl}$ ) para la fase móvil y para el soporte [2].*

Oxido	$\gamma/10^6 \text{ J/cm}^2$	$T/\text{K}^1$	$T_{\text{fusión}}/\text{K}$	$T_T/\text{K}$	$T_{Hl}/\text{K}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	68-70	2323	2327	1163.5	698.1
	90	2123			
$\text{MoO}_3$	5-7	1068	1068	534	320.4

<sup>1</sup> Temperatura a la cual la energía libre superficial fue medida.

Ruckenstein [14] ha demostrado que el aumento en la movilidad corresponde con la fusión bidimensional de la superficie de una partícula sólida, esto es, con la aparición de un comportamiento semilíquido de la capa superficial.

De esto se puede apreciar que el conocimiento de las temperaturas de fusión de los materiales que se utilicen en una interacción sólido-sólido es de vital importancia. Para que el material que se utilice como soporte mantenga su estructura sin modificaciones considerables debe de tener una temperatura de fusión apreciablemente mayor que la temperatura de fusión del material que se vaya a utilizar como fase móvil. En nuestro caso, la temperatura de fusión de la alúmina es de 2327 K y la temperatura de fusión del  $\text{MoO}_3$  es de 1068 K [2].

Cuando la mezcla de dos sólidos se somete a un tratamiento térmico adecuado de acuerdo a las temperaturas arriba mencionadas, se tiene que el proceso de migración de la fase móvil sobre la superficie del soporte puede ser descrita en base a los siguientes modelos de migración [2]:

- 1.- Puede ser descrita vía el movimiento de monómeros y oligómeros independientes, donde la flecha indica el desplazamiento de la especie a lo largo del gradiente de concentración. En este caso la especie individual puede separarse de los cristalitos venciendo la energía de interacción con la superficie en cada uno de los desplazamientos elementales sobre la superficie del soporte (vea la Figura II.4a).

- 2.- Si la interacción entre los dos sólidos es muy fuerte, una capa delgada puede extenderse sobre la superficie del soporte en la zona de contacto. En este caso, el transporte de la fase móvil puede entonces ocurrir vía migración de las especies de la fase móvil sobre la capa superficial formada y estas especies serían atrapadas nuevamente sobre la superficie del soporte al llegar al extremo de la capa (vea la Figura II.4b).

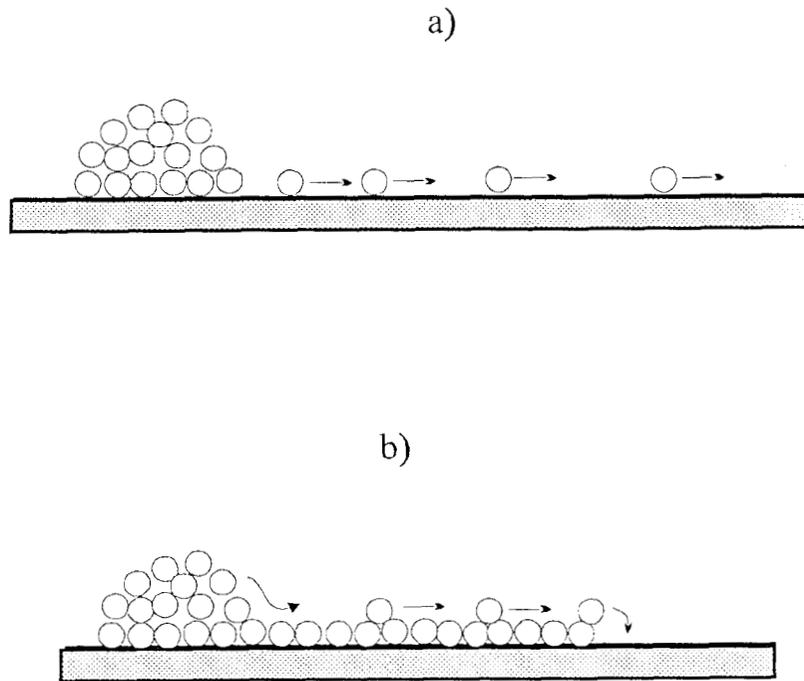


Figura II.4: Ilustración del mecanismo del proceso de transporte superficial.  
 a) Migración individual  
 b) Desenrollado de alfombra

### 2.3 MOJADO SÓLIDO/SÓLIDO

En una buena parte de las investigaciones sobre interacción sólido/sólido [2,3,6-12], se ha hecho uso de la  $\gamma$ -Alúmina,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  como soportes dada su importancia a nivel industrial. Como fase móvil se han utilizado óxidos tales como  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  [2,3, 7-11] y  $\text{V}_2\text{O}_5$  [6, 7, 11].

Knözinger *et al.* [2] y Leyrer *et al.* [8] han estudiado la migración de  $\text{MoO}_3$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entre 723 y 823 K, usando para la caracterización del material catalítico las técnicas de espectroscopía Raman, microscopía Raman y

espectroscopía de Infrarrojo. Los resultados de este grupo muestran que la presencia de vapor de agua no es esencial para que se presente el fenómeno de migración en forma de “monocapa” en la mezcla  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pero sí tiene un efecto promotor.

Para explicar el proceso de mojado sólido/sólido, ellos [2, 8] prepararon una pastilla que contenía  $\text{MoO}_3$  y la pusieron en contacto con otra compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se sometió a tratamiento térmico a 800 K durante 100 h con un flujo de  $\text{O}_2$  seco o con  $\text{O}_2$  saturado con vapor de agua. Para determinar si existía migración ellos midieron los perfiles de concentración a través de la línea de separación mediante microscopía Raman antes y después del tratamiento térmico y encontraron que el  $\text{MoO}_3$  másico fue transportado sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados del experimento sugieren que una película de especies  $\text{MoO}_x$  fue formada sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siendo  $\text{MoO}_3$  en ausencia de vapor de agua y  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  en presencia de vapor de agua. Hicieron otro experimento [2, 8] donde en lugar de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizaron  $\text{SiO}_2$ . Los resultados obtenidos en este caso fueron diferentes, ya que no observaron señal alguna de especies polimolibdato así como tampoco de  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie del  $\text{SiO}_2$ . Esto indica que, bajo las condiciones experimentales usadas, el transporte de  $\text{MoO}_3$  a través de la línea de separación entre los dos óxidos no ocurre, aún en presencia de vapor de agua durante el tratamiento térmico. Este tipo de comportamiento podría deberse a que la energía de interacción ( $U_{\text{int}}$ ) entre los dos sólidos es muy débil originando que el mojado sólido/sólido no se presente.

Acerca de esto, Leyrer *et al.* [12] establecen que la ausencia de vapor de agua causa que la estructura sea semejante al  $\text{MoO}_3$ . En cambio, en presencia de vapor de agua la estructura superficial que se origina corresponde a un polimolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ . La transformación química que sufre el  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se describe mediante la formación de la especie intermedia  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ . Se supone que este oxihidróxido reacciona con los grupos

superficiales  $[\text{OH}]^-$  de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para formar especies molibdato monoméricas tetraédricas  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  (vea las ecuaciones II.10 y II.11).



Knözinger *et al.* [2] y Leyrer *et al.* [8] proponen que el transporte de  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ocurrir vía varios mecanismos: *I.- transporte en fase gas*, *II.- difusión debida a un gradiente de concentración*, y *III.- mojado sólido/sólido debido a un gradiente en la energía libre superficial*. Ellos descartaron los dos primeros mecanismos en base a los resultados que obtuvieron mediante microscopía Raman, el mecanismo *I* lo despreciaron debido a que si el transporte ocurre en fase gas, la concentración de  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie del soporte debería de haber cubierto gran parte de la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  además que debería de haber pasado lo mismo sobre la superficie del  $\text{SiO}_2$  lo cual no se observó. En el caso del mecanismo *II* la temperatura que se utilizó para el tratamiento térmico asegura la posibilidad de la movilidad de los cristalitas de  $\text{MoO}_3$  ( $T_T = 534 \text{ K}$ ) sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y del  $\text{SiO}_2$ , con lo cual se podría describir la migración del  $\text{MoO}_3$  en un gradiente de concentración a través de la línea de separación entre ambos sólidos. Este mecanismo se descartó debido a que para el caso de  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  no se presentó ningún perfil de concentración (aún en presencia de vapor de agua). En base a esto concluyeron que una disminución en la energía libre superficial es la causante de la migración del  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo cual puede corresponder al mojado de un sólido por un segundo sólido.

Xie *et al.* [3, 7] propusieron que la migración de un óxido sobre la superficie de otro óxido (soporte) está basada en la disminución de la energía libre superficial causada por la formación de enlaces entre los iones de la fase dispersa y la superficie del soporte, causando esto un incremento en la entropía (este aumento está asociado con el cambio de una fase cristalina tridimensional (ordenada) a otra fase bidimensional (menos ordenada) presente en la superficie del soporte). Además, encontraron que el tratamiento térmico de una mezcla física (por abajo de un cierto límite de contenido de MoO<sub>3</sub>) a una temperatura de 670 K durante 24 h origina la desaparición del patrón de Difracción de Rayos X correspondiente al MoO<sub>3</sub> y solamente aparece el patrón de difracción de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto parece corresponder a la migración del MoO<sub>3</sub> formando una “monocapa” sobre la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B. Mahipal Reddy *et al.* [9] proponen también que la ausencia de la señal de Rayos X característica de los cristalitas de MoO<sub>3</sub> puede deberse a la elevada migración del MoO<sub>3</sub> sobre la superficie del soporte, o bien, a que los cristalitas formados han disminuido de tamaño y alcanzan un tamaño menor a 4 nm con lo cual no pueden ser detectados por esta técnica. De acuerdo a varias investigaciones [2, 3, 7-9] se estableció que después del tratamiento térmico la señal asociada a los cristales de MoO<sub>3</sub> se detecta sólo si la mezcla tiene un contenido mayor a 0.2 g de MoO<sub>3</sub> por g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este valor corresponde a 0.12 g de MoO<sub>3</sub>/100 m<sup>2</sup> de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5 moléculas de MoO<sub>3</sub>/nm<sup>2</sup>) [7] y es equivalente a la cantidad mínima para la formación de la monocapa sobre la superficie del soporte.

En nuestro caso tenemos que el área superficial de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es igual a 169 m<sup>2</sup>/g, por lo tanto, la relación de 0.2 g MoO<sub>3</sub>/g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es igual a:

$$\frac{0.2 \text{ g MoO}_3}{\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}{169 \text{ m}^2} \right| \left| \frac{(1 \times 10^{-9})^2 \text{ m}^2}{\text{nm}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ gmol MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3} \right| = \frac{8.22 \times 10^{-24} \text{ gmol MoO}_3}{\text{nm}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

$$\frac{8.22 \times 10^{-24} \text{ gmol MoO}_3}{\text{nm}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas de MoO}_3}{\text{gmol MoO}_3} \right| = \frac{5 \text{ moléculas MoO}_3}{\text{nm}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

Haber *et al.* [6] han encontrado mediante Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X (EFX) que cuando se tienen soportados cristales de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $T_{\text{fusión}} = 963 \text{ K}$ ) en  $\text{TiO}_2$  (anatasa) y se les somete a tratamiento térmico entre 823 y 923 K, los iones de vanadio migran sobre los granos del  $\text{TiO}_2$  (anatasa) envolviéndolos con una monocapa. Mediante el uso de DRX se mostró que a 823 K se forma una capa delgada y las propiedades del vanadio se ven fuertemente modificadas debido a la interacción con el soporte. En las mismas condiciones se observó que no ocurría la migración si el  $\text{V}_2\text{O}_5$  se soportaba sobre  $\text{TiO}_2$  (rutilo) ( $T_{\text{fusión}} = 2173 \text{ K}$ ). Estos autores concluyeron que la migración de iones de vanadio sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (anatasa) no es debido a la influencia de un gradiente de concentración ya que, de ser así, debería presentarse también la migración de iones vanadio sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (rutilo), lo cual no sucede. Por lo tanto, ellos concluyeron que este fenómeno es una manifestación del mojado de un sólido por un segundo sólido y que la diferencia en la energía libre superficial es lo que ocasiona la migración de iones vanadio sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  (anatasa). Tal migración se lleva a cabo si la energía de cohesión del anatasa es mucho mayor que la suma apropiada de la energía de cohesión del  $\text{V}_2\text{O}_5$  y su energía de adhesión hacia el anatasa.

J. Haber *et al.* [11] estudiaron el mecanismo de migración superficial en el sistema  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  (anatasa) mediante XRD, XPS y espectroscopía Raman. El espectro Raman de mezclas mecánicas con un contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  equivalente al cubrimiento en forma de monocapa fue medido en función de la temperatura de calcinación (723 K) en atmósfera de aire seco. Se encontró que hay migración de

$V_2O_5$  sobre la superficie de  $TiO_2$  (anatasa). Esta migración da lugar a la formación de una monocapa de vanadio, puesto que en los espectros Raman hay una banda situada en  $990\text{ cm}^{-1}$  (asociada a los cristalitas de  $V_2O_5$ ) cuya intensidad disminuye, mientras que la intensidad de otra banda situada en  $1020\text{ cm}^{-1}$  (asociada a especies tetraédricas de vanadio) aumenta con el tiempo de calcinación.

El grado de desaparición de los cristalitas de  $V_2O_5$  en función del tiempo fue utilizado para cuantificar la migración del vanadio sobre la superficie del  $TiO_2$  (anatasa). Ellos midieron los cambios ocurridos durante 24 h y observaron con la ayuda de EXAFS que la migración incrementa a medida que disminuye el área específica superficial del soporte (ellos proponen que hay un progresivo cambio en el orden de alto rango en los planos externos de los cristalitas del  $TiO_2$  ocasionando que se presente en forma amorfa, ésto ocasiona un incremento en la dificultad para anclar complejos de vanadio sobre una superficie de  $TiO_2$  progresivamente distorsionada). Al graficar el grado de desaparición de los cristalitas de  $V_2O_5$  contra la raíz cuadrada del tiempo obtuvieron una relación lineal. Esta dependencia sugiere que la difusión controla el proceso, sin embargo, si la ley parabólica se obedeciera idealmente, la línea recta debería cruzar el punto cero y esto no ocurre. Ellos [11] concluyen que la diferencia en las energías libres superficiales es lo que ocasiona la migración espontánea de los iones vanadio sobre la superficie del  $TiO_2$  (anatasa) y después de que transcurre un período de tiempo largo el proceso es controlado por la difusión.

# CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 MATERIAL UTILIZADO

El material que se utilizó como soporte fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (extrudados de alúmina japonesa ACE-I (1/16" E) lote 411072 obtenida de Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd. y extrudados de alúmina Ketjen 0003P) y como fase activa se usó MoO<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Company, pureza 99.5%).

Para realizar las mezclas mecánicas se usó un mortero de ágata (VISI Metronic) y para el tratamiento térmico de las muestras se utilizó una mufla programable (ADVANTEC, KM-280, Electric Muffle Furnaces.)

### 3.2 EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADO

La caracterización fisicoquímica de los materiales preparados se llevó a cabo por espectroscopías UV-Vis y Raman.

*Espectroscopía electrónica Ultravioleta-Visible:* El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de doble haz (Varian Cary 5E UV-VIS-NIR) con una celda para reflectancia difusa (DRIFT) del tipo esfera de integración.

*Espectroscopía Raman:* Se utilizó un equipo de doble monocromador (SPEX modelo 1403) con láser de Ar<sup>+</sup> (Ionics modelo 1400-5A) con potencia de 30 a 40 mW.

Se midieron los espectros de reflectancia [18, 19] en la región de UV-Vis y se calculó después la función de Kubelka-Munk para dar una interpretación cuantitativa de lo que sucede durante el proceso. La teoría de Kubelka-Munk es utilizada en el análisis de espectros obtenidos de muestras sólidas mediante reflectancia difusa y nos da una correlación entre el valor de la reflectancia y la concentración de la muestra.

Kubelka y Munk [18] propusieron que la radiación reflejada en forma difusa podría describirse en términos de un coeficiente de absorción (K) y un coeficiente de dispersión (S), los cuales son independientes de la longitud de onda. En el caso de un sólido con un espesor infinito y completamente opaco, la función de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$  se define de la siguiente manera:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{III.1})$$

donde:

- K** es el coeficiente de absorción y corresponde a la disminución de la intensidad del haz incidente debido a la absorción de la radiación en la muestra.
- S** es el coeficiente de dispersión y representa la disminución de la intensidad del haz incidente debido a la dispersión de la radiación en la muestra.
- $R_\infty$**  es la reflectancia obtenida usando una muestra de espesor infinito (>3mm) [18] para evitar la transmisión de la radiación incidente por el lado trasero de la muestra.

Por lo tanto, se tiene que al incidir la radiación en la superficie de la muestra una parte de ésta es refractada y otra parte es reflejada (se considera que la superficie de la muestra no es totalmente lisa y por lo tanto ocurre lo que se conoce como reflectancia difusa, es decir, que la distribución angular de la radiación reflejada es independiente del ángulo de incidencia). La parte de la radiación que es refractada es parcialmente absorbida y parcialmente dispersada dentro de la muestra. En la Figura III.1 se muestra la interpretación de  $R_{\infty}$  y de los coeficientes  $K$  y  $S$ .

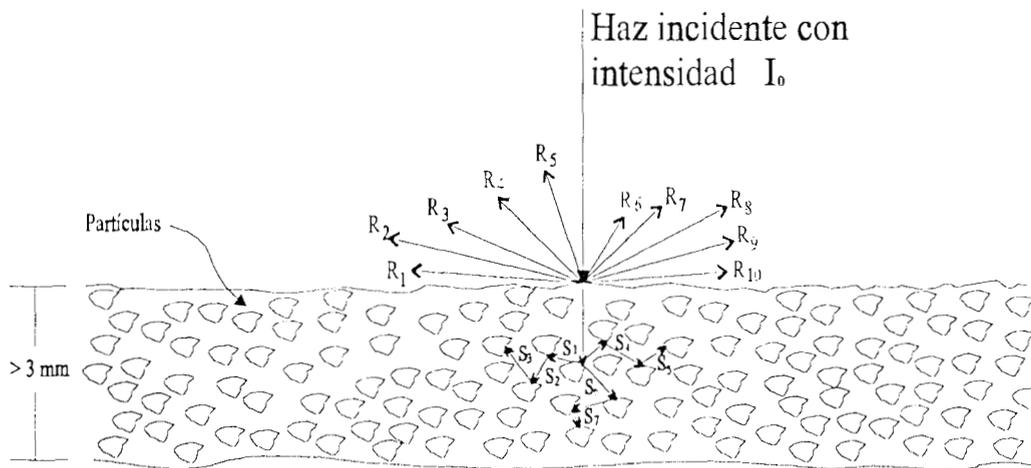


Figura III.1: Ilustración de la interpretación de  $R_{\infty}$  y de los coeficientes  $K$  y  $S$ .

Debido a que el tipo de reflectancia que se presenta en la superficie de la muestra es la que se conoce como reflectancia difusa, entonces:

$$I_0 = \text{Radiación reflejada por la superficie de la muestra de manera difusa} + \\ \text{radiación perdida por dispersión dentro de la muestra} + \\ \text{radiación perdida por absorción dentro de la muestra.}$$

Sustituyendo tenemos: 
$$I_o = \sum_{i=1}^n R_i + \sum_{i=1}^n S_i + \sum_{i=1}^n K_i.$$

Por lo tanto, 
$$R_{\infty} = \sum_{i=1}^n R_i, \quad S = \sum_{i=1}^n S_i \quad \text{y} \quad K = \sum_{i=1}^n K_i.$$

La función de Kubelka-Munk relaciona los coeficientes de absorción y de dispersión, pero no da los valores individuales de éstos. Si las muestras tienen tamaño de partícula similar el valor de S es aproximadamente constante, por lo que  $F(R_{\infty})$  puede ser utilizado de manera similar a la absorbancia en muestras fluidas.

En la Tabla III.1 se presenta una relación entre el tamaño de partícula y estos coeficientes.

**Tabla III.1**

*Relación entre tamaño de partícula y el coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S)*

<b>Tamaño de partícula</b>	<b>Coef. de dispersión (S)</b>	<b>Coef. de absorción (K)</b>	<b>Espesor de penetración de radiación</b>
Disminuye	Aumenta	Disminuye	Disminuye
Aumenta	Disminuye	Aumenta	Aumenta

aquí el coeficiente de dispersión está asociado a la dispersión del haz incidente sobre la superficie de las partículas de la muestra con la cual se está trabajando, por lo tanto, no se debe confundir con la dispersión de la fase móvil sobre la superficie del soporte.

### 3.3 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Se molieron tanto  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ketjen) como  $\text{MoO}_3$  (Aldrich Chemical Co.) hasta lograr su paso a través de un tamiz de 200 mesh (0.07 mm). La molienda se realizó manualmente utilizando un mortero de ágata y el pistilo.

Después se prepararon muestras con el siguiente contenido de  $\text{MoO}_3$ : 10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3$  (lote 1); 10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3$  (lote 2) y 10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3$  (lote 3). Se realizaron mezclas mecánicas de las muestras de cada uno de los lotes utilizando el mortero de ágata y una espátula, dichas mezclas se hicieron manualmente y el tiempo de mezclado que se le dio a cada muestra fue de 15 min. Se utilizaron 6 crisoles de porcelana en los cuales se colocaron 0.7 g de cada una de las mezclas mecánicas (10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3$ ) de cada lote. Los crisoles se introdujeron en la mufla previamente estabilizada a la temperatura de calentamiento ( $T_c$ ). Las muestras del lote 1 se estudiaron a  $T_c = 723$  K, mientras que las muestras del lote 2 y del lote 3 se estudiaron a  $T_c = 773$  y  $T_c = 973$  K respectivamente.

Se observó que el tiempo que requirió la mufla para estabilizarse después de haber colocado las muestras de cada lote fue de 90 s. A partir de este momento se empezó a contar el tiempo de calcinación para cada muestra siendo estos tiempos de: 5, 20, 30, 45, 60 y 120 min. respectivamente. Al sacar cada muestra, el tiempo que tardó la mufla en volver a estabilizarse fue de 50 s. Se observó que la temperatura bajó hasta 718 K en el caso de las muestras del lote 1, hasta 769 K en el caso de las muestras del lote 2 y hasta 968 K para las muestras del lote 3.

Se preparó también una muestra con un contenido de 10%  $\text{MoO}_3$  y se utilizó el mortero de ágata y la espátula para realizar la mezcla mecánica, después se sometió a un tratamiento térmico durante 10 h a 723 K.

Al terminar la calcinación previo a su análisis cada muestra se colocó dentro de un desecador a temperatura ambiente.

Por otro lado, se preparó una muestra con un contenido del 30% MoO<sub>3</sub> y se utilizó el mortero de ágata y el pistilo para realizar la mezcla mecánica. (no se sometió a calentamiento).

Dado que la cantidad mínima para formar la monocapa [2,7,10] es de: 0.12 g MoO<sub>3</sub>/100 m<sup>2</sup> γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tenemos que en el caso de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen (169 m<sup>2</sup>/g) la cantidad mínima para formar la monocapa es aproximadamente 0.2 g MoO<sub>3</sub>/169 m<sup>2</sup> γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ó 16.6% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por lo tanto la fracción teórica de monocapa para nuestras muestras es: 10% MoO<sub>3</sub>: 0.60, 20% MoO<sub>3</sub>: 1.2 y 30% MoO<sub>3</sub>: 1.8.

### 3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

#### *Espectroscopía electrónica Ultravioleta-Visible:*

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa para cada muestra y después se calculó la función de Kubelka-Munk ( $F(R_{\infty})$ ). Para analizar las contribuciones de los grupos MoO<sub>x</sub> se restó después el espectro de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, también expresado como  $F(R_{\infty})$ . El intervalo estudiado en las muestras fue de 200-550 nm.

La espectroscopía de UV-Vis da información sobre las transiciones electrónicas entre iones metálicos y O<sup>2-</sup> y sirve para investigar la simetría del MoO<sub>3</sub> soportado.

Posteriormente los datos espectroscópicos se convirtieron de nm a eV para después procesarlos con el paquete espectroscópico PeakFit (Jandel Scientific Software) y así obtener un análisis de dichos datos por descomposición en funciones gaussianas.

### *Espectroscopía Raman:*

En los sólidos, los átomos vibran a frecuencias de aproximadamente  $10^{12}$  -  $10^{13}$  Hz. Los modos vibracionales involucran pares o grupos de átomos enlazados, los cuales pueden ser excitados mediante la absorción de radiación de frecuencia adecuada. La espectroscopía Raman está relacionada con los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas y es complementaria a la espectroscopía de infrarrojo, sólo que en este caso en lugar de la absorción de la radiación por las moléculas en vibración, ocurre el efecto de dispersión de la radiación electromagnética ocasionada por la muestra emergiendo con una frecuencia igual (dispersión Rayleigh), mayor (líneas anti-Stokes) o menor (líneas Stokes o dispersión Raman) a la que llevaba inicialmente. La espectroscopía Raman proporciona información importante de las energías de vibración en los enlaces  $M-O$  y permite especular acerca de las especies superficiales posibles en el soporte (vea el Apéndice A).

Además, las bandas Raman a valores bajos de frecuencia están muy bien definidas. Por ejemplo, en el caso de enlaces metal - O la técnica tiene mejor resolución que la espectroscopía Infrarrojo. Así pues, se tiene que ambas técnicas son complementarias y están regidas por diferentes reglas de selección, por lo tanto, existen materiales de los cuales se puede obtener información mediante el uso de espectroscopía IR, sin embargo, empleando espectroscopía Raman no se obtiene información alguna y hay materiales en donde sucede lo contrario.

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura IV.1 se muestran las descomposiciones en funciones gaussianas de los espectros correspondientes a las mezclas mecánicas de 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparadas con mortero de ágata y espátula y con mortero de ágata y pistilo respectivamente (Los parámetros de la desconvolución en funciones gaussianas de todos los espectros UV-Vis que se presentan en seguida se encuentran en el Apéndice B; el coeficiente de determinación,  $r^2$ , para todos los casos fue de 0.999). En la Figura IV.1a se muestra el espectro de la mezcla mecánica realizada con mortero de ágata y espátula y se puede observar que se presentan bandas similares a las que se tienen en el espectro del  $\text{MoO}_3$  másico (vea la Figura IV.2). El espectro obtenido de la mezcla mecánica preparada con mortero de ágata y pistilo (vea la Figura IV.1b) presenta cambios en la posición de las bandas, así como también en la intensidad de las mismas con respecto al  $\text{MoO}_3$  másico. Esto se debe a que durante la molienda la red cristalina se distorsiona, originando cambios estructurales en el material y la creación de defectos (vacantes) producidos por los elevados esfuerzos cortantes y de compresión que se presentan durante la molienda [20-22].

Para tratar de entender la interacción entre el  $\text{MoO}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se presentan algunos de los espectros típicos que se obtuvieron de las muestras mediante espectroscopía de UV-Vis (vea las Figuras IV.3 y IV.4). Al efectuar la desconvolución en funciones gaussianas de los espectros se encontró que una función gaussiana centrada en 3.4 eV disminuía de intensidad mientras que las funciones gaussianas de más alta energía localizadas en 4.2 y 5.2 eV iban aumentando de intensidad a medida que la duración del tratamiento térmico

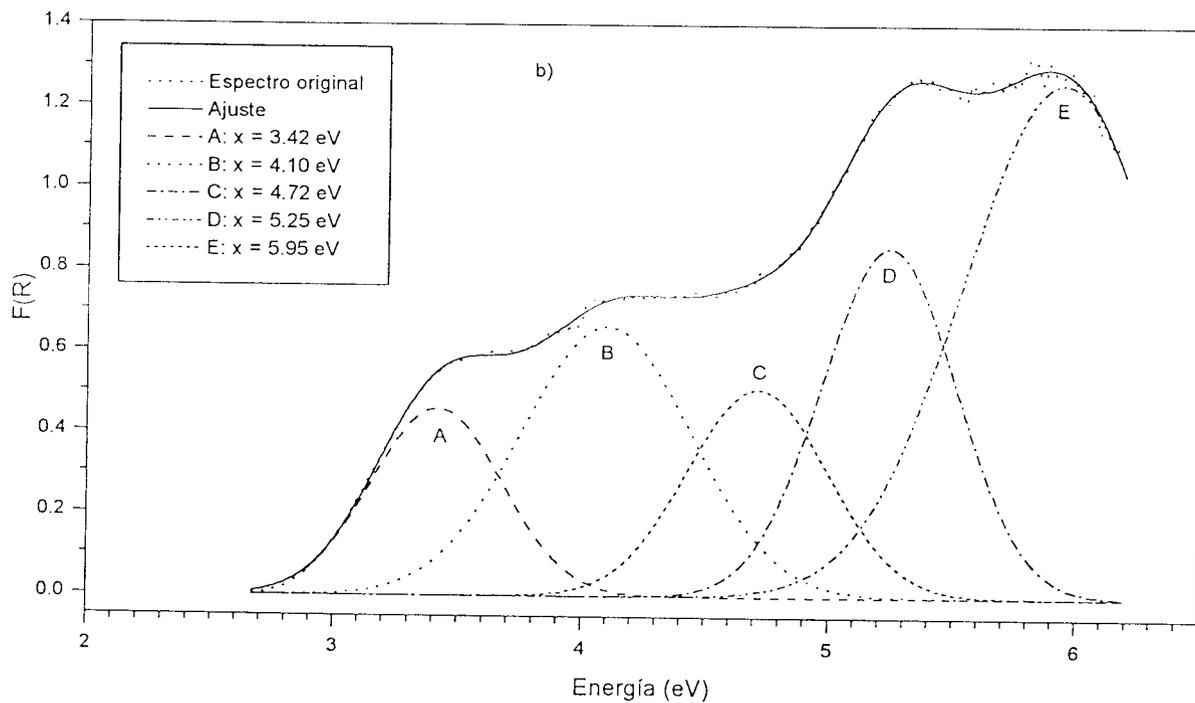
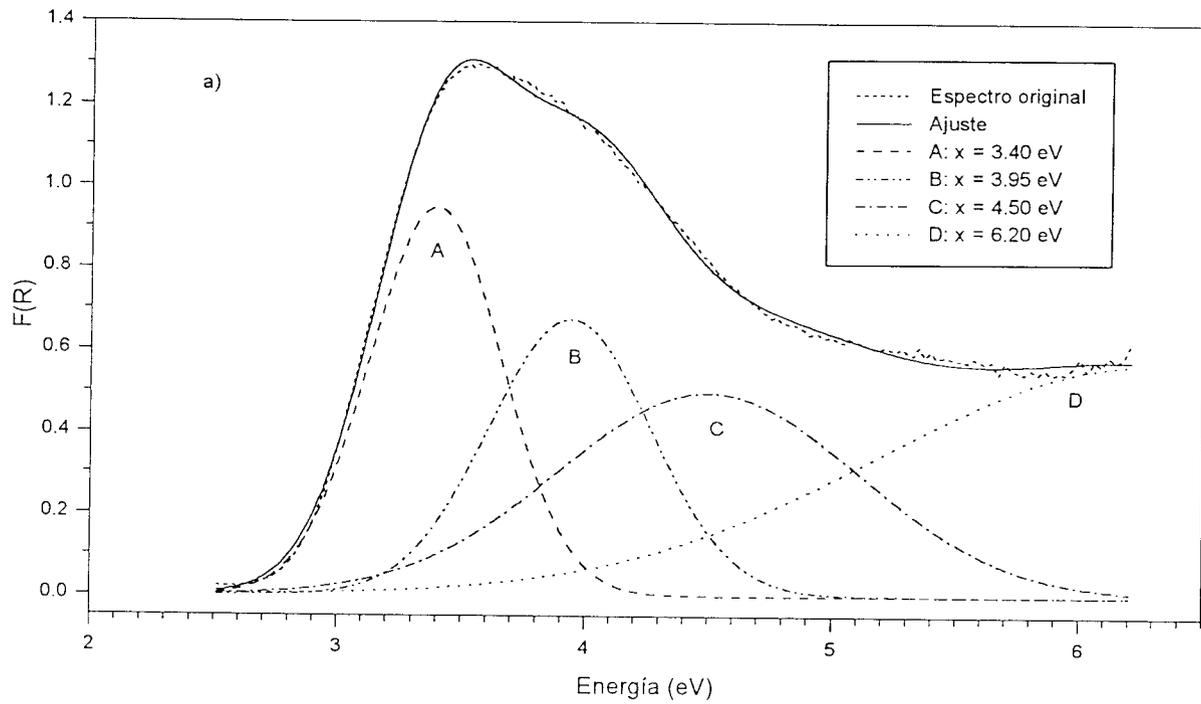


Figura IV.1: Desconvolución en funciones gaussianas de mezclas mecánicas con 30% MoO<sub>3</sub>

a) Mezclado con mortero de ágata y espátula

b) Mezclado con mortero de ágata y pistilo

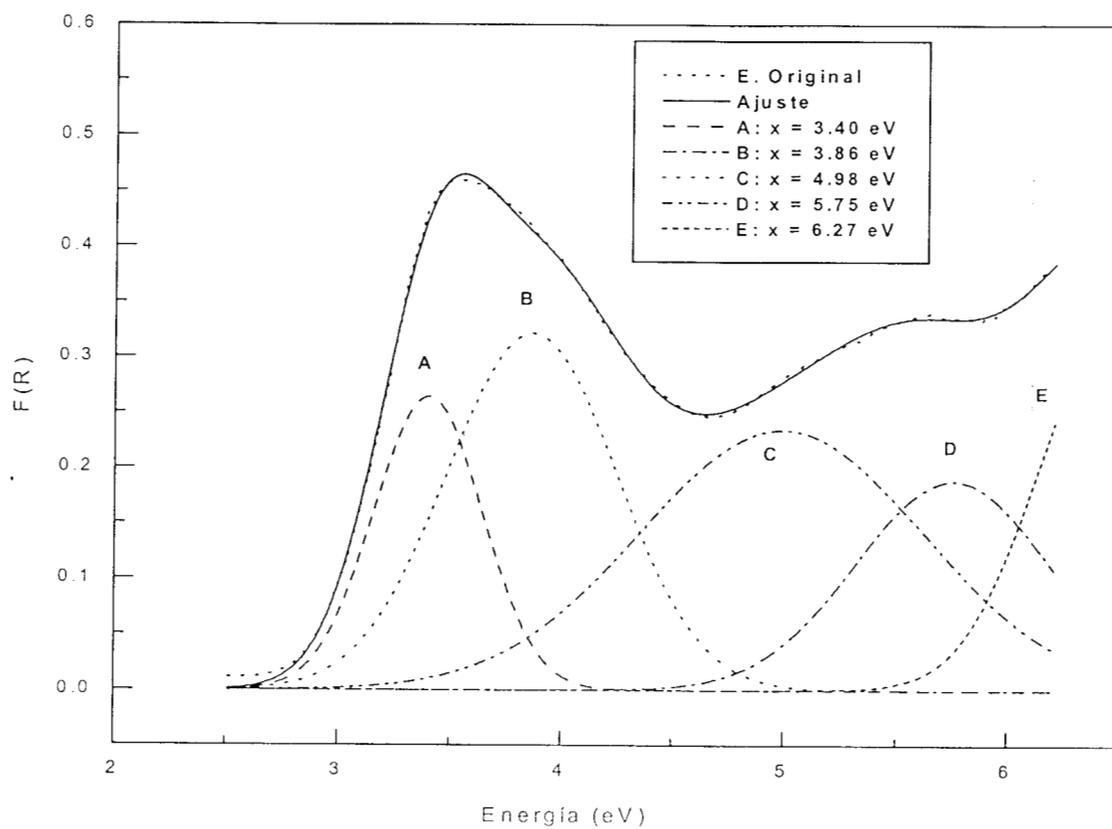


Figura IV.2: Desconvolución en funciones gaussianas del espectro del MoO<sub>3</sub> másico

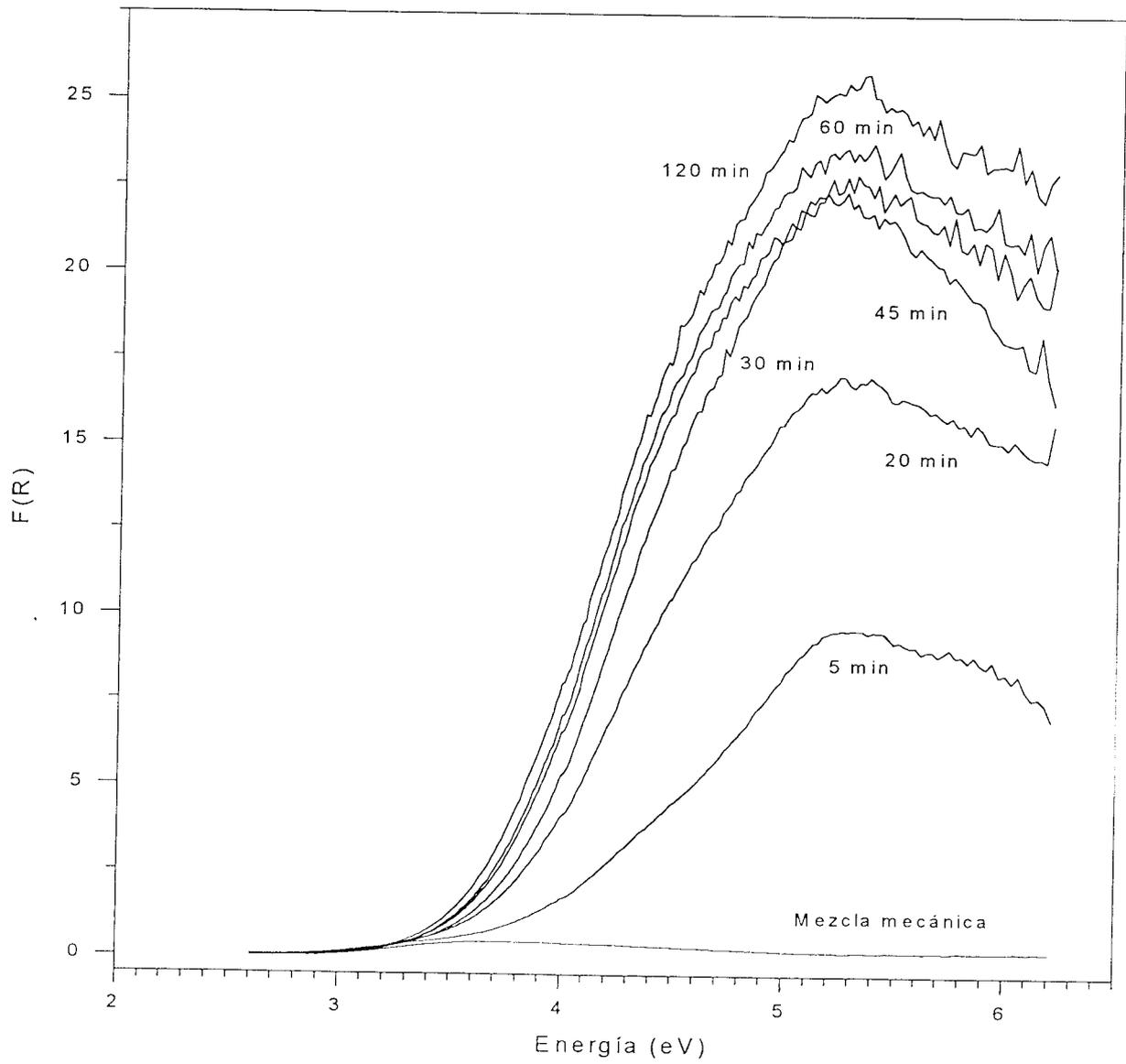


Figura IV.3: Espectros de Ultravioleta visible de muestras con un 10% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico de 773 K a diferentes tiempos.

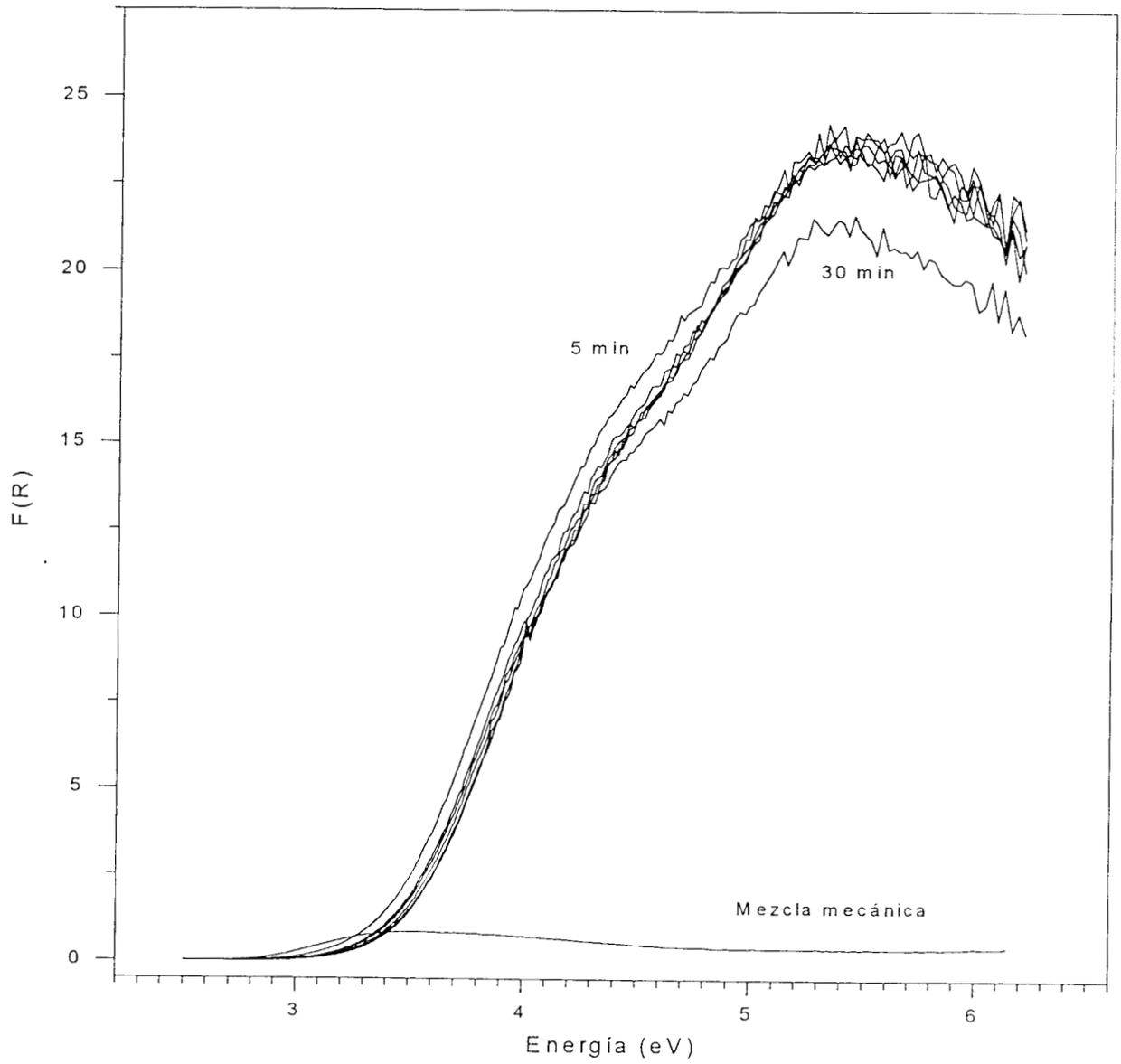


Figura IV.4: Espectros de Ultravioleta visible de muestras con 20% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico de 973 K a diferente tiempos

aumentaba (vea las Figuras IV.5 y IV.6). Al realizar la desconvolución en funciones gaussianas del espectro UV-Vis del óxido de molibdeno másico (vea la Figura IV.2) se encontró que también presentaba una función gaussiana localizada en 3.4 eV, en base a esto, se concluyó que esta función gaussiana de baja energía podía ser usada como banda característica (fingerprint) del MoO<sub>3</sub> másico. Por lo tanto, se utilizó la intensidad de esta banda para seguir el comportamiento de los cristalitas del MoO<sub>3</sub> sobre la superficie del soporte durante el proceso de migración.

J. Haber *et al.* [11] encontraron este tipo de comportamiento para el sistema V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (anatasa) usando espectroscopía Raman. Ellos prepararon en un mortero de ágata mezclas mecánicas con la cantidad mínima para formar la monocapa y las sometieron a un tratamiento térmico de 723 K y, encontraron una banda centrada en 990 cm<sup>-1</sup> (asociada a los cristalitas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que disminuye de intensidad y otra localizada en 1020 cm<sup>-1</sup> (asociada a especies tetraédricas de vanadio) la cual aumenta de intensidad en función del tiempo de calentamiento, ellos asocian este comportamiento como consecuencia de la migración del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> (anatasa) formando una monocapa. Por otro lado, Hönicke *et al.* [2] trataron mezclas físicas de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> (anatasa) a 770 K en un flujo de aire seco y estudiaron los resultados mediante espectroscopía Raman. Durante el calentamiento ellos observaron la desaparición de una banda localizada en 997 cm<sup>-1</sup> (esta banda es característica del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) y también observaron la presencia de una banda centrada en 1015 cm<sup>-1</sup> la cual fue atribuida a la presencia de especies polivanadato bidimensionales sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> (anatasa).

De acuerdo con los experimentos realizados se tiene que para una T<sub>c</sub> = 723 K y trabajando con concentraciones por abajo de la cantidad mínima para formar la monocapa (en este caso 16.6 % MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el MoO<sub>3</sub> másico desaparece después de 45 - 60 min. de calentamiento. Cuando se trabaja por encima de la cantidad mínima para formar la monocapa (20% y 30% MoO<sub>3</sub>/γ-alúmina), se observa que la

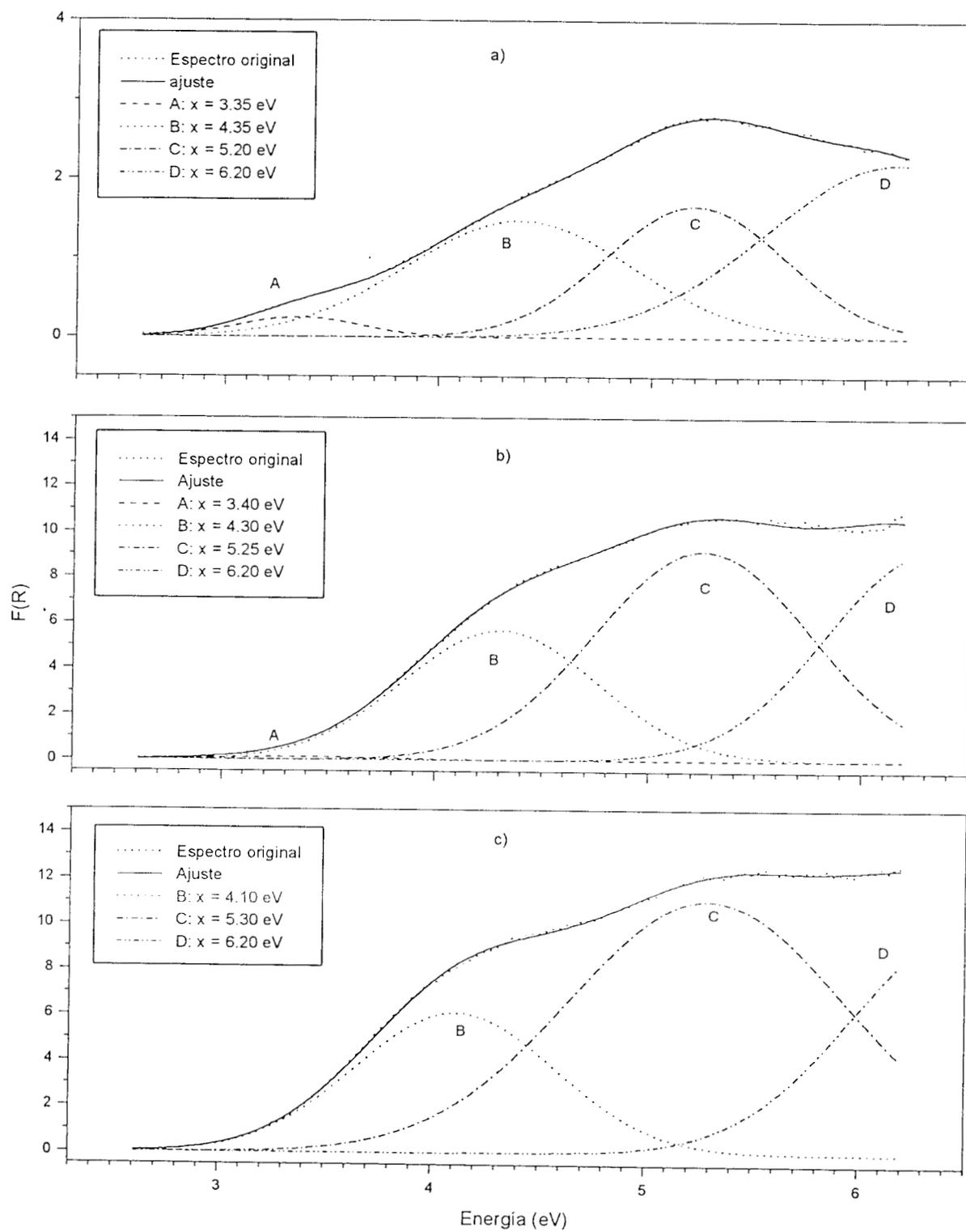


Figura IV.5: Desconvolución en funciones gaussianas de los espectros de UV-Vis de muestras con 10% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K, a) 5 min, b) 45 min y c) 120 min.

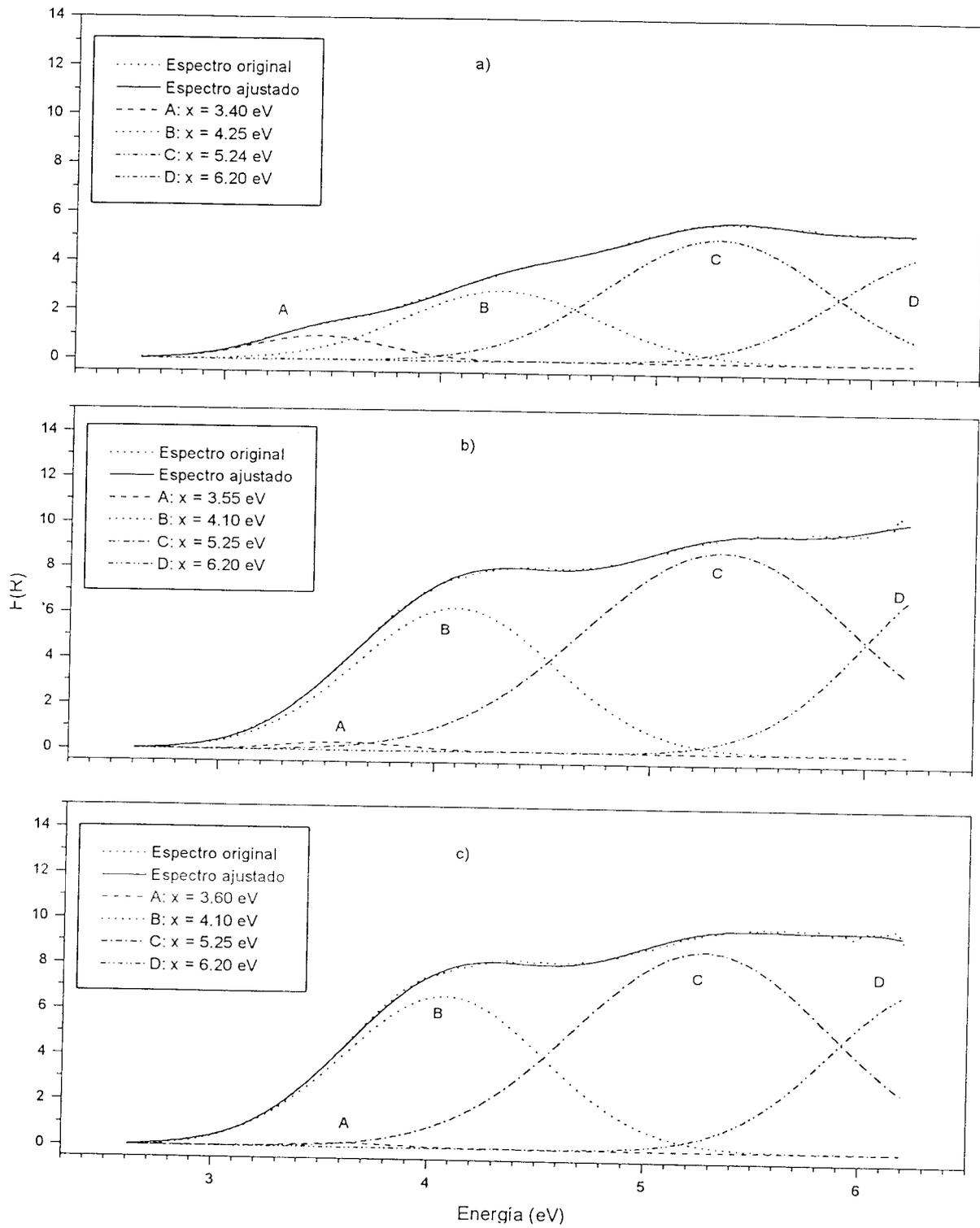


Figura IV.6: Desconvolución en funciones gaussianas de los espectros de UV-Vis de muestras con 30% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K, a) 5 min, b) 45 min y c) 120 min.

función gaussiana asociada al MoO<sub>3</sub> másico no desaparece totalmente durante el período de calentamiento (vea las Figuras IV.5 y IV.6).

A concentraciones por arriba de la cantidad mínima para formar la monocapa (20% y 30% MoO<sub>3</sub>) existe saturación de sitios de interacción en la superficie del soporte debido a que hay un exceso de MoO<sub>3</sub>, lo cual provoca que no desaparezca totalmente la señal del óxido de molibdeno másico durante el proceso.

Algo semejante se presenta en las muestras sometidas a una  $T_c = 773$  K, solamente que la señal del óxido de molibdeno másico desaparece después de 30 - 45 min. de calentamiento (vea las Figuras IV.7 y IV.8).

Por otra parte, en el caso de las muestras con 20 y 30% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico de 723 K y 773 K las funciones gaussianas de más alta energía centradas en 4.2 eV y 5.2 eV aumentan en intensidad a medida que transcurre el tiempo de calentamiento, llegando después a un estado estacionario (en el Apéndice C se muestran los datos obtenidos del ajuste de la altura de estas funciones gaussianas). Este tipo de comportamiento en el proceso se asocia a la formación de especies de molibdeno que están sobre la superficie del soporte y que contienen diferentes relaciones de enlaces Mo - O. Las muestras con un 10% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $T_c = 723$  K presentan el mismo comportamiento que las muestras arriba mencionadas, sin embargo, las muestras con 10% MoO<sub>3</sub> a  $T_c = 773$  K se comportan de manera diferente ya que a medida que transcurre el tiempo de calentamiento la altura de las funciones gaussianas aumenta sin llegar a un estado estacionario aún después de 2 h de calentamiento. Este comportamiento para las muestras por abajo del cubrimiento de “monocapa” tal vez se deba a que prosigue la dispersión de las especies molibdato (monómeros u oligómeros de bajo peso molecular) presentes en la superficie del soporte debido a que no existe una concentración elevada de sitios saturados (vea las Figuras IV.9 y IV.10).

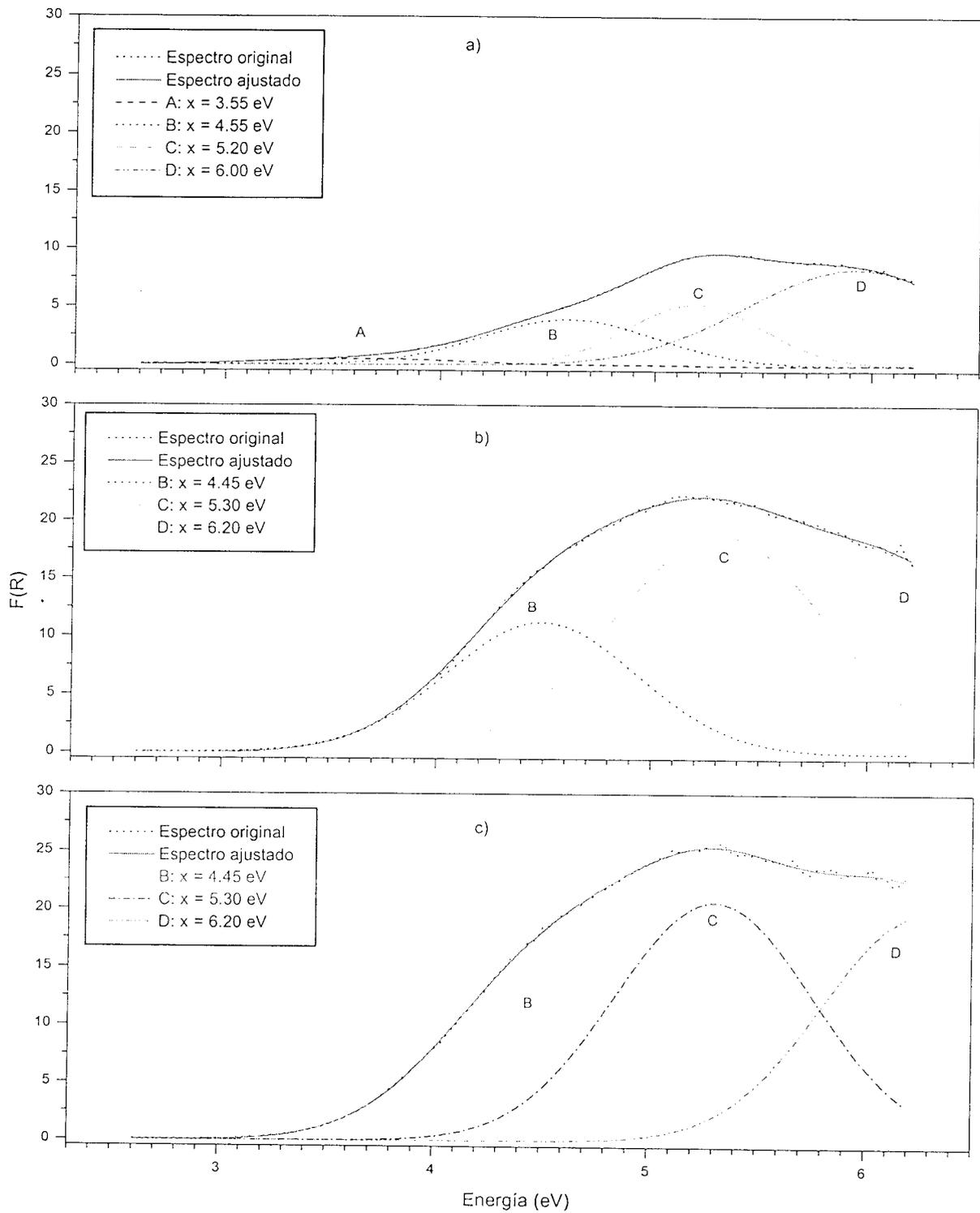


Figura IV.7: Desconvolución en funciones gaussianas de los espectros de UV-Vis de muestras con 10%  $\text{MoO}_3$  con un tratamiento térmico a 773 K, a) 5 min, b) 45 min y c) 120 min.

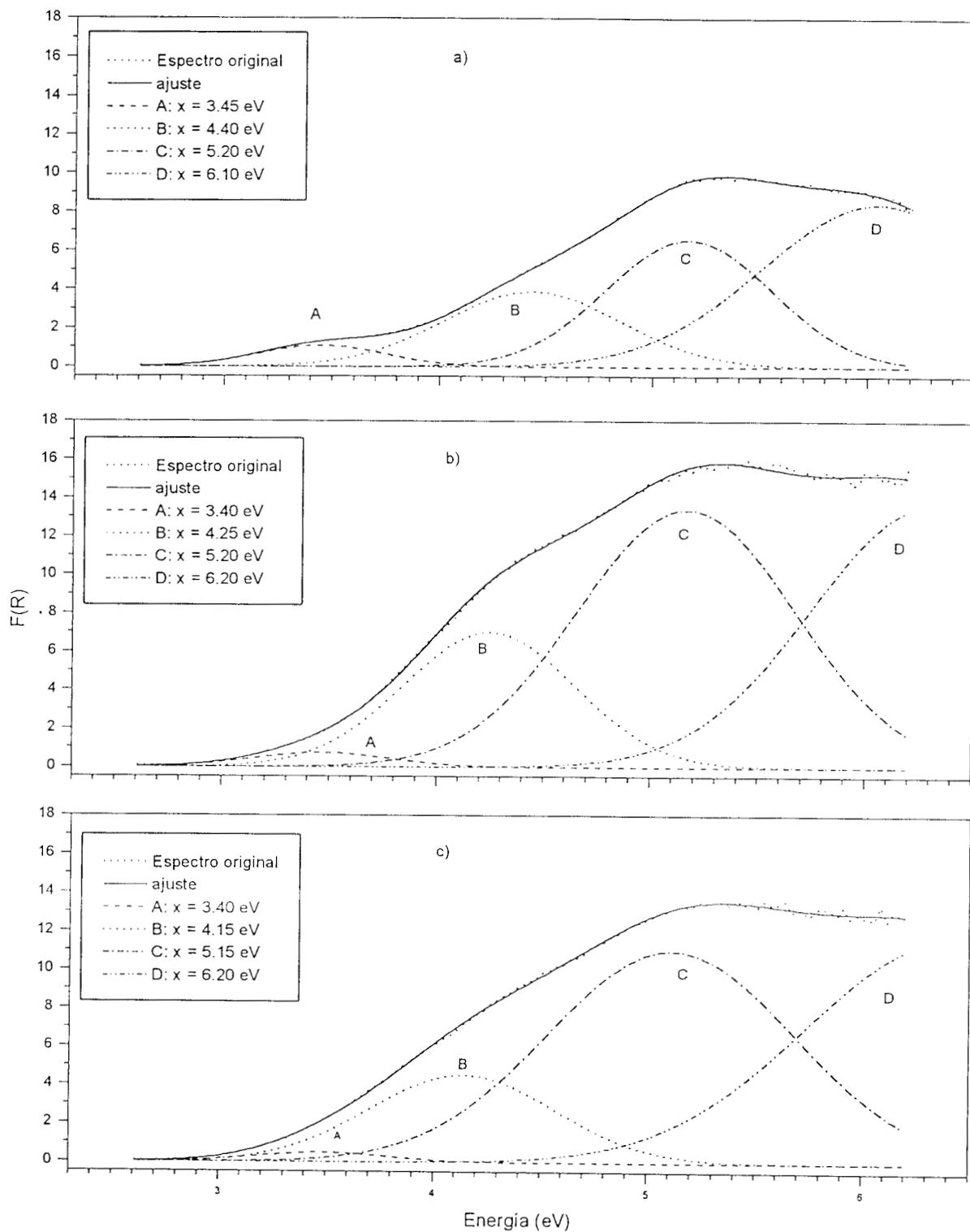


Figura IV.8: Desconvolución en funciones gaussianas de los espectros de UV-Vis de muestras con 30% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K, a) 5 min, b) 45 min y c) 120 min.

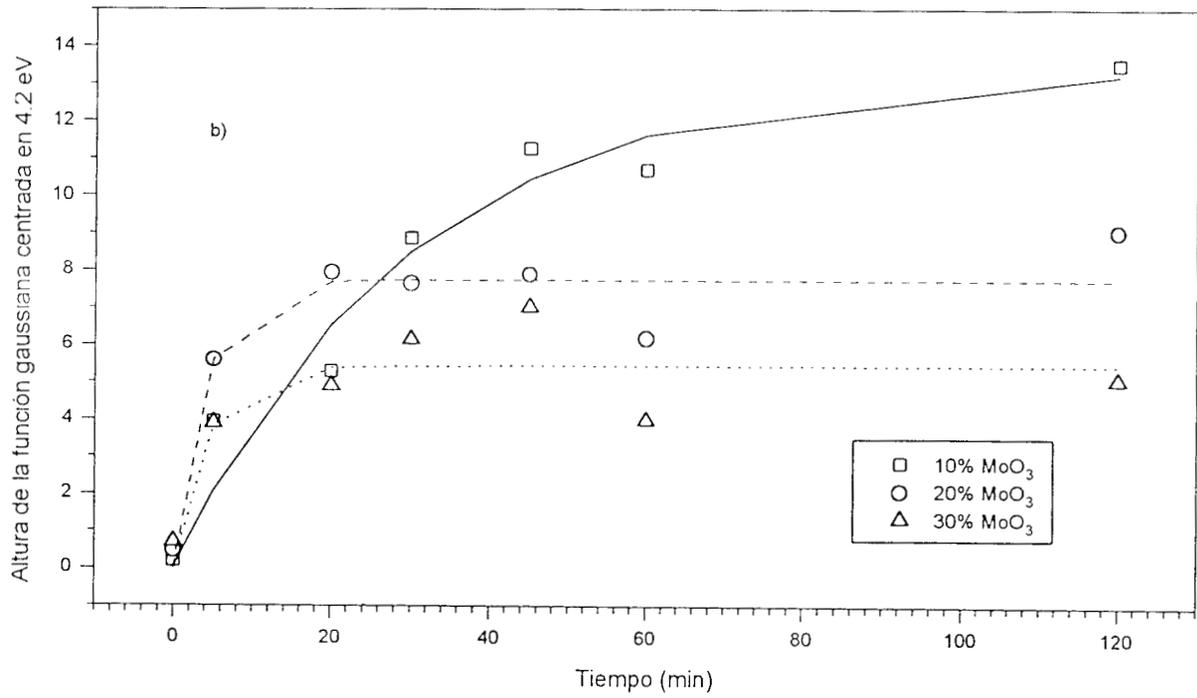
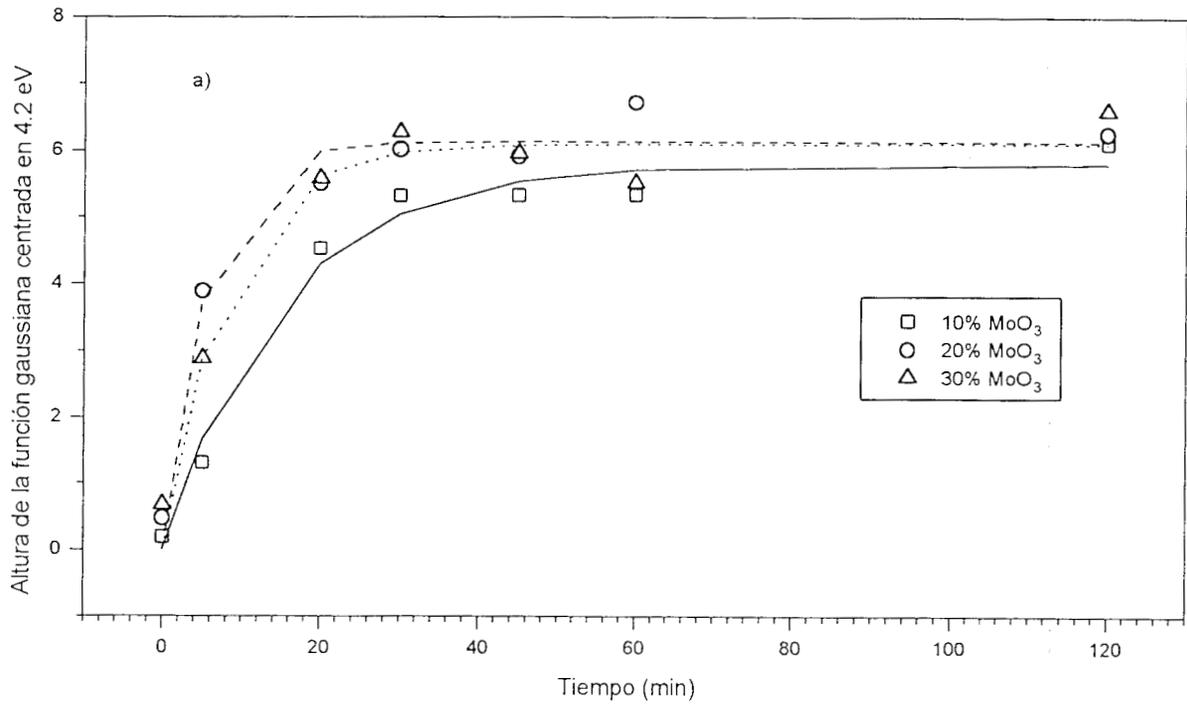


Figura IV.9: Ajuste de la altura de la función gaussiana centrada en 4.2 eV

a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K

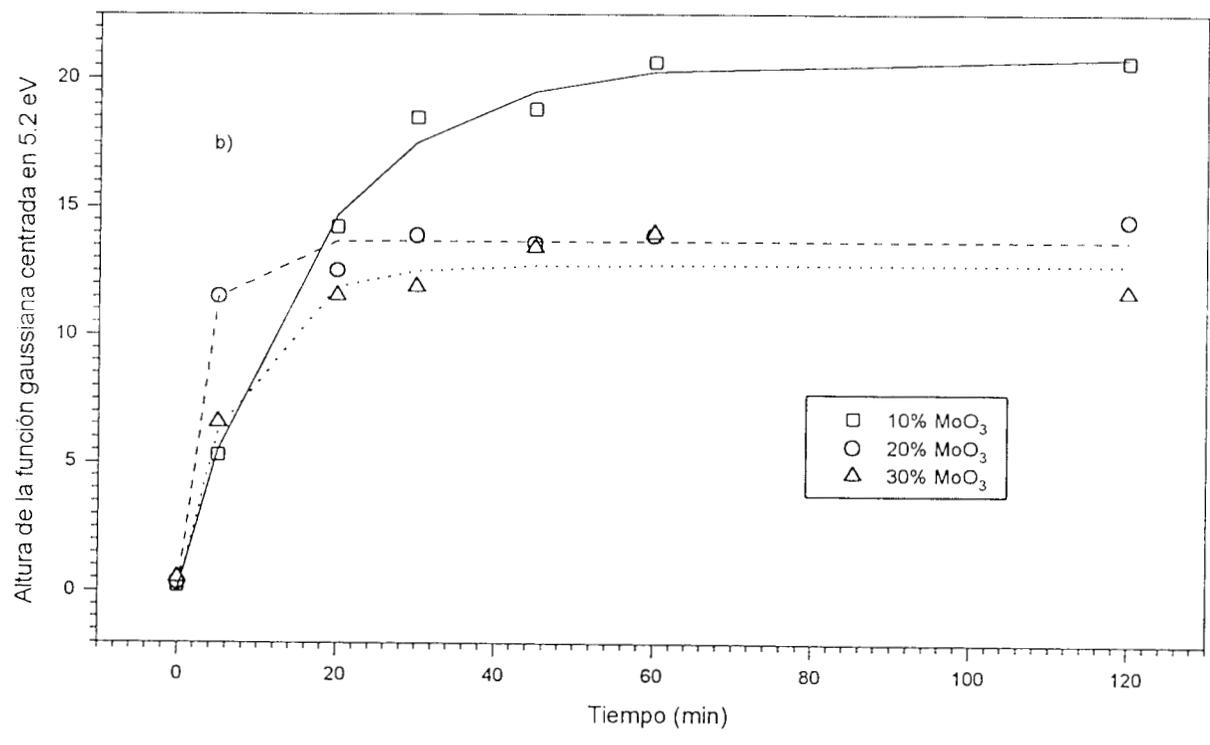
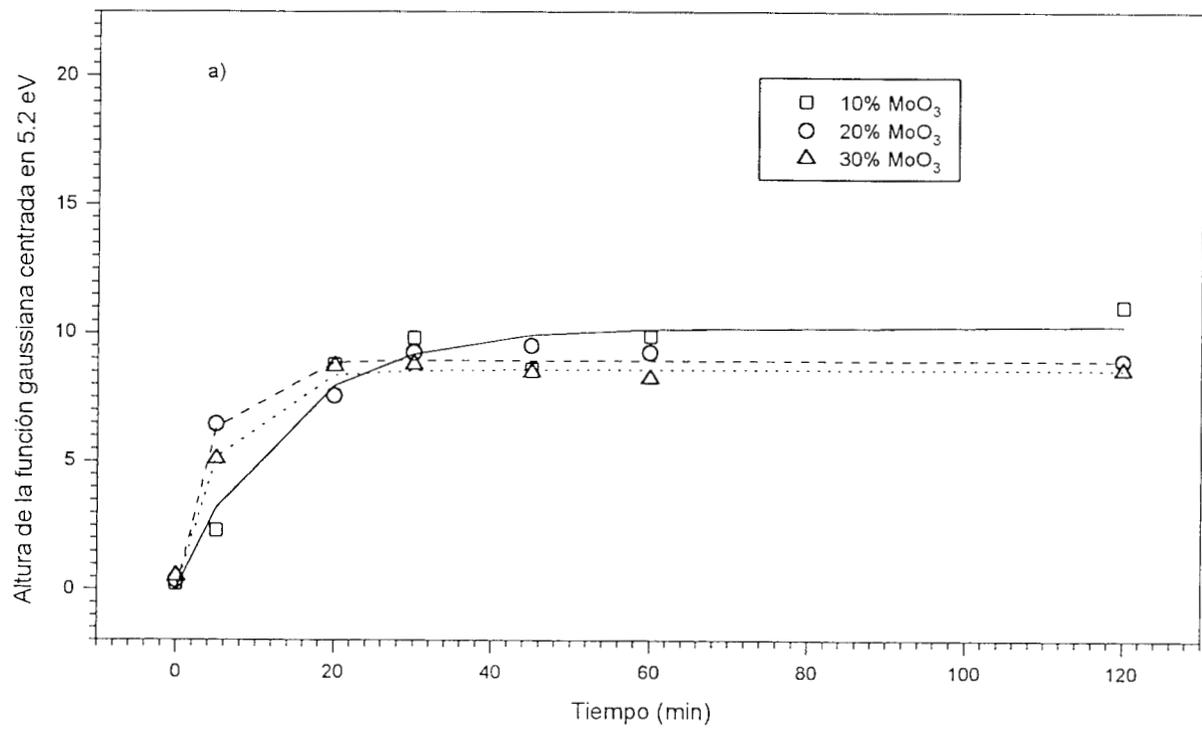


Figura IV.10: Ajuste de la altura de la función gaussiana centrada en 5.2 eV

a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K

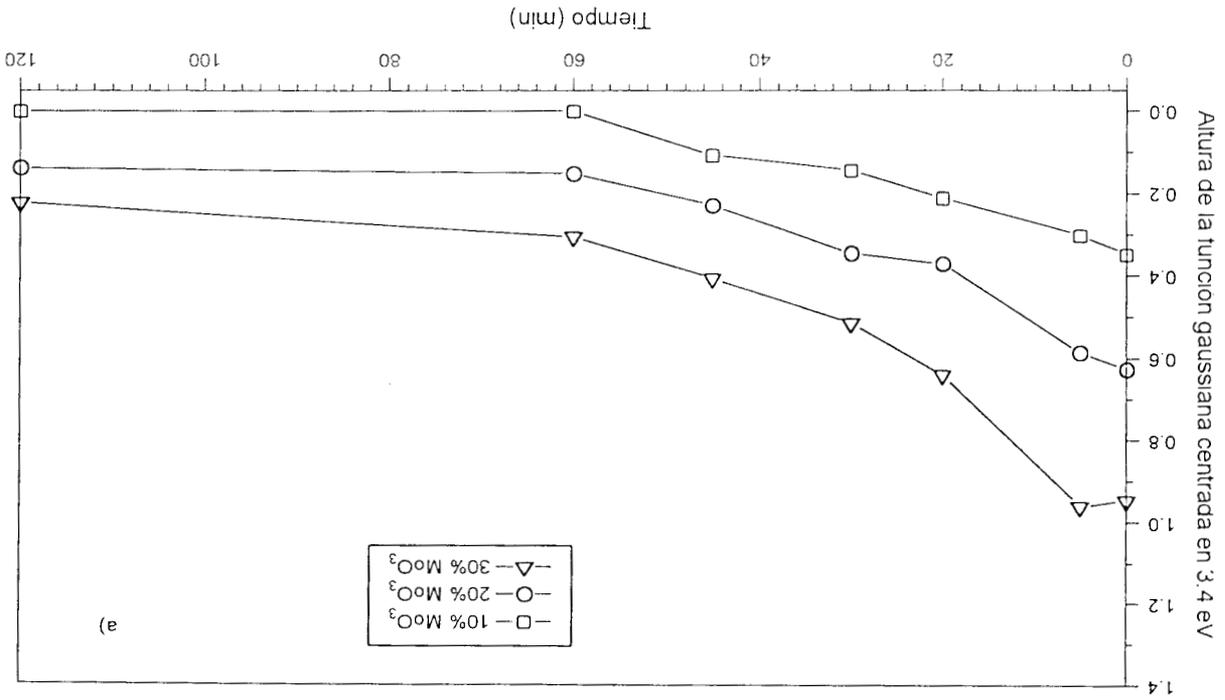
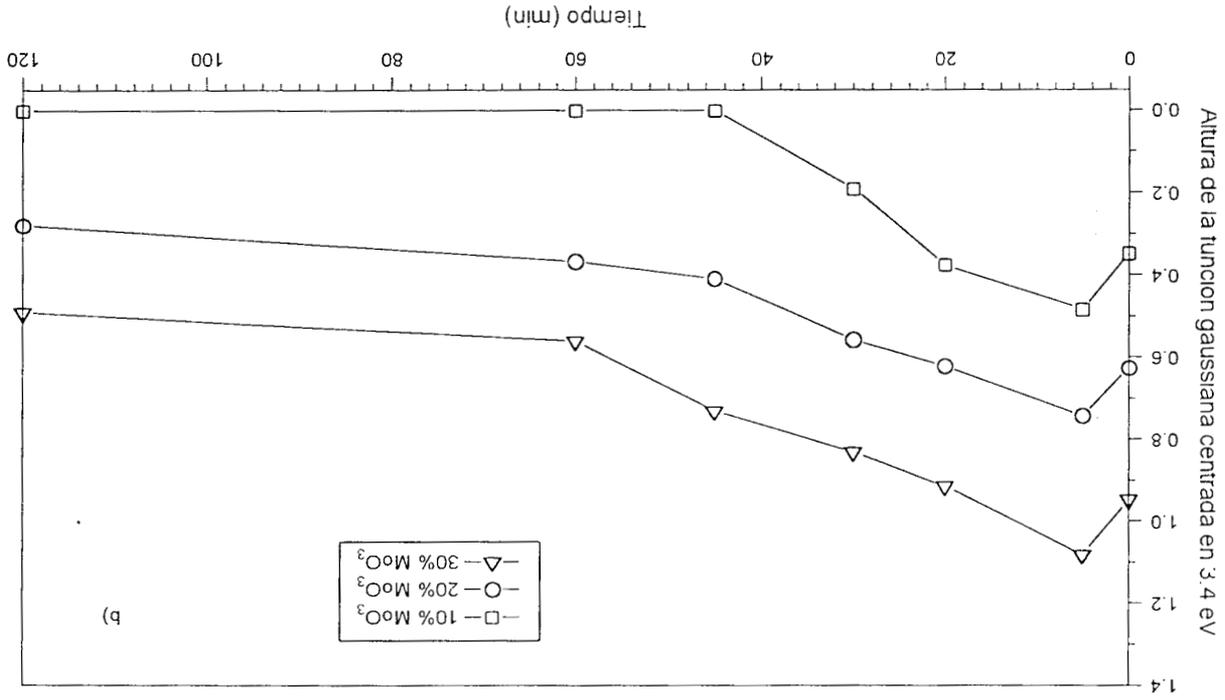
Se tiene pues, que dependiendo de la cantidad de  $\text{MoO}_3$  en el sistema, se pueden formar estructuras del tipo monocapa (bidimensional) y/o multicapa (cristalina), ya que al darles un tratamiento térmico a muestras con un contenido de  $\text{MoO}_3$  menor al 16.6%, éste pierde su cristalinidad debido a la migración sobre la superficie del soporte. Cuando la cantidad de  $\text{MoO}_3$  en el sistema está por encima del 16.6% se tiene que conserva su carácter cristalino debido a que se satura la superficie del soporte.

Para las muestras sujetas a tratamiento térmico a 973 K (vea la Figura IV.4) se observa que habiendo pasado sólo 5 minutos de calentamiento la banda correspondiente al  $\text{MoO}_3$  másico desaparece. Esto se debe a que el  $\text{MoO}_3$  tiene también rutas alternas para transportarse hacia la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El  $\text{MoO}_3$  empieza a sublimarse a partir de los 800 K [8] y de acuerdo al comportamiento de los espectros podemos especular acerca del posible transporte del  $\text{MoO}_3$  en fase gas hacia la superficie del soporte ocasionando la formación de especies molibdato.

En la Figura IV.11 se puede apreciar de manera más completa el comportamiento de la fase móvil durante el proceso ya que se graficó la altura de la función gaussiana asociada al  $\text{MoO}_3$  másico contra el tiempo de calentamiento. Es clara la disminución de la altura de la función gaussiana localizada en 3.4 eV (señal de que el contenido del óxido de molibdeno másico disminuye) conforme transcurre el tiempo de calentamiento. Un comportamiento muy parecido se presenta cuando se grafica el área analítica de las funciones gaussianas contra el tiempo de calentamiento.

Varios investigadores [23-27] han realizado mediciones de UV-Vis a muestras de  $\text{Mo}^{6+}$  en solución y encontraron que la muestra preparada a un  $\text{pH} = 11$ , en la cual predominan las especies  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , presenta bandas de absorción en el intervalo 230-240 nm (5.37-5.14 eV), mientras que la muestra preparada a un  $\text{pH} = 6$ , en la cual predominan las especies  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  se presenta una banda adicional en la región de 290 nm (4.26 eV).

Figura IV.11: Altura de la función gaussiana centrada en 3.4 eV vs tiempo  
 a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K



Como el  $\text{Mo}^{6+}$  tiene configuración  $d^0$  no se presentan transiciones  $d-d$  (interatómicas) ya que no tiene electrones para donar o compartir, solamente hay transiciones del tipo conocido como transferencia de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ , es decir, transiciones electrónicas de los orbitales  $\pi$  del ligando a los orbitales  $d$  del metal (enlace donador-aceptor).

Con base en las asignaciones de especies en la fase líquida, las bandas de absorción en el intervalo 260-280 (4.41 - 4.75 eV) se atribuyen a especies  $\text{Mo}^{6+}$  con una coordinación tetraédrica, mientras que las bandas presentes en el intervalo 300-320 nm (3.86 - 4.11 eV) se asignan a especies cuya coordinación es octaédrica [23].

Por otro lado, V. F. Kiselev y O. V. Krylov [28] muestran espectros de reflectancia difusa de  $\text{MoO}_3$  soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y encontraron que dichos espectros presentan tres bandas localizadas en 3.8 eV, 4.33 eV y 5.2 eV. Ellos proponen que la banda localizada en 3.8 eV corresponde al  $\text{MoO}_3$  másico cuando exceden la cantidad mínima para la formación de la monocapa (16.7%  $\text{MoO}_3$ ) y la banda centrada en 5.2 eV la asocian a especies  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  presentes en la superficie del soporte, esto en base a la banda de transferencia de carga que este ion presenta en solución.

En las Figuras IV.5 - IV.8 se pueden observar los espectros UV-Vis para varias muestras con diferentes tratamientos térmicos y presentan bandas localizadas en las regiones que estos investigadores [23, 28] estudiaron. En base a esto podemos especular diciendo que existen especies diferentes al molibdeno másico sobre la superficie del soporte, o bien, que las bandas pueden asociarse a enlaces Mo - O - Mo ya que ellos presentan una banda en 260 nm (4.75 eV) asociada a los enlaces Mo - O y su posición exacta depende de la longitud de los enlaces.

En la Figura IV.12 podemos ver el tipo de estructura octaédrica distorsionada que presenta el  $\text{MoO}_3$  así como también las longitud de los enlaces Mo - O [28]. En la Figura IV.13 se muestran los tipos de enlaces que intervienen en la estructura del  $\text{MoO}_3$ .

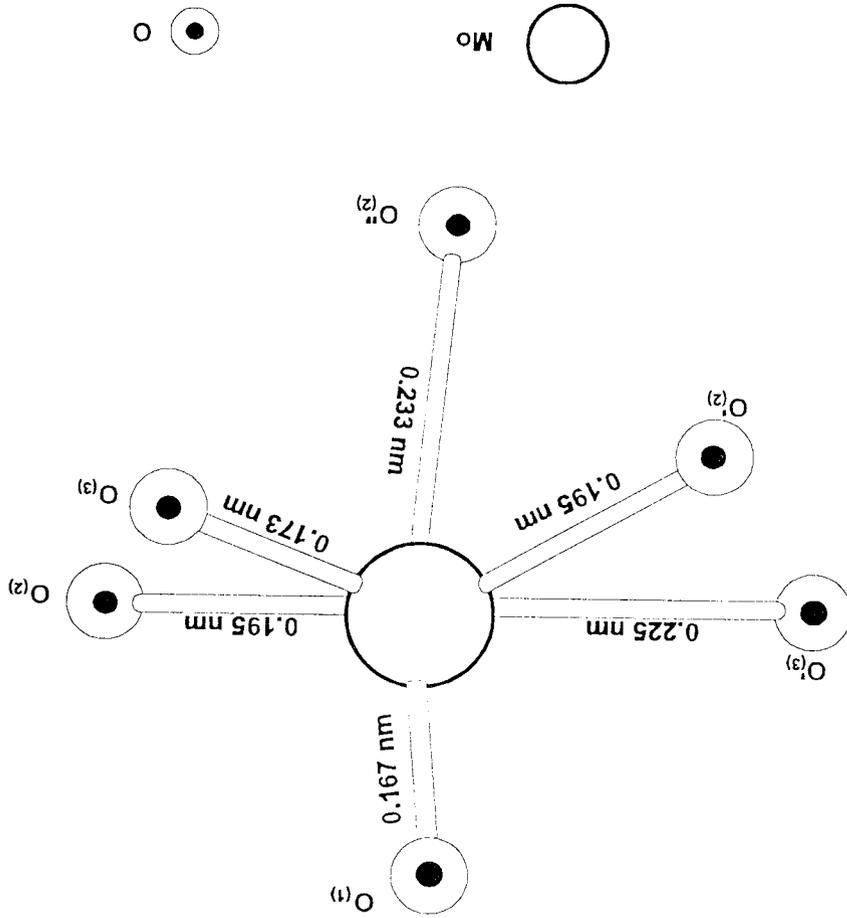


Figura IV.12: Estructura octaédrica del  $\text{MoO}_3$  [28]

En el caso del octaedro distorsionado, se tienen dos enlaces cortos Mo - O<sup>(1)</sup> y Mo - O<sup>(3)</sup> (0.167 y 0.173 nm respectivamente) y dos enlaces largos Mo - O<sup>(2)</sup> y Mo - O<sup>(3)</sup> (0.225 nm y 0.233 nm respectivamente). Se puede suponer que en el óxido de molibdeno dos átomos de oxígeno (O<sup>(1)</sup> y O<sup>(3)</sup>) están unidos al metal mediante enlaces dobles, otros dos átomos de oxígeno (O<sup>(2)</sup> y O<sup>(2)</sup>) están unidos al metal mediante enlaces sencillos que podrían considerarse como enlaces dobles y los otros dos átomos de oxígeno (O<sup>(3)</sup> y O<sup>(2)</sup>) están unidos al metal por enlaces sencillos los cuales son más débiles y de longitud mayor.

Los enlaces débiles O<sup>(3)</sup> y O<sup>(2)</sup> posiblemente se rompen durante el proceso de calentamiento dando lugar a la migración y a la formación de nuevos enlaces Mo - O en la superficie del soporte o también a la presencia de nuevas especies [28]. Se puede proponer que el espectro de UV-Vis para la estructura distorsionada del MoO<sub>3</sub> puede presentar 3 bandas asociadas a la longitud de los enlaces Mo - O;

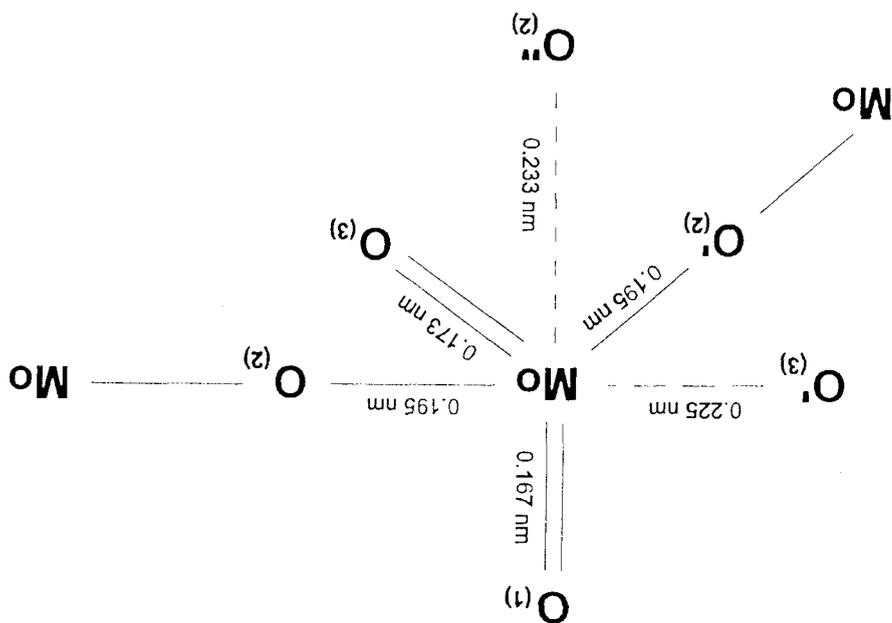


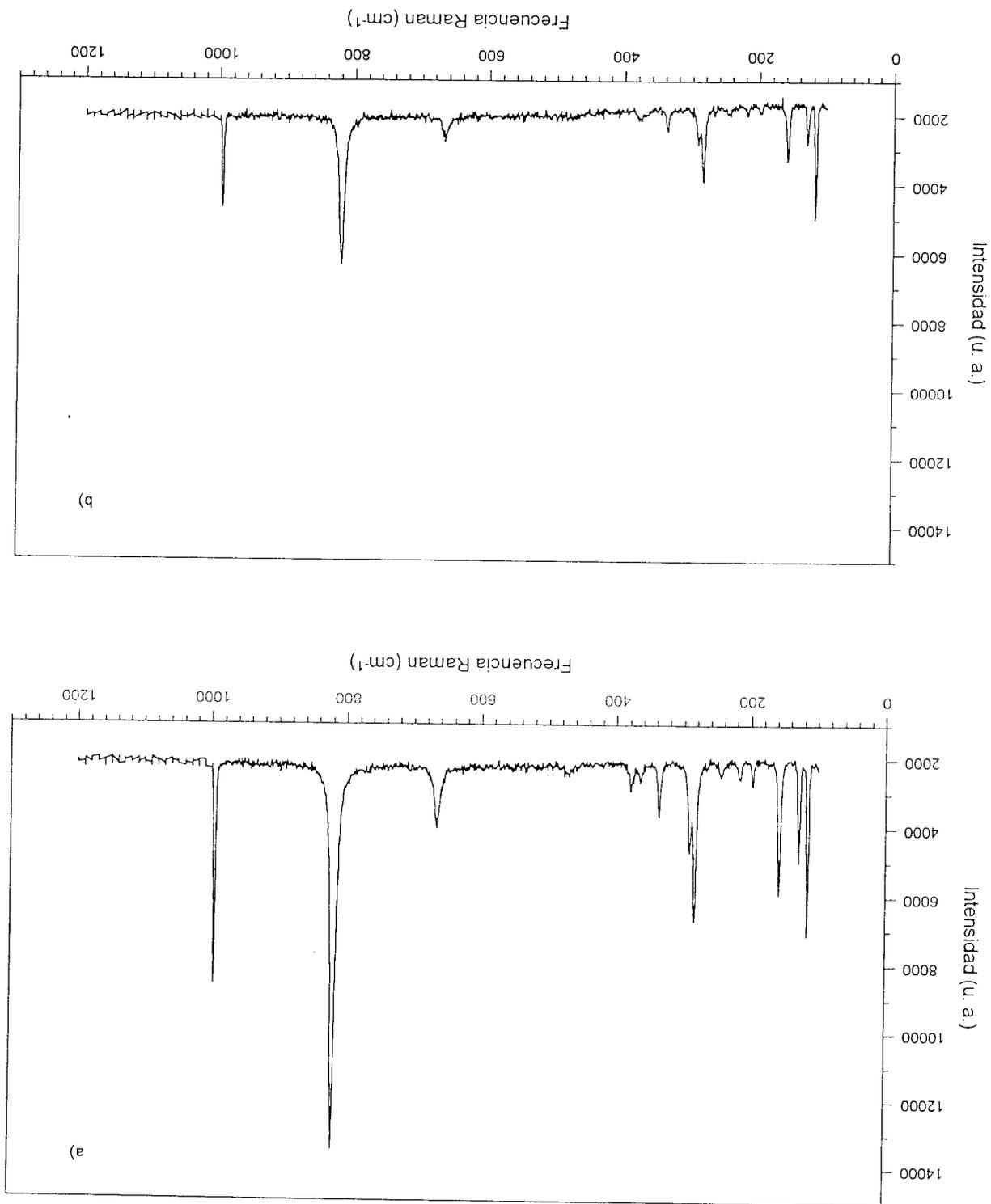
Figura IV.13: Tipos de enlaces presentes en la estructura del MoO<sub>3</sub> [28]

una se podría asociar a los enlaces Mo - O<sup>(1)</sup> y Mo - O<sup>(3)</sup> (0.167 y 0.173 nm respectivamente), otra a los enlaces Mo - O<sup>(2)</sup> y Mo - O<sup>(2)</sup> (ambos de 0.195 nm) y otra a los enlaces Mo - O<sup>(2)</sup> y Mo - O<sup>(3)</sup> (0.233 nm y 0.225 nm respectivamente).

A las muestras también se les hicieron mediciones de espectroscopia Raman y se encontró que la señal de MoO<sub>3</sub> másico disminuye a medida que aumenta el tiempo de calentamiento (vea el Apéndice D), en la Figura IV.14 se puede observar el espectro de la mezcla mecánica con 10% MoO<sub>3</sub> el cual es igual al espectro Raman que presenta el MoO<sub>3</sub> másico. La técnica de espectroscopia Raman respalda en parte los resultados obtenidos por UV-Vis, con lo cual podemos decir que el MoO<sub>3</sub> másico desaparece dando lugar a la formación de especies superficiales del tipo Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. En la Figura IV.15 se muestran los espectros UV-Vis y Raman de la muestra con un contenido de 10% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico de 723 K durante 10 h, encontrándose con ambas técnicas que la señal asociada al MoO<sub>3</sub> másico desaparece completamente. El espectro Raman es el típico espectro que presenta la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos resultados de Raman son muy importantes ya que nos indica que efectivamente el MoO<sub>3</sub> másico desaparece para dar lugar a otro tipo de especies en la superficie del soporte. Este tipo de comportamiento para el mismo sistema es encontrado también por Stampfel *et al.* [29], ellos obtuvieron espectros Raman de mezclas mecánicas con un contenido del 10% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con área específica del soporte 170 m<sup>2</sup>/g, por lo que la cantidad mínima para formar la monocapa fue de 16.9 %) calcinadas a 720 K por 24 h y encontraron que los picos asociados al MoO<sub>3</sub> desaparecían por completo. Ellos no midieron cual es el tiempo límite para la desaparición de la señal del MoO<sub>3</sub>.

En base a la información obtenida mediante espectroscopia Raman se tiene que la técnica de UV-Vis es más sensible para este sistema ya que ésta sí nos da información de las especies molibdato que se están formando durante el proceso lo cual no sucede con espectroscopia Raman.

Figura IV.14: Espectros Raman de muestras con 10% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K a) Mezcla mecánica y b) Tratamiento térmico durante 5 minutos



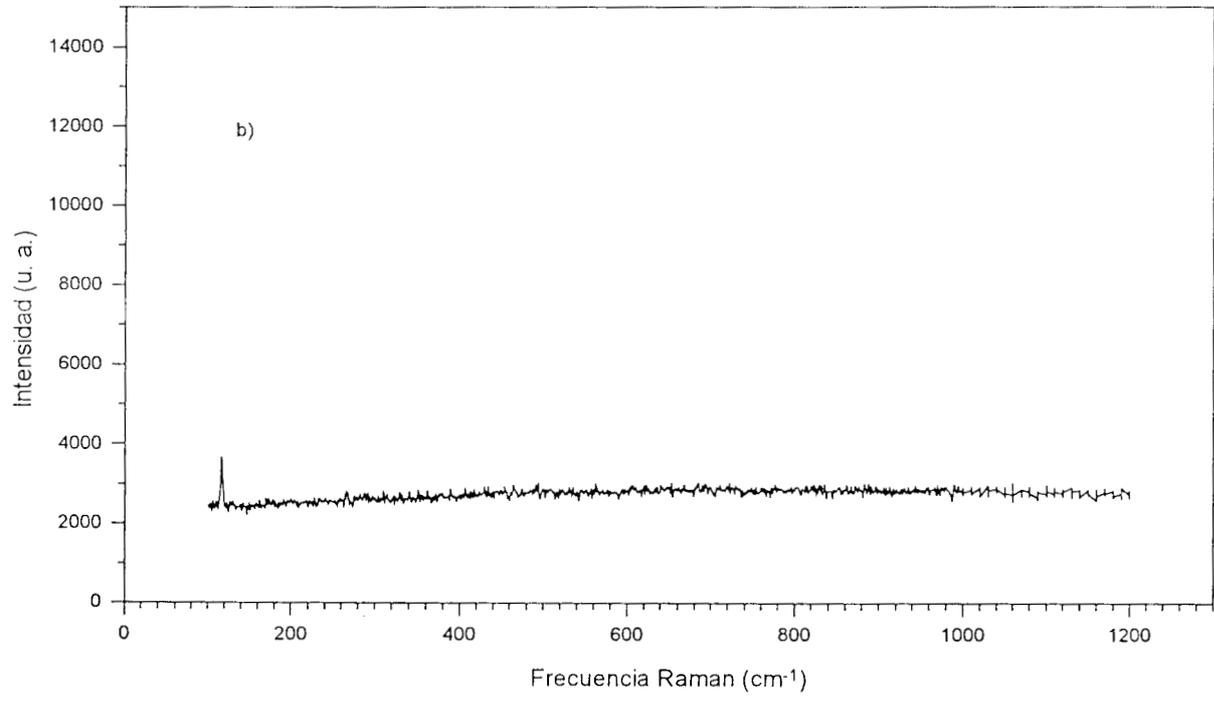
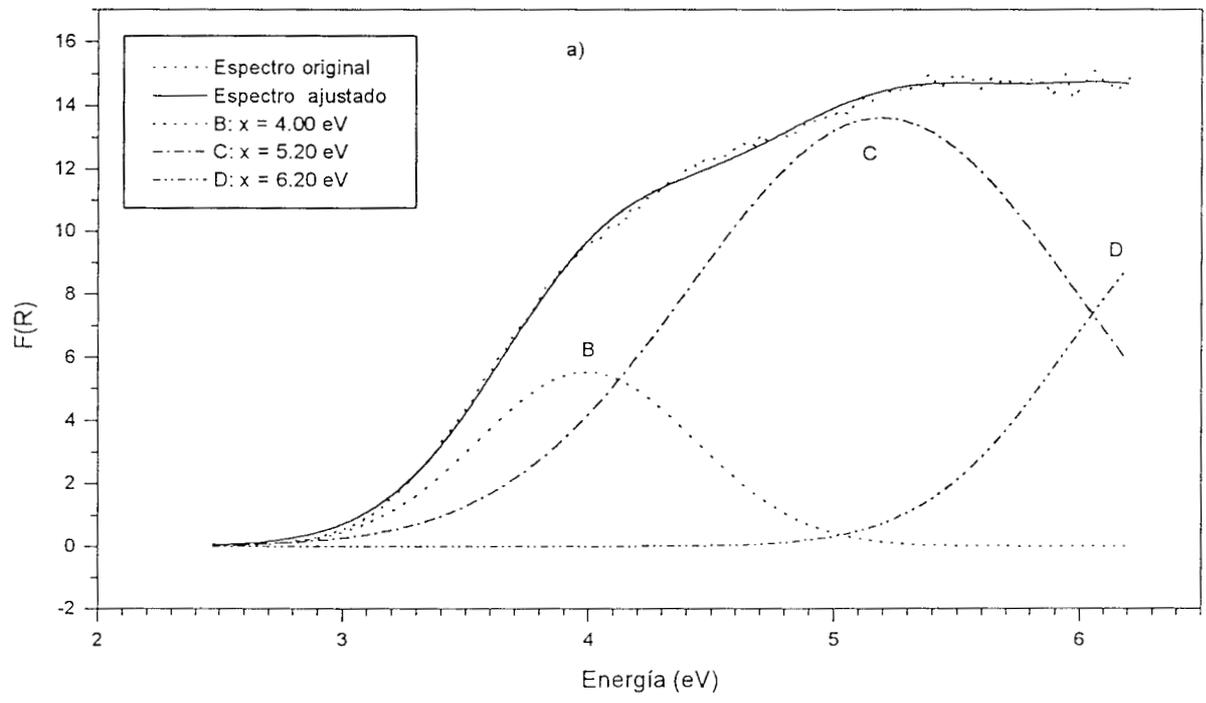


Figura IV.15: Espectros de muestras con 10%  $\text{MoO}_3$  con un tratamiento térmico a 723 K durante 10 hs; a) Espectro UV-Vis y b) Espectro Raman

Una posible interpretación de las curvas que se tienen en la Figura IV.11 en base a la espectroscopía de reflectancia es:

En la Figura IV.16 se puede observar que a medida que aumenta la concentración de  $\text{MoO}_3$  la intensidad de la señal de  $F(R_\infty)$  también se incrementa. Esto se debe a que el coeficiente de absorción  $K$  aumenta conforme se incrementa el contenido de la fase móvil en el sistema debido a una mayor absorción de la radiación incidente por parte de la muestra, en cambio, el coeficiente de dispersión se mantiene constante ya que no hay variación en el tamaño de las partículas debido a que la mezcla mecánica se realizó con mortero de ágata y espátula. Por lo tanto, conforme aumenta la concentración de  $\text{MoO}_3$  la relación  $K/S$  incrementa originando así que la señal de reflectancia a su vez aumente.

En la Figura IV.11 se puede observar también que para las muestras con 10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3$  para tratamientos térmicos a 723 y 773 K la altura de la función gaussiana para un tiempo de calentamiento de 5 min. es mayor que la altura de la función gaussiana de la mezcla mecánica. Este comportamiento puede deberse a un efecto óptico.

Para las muestras con un contenido del 10, 20 y 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , calentadas a  $T_c = 723 \text{ K}$  y  $T_c = 773 \text{ K}$  por más de 5 minutos se observa una disminución en la altura de la gaussiana asociada al  $\text{MoO}_3$  másico a medida que transcurre el tiempo. Esto tal vez se deba a que conforme el tiempo de calcinación aumenta, el tamaño de las partículas del óxido de molibdeno disminuye, por lo tanto, a medida que el tamaño de partícula disminuye el coeficiente de dispersión  $S$  aumenta, mientras que el espesor de penetración de la radiación es menor, ocasionando esto menor absorción y por lo tanto menor coeficiente de absorción  $K$ . Por ello la relación  $K/S$  para el  $\text{MoO}_3$  másico será más pequeña conforme aumenta el tiempo de calentamiento.

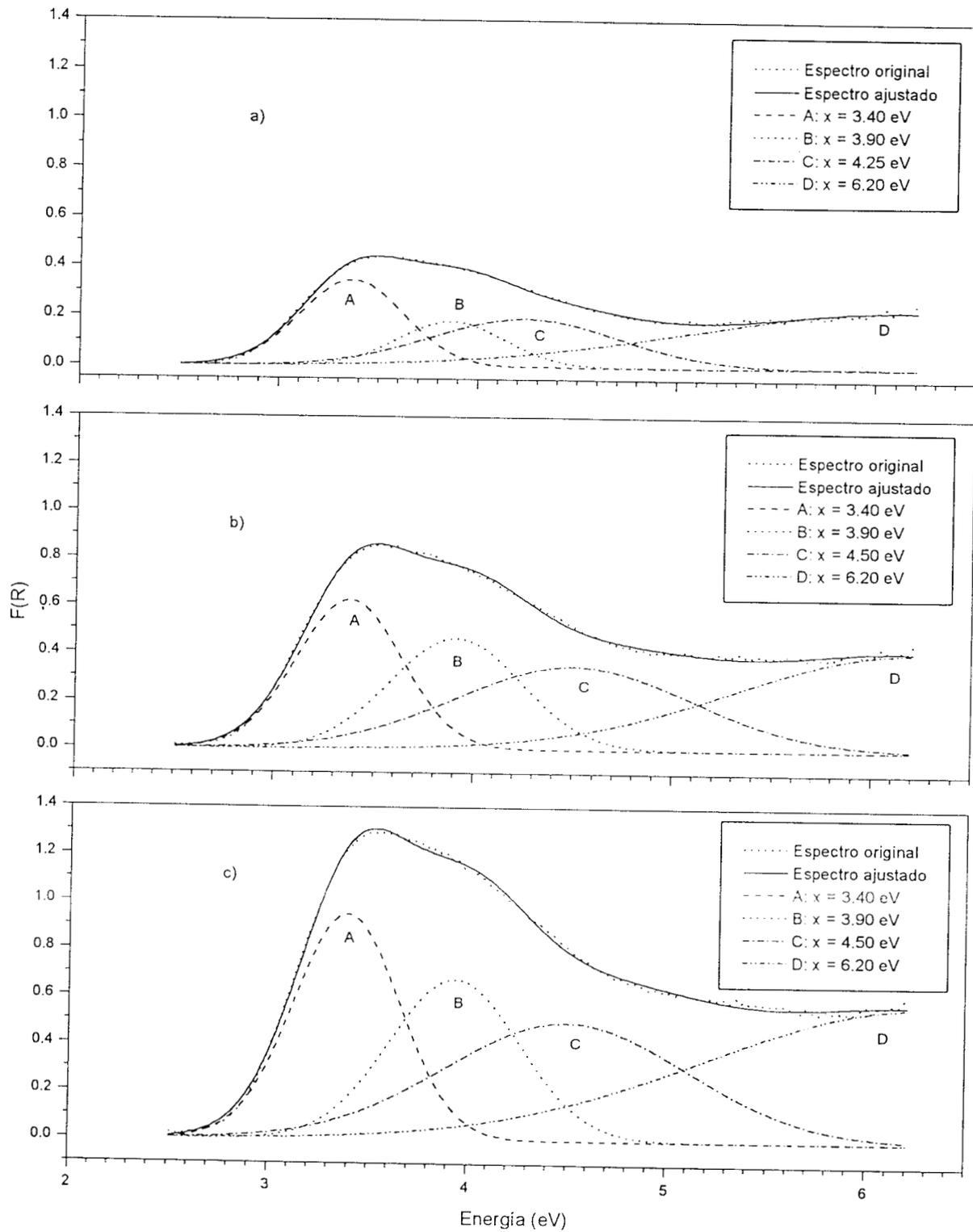
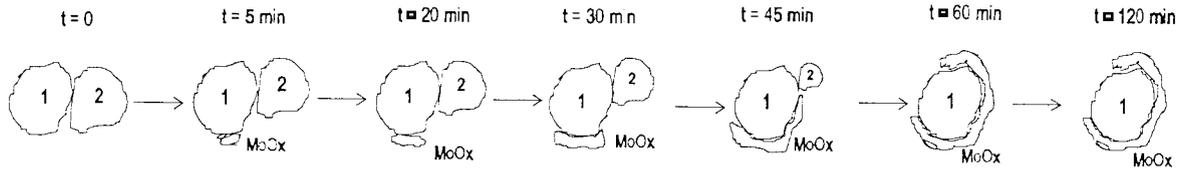


Figura IV.16: Desconvolución en funciones gaussianas de los espectros UV- Vis de las mezclas mecánicas realizadas con mortero de ágata y espátula; a) 10% MoO<sub>3</sub>, b) 20% MoO<sub>3</sub> y c) 30% MoO<sub>3</sub>

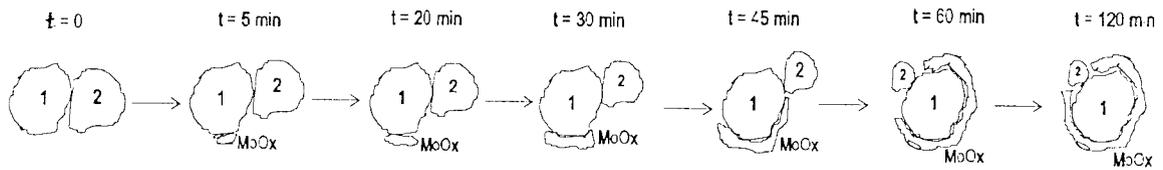
En las Figuras IV.17 y IV.18 se ilustra la manera de como se lleva a cabo la interacción del  $\text{MoO}_3$  con la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para  $T = 723 \text{ K}$  y  $T = 773 \text{ K}$  dando lugar a la migración superficial de especies  $\text{MoO}_x$ .

Por otro lado, en base a los resultados, el modelo de migración que se propone en este trabajo es el de la migración de especies  $\text{MoO}_x$  sobre la superficie del soporte conocido como desenrollado de alfombra ya que termodinámicamente la condición para que se presente el mojado sólido-sólido es que  $\Delta G_i < 0$  y para que esto ocurra es necesario que la energía de interacción  $U_{\text{int}}$  entre los granos de ambos sólidos sea fuerte. Si esto ocurre, las especies oligoméricas de  $\text{MoO}_x$  formarán una “monocapa” en la superficie del soporte alrededor de la frontera de grano.

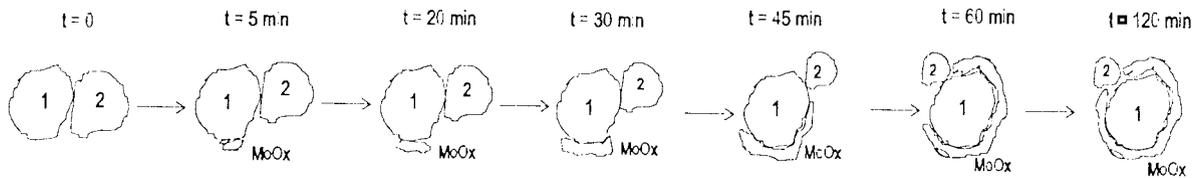
10% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



20% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



30% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



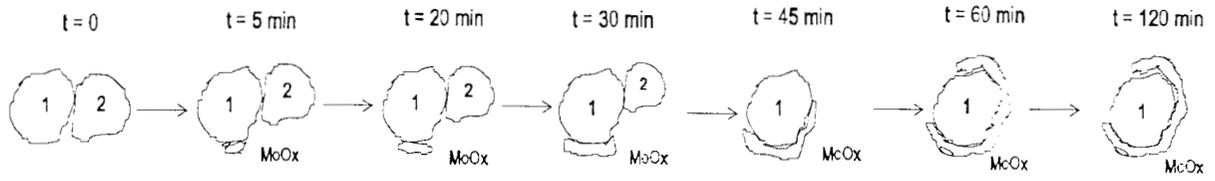
1: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2: MoO<sub>3</sub>

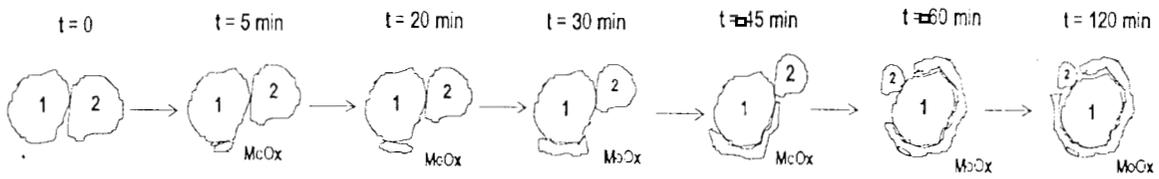
Figura IV.17: Ilustración de la interacción del MoO<sub>3</sub> sobre la superficie de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tratamiento térmico a 723 K.

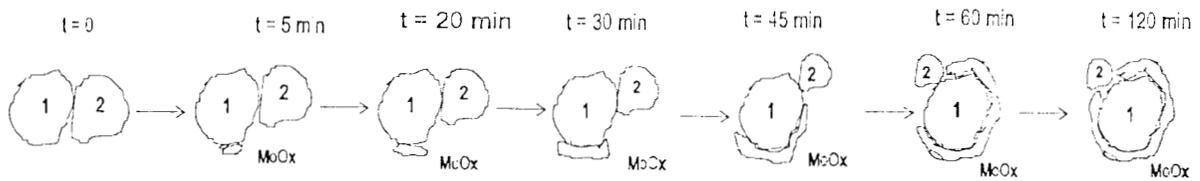
10% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



20% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



30% MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



1: γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

2: MoO<sub>3</sub>

Figura IV.18: Ilustración de la interacción del MoO<sub>3</sub> sobre la superficie de la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tratamiento térmico a 773 K

## 4.1 CINÉTICA DEL PROCESO

De acuerdo con los datos obtenidos de la altura de la gaussiana de baja energía asociada a la desaparición del óxido de molibdeno se trabajó con tres ecuaciones cinéticas para modelar los fenómenos observados, dichas ecuaciones son:

Ecuación cinética de orden cero,

$$-\frac{d[\text{MoO}_3]}{dt} = k_d \quad t = 0 : [\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_0$$

ecuación integrada:

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_0 - k_d t \quad (\text{IV.1})$$

Ecuación cinética generalizada de primer orden,

$$-\frac{d[\text{MoO}_3]}{dt} = k_d \{ [\text{MoO}_3] - [\text{MoO}_3]_\infty \} \quad t = 0 : [\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_0$$

ecuación integrada:

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_\infty + \{ [\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_\infty \} \exp(-k_d t) \quad (\text{IV.2})$$

Ecuación cinética de segundo orden,

$$-\frac{d[\text{MoO}_3]}{dt} = k_d \{ [\text{MoO}_3] - [\text{MoO}_3]_\infty \}^2 \quad t = 0 : [\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_0$$

ecuación integrada:

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_\infty + \frac{[\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_\infty}{1 + \{ [\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_\infty \} (k_d t)} \quad (\text{IV.3})$$

en las Figuras IV.19, IV.20 y IV.21 se pueden observar los ajustes obtenidos con las ecuaciones cinéticas arriba mencionadas. Al comparar los tres ajustes, el primero que se puede descartar es el ajuste de orden cero ya que la dispersión de los datos experimentales es mayor en comparación con los ajustes de primer y segundo orden.

En la Tabla IV.1 se presentan valores de parámetros obtenidos con los ajustes y se tiene que los datos experimentales se ajustan mejor a una ecuación cinética de primer orden, esto en base a los valores de la constante de velocidad  $k_d$  que se tienen a  $T = 723$  K ya que son muy semejantes (vea el Apéndice E), por otro lado se tiene que el valor del error estándar para cada parámetro está más cercano a cero (con un error estándar = 0 se tiene un muy buen ajuste) en comparación con los valores del error estándar obtenidos con el ajuste de orden cero y de segundo orden, lo cual nos indica que el ajuste de primer orden es el mejor. Por otro lado, los valores de  $k_d$  obtenidos con las ecuaciones cinéticas de orden cero y segundo orden tienen variaciones importantes, así como también los valores del error estándar para cada parámetro están más alejados de cero. En el Apéndice F se muestran los datos estadísticos para cada ajuste.

En las Figuras IV.22, IV.23 y IV.24 se presentan gráficas generalizadas de la dependencia de la desaparición de la señal de  $\text{MoO}_3$  másico contra el tiempo y se observa que los datos experimentales presentan un decaimiento exponencial, al realizar el ajuste con cada una de las ecuaciones (IV.1), (IV.2) y (IV.3) se tiene que efectivamente el ajuste para los datos experimentales es de primer orden, esto en base a los valores del error estándar obtenidos de los ajustes para cada uno de los casos (vea el Apéndice F).

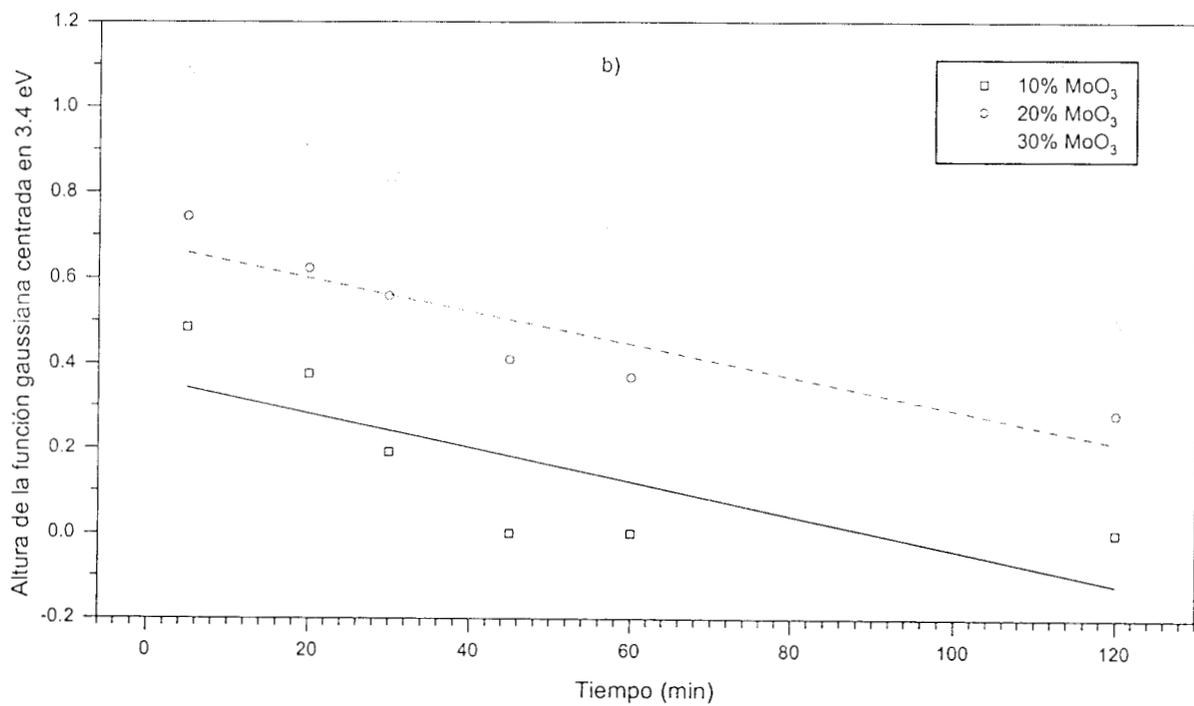
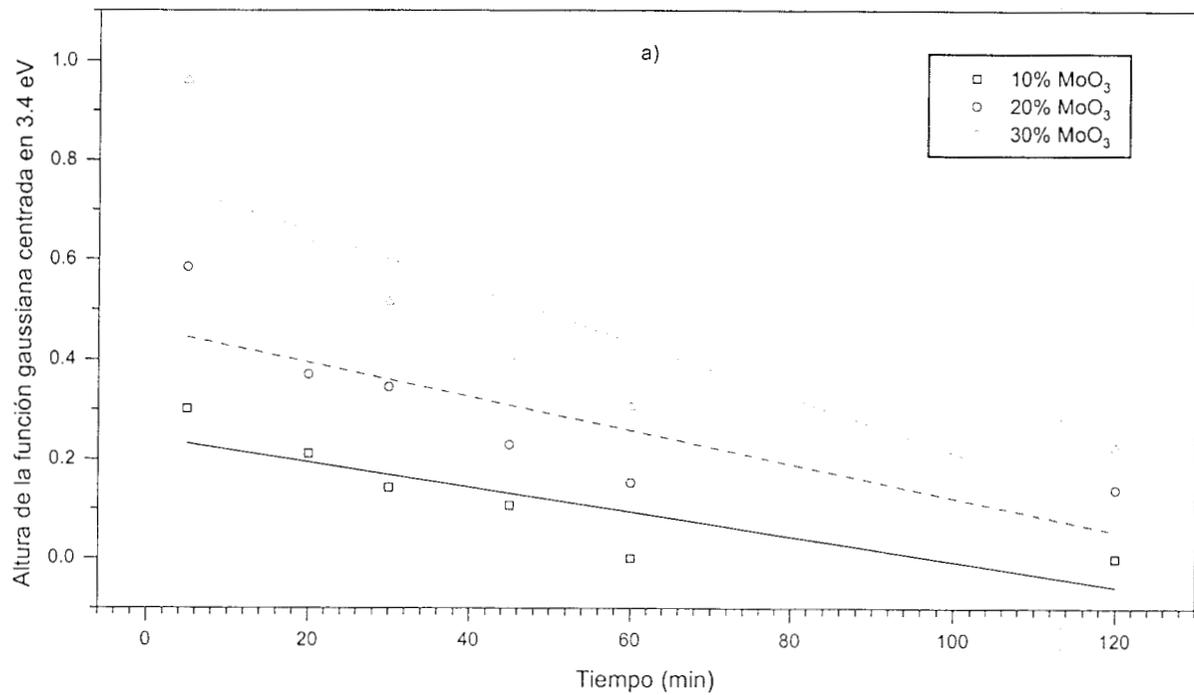


Figura IV.19: Ajuste cinético de orden cero para la altura de la función gaussiana centrada en 3.4 eV  
 a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K

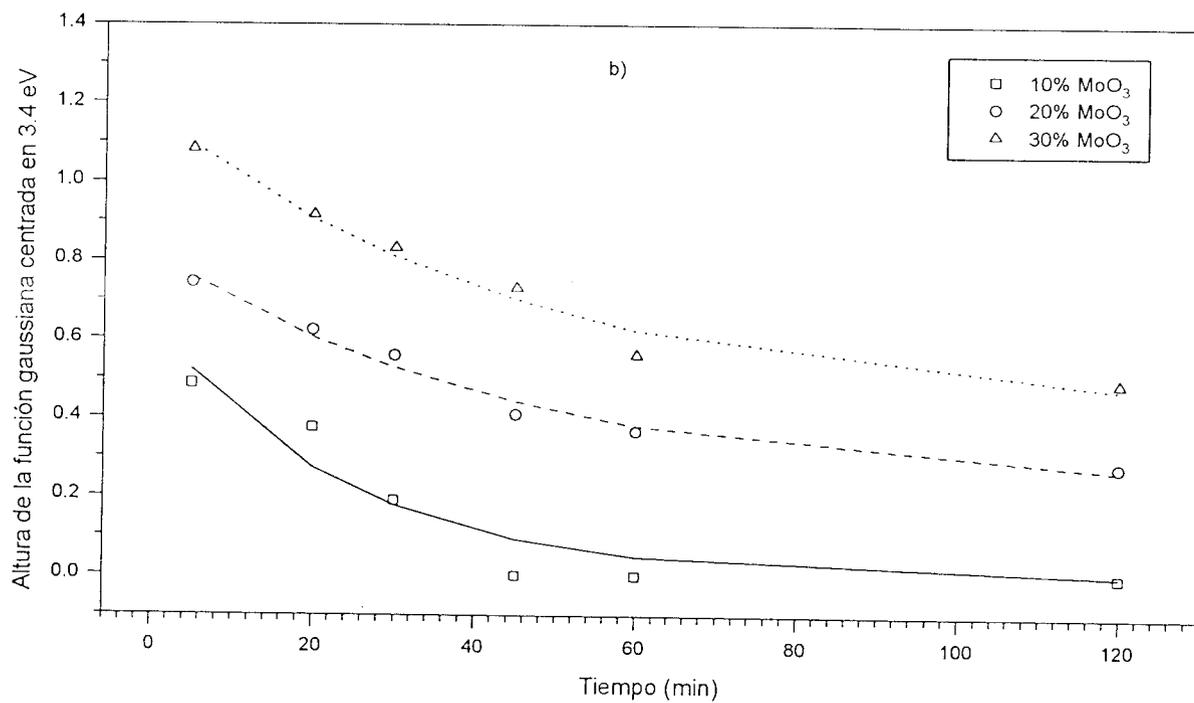
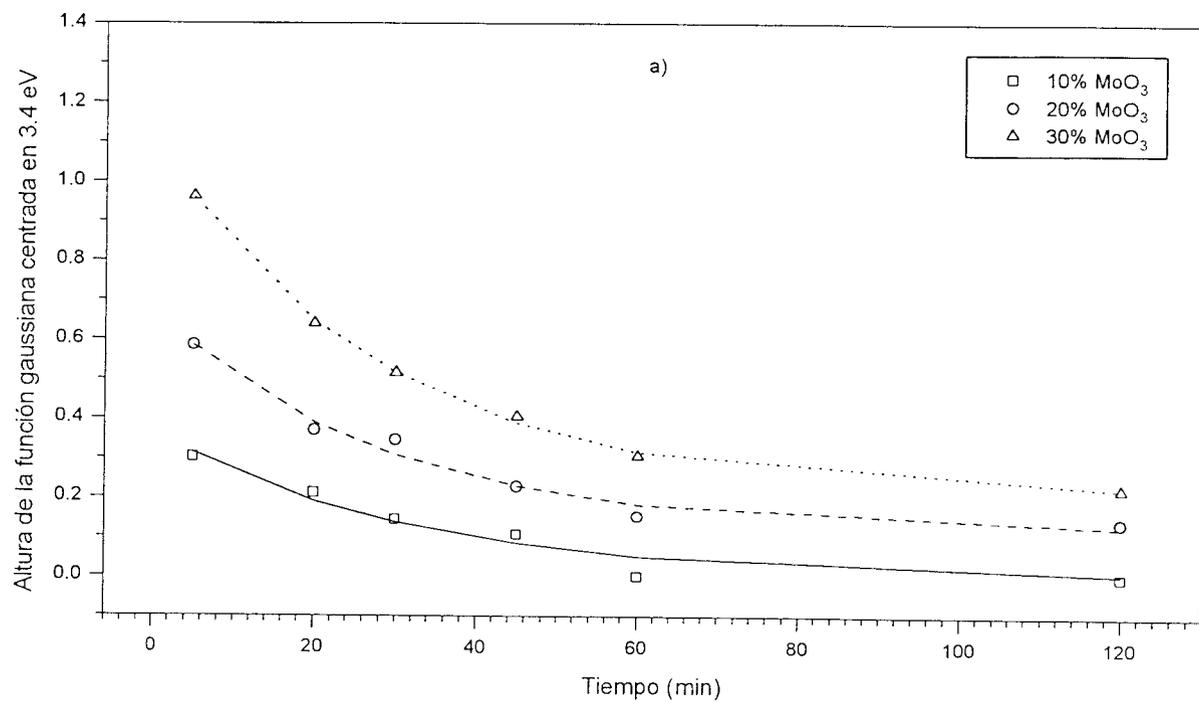


Figura IV.20: Ajuste cinético de 1er. orden para la altura de la función gaussiana centrada en 3.4 eV

a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K

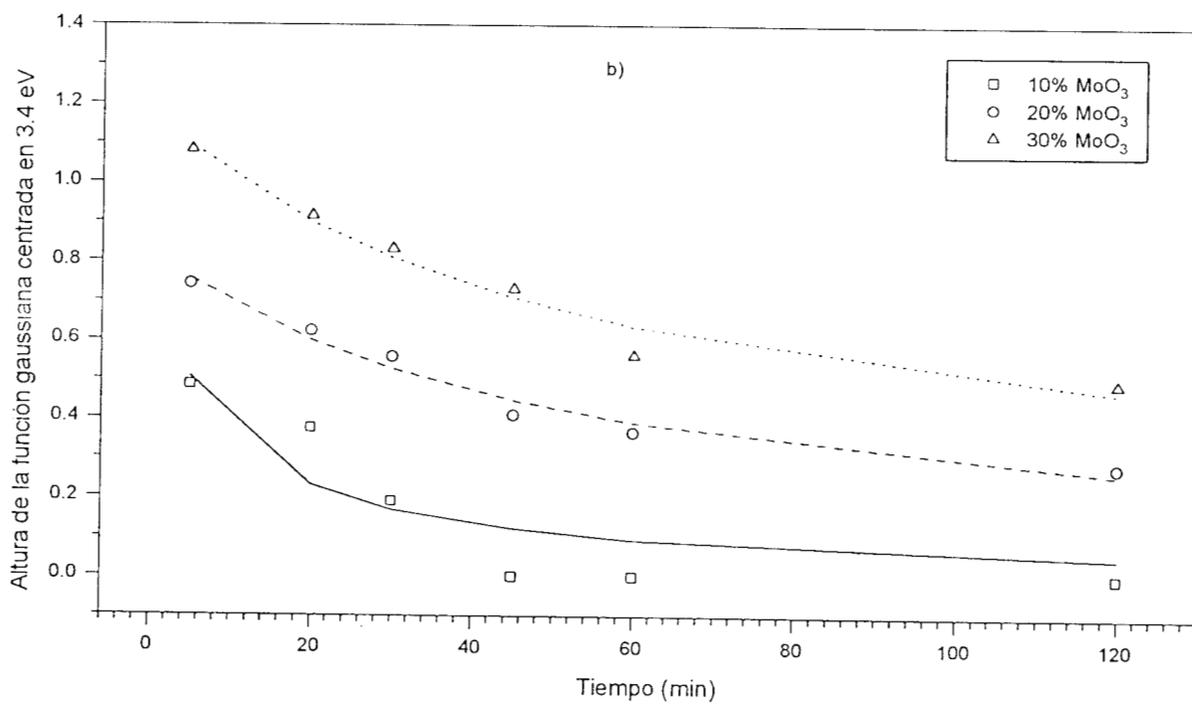
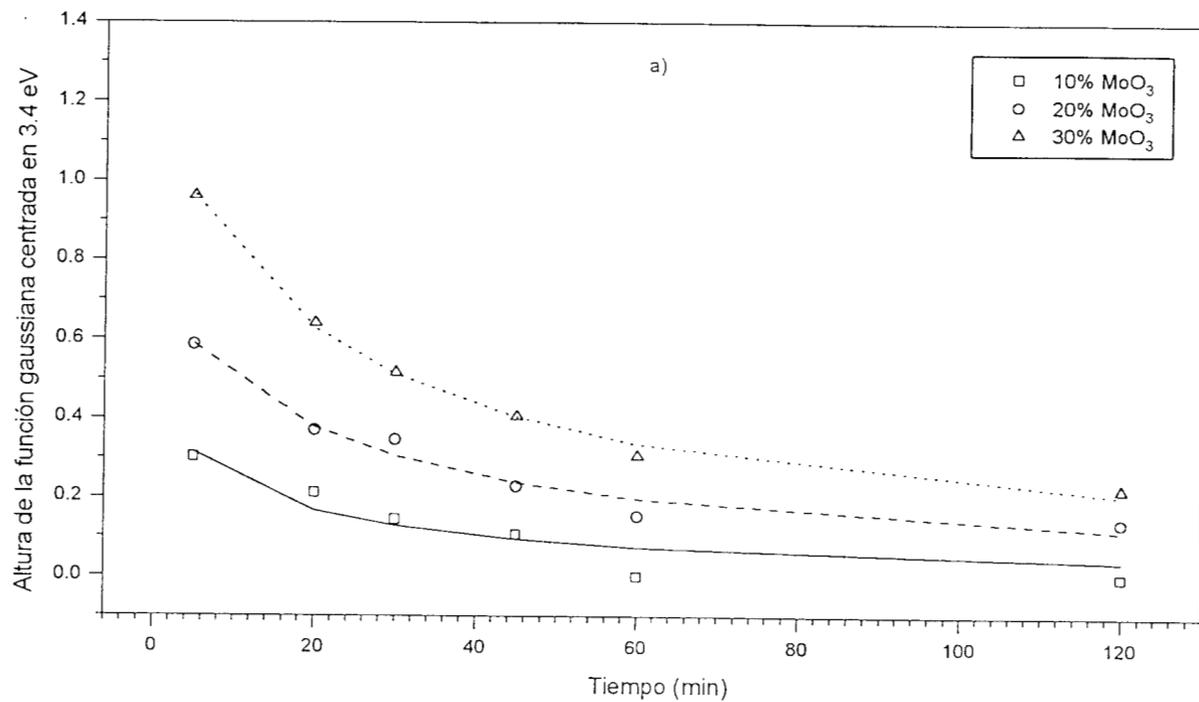


Figura IV.21: Ajuste cinético de 2o. orden para la altura de la función gaussiana centrada en 3.4 eV  
 a) Tratamiento térmico a 723 K y b) Tratamiento térmico a 773 K

**Tabla IV.1**

*Datos obtenidos con los ajustes mediante las ecuaciones cinéticas de orden cero, 1er. orden y 2o. Orden*

Valores de la constante de velocidad ( $k_d$ )

	orden cero		1er. orden		2o. orden	
	723 K	773 K	723 K	773 K	723 K	773 K
10% MoO <sub>3</sub>	0.0025	0.0040	0.0328	0.0431	0.1876	0.1572
20% MoO <sub>3</sub>	0.0034	0.0038	0.0361	0.0230	0.0659	0.0256
30% MoO <sub>3</sub>	0.0055	0.0049	0.0358	0.0218	0.0405	0.0185

Valores de la altura inicial y final de la función gaussiana centrada en 3.4 eV obtenidas con una ecuación cinética de orden cero

	A <sub>o</sub>		A <sub>r</sub>	
	723 K	773 K	723 K	773 K
10% MoO <sub>3</sub>	0.2318	0.3428	-0.0568	-0.1204
20% MoO <sub>3</sub>	0.4452	0.6581	0.0539	0.2120
30% MoO <sub>3</sub>	0.7389	0.9740	0.1016	0.4055

valores de la altura inicial y final de la función gaussiana centrada en 3.4 eV obtenidas con una ecuación cinética de 1er. orden

	A <sub>o</sub>		A <sub>r</sub>	
	723 K	773 K	723 K	773 K
10% MoO <sub>3</sub>	0.3137	0.5212	0.0071	0.0036
20% MoO <sub>3</sub>	0.5850	0.7576	0.1263	0.2690
30% MoO <sub>3</sub>	0.9579	1.0936	0.2229	0.4744

Valores de la altura inicial y final de la función gaussiana centrada en 3.4 eV obtenidas con una ecuación cinética de 2o. orden

	A <sub>o</sub>		A <sub>r</sub>	
	723 K	773 K	723 K	773 K
10% MoO <sub>3</sub>	0.3135	0.5060	0.0403	0.0498
20% MoO <sub>3</sub>	0.5877	0.7565	0.1164	0.2618
30% MoO <sub>3</sub>	0.9640	1.0931	0.2067	0.4669

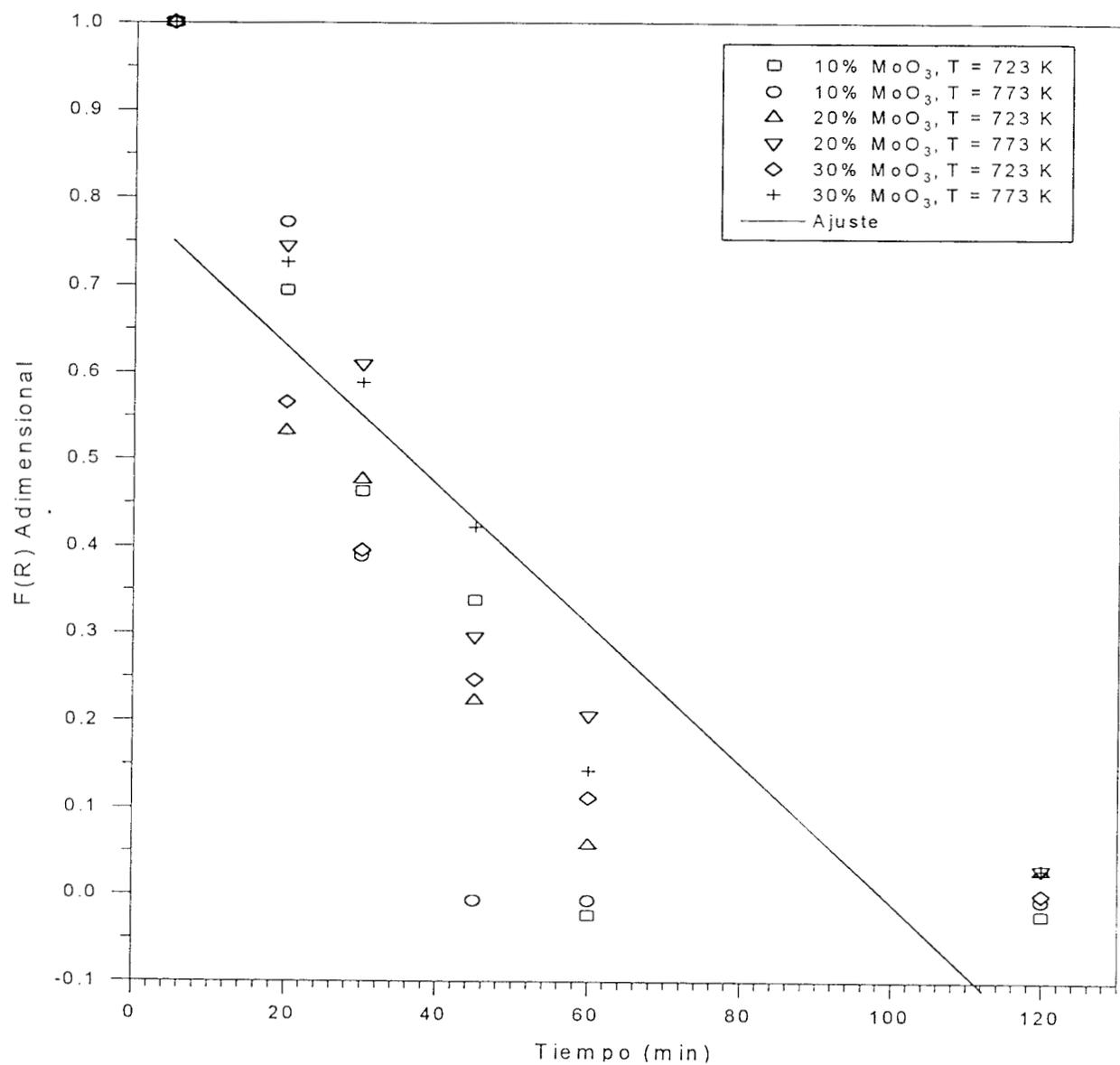


Figura IV.22: Ajuste de orden cero para la migración generalizada de MoO<sub>3</sub>  
 (altura normalizada de la gaussiana centrada en 3.4 eV contra tiempo)

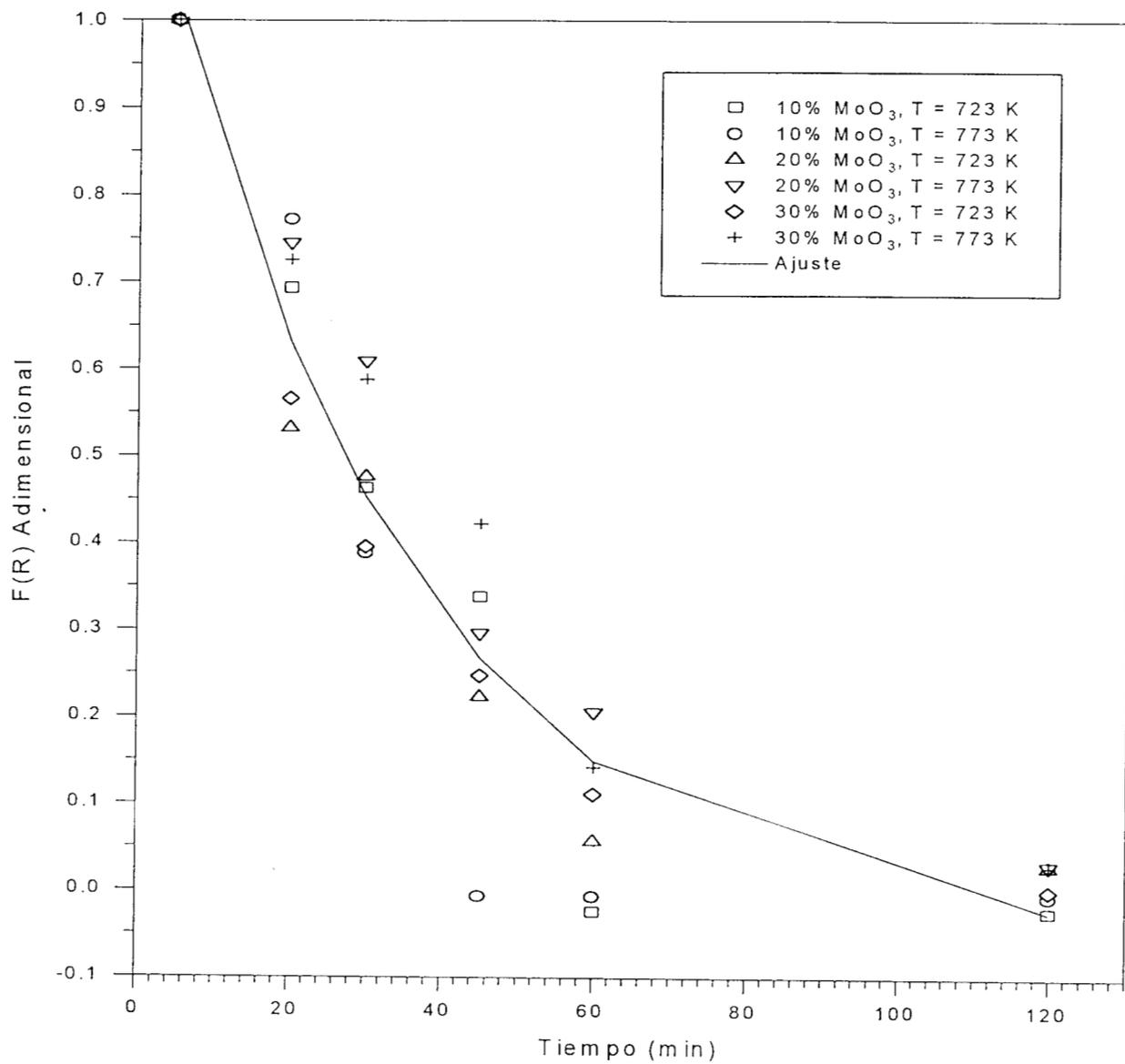


Figura IV.23: Ajuste de 1er. orden para la migración generalizada de MoO<sub>3</sub>  
 (altura normalizada de la gaussiana centrada en 3.4 eV contra tiempo)

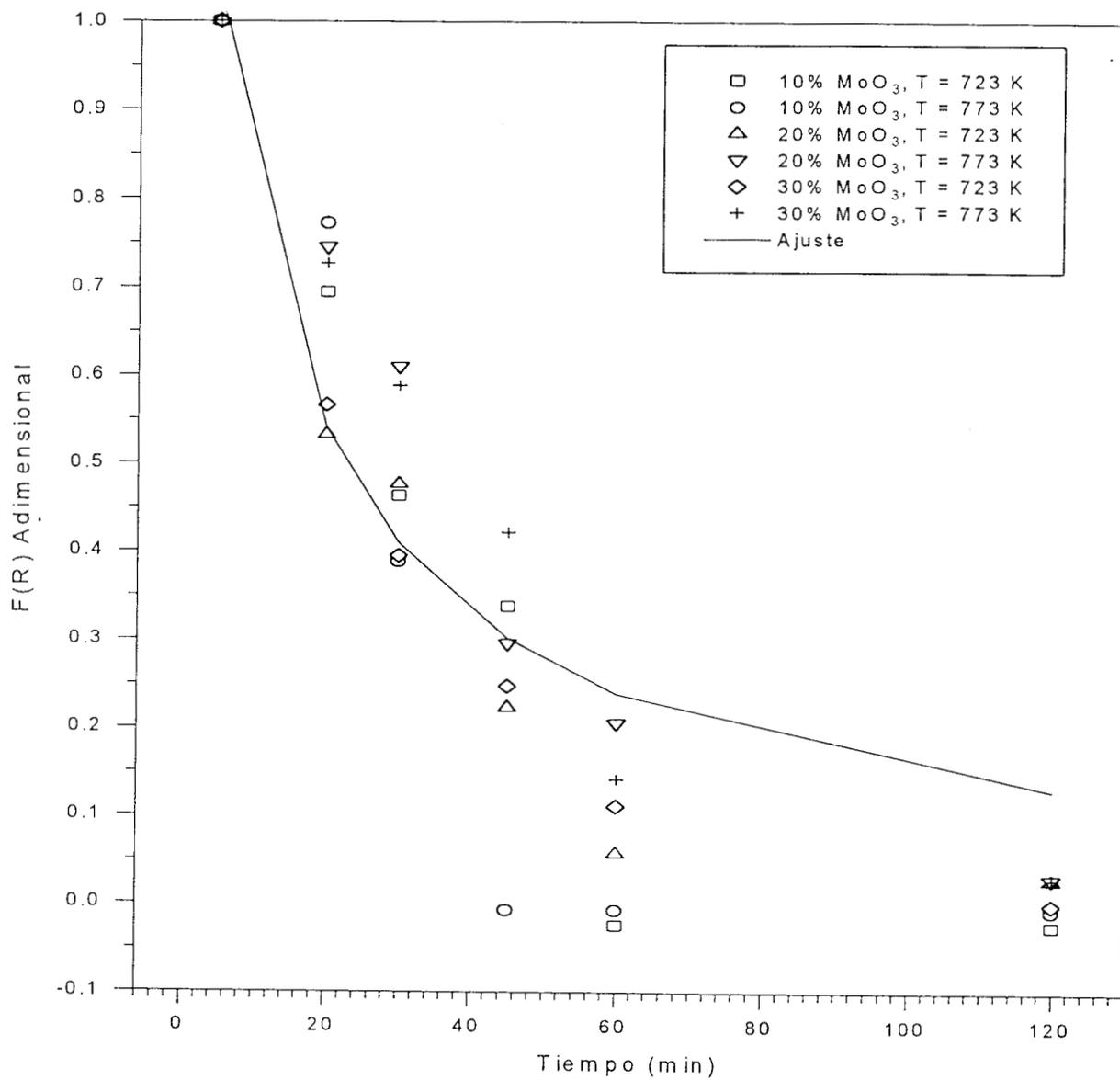


Figura IV.24: Ajuste de 2o. Orden para la migración generalizada de MoO<sub>3</sub>  
 (altura normalizada de la función gaussiana centrada en 3.4 eV)

## 4.2 OBTENCIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

La obtención del coeficiente de difusión ( $D_{\text{MoO}_x}$ ) se realizó con el fin de estimar de manera aproximada el tiempo que tarda una especie  $\text{Mo}_x\text{O}_y$  en migrar una distancia dada sobre la superficie del soporte, y relacionarlo también, con la constante de velocidad de migración que se obtuvo en este trabajo ( $k_d = 0.034 \text{ min}^{-1}$ ).

Knözinger *et al.* [2] y Leyrer *et al.* [8] realizaron un experimento para el sistema  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  donde emplearon microscopía Raman para estudiar la migración de  $\text{MoO}_3$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ellos prepararon una pastilla con  $\text{MoO}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la sometieron a un tratamiento térmico a 800 K durante 100 h para después analizarla mediante espectroscopía Raman, encontrando el perfil de  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se muestra en la Figura IV.25.

Tomando los datos de estos investigadores y empleando la ecuación (IV.4) que resulta de resolver la ecuación de difusión en un sólido semiinfinito [13], se estimó de manera aproximada el coeficiente de difusión ( $D_{\text{MoO}_x}$ ).

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{IV.4})$$

donde  $\text{erf}(y)$  es la función de error definida por:  $\text{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\xi^2} d\xi$ .

Para ello se graficó  $1 - \text{erf}(y)$  contra  $y$  donde

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{IV.5})$$

y se obtuvo la relación entre tiempo, distancia, difusividad y concentración adimensional. De la Figura IV.25 se obtuvieron del eje  $y$  valores para  $1 - \text{erf}(y)$  y del eje  $x$  valores para la distancia  $x$  ( $\mu\text{m}$ ), por lo tanto, se obtienen valores de  $y$  y así, teniendo valores de  $y$  y  $x$  ( $\mu\text{m}$ ) se sustituyó en la ecuación (IV.5) y se obtuvieron valores del coeficiente de difusión ( $\mu\text{m}^2/\text{min}$ ) (vea la Tabla G.1 del Apéndice G).

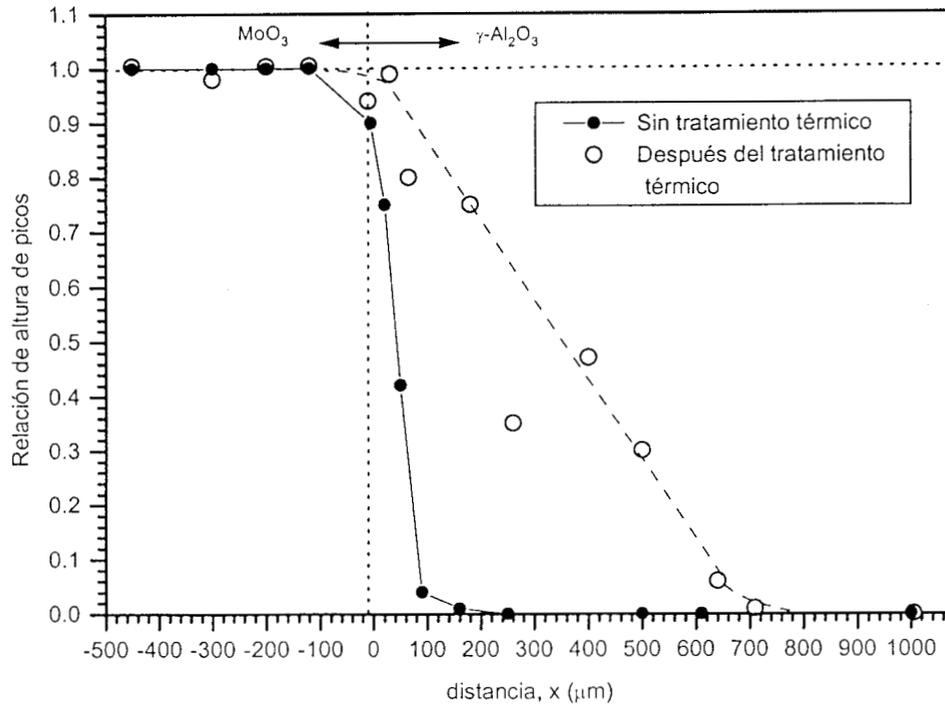


Figura IV.25: Migración del MoO<sub>3</sub> sobre la γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después del tratamiento térmico durante 100 h a 800 K (Knözinger *et al.*)

Finalmente se calculó un coeficiente de difusión promedio, el cual tiene un valor de  $D_{\text{MoO}_x} = 2.61 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Con el valor obtenido de  $D_{\text{MoO}_x}$  y mediante la ecuación (IV.5) se obtuvieron valores de  $1 - \text{erf}(y)$  para valores conocidos de  $x$  (vea la Tabla G.2 del Apéndice G) y se graficó  $1 - \text{erf}(y)$  contra  $x$  para obtener una curva en base al valor calculado de  $D_{\text{MoO}_x}$ . Esto se muestra en la Figura IV.26. Como puede apreciarse, el ajuste es bastante bueno.

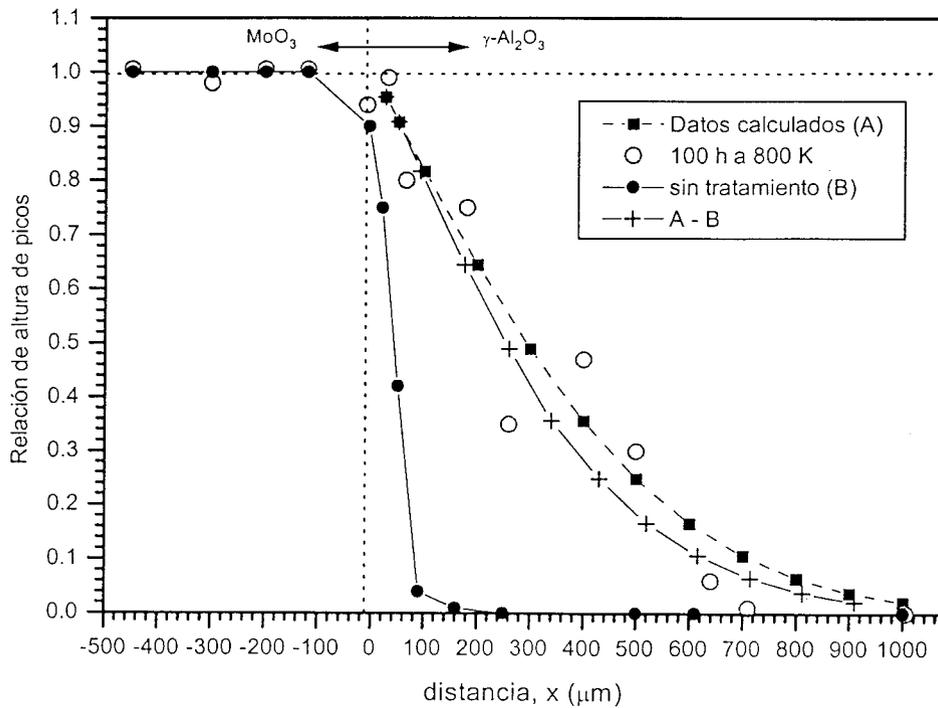


Figura IV.26: Perfiles de la migración del MoO<sub>3</sub> sobre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes y después del tratamiento térmico durante 100 h a 800 K y perfiles que se obtuvieron en base al valor calculado de  $D_{MoOx}$

Por medio de la ecuación de Einstein

$$L^2 = 2 D t_D \tag{IV.6}$$

que relaciona el coeficiente de difusión  $D$  y el cuadrado de la distancia media  $L^2$  cubierta por la migración de especies en un tiempo dado  $t$  se obtuvo una relación entre  $D_{MoOx}$  y  $k_d$ ; para esto se utilizó como longitud característica el radio,  $r$ , de una partícula de soporte. Se supuso que eran partículas esféricas con un diámetro medio  $d = 70 \mu m$  (tamaño de malla usada), entonces de la ecuación (IV.6) se tiene que:

$$t_D = \frac{L^2}{2D} = \left[ \frac{35^2 \mu m^2}{2 (2.61 \times 10^{-9}) \frac{cm^2}{s}} \right] \cdot \left[ \frac{(1 \times 10^{-4})^2 cm^2}{\mu m^2} \right] \cdot \left[ \frac{1 min}{60 s} \right] = 39.11 min$$

de este tiempo característico de difusión,  $t_D$ , se obtuvo una constante de velocidad de migración característica,  $k^* = 0.026 \text{ min}^{-1}$ . Este valor de  $k^*$  es muy aproximado a la constante de migración  $k_d$  obtenido mediante el ajuste cinético de 1er. orden. Además, se tiene que este tiempo (39.11 min) se aproxima al determinado para la desaparición de la señal UV-Vis de  $\text{MoO}_3$  másico en este sistema para el caso de un contenido de 10%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El hecho de poder relacionar de manera fundamental los resultados de este trabajo con los de Knözinger *et al.* [2] y Leyrer *et al.* [8] da mayor validez tanto a los resultados encontrados por estos investigadores, así como a los datos experimentales y a la metodología propuesta en este trabajo para el análisis de la migración superficial de especies  $\text{MoO}_x$ .

### 4.3 ANÁLISIS DE LA ENERGÍA DE BRECHA Y DE LAS ESPECIES $\text{MoO}_x$ QUE MIGRAN

Weber [30] e Iglesia *et al.* [31] en recientes estudios han caracterizado el tamaño promedio de las partículas de óxidos metálicos de transición mediante el análisis de la energía de brecha,  $E_g$ , determinada de la banda de más baja energía en el espectro de UV-Vis del material (especies  $\text{MoO}_x$  y  $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ , por ejemplo). La intersección de la línea tangente a la sección lineal de la gráfica con el eje correspondiente a la energía en una gráfica de  $[F(R_\infty) \times h\nu]^2$  vs  $h\nu$  se le conoce como energía de brecha directa, donde  $F(R_\infty)$  es la función de Kubelka-Munk para una muestra de espesor infinito y  $h\nu$  es la energía del fotón incidente. Cuando se tiene una disminución en el tamaño de las partículas de las especies presentes en un sistema su energía de brecha aumenta, esto es debido a que a medida que disminuye el tamaño de las partículas, los electrones tienen un espacio más reducido para moverse y son atraídos más fuertemente hacia el núcleo, en comparación con una

partícula de mayor tamaño. Por lo tanto, es necesaria una mayor energía para lograr que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción.

Es importante mencionar que el análisis para determinar el tamaño de partícula vía el uso de la  $E_g$  es válido solamente para procesos en los cuales no se tienen modificaciones estructurales ni tampoco cambios en la composición estequiométrica del sistema.

De acuerdo al análisis de  $E_g$  que realizó Weber [30] (vea la Figura IV.27), los valores de  $E_g$  obtenidos en este trabajo parece ser que se pueden relacionar a diferentes especies de molibdeno. En las Tablas IV.2 - IV.5 se muestran los valores de energía de brecha que se obtuvieron de las muestras con las cuales se trabajó, así como su posible asignación a diversas especies molibdato presentes en la superficie del soporte.

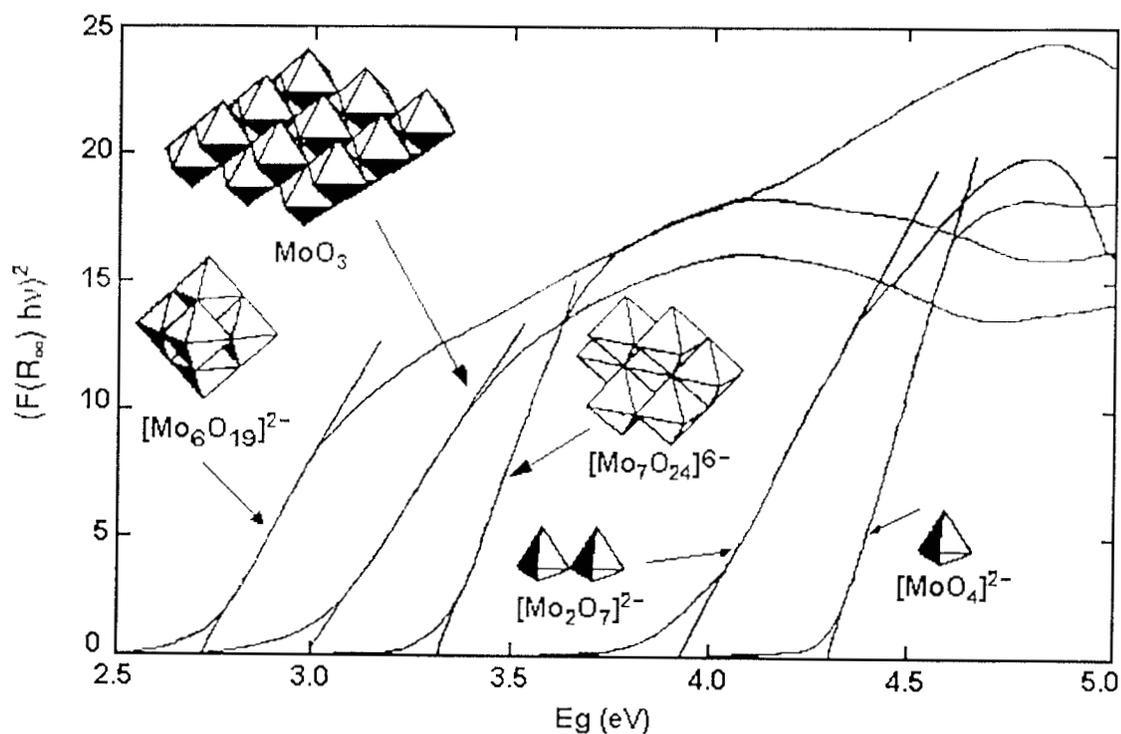


Figura IV.27: Valores de la energía de brecha para diferentes especies de molibdeno (Weber [30]).

**Tabla IV.2***Energía de brecha (error límite:  $\pm 0.05$ ) de muestras sin tratamiento térmico*

	$E_g$ (eV)	Especie que corresponde a cada $E_g$ en base a [30]
MoO <sub>3</sub>	3.10	----
Mezclas mecánicas usando mortero de ágata y espátula	3.05	MoO <sub>3</sub>
M. M. usando mortero de ágata y pistilo (30% MoO <sub>3</sub> )	2.85, 3.00 y 3.9	[Mo <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup> , MoO <sub>3</sub> y [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>
Heptamolibdato de Amonio	3.30	----

Como puede observarse en la Tabla IV.2 el MoO<sub>3</sub> másico tiene una  $E_g = 3.10 \pm 0.05$  eV y las mezclas mecánicas realizadas manualmente utilizando el mortero de ágata y la espátula con un contenido del 10, 20 y 30% MoO<sub>3</sub> tienen una  $E_g = 3.05 \pm 0.05$  eV que es aproximadamente la misma que presenta el MoO<sub>3</sub> másico (vea el Apéndice H), esto indica que en esta etapa del proceso todavía no se presenta una interacción entre la fase móvil y el soporte, lo cual concuerda con el tipo de mezclado usado. Sin embargo, en el caso de la mezcla mecánica realizada manualmente con mortero de ágata y pistilo con un contenido del 30% MoO<sub>3</sub>, se tienen valores de  $E_g = 2.85 \pm 0.05$  eV que podrían deberse a la presencia de especies [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> [30], por otro lado, se tiene que la misma muestra presenta otro valor de  $E_g = 3.90 \pm 0.05$  eV que podría asociarse a la presencia de especies [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> [30]. Estas especies pueden originarse debido a que se está rompiendo la estructura del MoO<sub>3</sub> másico como resultado de una cizalladura cristalográfica dando lugar a especies diferentes. Además, en este caso ya se tiene una interacción superficial entre ambos sólidos. Hay otro valor de  $E_g = 3.00 \pm 0.05$  el cual se debe a la presencia de cristalitos de MoO<sub>3</sub> que no han sufrido alteración (vea Apéndice H).

Las mezclas mecánicas realizadas manualmente con mortero de ágata y espátula se sometieron posteriormente a un tratamiento térmico y después se obtuvo su  $E_g$  (vea el Apéndice H), en las Tablas IV.3 - IV.5 se muestran los valores de  $E_g$ .

**Tabla IV.3***Energía de brecha (error límite:  $\pm 0.05$ ) para muestras con 10% MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Tiempo calentamiento	E <sub>g</sub> (eV) a 723 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]	E <sub>g</sub> (eV) a 773 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]
5 min	3.80 y 4.25	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	4.00 y 4.45	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> y [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
45 min	3.80 y 4.10	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	4.05	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>
120 min	3.60 y 4.10	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	4.00 y 4.15	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> y [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

Para las muestras con 10% MoO<sub>3</sub> después de un tratamiento térmico a T = 723 K los valores de E<sub>g</sub> encontrados están asociados básicamente a dímeros [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> y a monómeros [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricos, también hay un valor de E<sub>g</sub> asociado a especies heptamolibdato [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup>; para el caso de un tratamiento térmico a T = 773 K se tiene que los valores de E<sub>g</sub> están asociados solamente a dímeros [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> y a monómeros [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricos. Pareciera ser entonces que la presencia de especies molibdato en la superficie del soporte se debe a la migración de monómeros y dímeros de molibdeno.

**Tabla IV.4***Energía de brecha (error límite:  $\pm 0.05$ ) para muestras con 20% MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Tiempo calentamiento	E <sub>g</sub> (eV) a 723 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]	E <sub>g</sub> (eV) a 773 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]
5 min	3.85 y 4.15	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3.75 y 4.15	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
45 min	3.65 y 4.00	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	3.55 y 4.25	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
120 min	3.60 y 4.00	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	3.55 y 4.30	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

Para las muestras con 20% MoO<sub>3</sub> con un calentamiento a 723 K se tienen valores de E<sub>g</sub> que están asociados básicamente a especies diméricas [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> y hay señal de la presencia de especies heptamolibdato [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> y monómeros [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (vea Apéndice H) y en el caso del tratamiento térmico a 773 K los valores de E<sub>g</sub> se asocian básicamente a especies monoméricas [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas y hay señal de especies heptamolibdato [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> octaédricas y especies diméricas [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>.

**Tabla IV.5**

*Energía de brecha (error límite:  $\pm 0.05$ ) para muestras con 30% MoO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

Tiempo calentamiento	E <sub>g</sub> (eV) a 723 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]	E <sub>g</sub> (eV) a 773 K	Especie que corresponde a cada E <sub>g</sub> en base a [30]
5 min	3.10, 3.75 y 4.25	MoO <sub>3</sub> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	3.10, 3.95 y 4.40	MoO <sub>3</sub> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
45 min	3.50 y 4.10	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	3.80 y 4.15	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
120 min	3.50 y 4.10	[Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>6-</sup> , [Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	3.85 y 4.15	[Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> , [MoO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>

Para el caso de las mezclas con 30% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K y para un tiempo de calentamiento de 5 min los valores de E<sub>g</sub> encontrados están asociados a cristalitas de MoO<sub>3</sub>, a especies diméricas [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas y a especies monoméricas [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas. Para tiempos de calentamiento de 45 y 120 min los valores de E<sub>g</sub> corresponden a especies heptamolibdato [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> octaédricas y a especies [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas. En el caso del tratamiento térmico a 773 K durante 5 min se tiene también que los valores de E<sub>g</sub> corresponden a la presencia de cristalitas de MoO<sub>3</sub>, a especies [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas y a especies [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas, mientras que para tiempos de calentamiento de 45 y 120 min los valores de E<sub>g</sub> se asocian a especies [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup> y [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> tetraédricas. La presencia de la E<sub>g</sub> asociada a los cristalitas de MoO<sub>3</sub> se debe a que se está trabajando por encima de la capacidad mínima de monocapa lo cual ocasiona una saturación de sitios superficiales del soporte dando lugar a que exista aún MoO<sub>3</sub> másico.

De acuerdo con los resultados del análisis de E<sub>g</sub>, durante la migración por activación térmica de MoO<sub>x</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las especies móviles son los dímeros y monómeros de molibdeno. Está de acuerdo con lo que Knözinger *et al.* [2] proponen.

## CONCLUSIONES

Se encontró que el intervalo de temperatura en el cual sucede la migración del  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (723 - 773 K) es el mismo que se utiliza para la calcinación de catalizadores mediante métodos convencionales de síntesis. Este intervalo está por arriba de la  $T_T$  (534 K) y la  $T_H$  (320.4 K) correspondiente al  $\text{MoO}_3$  con lo cual se asegura la migración de la especie móvil sobre la superficie del soporte.

De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que la cinética del proceso se ajusta a una ecuación cinética de primer orden obteniéndose una constante de velocidad de migración promedio de  $k_d = 0.034 \text{ min}^{-1}$  a  $T = 723 \text{ K}$ .

El resultado del cálculo del coeficiente de difusión de  $\text{MoO}_x$  en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  encontrado en este trabajo ( $D_{\text{MoO}_x} = 2.61 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) es importante debido a que no se ha reportado en la literatura ningún valor de este coeficiente de difusión.

El tiempo característico de difusión,  $t_D = 39.11 \text{ min}$ , obtenido al utilizar la ecuación de Einstein y el coeficiente de difusión ( $D_{\text{MoO}_x}$ ) permitió relacionar el valor de  $t_D$  con el tiempo característico  $t_m$  (29.14 min) encontrado mediante el ajuste cinético de primer orden, teniéndose que los valores de estos tiempos característicos son muy similares lo cual indica que el proceso es un proceso difusivo neto.

Los espectros obtenidos mediante espectroscopía UV-vis para muestras sólidas, como en este caso, presentan bandas anchas las cuales son difíciles de asociar a alguna especie o enlace en particular. Por esto, se procedió a efectuar la desconvolución del espectro en funciones gaussianas. Esto permitió hacer un seguimiento de las diferentes bandas presentes durante el proceso y proponer alguna asignación para alguna especie o enlace. Es importante mencionar que esta desconvolución en funciones gaussianas no se ha reportado en la literatura para el sistema  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En base a este análisis se identificaron 3 bandas, de las cuales la de menor energía (3.4 eV) está asociada a la presencia de cristalitas de

MoO<sub>3</sub>, mientras que las otras dos bandas (4.2 y 5.2 eV) se asocian a la presencia de especies monoméricas [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y diméricas [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>.

Durante la molienda de la mezcla mecánica con mortero de ágata y pistilo la estructura del MoO<sub>3</sub> se distorsiona debido a la cizalladura cristalográfica que sufre la estructura laminar del MoO<sub>3</sub>, provocando la ruptura o alargamiento de los enlaces Mo - O más débiles. Durante este tipo de molienda ya existe una interacción entre la fase móvil y el soporte dando lugar a la migración de especies MoO<sub>x</sub> sobre la superficie de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso posiblemente se estén formando especies [Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup> y [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>.

Se encontró que la espectroscopía UV-Vis parece ser más sensible que la espectroscopía Raman para este sistema, ya que mediante UV-Vis se obtuvieron bandas (4.2 y 5.2 eV) asociadas a especies diferentes al MoO<sub>3</sub> sobre la superficie del soporte y este tipo de señales no se observaron en los espectros Raman. Estos sólo presentan picos asociados al MoO<sub>3</sub> másico.

El análisis de E<sub>g</sub> indica que el sistema tiende a la formación de monómeros y dímeros de molibdeno sobre la superficie del soporte, lo cual sugiere que la migración se lleva a cabo vía el movimiento de monómeros [MoO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y dímeros [Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>. Por lo tanto, se propone el uso de E<sub>g</sub> para identificar las diferentes especies molibdato que migran sobre la superficie del soporte.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Robert B. Anderson and Peter T. Dawson, "*Experimental methods in catalytic research*", vol. II: *Preparation and Examination of Practical Catalysts*, Academic Press, p. 43, 1976.
- [2] Knözinger, H. and Taglauer, E., "*Toward Supported Oxide Catalysis via Solid-Solid Wetting*", *Catalysis*, D. D. Spivey De. The Royal Soc. Chemistry, Cambridge, **10**, (1993).
- [3] Xie Youchang; Gui Linlin; Liu Yingjun; Zhang Yufen; Zhao Biying; Yang Naifang; Guo Oinlin; Duan Lianyun; Huang Huizhong; Cai Xiaohai and Tang Youchi, "*Solid/Solid Adsorption*", *Adsorption and Catalysis on Oxides Surfaces*, M. Che and G. C. Bond (Editors), p. 139, (1985).
- [4] Gilman, J. J., "*Mechanochemistry*", *Science*, Vol. 274, p. 65, 1996.
- [5] Anthony R. West, "*Solid State Chemistry and its Applications*", John Wiley & Sons Ltd., Great Britain, p. 5, (1990).
- [6] J. Haber, T. Machej and T. Czeppe, "*The Phenomenon of Wetting at Solid-Solid Interface*", *Surface Sci.*, **151**, 301-310 (1985).
- [7] You-Chang, Xie and You-Qi, Tang, "*Spontaneous Monolayer Dispersion of Oxides and Salts onto Surfaces of Supports: Applications to Heterogeneous Catalysis*", Ed. D. D. Eley, Herman P. and Paul B. Weirz, Academic Press, Inc., San Diego, CA., 1990.
- [8] Jürgen Leyrer, Daniela Mey and H. Knözinger, "*Spreading Behavior of Molybdenum Trioxide on Alumina and Silica : A Raman Microscopy Study*", *J. Catal.*, **124**, 349-356, (1990).
- [9] B. Mahipal Reddy, E. Padmanabha Reddy, and S. T. Srinivas, "*Dispersion and Activity of Molybdena-Alumina Catalysts Prepared by Impregnation and Solid/Solid Wetting Methods*", *J. Catal.*, **136**, 50-58 (1992).
- [10] M. del Arco; S. R. G. Carrazán; V. Rives; F. J. Gil-Llambías and P. Malet, "*Surface species formed upon Supporting Molybdena on Alumina by Mechanically Mixing Both Oxides*", *J. Catal.*, **141**, 48-57, (1993).
- [11] J. Haber, T. Machej, E. M. Serwicka and I. E. Wachs, "*Mechanism of surface spreading in vanadia - titania system*", *Catal. Letters*, **32**, 101-114, (1995).
- [12] J. Leyrer, M. Y. Zaki and H. Knözinger, "*Solid/Solid Interactions. Monolayer formation in MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Physical Mixtures*", *J. Phys. Chem.*, **90**, 4775 (1986).
- [13] Jere H. Brophy, Robert M. Rose and John Wulff, "*Introducción a la Ciencia de los Materiales*", Vol. II, Ed. Limusa, México, D. F., p. 60, 1985.
- [14] Ruckenstein, Eli, "*Sintering and Catalytic Implications. A Surface Thermodynamics Approach*", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 88, B. Delmon and G. F. Froment (Ed.), 1994.
- [15] G. A. Somorjai, "*Fundamentos de química de superficies*", Ed. Alhambra, S. A., Madrid, p. 86, 1975.

- [16] R. K. Baker, “*The Relationship between Particle Motion on a Graphite Surface and Tamman Temperature*”, *J. Catal.*, **78**, 478-476 (1982).
- [17] Gregg, “*The Surface Chemistry of Solids*”, Chapman and Hall Ltd, 2nd. Ed., 1965.
- [18] Gustav Kortüm, “*Reflectance Spectroscopy, principles, methods, applications*”, Springer-Verlag, New York, 1969.
- [19] Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman and J. H. Lunsford, “*Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*”, Academic Press, Inc. (1979).
- [20] U. Steinike, D. Uecker, H. P. Hennig, E. Schierhorn, Th. Köhler and W. Plötner, “*Mechanically induced solid Reactivity of Quartz*”, Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, August 27-31, Dijon, France, 1984.
- [21] V. V. Boldyrev, “*Mechanical activation during the reaction in solid state*”, Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, August 27-31, Dijon, France, 1984.
- [22] S. Nadiv and Y. J. Lin, “*Thermodynamic concepts, kinetics and mechanisms controlling solid-state mechano-chemical reactions in particulate systems*”, Proceedings of the 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, August 27-31, Dijon, France, 1984.
- [23] Helge Jeziorowski and Helmut Knözinger, “*Raman and Ultraviolet Spectroscopic Characterization of Molybdena on Alumina Catalysis*”, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1166-1173, (1979).
- [24] Li Wang and W. Keith Hall, “*On genesis of Molybdena - Alumina Catalyst*”, *J. Catal.*, **66**, 251-258, (1980). Letter to the editors.
- [25] Clark C. Williams, John G. Ekerdt, “*A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide*”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8791-8797 (1991).
- [26] Clark C. Williams, John G. Ekerdt, “*A Raman and Ultraviolet Diffuse Reflectance Spectroscopic Investigation of Silica-Supported Molybdenum Oxide*”, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8781-8791 (1991).
- [27] Hangchun Hu, Israel E. Wachs and Simon R. Bare, “*Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L<sub>3</sub>- Edge XANES*”, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10897-10910, (1995).
- [28] F. Kiselev and O. V. Krylov, “*Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their oxides*”, Springer-Verlag, p. 127, 1989.
- [29] Sharon R. Stampfl, Yi Chen, J. A. Dumesic, Chunming Niu and C. G. Hill Jr., “*Interactions of Molybdenum Oxide with various Oxide Supports: Calcination of Mechanical Mixtures*”, *J. Catal.*, **105**, 445-454 (1987).
- [30] Robert S. Weber, “*Effect of local structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides*”, *J. Catal.*, **151**, 470-474 (1995).

- [31] Enrique Iglesia, David G. Barton, Stuart L. Soled, Sabato Miseo, Joseph E. Baumgartner, William E. Gates, Gustavo A. Fuentes, and George D. Meitzner, "*Selective Isomerization of Alkanes on Supported Tungsten Oxide Acids*", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **101**, 533-542, 1996.
- [32] Douglas A. Skoog and Donald M. West, "*Análisis Instrumental*", McGraw-Hill, 2a. Ed., p. 179, 1992.
- [33] Ian S. Butler and John F. Harrod, "*Química Inorgánica, principios y aplicaciones*", Addison-Wesley Iberoamericana, Wilmington Delaware, USA, p.169, 1992.
- [34] Daniel C. Harris and Michael D. Bertolucci, "*Symmetry and Spectroscopy, an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*", Dover Publications, Inc., New York, p. 93, 1989.

# APÉNDICES

# APÉNDICE A

## Espectroscopía

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (luz visible, ondas de radio, rayos X, etc.) con la materia.

Las moléculas consisten de un núcleo con electrones a su alrededor y están cargados eléctricamente, por lo que pueden interactuar con los campos eléctricos y magnéticos oscilatorios de la radiación electromagnética absorbiendo la energía que porta. Sin embargo las moléculas no interactúan con toda la radiación electromagnética sino sólo con aquella que contenga la cantidad de energía necesaria para promoverlas de un nivel de energía discreto a otro (cuantos de energía).

La radiación electromagnética puede ser absorbida y el estado basal de la molécula puede ser promovido a su primer estado excitado vibracional, cuando esto pasa se dice que la molécula ha hecho una transición entre el estado basal y el primer estado excitado, debido a esto, los picos de absorción se pueden relacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia. Un ejemplo de esto es cuando se hace incidir radiación IR, Raman o UV-vis sobre la muestra en estudio.

Las longitudes de onda de la luz visible y ultravioleta son apreciablemente más cortas que las de la radiación infrarroja vea Figura A.1. El espectro visible se extiende aproximadamente desde 400 (violeta) hasta 750 nm (rojo), mientras que el de ultravioleta abarca el intervalo 100-400 nm.

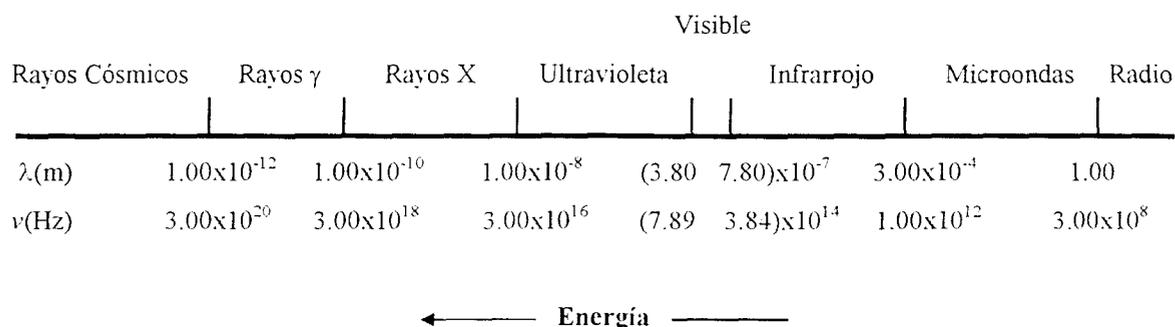


Figura A.1: Espectro Electromagn3tico.

La cantidad de energ3a que absorbe un compuesto es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiaci3n:

$$\Delta E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right) = hc\bar{\nu} \quad (\text{A.1})$$

- donde:
- $\Delta E$  = energ3a que se absorbe, en ergios
  - $h$  = constante de Planck,  $6.6 \times 10^{-27}$  erg-s
  - $\nu$  = frecuencia en Hz
  - $c$  = velocidad de la luz,  $3 \times 10^{10}$  cm/s
  - $\lambda$  = longitud de onda, en cm
  - $\bar{\nu}$  = n3mero de onda, en  $\text{cm}^{-1}$

## ESPECTROSCOPIA UV-Vis:

Las radiaciones de luz visible y ultravioleta poseen una energ3a superior a la infrarroja y su absorci3n se traduce en transiciones electr3nicas, es decir, promoci3n de electrones en el estado basal en un orbital de baja energ3a a un estado excitado, en el cual ocupan orbitales de superior energ3a; debido a esto se le conoce como

*espectroscopía electrónica ultravioleta visible*. La energía que se absorbe se disipa a continuación como calor, fotones o en forma de reacciones químicas.

La absorción de radiación ultravioleta y visible por una especie M, puede considerarse como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales corresponde a la excitación, indicada por la ecuación



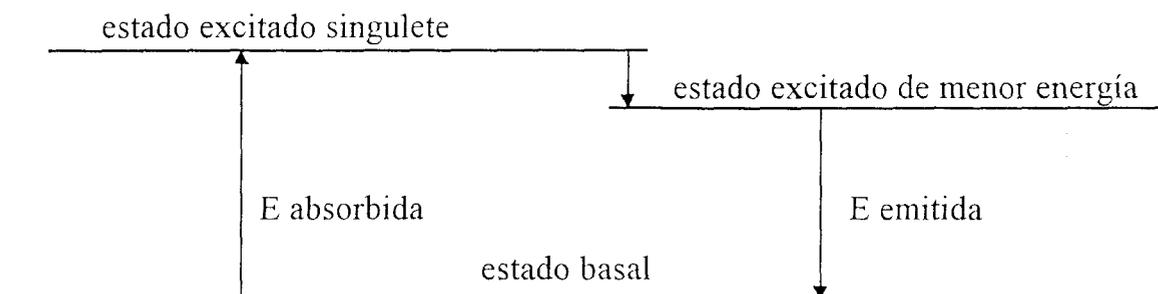
donde  $M^*$  representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón  $h\nu$ . Este estado excitado tiene un tiempo de existencia muy breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s), y desaparece a través de algunos de los diferentes tipos de relajación. Los tipos más comunes de relajación comprenden la conversión de la energía de excitación en calor o se puede presentar el fenómeno de fluorescencia, es decir:



Cuando una molécula absorbe luz ultravioleta o visible, se promueve un electrón del estado basal a un estado excitado singulete. (Singulete implica aquí un estado en el cual los electrones están apareados,  $(-1/2) + (1/2) = 0$ , entonces la suma vectorial de los números de espín se denomina  $S = 0$ , la multiplicidad se define como  $(2S + 1) = 2(0) + 1 = +1$  (singulete). Cuando se tienen dos electrones desapareados  $S = 1$ , la multiplicidad será  $(2S+1) = 2(1) + 1 = +3$  (triplete)). Inmediatamente después de la transición electrónica (intervalo de tiempo de  $10^{-11}$  s), el electrón desciende al estado basal singulete de menor energía.

Las formas en las cuales una molécula excitada, con sus electrones en este estado singulete de menor energía, puede regresar al estado basal, es su pérdida de

energía en forma de luz. Este proceso también es rápido ( $10^{-7}$  s). La energía emitida en forma de luz es ligeramente menor que la inicialmente absorbida (la diferencia da lugar a un aumento en los movimientos moleculares) y, por consiguiente, la longitud de onda emitida es algo mayor que la absorbida.



Un compuesto que absorbe luz en el intervalo visible aparece coloreado. Cuando este mismo compuesto emite luz de diferente longitud de onda, parece exhibir dos colores o ser fluorescente.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia.

La longitud de onda de la luz ultravioleta o visible que se absorbe depende de la facilidad de la transición electrónica. Las moléculas que requieren mayor energía para dicha transición absorberán a longitudes de onda más cortas, mientras que aquellas que requieran menor energía absorberán a longitudes de onda más largas. Los compuestos que absorben radiación en la región visible poseen electrones más fáciles de excitar que los que absorben a longitudes de onda de ultravioleta (más cortas).

Dado que la absorción de energía por las moléculas está cuantizada, cabe esperar que las transiciones electrónicas se produzcan a longitudes de onda discretas,

en forma de un espectro de líneas o picos agudos. Sin embargo, éste no es el caso, pues los espectros de UV o de luz visible suelen consistir en bandas anchas de absorción repartidas sobre un amplio intervalo de longitudes de onda (para líquidos y sólidos). El motivo de esta anchura en las bandas de absorción es que tanto el estado basal como el excitado de una molécula están divididos en una serie de subniveles vibracionales y rotacionales. Las transiciones electrónicas se pueden producir entre cualquiera de estos subniveles del estado basal y otro del estado excitado. Como todas estas transiciones difieren muy poco en energía, las longitudes de onda de absorción correspondientes son también muy semejantes y los picos se superponen conjuntamente para dar la banda ancha que se observa en el espectro.

La absorción de energía se indica como absorbancia. La absorbancia en una longitud de onda en particular se define mediante la ecuación (A.5):

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (\text{A.5})$$

donde:      A = absorbancia  
              I<sub>0</sub> = intensidad del haz de referencia  
              I = intensidad del haz de la muestra

La absorbancia de un compuesto a una longitud de onda en particular aumenta al aumentar el número de moléculas que sufran la transición. En consecuencia, la absorbancia depende de la estructura electrónica del compuesto, de la concentración de la muestra, de la longitud de la celda empleada, o del espesor de la muestra.

Existen tres tipos de transición electrónica y pueden clasificarse las especies químicas capaces de absorber de acuerdo a este criterio. Estos tres tipos comprenden las transiciones en las que participan [32]:

- 1) Los electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$
- 2) Los electrones  $d$  y  $f$
- 3) Los electrones de transferencia de carga.

### **Especies químicas absorbentes que contienen electrones $\pi$ , $\sigma$ y $n$ :**

Las especies químicas de este grupo comprenden moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos. Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía más altos.

### **Tipos de electrones que producen absorción:**

Los electrones que contribuyen a las características de absorción de una molécula orgánica son: 1) los que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian así con más de un átomo; 2) electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Hay enlace covalente porque los electrones que forman el enlace se desplazan en el campo hacia dos centros atómicos de tal modo que reducen el mínimo las fuerzas coulombicas de repulsión entre estos centros. Los campos localizados entre átomos ocupados por electrones de enlace se llaman *orbitales moleculares* y pueden considerarse como resultado de la superposición de orbitales atómicos. Cuando se combinan dos orbitales atómicos, resulta un *orbital molecular de enlace* de baja energía o un *orbital molecular antienlace* de alta energía

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas orgánicas se designan como *orbitales sigma* ( $\sigma$ ) y los electrones correspondientes son electrones  $\sigma$ . El doble enlace en las moléculas orgánicas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace y un *orbital molecular pi* ( $\pi$ ), asociado con el otro. Los orbitales *pi* se forman por la superposición paralela de los orbitales atómicos *p*.

Además de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , muchas moléculas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones no compartidos, se representan con el símbolo *n*.

Pueden obtenerse transiciones electrónicas entre diversos niveles de energía por absorción de radiación. Como se puede ver en la Figura A.2 las transiciones encontradas pueden ser de cuatro tipos:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

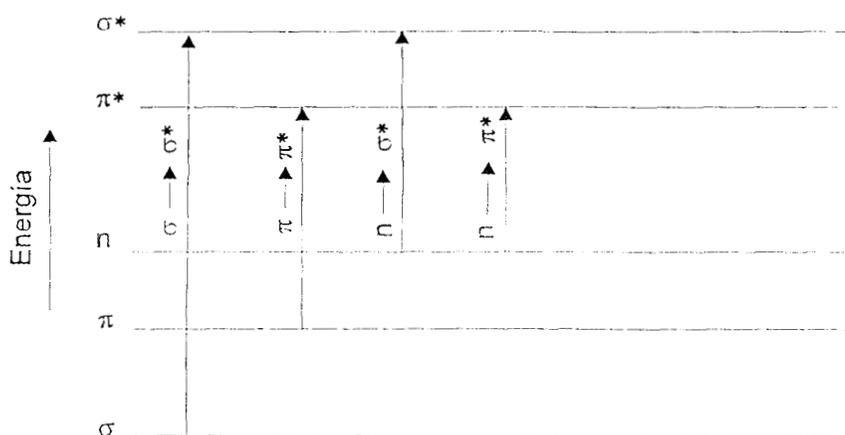


Figura A.2: Tipos de transiciones electrónicas que se pueden presentar.

### Absorción por aniones inorgánicos:

Varios aniones inorgánicos presentan picos de absorción en el ultravioleta como consecuencia de las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ . Como ejemplo, se pueden mencionar

el nitrato (313 nm), el carbonato (217 nm), el nitrito (360 y 280 nm), la azida (230 nm), tritiocarbonato (500 nm), etc.

### **Absorción en la que participan los electrones $d$ y $f$ :**

La mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región ultravioleta o visible del espectro. En la serie de los lantánidos y los actínidos, este proceso se debe a las transiciones electrónicas de los electrones  $4f$  y  $5f$ ; en el caso de los elementos de la primera y segunda series de metales de transición, el fenómeno se debe a los electrones  $3d$  y  $4d$ .

### **Absorción por iones lantánidos y actínidos:**

Los iones de muchos elementos lantánidos y actínidos absorben en las regiones ultravioleta y visible. En claro contraste con el comportamiento de muchas especies absorbentes inorgánicas y orgánicas, sus espectros constan de estrechos picos de absorción bien definidos y característicos que son poco afectados por el tipo de ligante asociado con el ion metálico. En las transiciones que dan lugar a la absorción por los elementos de la serie de los elementos de la serie de los lantánidos parecen participar los distintos niveles energéticos de los electrones  $4f$ , mientras que en la serie de los actínidos son los electrones  $5f$  los que interaccionan con la radiación. Estos orbitales internos están en gran parte bien protegidos de influencias externas por los orbitales ocupados con números cuánticos principales más altos. Como consecuencia, las bandas son estrechas y resultan relativamente inafectadas por la naturaleza de la sustancia enlazada por los electrones exteriores.

### **Absorción por elementos de la primera y la segunda serie de metales de transición:**

Los iones y complejos de los 20 elementos de las dos primeras series de transición son coloreados en uno de sus estados de oxidación, o en todos ellos. Pero

en contraste con los elementos de la serie de los lantánidos y actínidos, las bandas de absorción son a menudo anchas y son influenciadas fuertemente por las condiciones ambientales. Un ejemplo de efecto ambiental, se observa en relación con el color del ion cobre(II) que en su forma acuosa es de color azul pálido, pero cuando forma complejos con el amoníaco, presenta un color azul mucho más oscuro.

Los metales de transición se caracterizan por tener cinco orbitales *d* parcialmente ocupados (*3d* en la primera serie y *4d* en la segunda serie), cada uno de los cuales es capaz de acomodar un par de electrones. Los electrones de estos orbitales generalmente no participan en la formación de enlaces; sin embargo, está claro que las características espectrales de los metales de transición se deben a las transiciones electrónicas que participan en los distintos niveles de energía de estos orbitales *d*.

### **Absorción por transferencia de carga:**

El tipo más importante de absorción por especies inorgánicas es la *absorción por transferencia de carga*, por lo tanto, estos complejos constituyen un medio más sensible para detectar y cuantificar las especies absorbentes correspondientes.

Para que un complejo muestre un espectro de transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga características de donador de electrones y el otro propiedades de aceptor de electrones. La absorción de radiación supone entonces la transición de un electrón del donador a un orbital asociado en gran parte con el aceptor. Como consecuencia el estado excitado es el producto de un proceso interno de oxidorreducción.

Un ejemplo de absorción por transferencia de carga se observa en el complejo hierro(III) - tiocianato. La absorción de un fotón provoca la transición de un electrón del tiocianato a un orbital asociado en gran parte con el ion hierro(III). El producto es así una especie excitada que comprende predominantemente hierro(II) y el radical tiocianato SCN. Como con una excitación intramolecular, el electrón, en

circunstancias ordinarias, vuelve a su estado original después de un breve período. En algunos casos, sin embargo, puede ocurrir la disociación del estado excitado, lo que da lugar a la aparición de productos fotoquímicos de oxidorreducción.

Al aumentar la tendencia a la transferencia de electrones, se requiere menos energía radiante para el proceso de transferencia de carga, y los complejos resultantes absorben en longitudes de onda más cortas. Por ejemplo, el ion tiocianato es un mejor donador de electrones (agente reductor) que el ion cloruro; así, la absorción del complejo tiocianato con el hierro(III) se realiza en la región visible, mientras que el máximo de absorción para el correspondiente complejo amarillo del cloruro se presenta en la región ultravioleta. Tal vez, el complejo yoduro de hierro(III) absorbería en longitudes de onda aún más largas, pero esto no se ha observado por que la transferencia de electrones es completo, dando como productos hierro(II) y yodo.

En muchos complejos de transferencia de carga en los que interviene un ion metálico, el metal actúa como aceptor de electrones.

### **Método de Reflectancia Difusa:**

El uso del método de Reflectancia Difusa (MRD) tiene una gran aplicación para conocer las propiedades de materiales catalíticos, esta técnica espectroscópica cubre las regiones IR, visible y UV del espectro electromagnético. En esta región se obtiene información acerca de las propiedades del catalizador, se obtienen de las transiciones vibracionales y electrónicas en las moléculas adsorbidas, de las transiciones electrónicas dentro de los orbitales *d* de los iones metálicos de transición, de transiciones electrónicas entre ligandos y iones metálicos de transición, y de transiciones electrónicas que involucran defectos y la *energía de brecha* del catalizador. *La energía de brecha* es la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia.

La interpretación de espectros originados por las transiciones  $4d$  y  $5d$  no es muy clara. Usualmente, los espectros de catalizadores son comparados con espectros conocidos de especies en solución para decidir la naturaleza de los complejos superficiales presentes.

### **Espectroscopía Raman:**

Las espectroscopías infrarroja (IR) y Raman proporcionan información importante sobre las energías de las vibraciones moleculares y por lo tanto de las estructuras moleculares. Son técnicas muy utilizadas por los investigadores de química inorgánica porque es posible examinar con relativa facilidad toda clase de muestras (gases, líquidos puros, soluciones y sólidos).

A diferencia de la espectroscopía IR, el efecto Raman es un proceso de dispersión más que de absorción. La dispersión Raman se presenta por los cambios que tienen lugar en la polarizabilidad de una molécula durante la vibración. La polarizabilidad es una medida de la facilidad con la cual pueden distorsionarse las nubes de electrones que están alrededor de los átomos en la molécula.

Cuando se permite que una radiación electromagnética monocromática (generalmente luz láser visible) choque contra una molécula vibrante, casi toda la radiación incidente se dispersa elásticamente con la misma frecuencia que el rayo incidente. Este proceso se conoce como dispersión Rayleigh. Este es el tipo de dispersión que se da en las moléculas de agua en la atmósfera superior y que es responsable del color azul del cielo. Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación incidente se dispersa de manera no elástica, y la frecuencia de la radiación dispersada puede ser mayor o menor que la frecuencia de la radiación incidente. Las diferencias de energía correspondientes se relacionan directamente con las energías de las transiciones vibracionales en la molécula.

La dispersión de Raman y Rayleigh se ilustran en la Figura A.3 para el caso de una molécula diatómica y homonuclear como el  $N_2$  [33, 34].

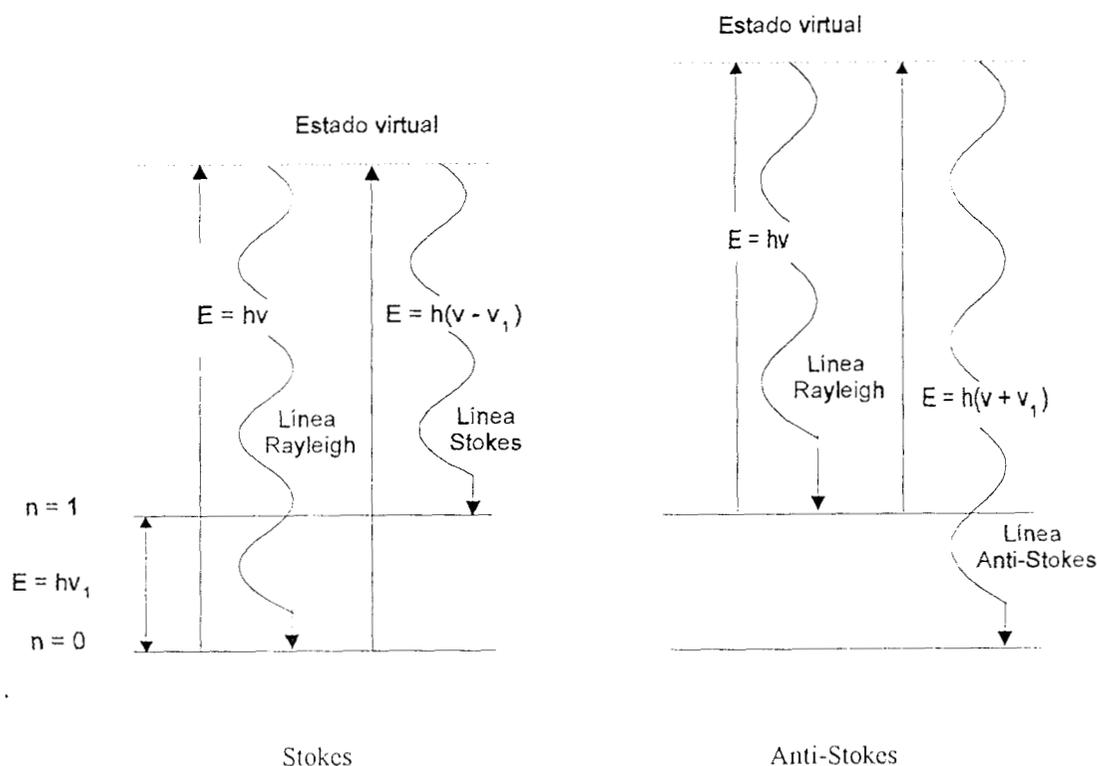


Figura A.3: Dispersión Raman (Stokes) y dispersión Rayleigh

La dispersión ocurre en todas las direcciones, por supuesto, pero por razones prácticas la luz dispersada se analiza comúnmente a  $90^\circ$  respecto al rayo láser incidente mediante un monocromador muy sensible que tiene un nivel de desviación de la luz bastante bajo.

La energía de la transición fundamental entre el nivel vibracional basal ( $v = 0$ ) y el primer nivel vibracional excitado ( $v = 1$ ) de la molécula diatómica es  $hv_1$ . La dispersión de Rayleigh puede presentarse a partir de ambos niveles,  $v = 0$  y  $v = 1$ , y no hay intercambio de energía. Sin embargo, el proceso de dispersión que se origina a partir del nivel  $v = 0$  y que al final da como resultado una pérdida de energía neta  $hv_1$  (comparada con la energía de la línea de Rayleigh) produce un espectro Raman. Otro proceso de dispersión Raman se inicia a partir del nivel  $v = 1$  y ocasiona una

ganancia de energía neta de  $h\nu_1$  (comparada con la línea de Rayleigh). Originalmente, los espectros Raman se registraban en placas fotográficas y aparecían sobre ellas como una serie de líneas de intensidad variable. Las líneas más intensas se presentaban en energías inferiores a la de la línea de Rayleigh y se les denominó líneas de Stokes, mientras que las líneas similares pero de más baja intensidad detectadas por arriba de la línea de Rayleigh se llamaron líneas anti-Stokes. Puesto que la mayoría de las moléculas están en el estado  $\nu = 0$  a temperaturas ambientales, las transiciones de Stokes son más probables que las anti-Stokes. En consecuencia, los espectros Raman se registran normalmente en la dirección de energía decreciente (número de onda decreciente) respecto a la energía de la línea láser utilizada para excitar al espectro (a la muestra).

## APÉNDICE B

### Datos de la altura y área de las funciones gaussianas

*Tabla B.1* Altura de las funciones gaussianas obtenidas de la desconvolución de los espectros UV-Vis de las muestras utilizadas con una temperatura de calentamiento igual a  $T = 723\text{ K}$

#### MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 10% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.3470	0.1817	0.1944
5	0.3018	1.2999	2.2789
20	0.2115	4.5233	8.7415
30	0.1434	5.3060	9.7946
45	0.1066	5.3133	8.5738
60	0.0000	5.3193	9.8542
120	0.0000	6.1051	11.0248

#### MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 20% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.6264	0.4664	0.3501
5	0.5853	3.8878	6.4493
20	0.3704	5.5054	7.5271
30	0.3449	6.0089	9.2275
45	0.2286	5.9062	9.4977
60	0.1523	6.7212	9.2517
120	0.1388	6.2524	8.9293

#### MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 30% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.9472	0.6745	0.4963
5	0.9603	2.8766	5.0710
20	0.6402	5.5692	8.6753
30	0.5144	6.2710	8.7610
45	0.4053	5.9438	8.4475
60	0.3048	5.4997	8.2102
120	0.2231	6.5894	8.5533

*Tabla B.2* Altura de las funciones gaussianas obtenidas de la desconvolución de los espectros UV-Vis de las muestras utilizadas con una temperatura de calentamiento igual a  $T = 773\text{ K}$

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 10%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.3470	0.1817	0.1944
5	0.4845	3.9276	5.2591
20	0.3750	5.2795	14.2716
30	0.1905	8.8407	18.4476
45	0	11.2422	18.7804
60	0	10.6707	20.6083
120	0	13.4907	20.6283

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 20%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.6264	0.4664	0.3501
5	0.7431	5.5951	11.4830
20	0.6222	7.9432	12.5155
30	0.5580	7.6392	13.8721
45	0.4093	7.8864	13.5886
60	0.3665	6.1749	13.8739
120	0.2798	9.0247	14.4602

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.9472	0.6745	0.4963
5	1.0807	3.8742	6.5396
20	0.9146	4.8968	11.5054
30	0.8309	6.1350	11.8675
45	0.7300	7.0034	13.3903
60	0.5603	3.9627	13.9451
120	0.4917	5.0360	11.6453

*Tabla B.3 Area de las funciones gaussianas obtenidas de la desconvolución de los espectros UV-Vis de las muestras utilizadas con una temperatura de calentamiento igual a  $T = 723\text{ K}$*

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 10%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.2270	0.1221	0.2296
5	0.2317	1.5195	2.6653
20	0.2529	5.1141	12.7301
30	0.1550	5.9444	13.7245
45	0.1390	5.9551	12.4235
60	0	6.0077	12.9634
120	0	7.1175	13.5456

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 20%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.4158	0.3850	0.5208
5	0.4811	4.2183	7.8578
20	0.3036	6.000	10.0877
30	0.3431	6.6105	13.1032
45	0.2112	6.4422	14.9691
60	0.1431	7.7278	12.9634
120	0.0896	6.7767	13.5456

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.6332	0.5547	0.7577
5	0.7386	3.2053	6.4210
20	0.3962	6.1347	13.1290
30	0.2980	7.0016	12.9543
45	0.3156	6.8157	13.5771
60	0.2042	6.2657	14.0803
120	0.1362	7.4657	12.6804

*Tabla B.4* Area de las funciones gaussianas obtenidas de la desconvolución de los espectros UV-Vis de las muestras utilizadas con una temperatura de calentamiento igual a  $T = 773\text{ K}$

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 10%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.2270	0.1221	0.2296
5	0.5317	3.9564	4.0896
20	0.3039	5.0136	17.0270
30	0.1747	8.9707	21.3427
45	0	12.4652	23.3575
60	0	11.6214	26.8772
120	0	15.2783	23.7383

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 20%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.4158	0.3850	0.5208
5	0.6735	5.8688	16.8317
20	0.5485	8.8336	17.7598
30	0.4653	8.5836	21.3707
45	0.2438	9.1919	19.7240
60	0.2087	6.7293	26.1710
120	0.1363	11.2942	19.5819

**MUESTRA CON UN CONTENIDO DEL 30%  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Tiempo (min)	Gaussiana (3.4 eV)	Gaussiana (4.2 eV)	Gaussiana (5.2 eV)
0	0.6332	0.5547	0.7577
5	0.8037	4.0407	6.3436
20	0.7883	4.8043	16.8822
30	0.6894	6.3294	15.3355
45	0.5775	7.0297	17.0759
60	0.5058	3.9164	25.6983
120	0.3636	5.7890	16.9745

## APÉNDICE C

### Datos obtenidos del ajuste de la altura de las funciones gaussianas centradas en 4.2 y 5.2 eV

*Tabla C.1 Ajuste de los datos experimentales de la altura de la función gaussiana localizada en 4.2 eV utilizando una ecuación exponencial*

$$A = A_{\infty} + [1 - \exp(-k_e t)]$$

#### TRATAMIENTO TÉRMICO A 723 K

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
0	0.1817	0.4664	0.6745
5	1.2999	3.8878	2.8766
20	4.5233	3.5054	5.5692
30	5.3060	6.0089	6.271
45	5.3133	5.9062	5.9438
60	5.3193	6.7212	5.4997
120	6.1051	6.2524	6.5894

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
0	0.0000	0.0000	0.0000
5	1.6666	3.77283	3.7728
20	4.3058	5.99261	5.9926
30	5.0432	6.10631	6.1063
45	5.5293	6.12487	6.1248
60	5.7054	6.12592	6.1259
120	5.8037	6.12599	6.1259
	$k_e = 0.06768$	$k_e = 0.19136$	$k_e = 0.12915$

#### TRATAMIENTO TÉRMICO A 773 K

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> -exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
0	0.1817	0.4664	0.6745
5	3.9276	5.5951	3.8742
20	5.2795	7.9432	4.8968
30	8.8407	7.6392	6.1350
45	11.2422	7.8864	7.0034
60	10.6707	6.1749	3.9627
120	13.4907	9.0247	5.0360

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
0	0.0000	0.0000	0.0000
5	2.0600	5.6148	3.8349
20	6.5322	7.6957	5.3814
30	8.4880	7.7363	5.4177
45	10.4347	7.7396	5.4210
60	11.6165	7.7396	5.4211
120	13.1947	7.9396	5.4211
	$k_e = 0.03327$	$k_e = 0.25853$	$k_e = 0.24580$

*Tabla C.2 Ajuste de los datos experimentales de la altura de la función gaussiana localizada en 5.2 eV utilizando una ecuación exponencial.*

$$A = A_{\infty} + [1 - \exp(-k_e t)]$$

**TRATAMIENTO TÉRMICO A 723 K**

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
0	0.1944	0.3501	0.4963
5	2.2789	6.4493	5.0710
20	8.7415	7.5271	8.6753
30	9.7946	9.2275	8.7610
45	8.5738	9.4977	8.4475
60	9.8542	9.2517	8.2102
120	11.0248	8.9293	8.5533

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
0	0.0000	0.00000	0.00000
5	3.1957	6.32587	5.16433
20	7.96254	8.85592	8.35307
30	9.18064	8.91431	8.53252
45	9.92198	8.91957	8.56401
60	10.16469	8.91970	8.56598
120	10.28147	8.91970	8.56612
	$k_e = 0.07444$	$k_e = 0.24703$	$k_e = 0.18470$

**TRATAMIENTO TÉRMICO A 773 K**

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
0	0.1944	0.3501	0.4963
5	5.2591	11.483	6.5396
20	14.2716	12.5155	11.5054
30	18.4476	13.8721	11.8675
45	18.7804	13.5886	13.3903
60	20.6083	13.8739	13.9451
120	20.6283	14.4602	11.6453

Tiempo	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
0	0.0000	0.00000	0.00000
5	5.4775	11.46442	6.25407
20	14.67474	13.65786	11.87494
30	17.47609	13.66684	12.50609
45	19.47133	13.66708	12.69732
60	20.26895	13.66708	12.72247
120	20.78660	13.66708	12.72628
	$k_e = 0.06113$	$k_e = 0.36507$	$k_e = 0.13523$

## APÉNDICE D

### Espectros Raman para muestras con 10% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 723 K

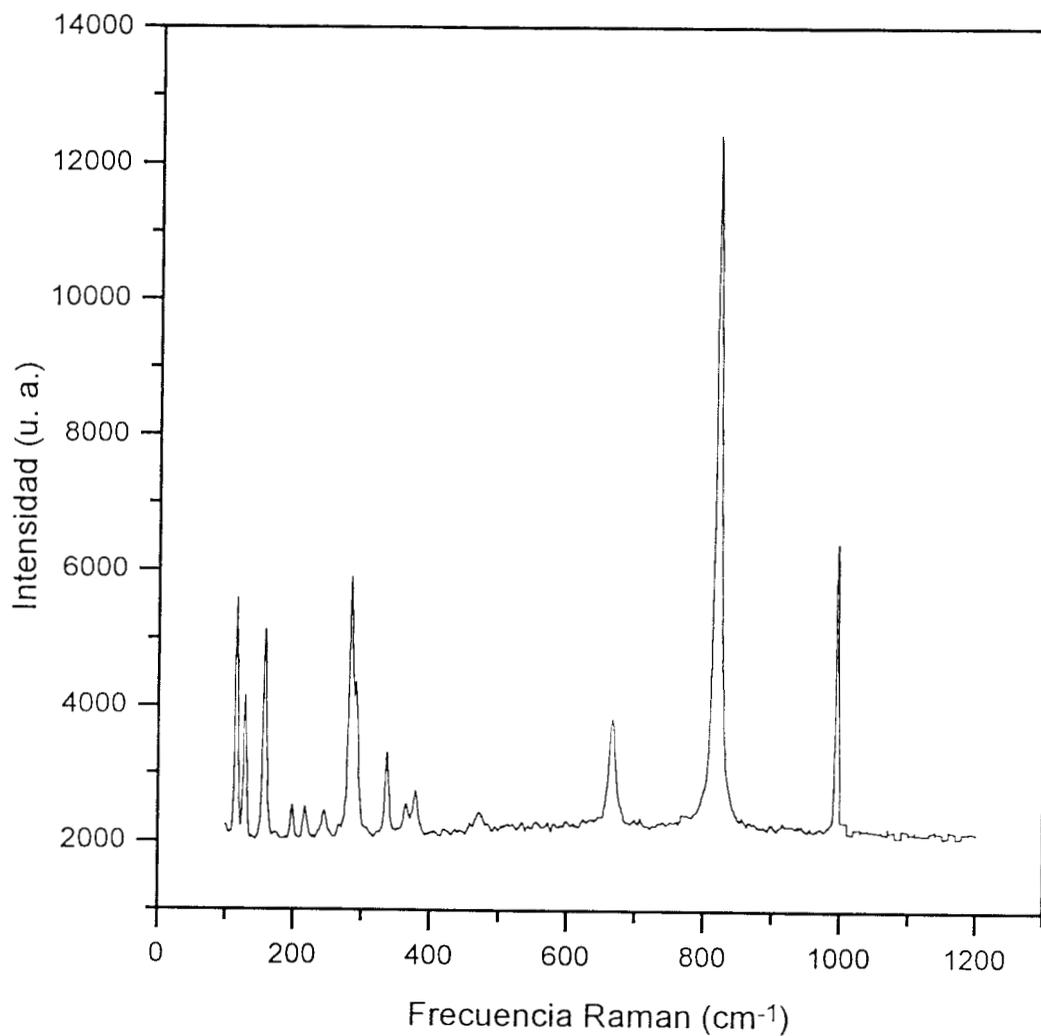


Figura D.1: Espectro Raman de la mezcla mecánica con un contenido de 10% MoO<sub>3</sub>

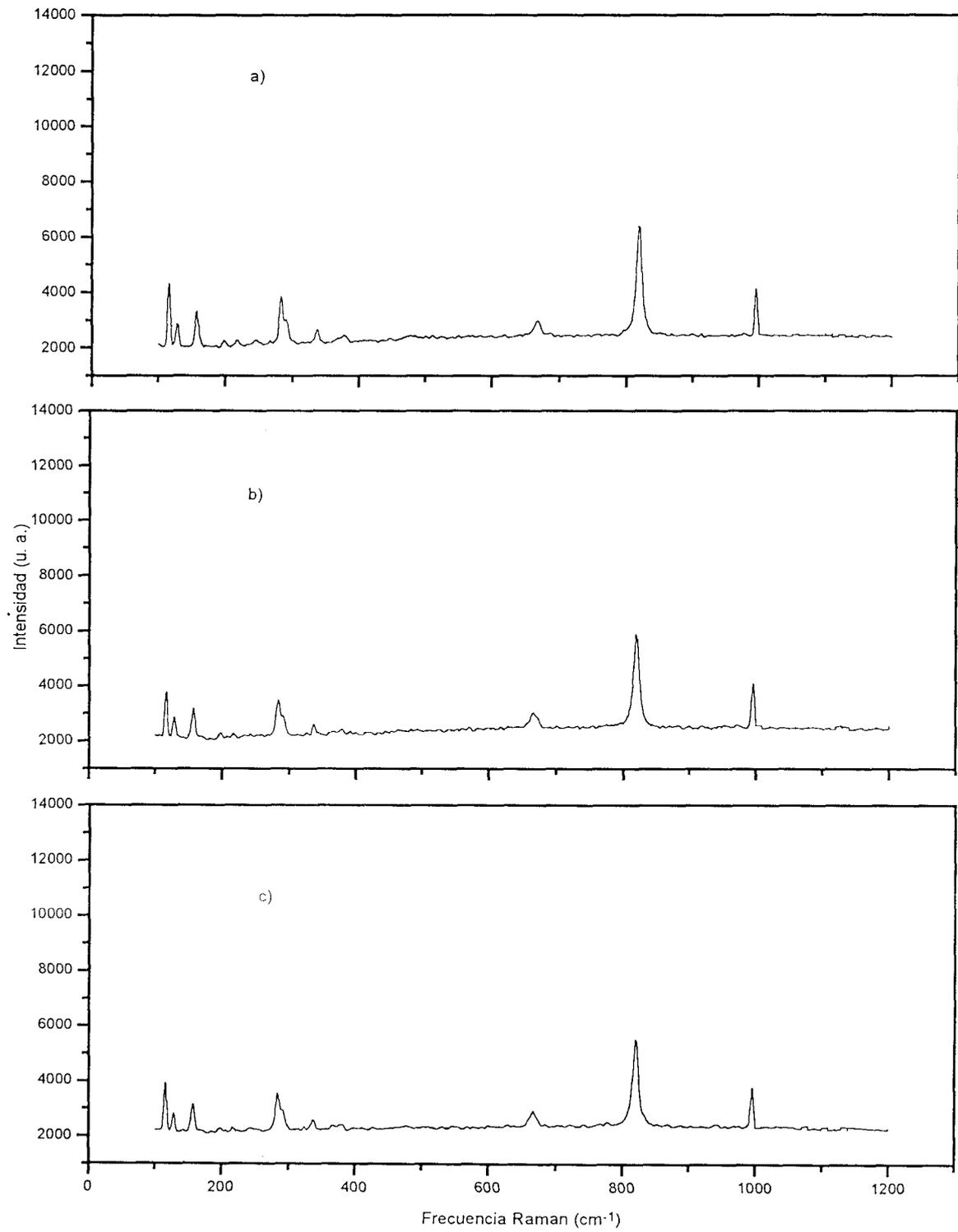


Figura D.2: Espectros Raman de las muestras con 10% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K a) 5 min, b) 20 min y c) 30 min

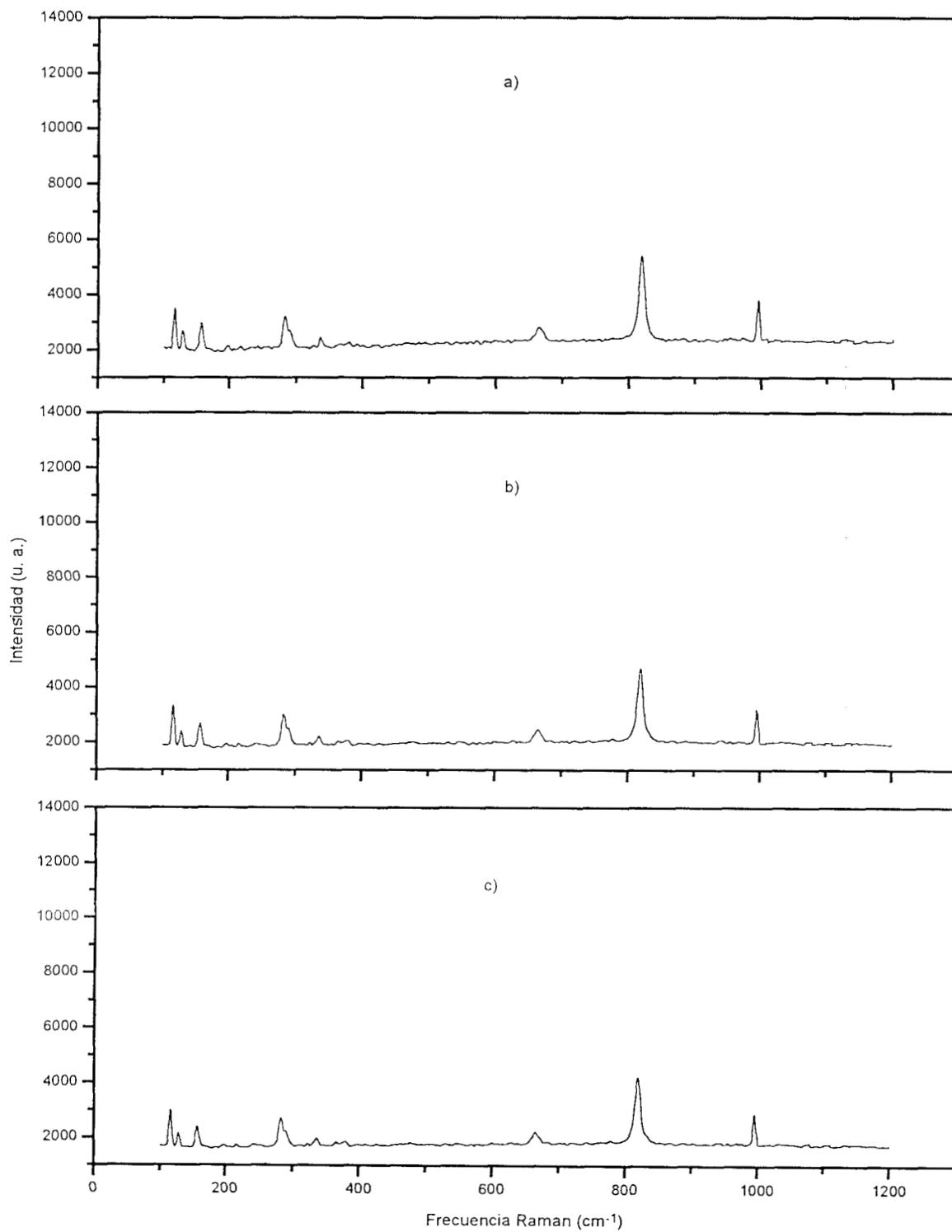


Figura D.3: Espectros Raman de las muestras con 10% MoO<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K a) 45 min, b) 60 min y c) 120 min

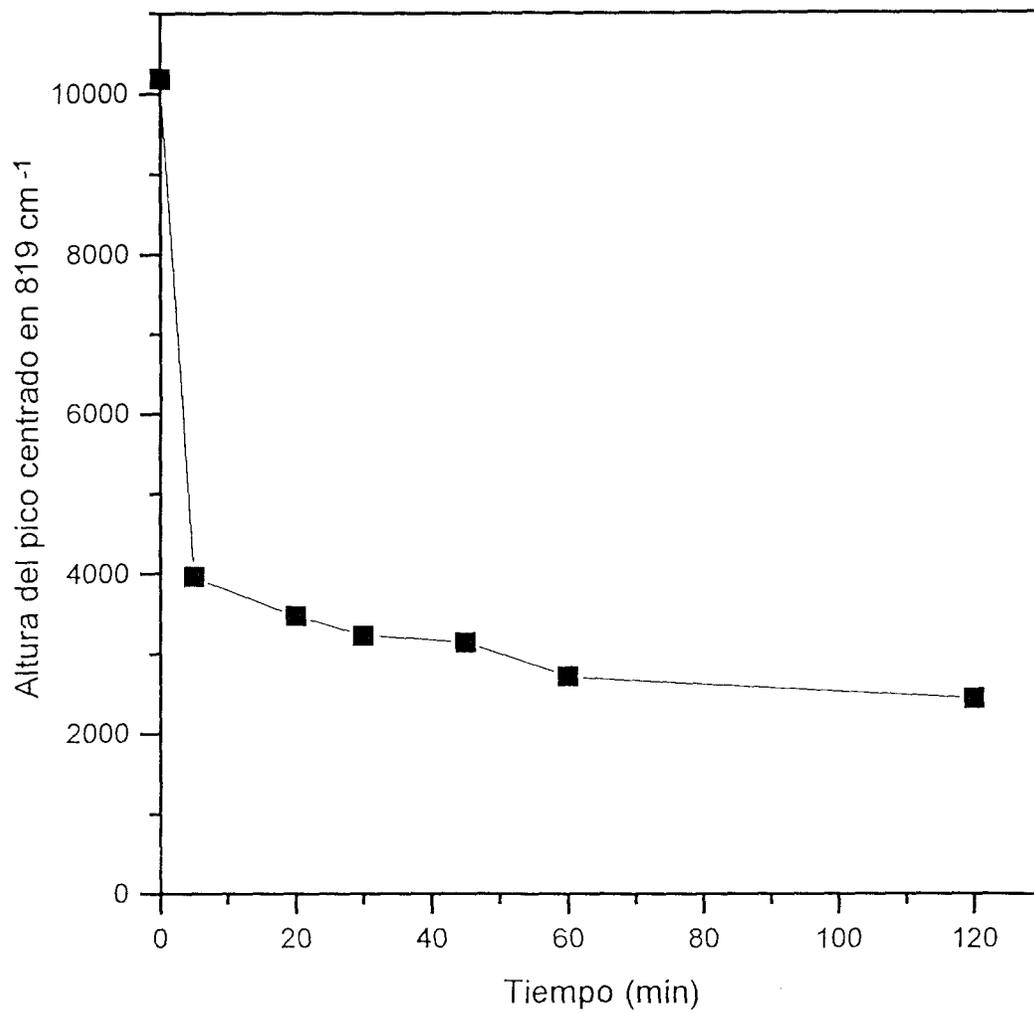


Figura D.4: Comportamiento de la altura del pico Raman centrado en 819 cm<sup>-1</sup> vs el tiempo de tratamiento térmico. Muestras con 10% MoO<sub>3</sub> a 723 K

## APÉNDICE E

### Datos obtenidos de los ajustes cinéticos utilizando la altura y área de la función gaussiana centrada en 3.4 eV

*Tabla E.1 Ajuste de los datos experimentales de la altura de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de orden cero*

#### TRATAMIENTO TERMICO A 723 K

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.3018	0.5853	0.9603
20	0.2115	0.3704	0.6402
30	0.1434	0.3449	0.5144
45	0.1066	0.2286	0.4053
60	0.0000	0.1523	0.3048
120	0.0000	0.1388	0.2231

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.2318	0.4452	0.7389
20	0.1941	0.3941	0.6558
30	0.1690	0.3601	0.6004
45	0.1314	0.3091	0.5173
60	0.0938	0.2580	0.4341
120	-0.0568	0.0539	0.1016
	$k_d = 0.0025$	$k_d = 0.0034$	$k_d = 0.0055$

#### TRATAMIENTO TERMICO A 773 K

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.4845	0.7431	1.0807
20	0.3750	0.6222	0.9146
30	0.1905	0.5580	0.8309
45	0	0.4093	0.7300
60	0	0.3665	0.5603
120	0	0.2798	0.4917

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.3428	0.6581	0.9740
20	0.2824	0.5999	0.8999
30	0.2421	0.5611	0.8504
45	0.1817	0.5029	0.7763
60	0.1213	0.4448	0.7021
120	-0.1204	0.2120	0.4055
	$k_d = 0.0040$	$k_d = 0.0038$	$k_d = 0.0049$

*Tabla E.2 Ajuste de los datos experimentales de la altura de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de 1er.orden*

**TRATAMIENTO TERMICO A 723 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.3018	0.5853	0.9603
20	0.2115	0.3704	0.6402
30	0.1434	0.3449	0.5144
45	0.1066	0.2286	0.4053
60	0.0000	0.1523	0.3048
120	0.0000	0.1388	0.2231

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.31374	0.58508	0.95799
20	0.19162	0.38987	0.64735
30	0.13794	0.30765	0.51589
45	0.08425	0.22865	0.38904
60	0.05145	0.18274	0.31493
120	0.00716	0.12631	0.22291
	<b>k<sub>d</sub> = 0.03289</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.03617</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.03583</b>

**TRATAMIENTO TERMICO A 773 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.4845	0.7431	1.0807
20	0.3750	0.6222	0.9146
30	0.1905	0.5580	0.8309
45	0.0000	0.4093	0.7300
60	0.0000	0.3665	0.5603
120	0.0000	0.2798	0.4917

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.52120	0.75763	1.09362
20	0.27305	0.60394	0.90561
30	0.17744	0.52735	0.81040
45	0.09296	0.44100	0.70138
60	0.04870	0.37989	0.62276
120	0.00367	0.26909	0.47445
	<b>k<sub>d</sub> = 0.0431</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02306</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.0218</b>

*Tabla E.3 Ajuste de los datos experimentales de la altura de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de 2o.orden*

**TRATAMIENTO TERMICO A 723 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.3018	0.5853	0.9603
20	0.2115	0.3704	0.6402
30	0.1434	0.3449	0.5144
45	0.1066	0.2286	0.4053
60	0.0000	0.1523	0.3048
120	0.0000	0.1388	0.2231

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.31357	0.58777	0.96405
20	0.16657	0.37704	0.62709
30	0.12691	0.30517	0.51157
45	0.09351	0.23808	0.40346
60	0.07403	0.19578	0.33516
120	0.04038	0.116646	0.20679
	$k_d = 0.18763$	$k_d = 0.06599$	$k_d = 0.04056$

**TRATAMIENTO TERMICO A 773 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.4845	0.7431	1.0807
20	0.3750	0.6222	0.9146
30	0.1905	0.5580	0.8309
45	0.0000	0.4093	0.7300
60	0.0000	0.3665	0.5603
120	0.0000	0.2798	0.4917

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.50603	0.75654	1.09313
20	0.23069	0.59816	0.8986
30	0.16928	0.5261	0.80827
45	0.12098	0.44682	0.70756
60	0.09412	0.38942	0.63373
120	0.04985	0.26186	0.46692
	$k_d = 0.15724$	$k_d = 0.02563$	$k_d = 0.01857$

*Tabla E.4 Ajuste de los datos experimentales de la área de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de orden cero*

**TRATAMIENTO TERMICO A 723 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.2317	0.4811	0.7386
20	0.2529	0.3036	0.3962
30	0.1550	0.3431	0.2980
45	0.1390	0.2112	0.3156
60	0.0000	0.1431	0.2042
120	0.0000	0.0960	0.1362

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.27012	0.47575	0.72725
20	0.18992	0.34718	0.42684
30	0.15016	0.28431	0.32299
45	0.10558	0.21472	0.23998
60	0.07423	0.16656	0.26161
120	0.01814	0.08318	0.17013
	<b>k<sub>d</sub> = 0.02349</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02455</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.05145</b>

**TRATAMIENTO TERMICO A 773 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.5317	0.6735	0.8037
20	0.3039	0.5485	0.7883
30	0.1747	0.4653	0.6894
45	0.0000	0.2438	0.5775
60	0.0000	0.2087	0.5058
120	0.0000	0.1363	0.3636

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.55544	0.70224	0.92671
20	0.26708	0.50667	0.75639
30	0.16392	0.41166	0.6688
45	0.07882	0.30714	0.56698
60	0.03790	0.23536	0.49221
120	0.00203	0.11305	0.34562
	<b>k<sub>d</sub> = 0.04881</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02506</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02058</b>

*Tabla E.5 Ajuste de los datos experimentales de la área de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de 1er. orden*

**TRATAMIENTO TERMICO A 723 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.2317	0.4811	0.7386
20	0.2529	0.3036	0.3962
30	0.1550	0.3431	0.2980
45	0.1390	0.2112	0.3156
60	0.0000	0.1431	0.2042
120	0.0000	0.096	0.1362

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.27012	0.47575	0.72725
20	0.18992	0.34718	0.42684
30	0.15016	0.28431	0.32299
45	0.10558	0.21472	0.23998
60	0.07423	0.16656	0.26161
120	0.01814	0.08318	0.17013
	<b>k<sub>d</sub> = 0.02349</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02455</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.05145</b>

**TRATAMIENTO TERMICO A 773 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.5317	0.6735	0.8037
20	0.3039	0.5485	0.7883
30	0.1747	0.4653	0.6894
45	0.0000	0.2438	0.5775
60	0.0000	0.2087	0.5058
120	0.0000	0.1363	0.3636

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.55544	0.70224	0.92671
20	0.26708	0.50667	0.75639
30	0.16392	0.41166	0.6688
45	0.07882	0.30714	0.56698
60	0.0379	0.23536	0.49221
120	0.00203	0.11305	0.34562
	<b>k<sub>d</sub> = 0.04881</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02506</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.02058</b>

*Tabla E.6 Ajuste de los datos experimentales de la área de la función gaussiana localizada en 3.4 eV utilizando una ecuación cinética de 2o. orden*

**TRATAMIENTO TERMICO A 723 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.2317	0.4811	0.7386
20	0.2529	0.3036	0.3962
30	0.1550	0.3431	0.2980
45	0.1390	0.2112	0.3156
60	0.0000	0.1431	0.2042
120	0.0000	0.096	0.1362

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.26251	0.48503	0.73639
20	0.17278	0.32993	0.40573
30	0.14072	0.27196	0.32307
45	0.11008	0.21523	0.25544
60	0.09039	0.17808	0.21679
120	0.05270	0.10535	0.15139
	<b>k<sub>d</sub> = 0.13188</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.06461</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.10082</b>

**TRATAMIENTO TERMICO A 773 K**

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - exp.	20% MoO <sub>3</sub> - exp.	30% MoO <sub>3</sub> - exp.
5	0.5317	0.6735	0.8037
20	0.3039	0.5485	0.7883
30	0.1747	0.4653	0.6894
45	0.0000	0.2438	0.5775
60	0.0000	0.2087	0.5058
120	0.0000	0.1363	0.3636

Tiempo (min)	10% MoO <sub>3</sub> - ajuste	20% MoO <sub>3</sub> - ajuste	30% MoO <sub>3</sub> - ajuste
5	0.54559	0.70556	0.92423
20	0.21977	0.48025	0.75097
30	0.15719	0.39596	0.66790
45	0.11014	0.31344	0.57325
60	0.08477	0.25938	0.50245
120	0.04412	0.15349	0.33790
	<b>k<sub>d</sub> = 0.18116</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.04433</b>	<b>k<sub>d</sub> = 0.01711</b>

## APÉNDICE F

**Datos estadísticos de los parámetros obtenidos con los ajustes realizados mediante las ecuaciones cinéticas de orden cero, primer orden y segundo orden para la altura de la gaussiana centrada en 3.4 eV**

*Tabla F.1: Valores de los parámetros obtenidos con un ajuste usando una ecuación cinética de orden cero*

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_0 - k_d t$$

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.2443	0.04457
k <sub>d</sub>	0.002509	0.0007471

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.4622	0.06975
k <sub>d</sub>	0.003403	0.001169

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.7667	0.104
k <sub>d</sub>	0.005542	0.001743

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.363	0.1002
k <sub>d</sub>	0.004028	0.00168

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.6775	0.05407
k <sub>d</sub>	0.003879	0.0009064

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.9988	0.06689
k <sub>d</sub>	0.004944	0.001121

Tabla F.2: Valores de los parámetros obtenidos con un ajuste utilizando una ecuación cinética de primer orden

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_{\infty} + \{[\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_{\infty}\} \exp(-k_d t)$$

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.3697	0.05083
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	3.013x10 <sup>-10</sup>	0.04070
k <sub>d</sub>	0.03286	0.01171

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.6775	0.04576
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.1190	0.03298
k <sub>d</sub>	0.03618	0.007287

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	1.105	0.01761
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.2108	0.01284
k <sub>d</sub>	0.03583	0.001744

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.6473	0.1398
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	5.979x10 <sup>-10</sup>	0.08322
k <sub>d</sub>	0.04320	0.02109

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.8219	0.03927
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.2320	0.0499
k <sub>d</sub>	0.02306	0.005214

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	1.171	0.05543
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.4195	0.07609
k <sub>d</sub>	0.0218	0.005762

*Tabla F.3: Valores de los parámetros obtenidos con un ajuste utilizando una ecuación cinética de segundo orden*

$$[\text{MoO}_3] = [\text{MoO}_3]_{\infty} + \frac{[\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_{\infty}}{1 + \left\{ [\text{MoO}_3]_0 - [\text{MoO}_3]_{\infty} \right\} (k_d t)}$$

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.4439	0.2082
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	1.206x10 <sup>-9</sup>	0.08691
k <sub>d</sub>	0.1874	0.2289

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.7243	0.08424
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.009143	0.07228
k <sub>d</sub>	0.066	0.03148

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 723 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	1.181	0.04847
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.03248	0.04227
k <sub>d</sub>	0.04055	0.00699

10% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.8426	0.7902
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	2.151x10 <sup>-50</sup>	0.1689
k <sub>d</sub>	0.1576	0.2597

20% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.831	0.05669
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.03059	0.1272
k <sub>d</sub>	0.02562	0.01437

30% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tratamiento térmico a 773 K

Parámetro	Valor	Error Estándar
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	1.183	0.07525
[MoO <sub>3</sub> ] <sub>∞</sub>	0.1544	0.1842
k <sub>d</sub>	0.01856	0.01151

*Tabla F.4: Valores de los datos obtenidos de los ajustes usando las diferentes ecuaciones cinéticas para los datos de migración generalizada.*

Ajuste con una ecuación cinética de orden cero

Parámetro	Valor	Error Estándar
$[\text{MoO}_3]_0$	0.791	0.05327
$k_d$	0.008015	0.000893

Ajuste con una ecuación cinética de primer orden

Parámetro	Valor	Error Estándar
$[\text{MoO}_3]_0$	1.219	0.05763
$[\text{MoO}_3]_\infty$	$6.310 \times 10^{-10}$	0.04515
$k_d$	0.03361	0.004067

Ajuste con una ecuación cinética de segundo orden

Parámetro	Valor	Error Estándar
$[\text{MoO}_3]_0$	1.485	0.2163
$[\text{MoO}_3]_\infty$	$3.392 \times 10^{-9}$	0.08549
$k_d$	0.05879	0.02151

## APÉNDICE G

### Obtención del coeficiente de difusión de $\text{MoO}_x$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ( $D_{\text{MoO}_x}$ )

Tabla G.1

*Valores del coeficiente de difusión ( $D_{\text{MoO}_x}$ )*

1 - erf (y)	x ( $\mu\text{m}$ )	y	$D_{\text{MoO}_x}$ ( $\mu\text{m}^2/\text{h}$ )	$D_{\text{MoO}_x}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
0.80	70	0.1792	381.47	$1.06 \times 10^{-9}$
0.75	180	0.2245	1607.13	$4.46 \times 10^{-9}$
0.47	400	0.5110	1531.26	$4.25 \times 10^{-9}$
0.30	500	0.7329	1162.61	$3.23 \times 10^{-9}$
0.06	640	1.3330	576.54	$1.60 \times 10^{-9}$
0.01	710	1.8250	358.59	$1.05 \times 10^{-9}$

De aquí tomamos los valores del coeficiente de difusión y obtenemos un valor promedio de:  $D_{\text{MoO}_x} = 2.61 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabla G.2

*Valores de  $y$  y  $1 - \text{erf}(y)$*

x	y	1 - erf(y)
25	0.0408	0.9540
50	0.0815	0.9083
100	0.1631	0.8177
200	0.3262	0.6448
300	0.4894	0.4890
400	0.6525	0.3562
500	0.8156	0.2489
600	0.9790	0.1664
700	1.1418	0.1072
800	1.3049	0.0651
900	1.4681	0.0383
1000	1.6312	0.0213

## APÉNDICE H

### Obtención de la energía de brecha ( $E_g$ )

El análisis de la energía de brecha se realizó para relacionar los cambios en  $E_g$  con las especies presentes en la superficie del soporte vía el análisis que realizó Weber [30].

Se tiene que el coeficiente de absorción esta definido por la expresión:

$$\text{Coef. Abs.} \propto \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}}{h\nu} \quad (\text{H.1})$$

y como el coeficiente de dispersión,  $S$ , es aproximadamente constante cuando el tamaño de partícula es similar, entonces  $F(R_\infty)$  es proporcional al coeficiente de absorción, por lo tanto, al substituir  $F(R_\infty)$  en la ecuación (H.1) se llega a la expresión:

$$[F(R_\infty) \cdot h\nu]^2 = h\nu - E_g \quad (\text{H.2})$$

donde al graficar  $[F(R_\infty) \cdot h\nu]^2$  vs  $h\nu$  se obtiene una línea recta con intersección en el eje correspondiente a la energía obteniéndose así el valor para  $E_g$ .

En las Figuras H.1 - H.23 se muestra como se obtuvo cada uno de los valores de la energía de brecha para diferentes muestras.

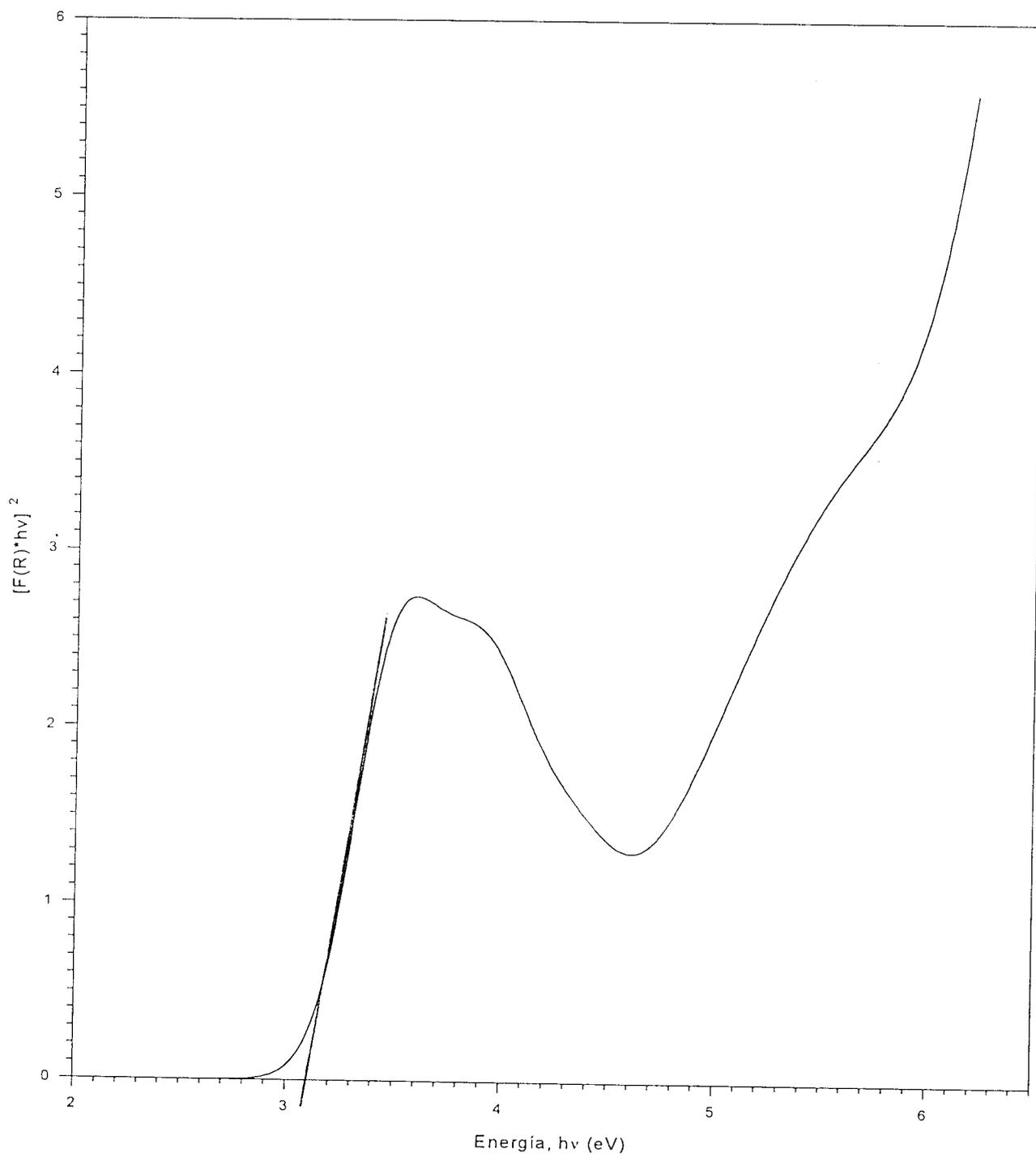


Figura H.1: Energía de brecha del  $\text{MoO}_3$

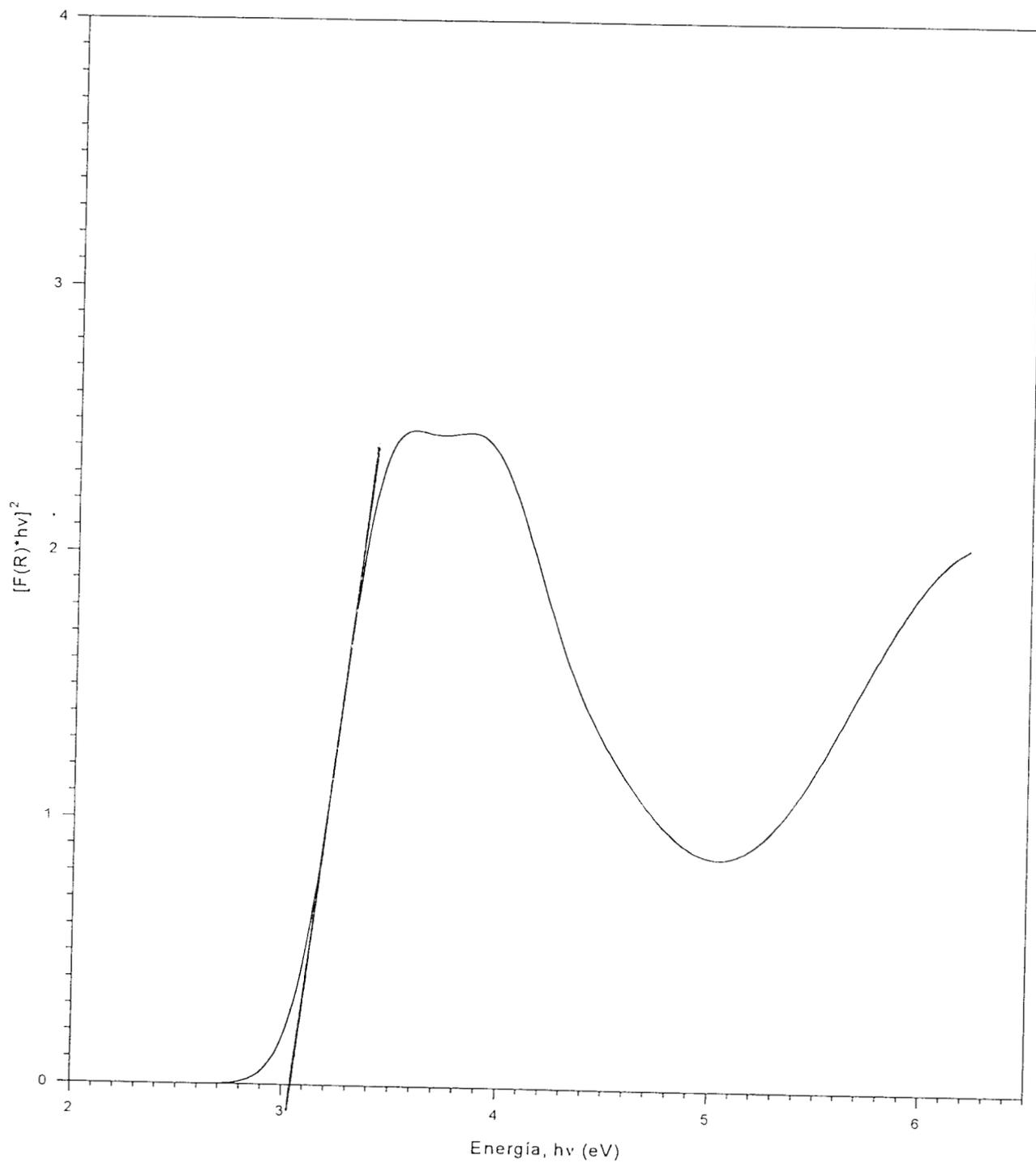


Figura H.2: Energía de brecha de la mezcla mecánica con 10%  $\text{MoO}_3$   
(Mezclado con mortero de ágata y espátula)

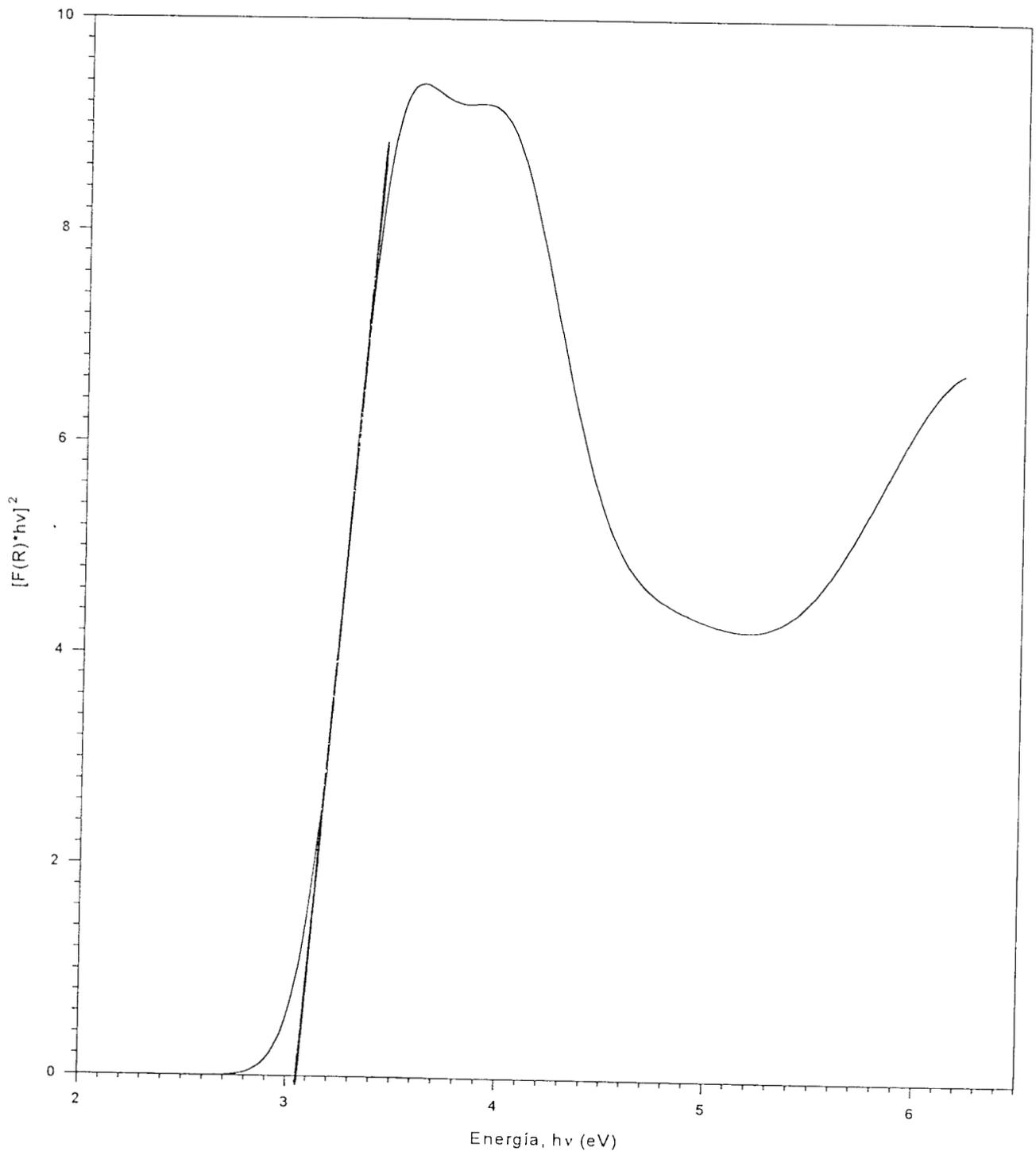


Figura H.3: Energía de brecha de la mezcla mecánica con 20%  $\text{MoO}_3$   
(Mezclado con mortero de ágata y espátula)

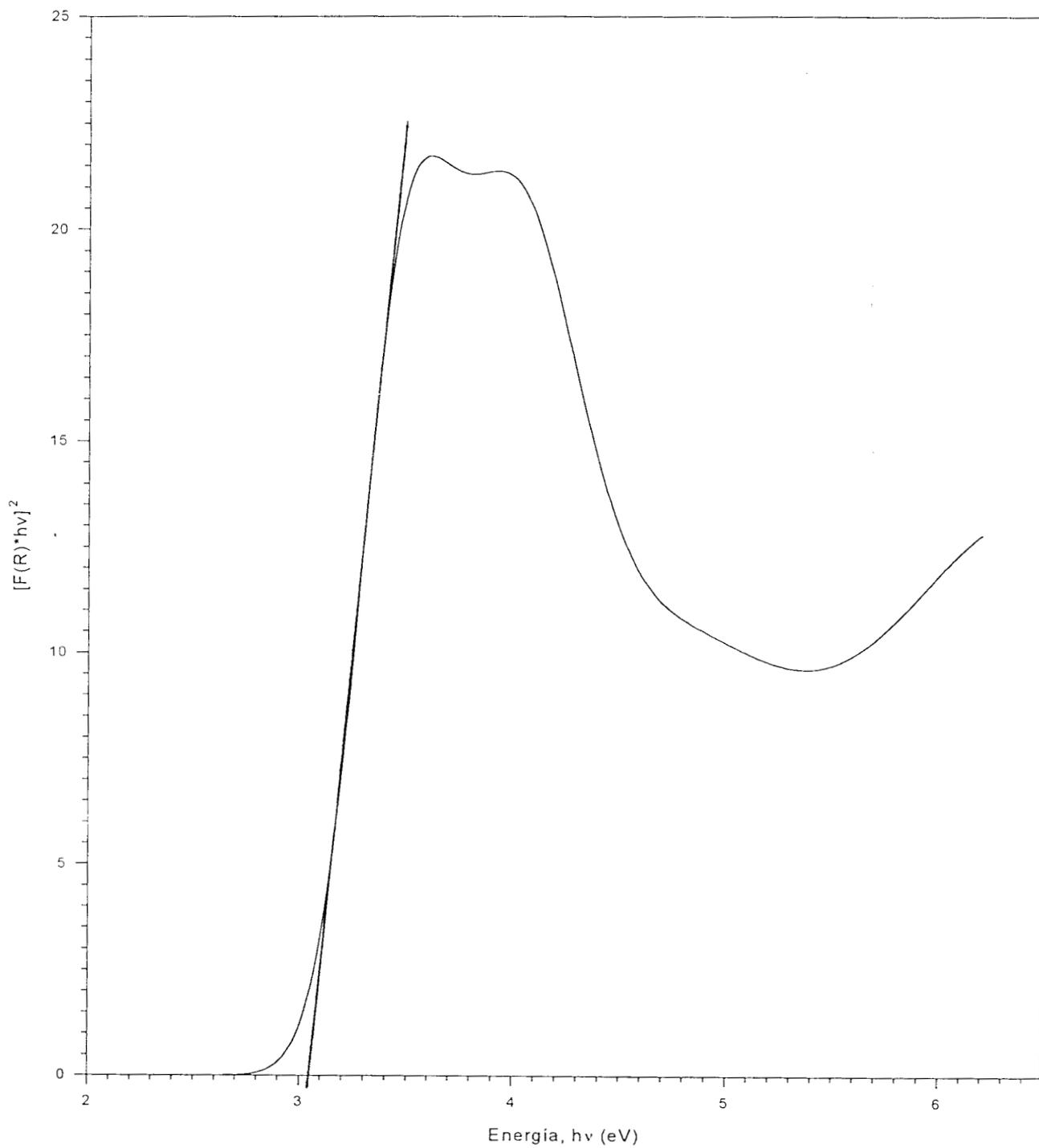


Figura H.4: Energía de brecha de la mezcla mecánica con 30%  $\text{MoO}_3$   
(Mezclado con mortero de ágata y espátula)

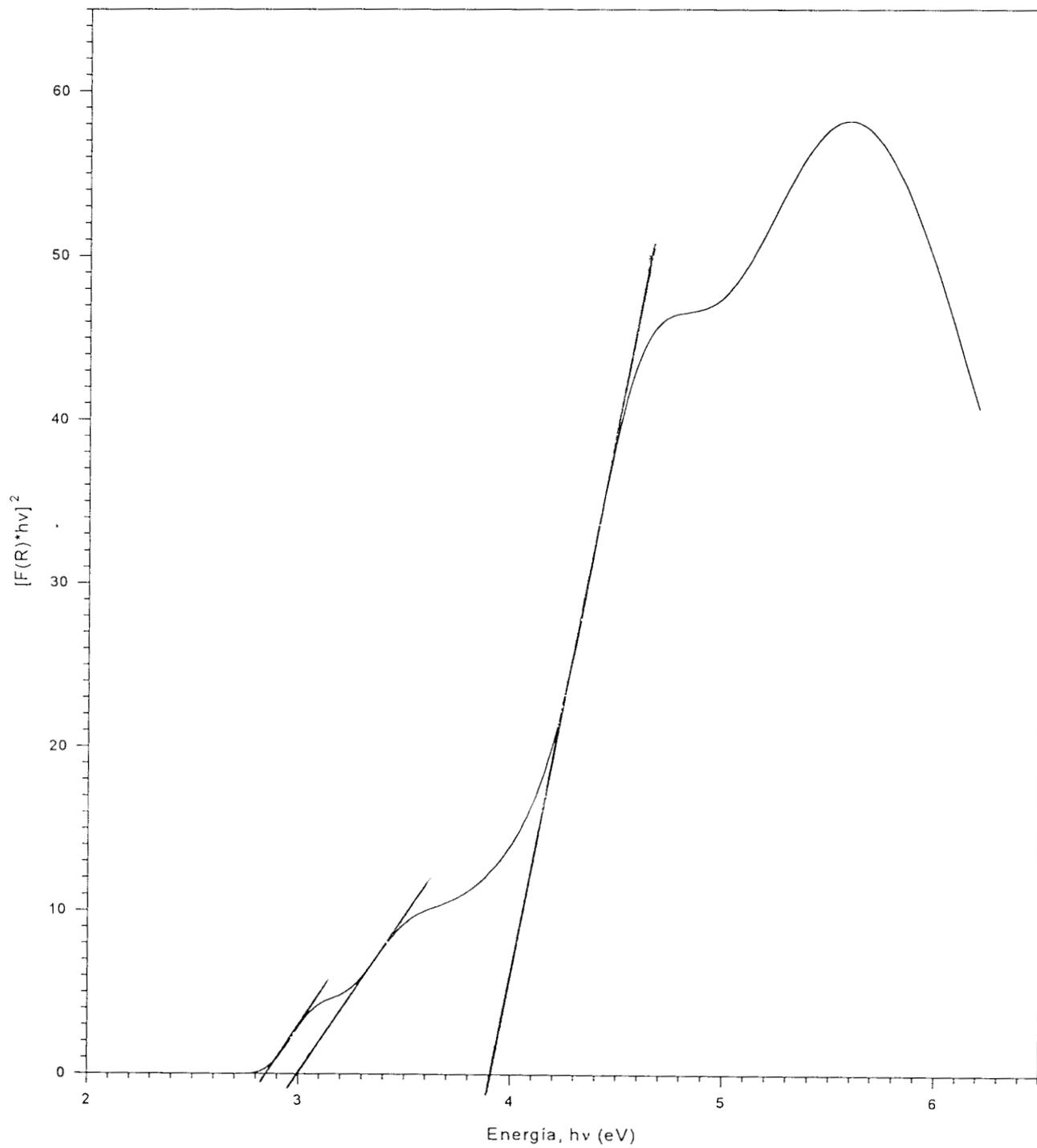


Figura H.5: Energía de brecha de la mezcla mecánica con 30%  $\text{MoO}_3$   
(Mezclado con mortero de ágata y pistilo)

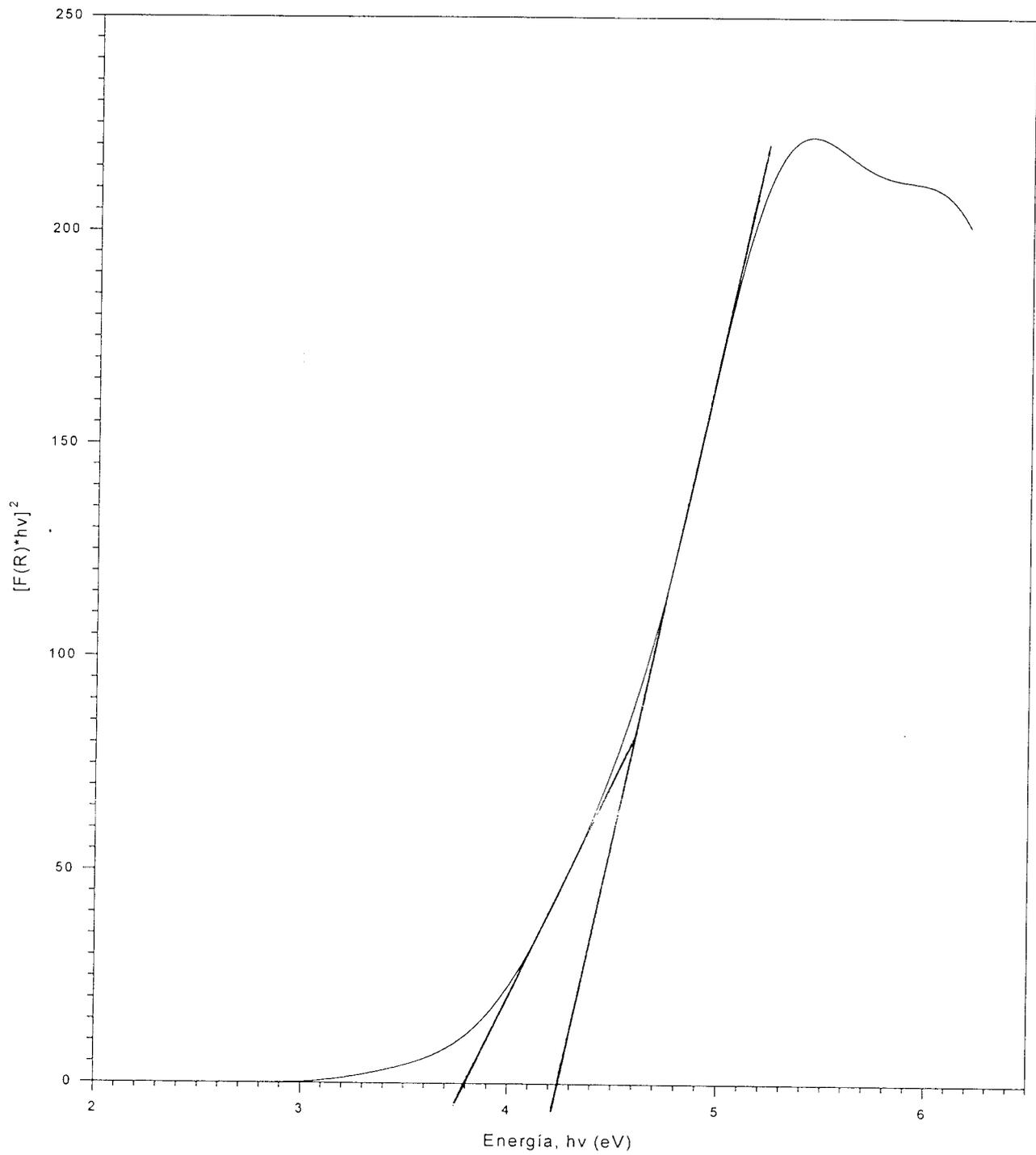


Figura H.6: Energía de brecha de la muestra con 10%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 723 K durante 5 min

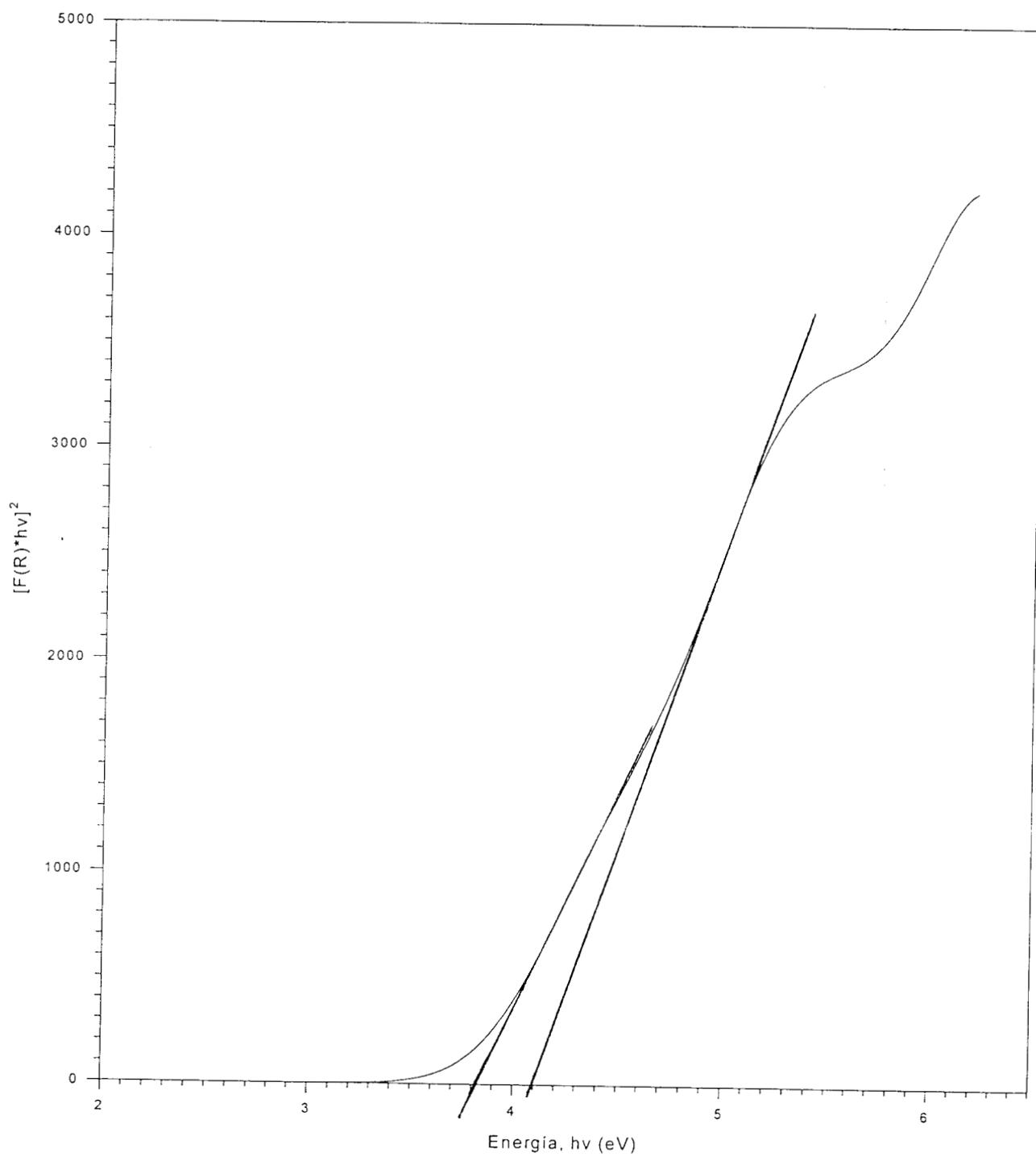


Figura H.7: Energía de brecha de la muestra con 10% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 723 K durante 45 min

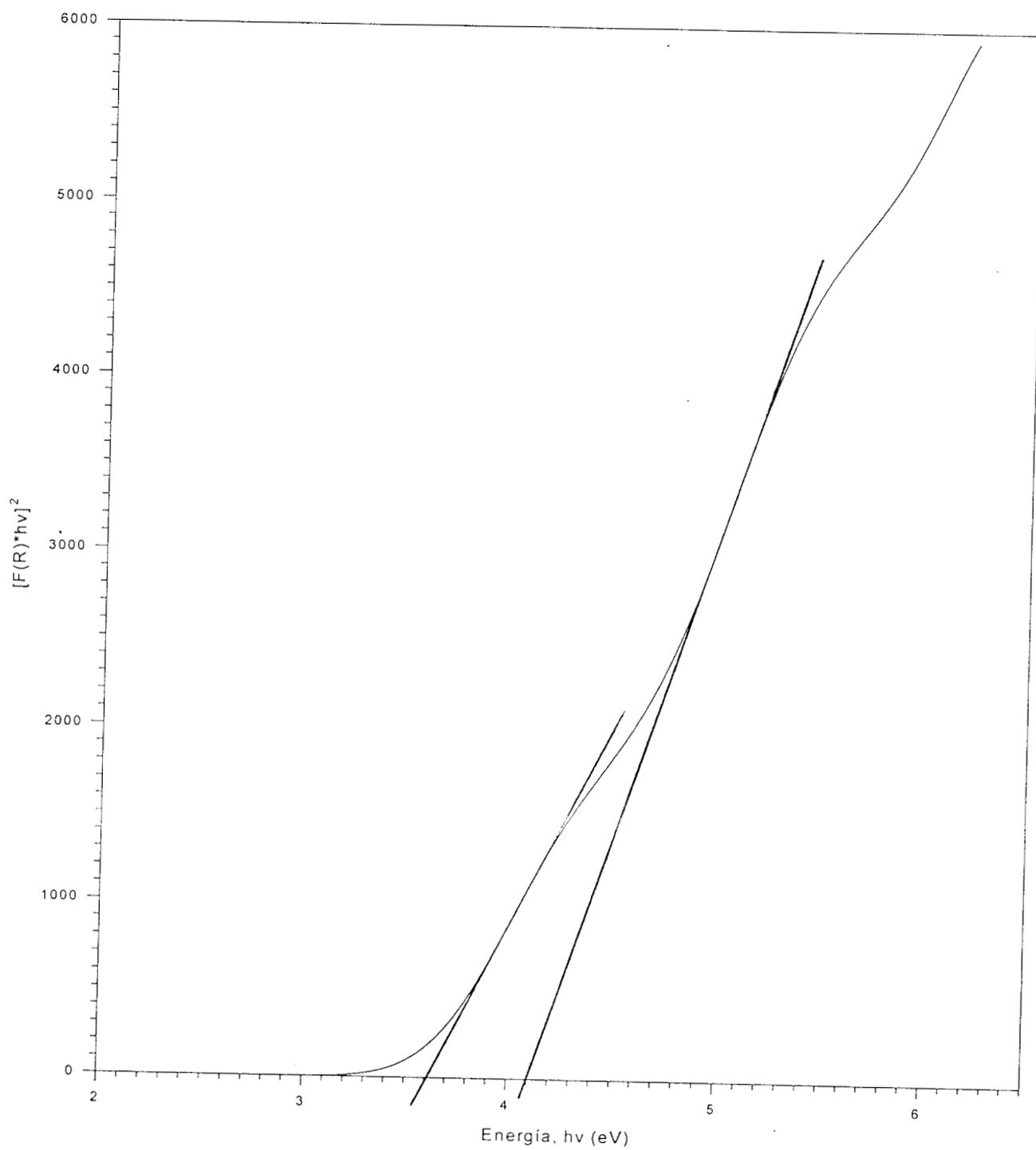


Figura H.8: Energía de brecha de la muestra con 10% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 723 K durante 120 min

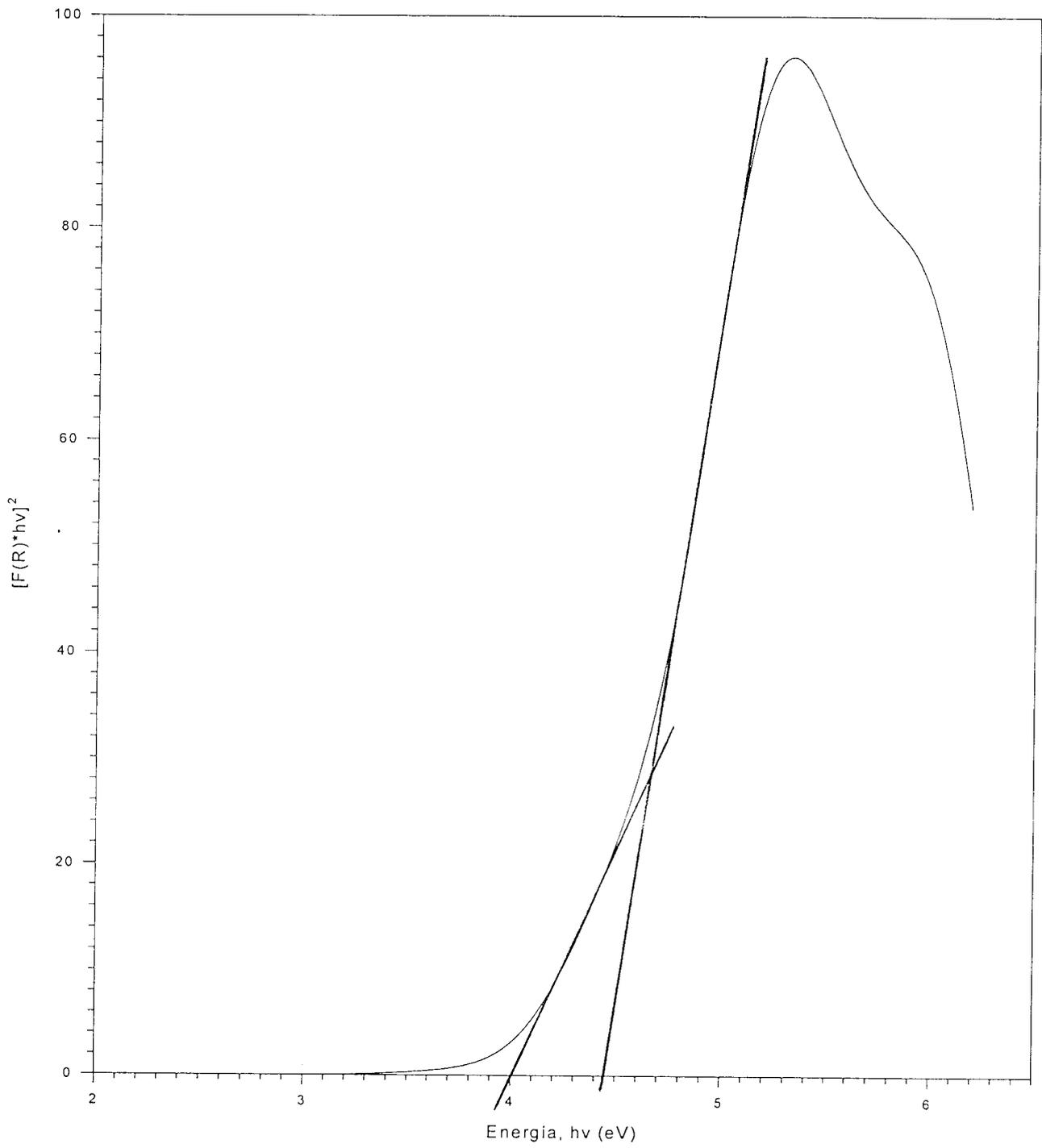


Figura H.9: Energía de brecha de la muestra con 10% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 5 min

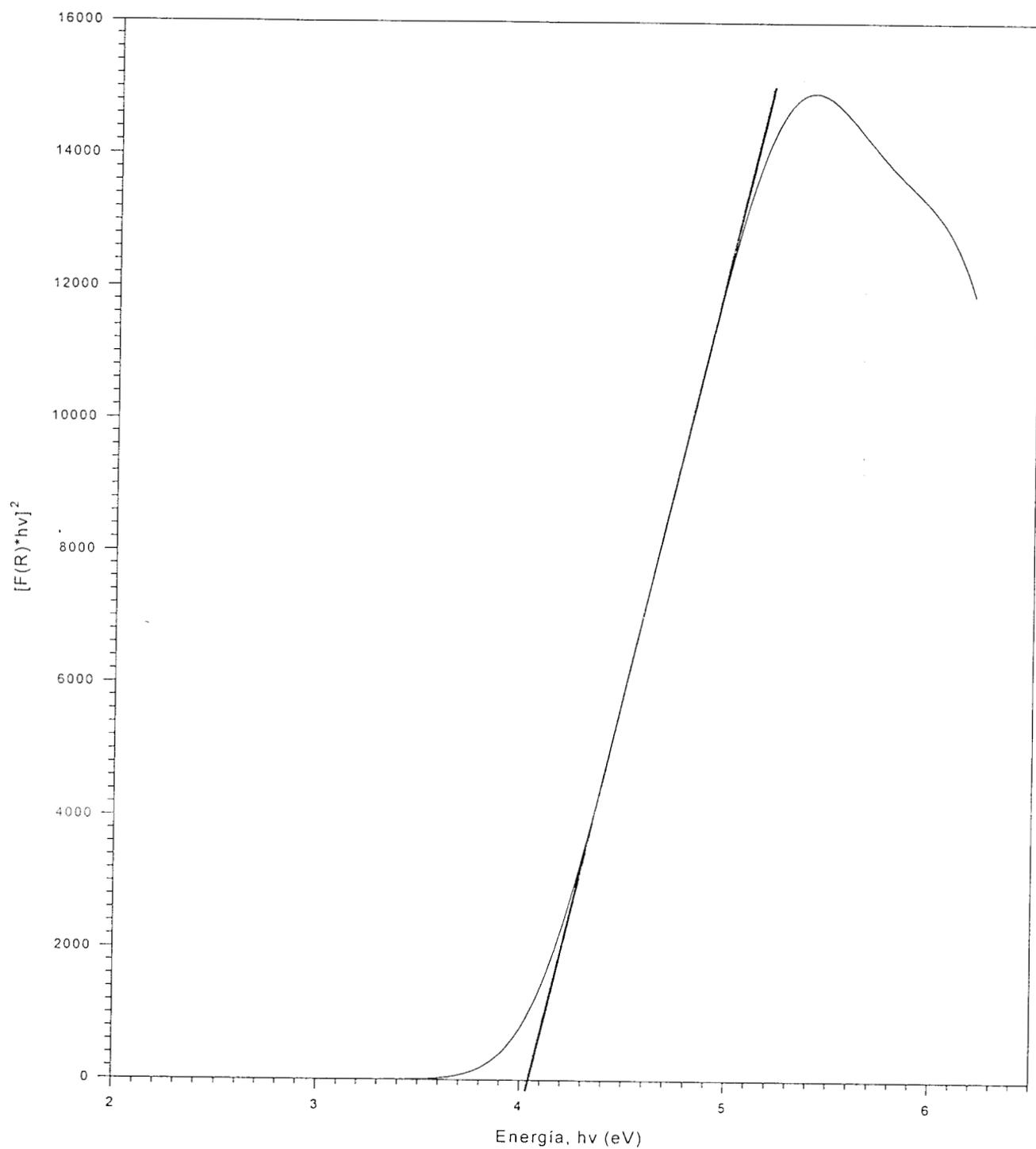


Figura H.10: Energía de brecha de la muestra con 10%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 773 K durante 45 min

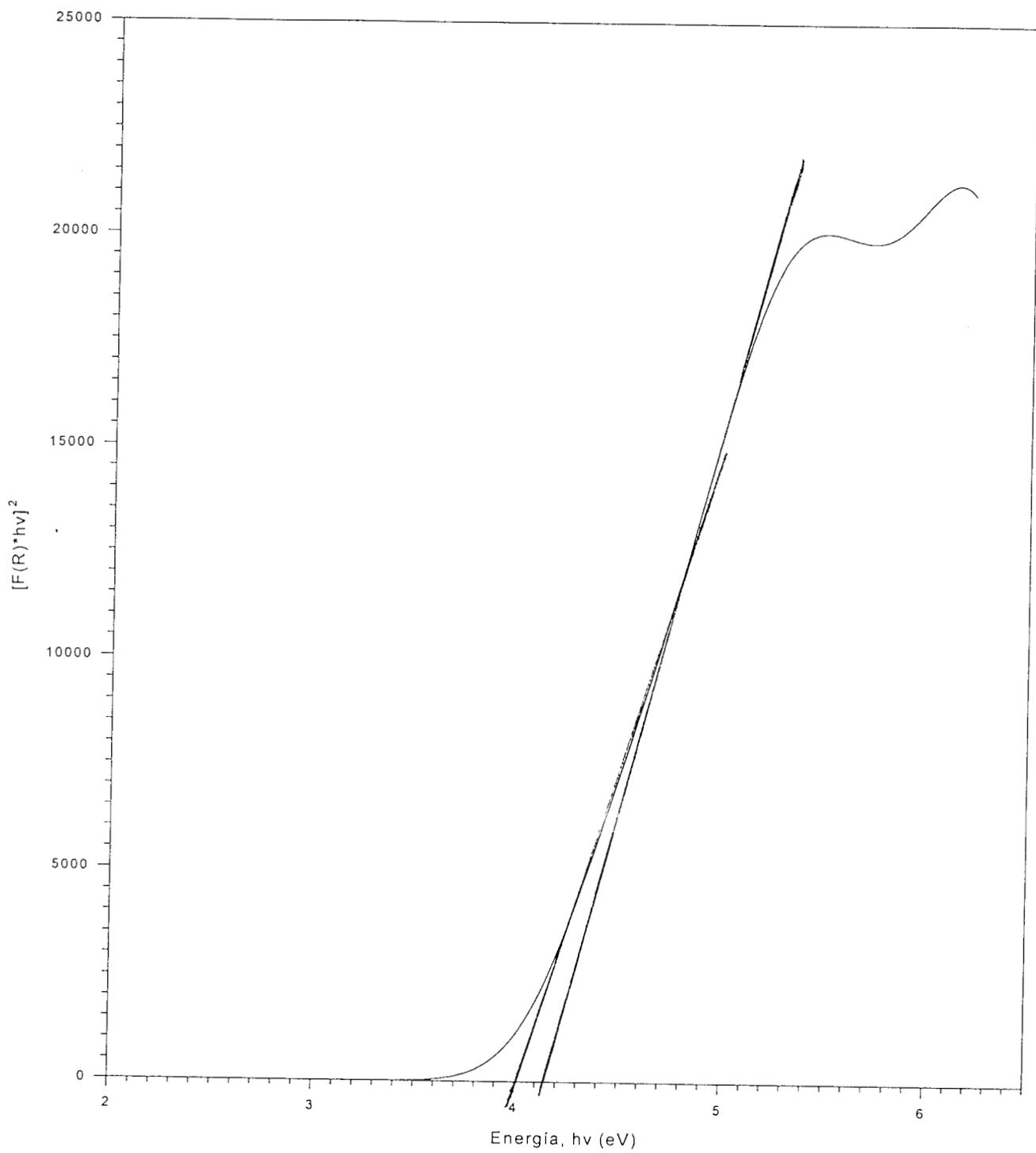


Figura H.11: Energía de brecha de la muestra con 10%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 773 K durante 120 min

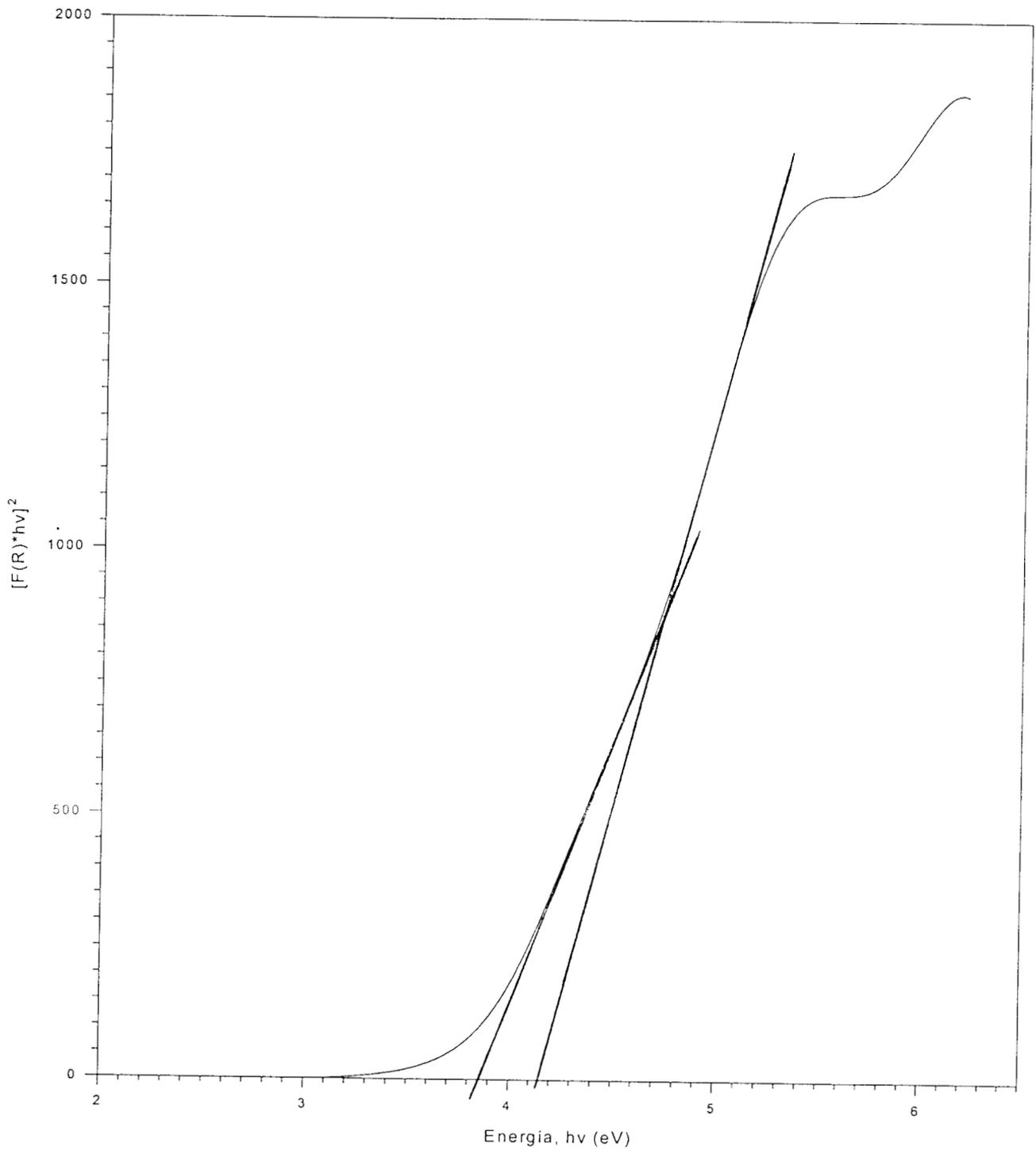


Figura H.12: Energía de brecha de la muestra con 20%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 723 K durante 5 min

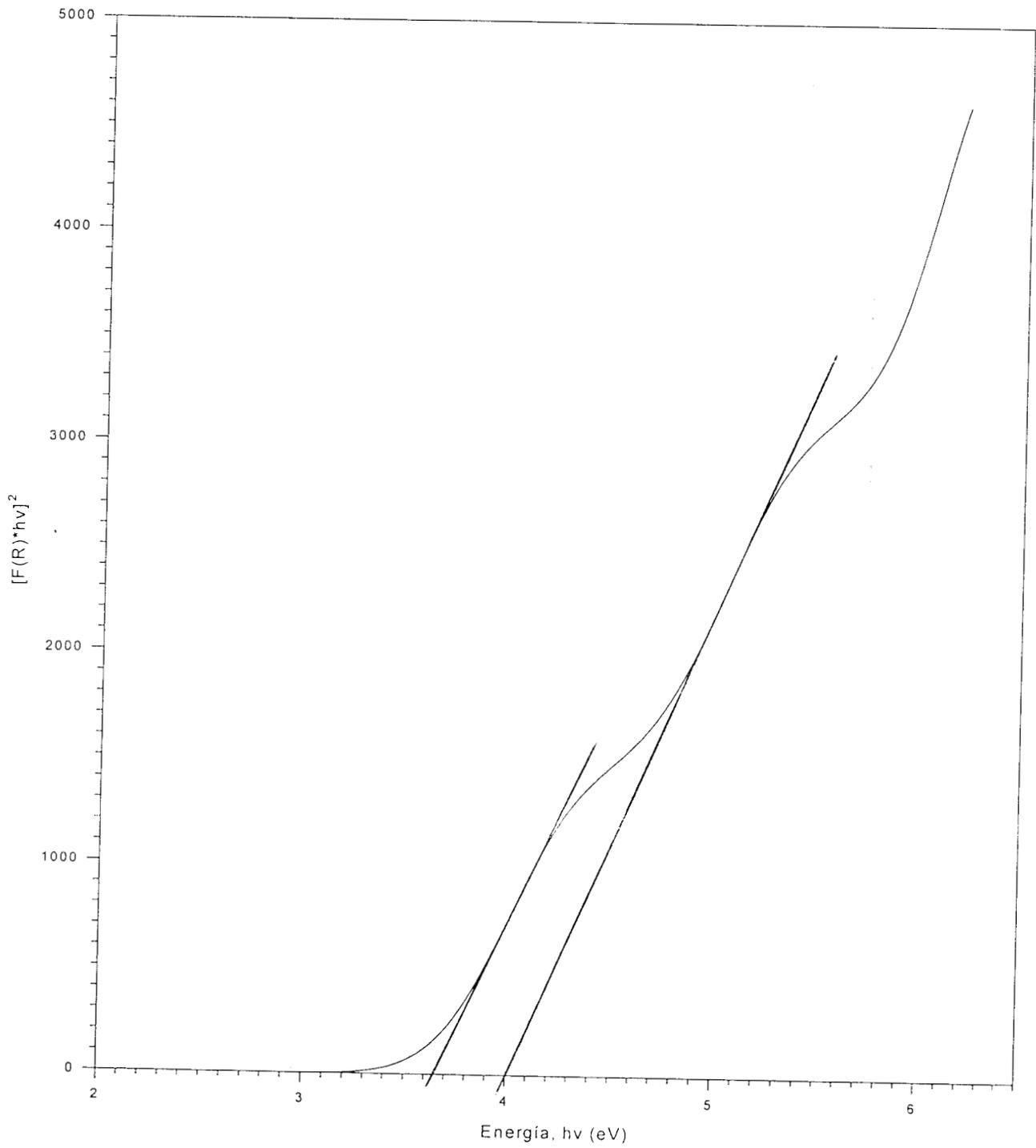


Figura H.13: Energía de brecha de la muestra con 20%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 723 K durante 45 min

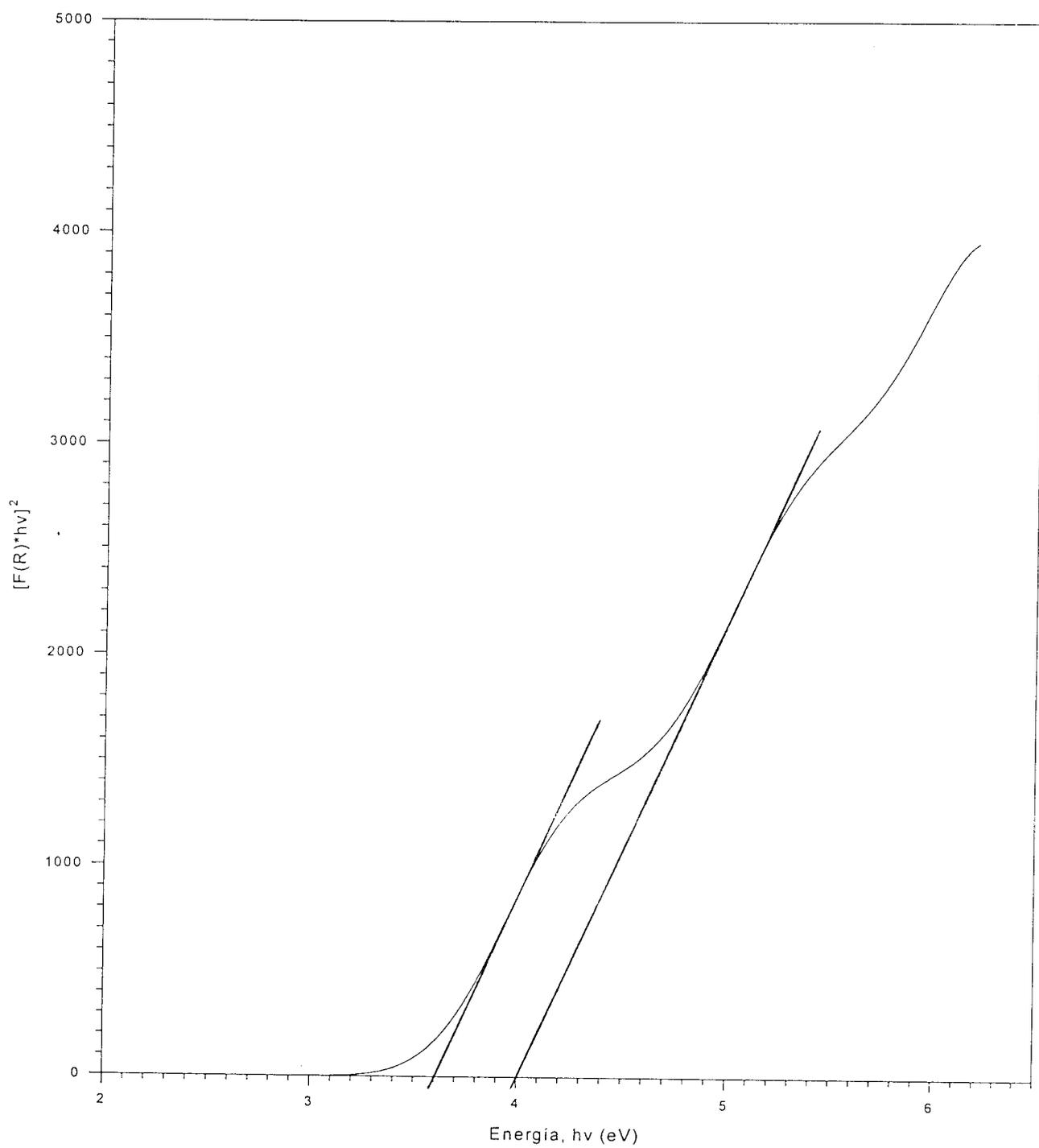


Figura H.14: Energía de brecha de la muestra con 20%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 723 K durante 120 min

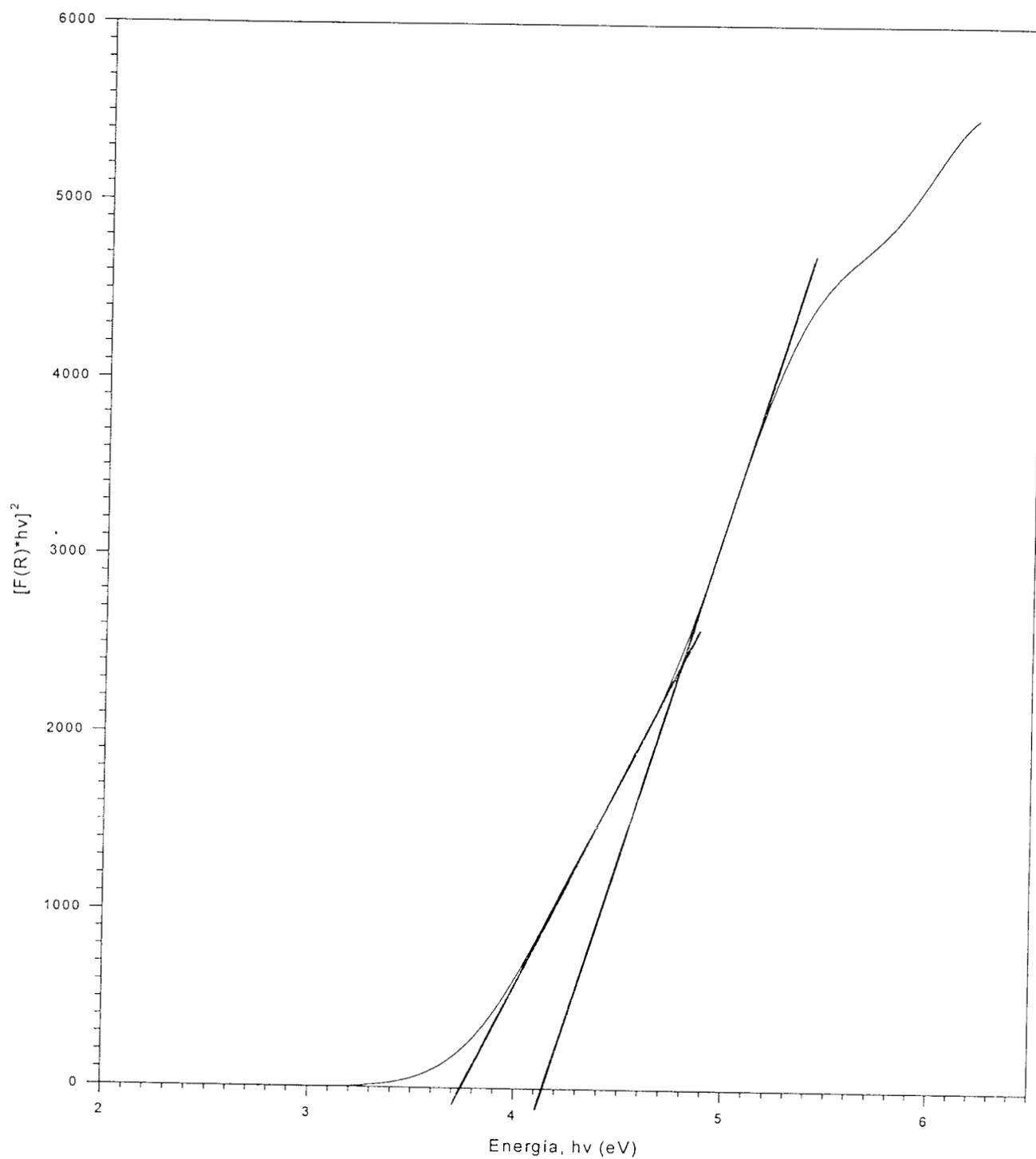


Figura H.15: Energía de brecha de la muestra con 20%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 773 K durante 5 min

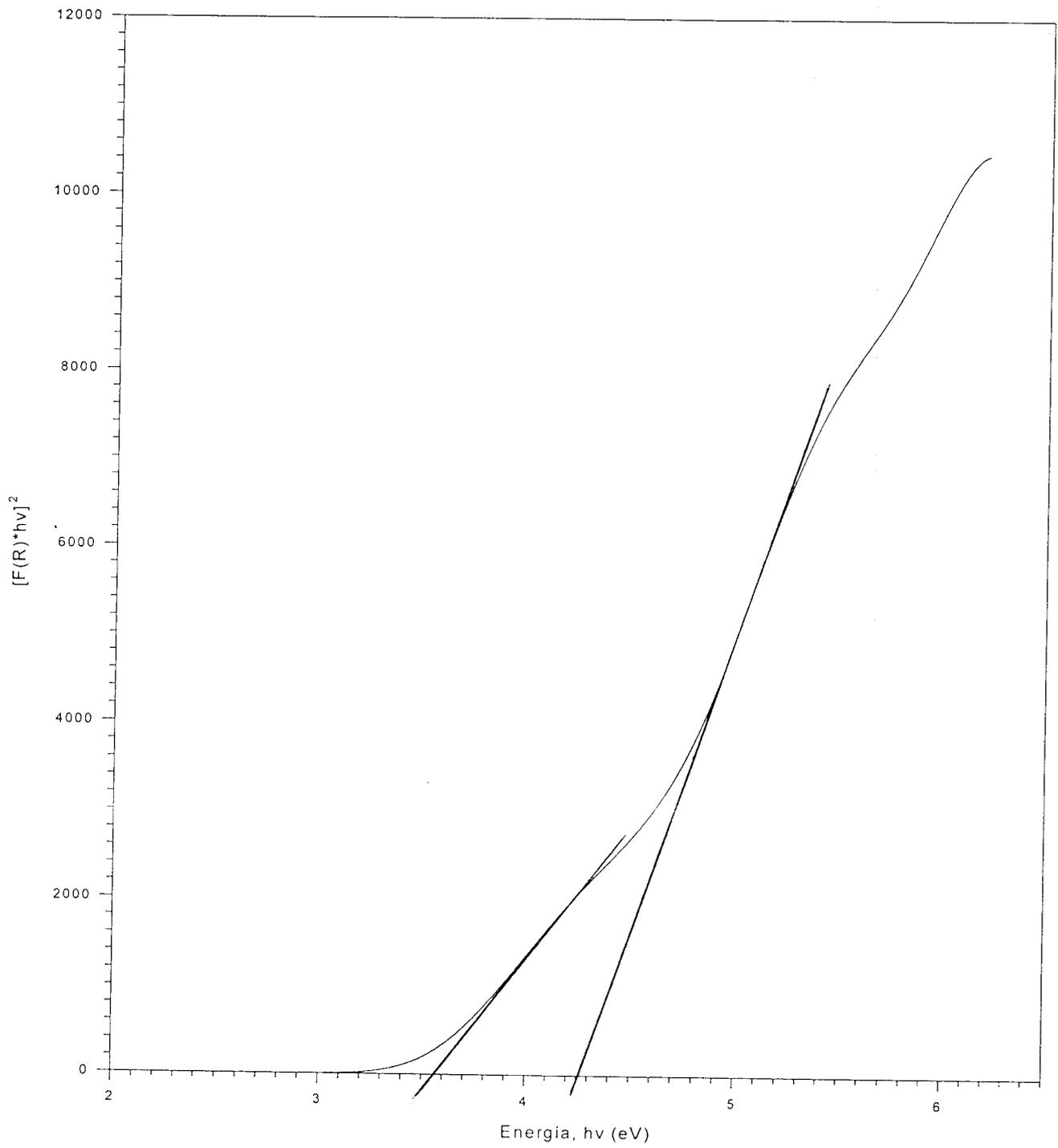


Figura H.16: Energía de brecha de la muestra con 20% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 45 min

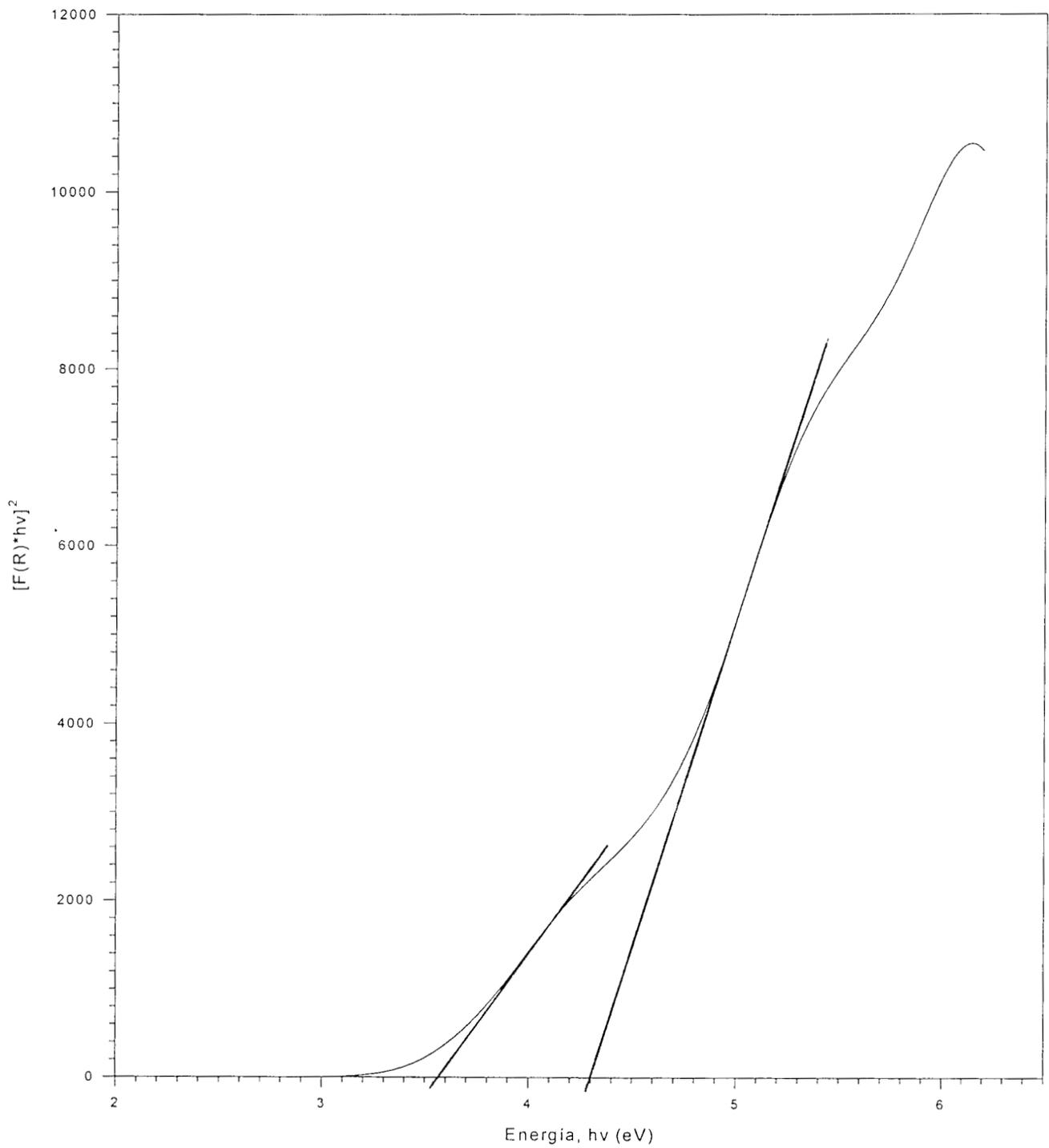


Figura H.17: Energía de brecha de la muestra con 20% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 120 min

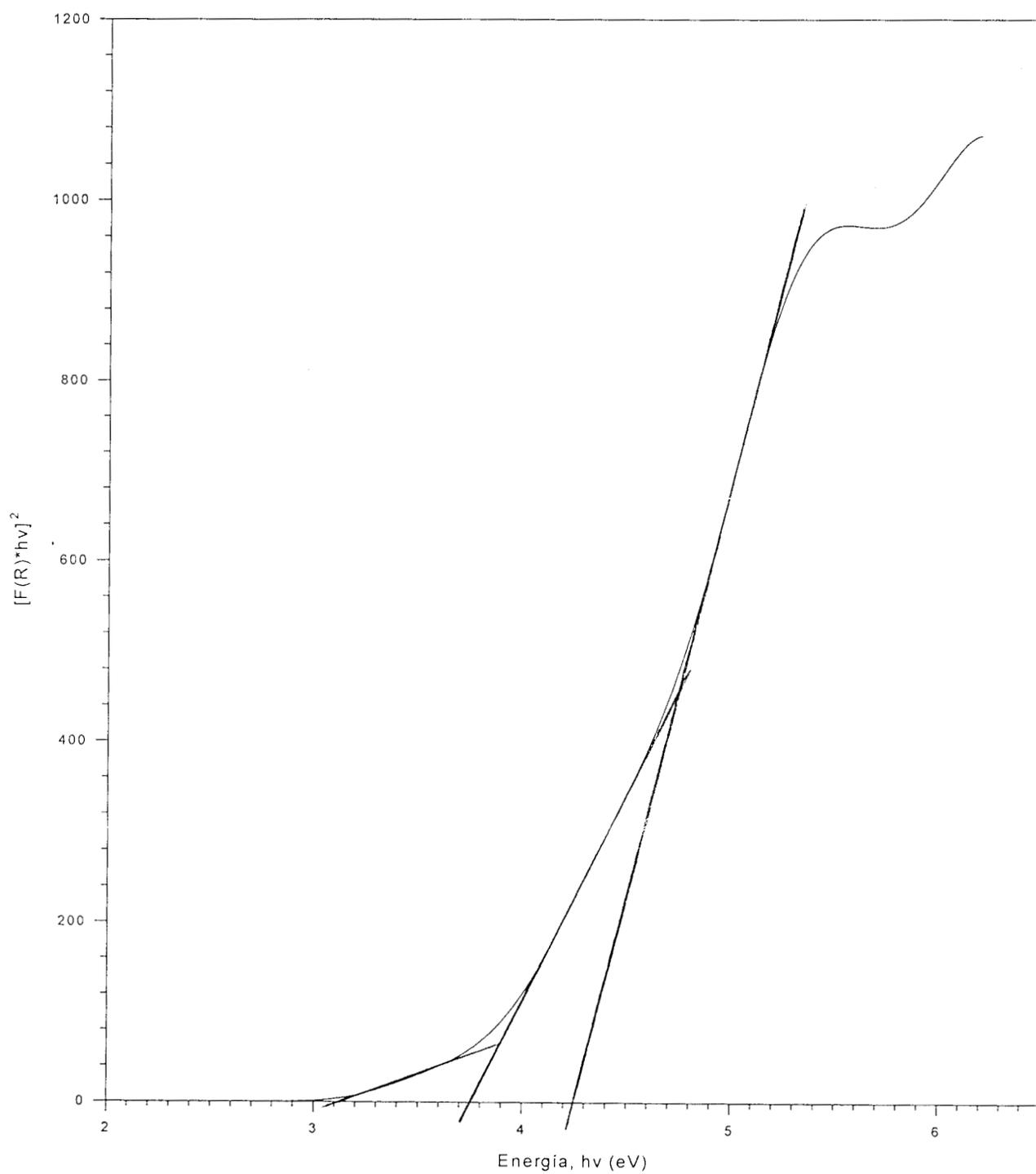


Figura II.18: Energía de brecha de la muestra con 30% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 723 K durante 5 min

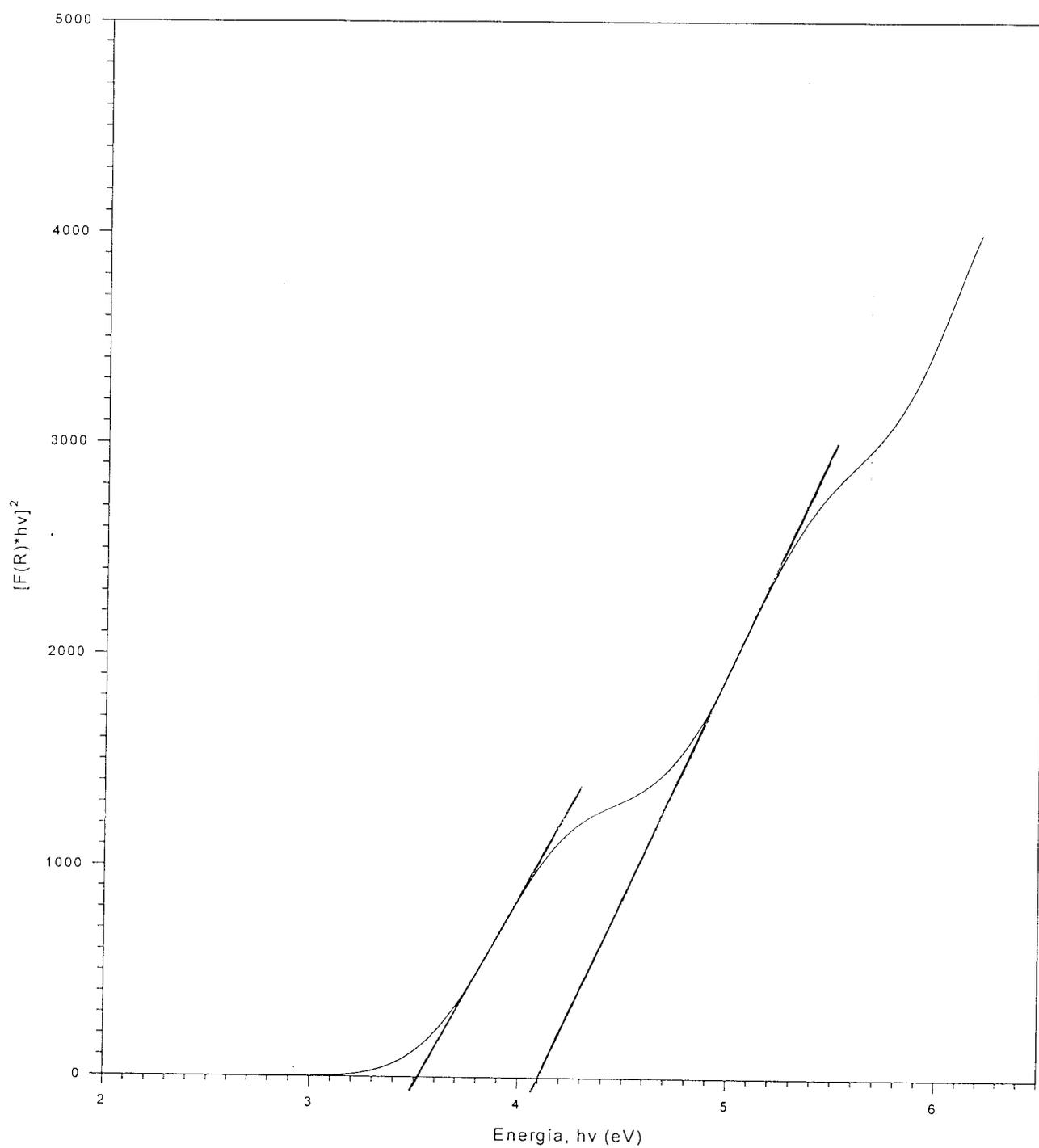


Figura H.19: Energía de brecha de la muestra con 30%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico a 723 K durante 45 min

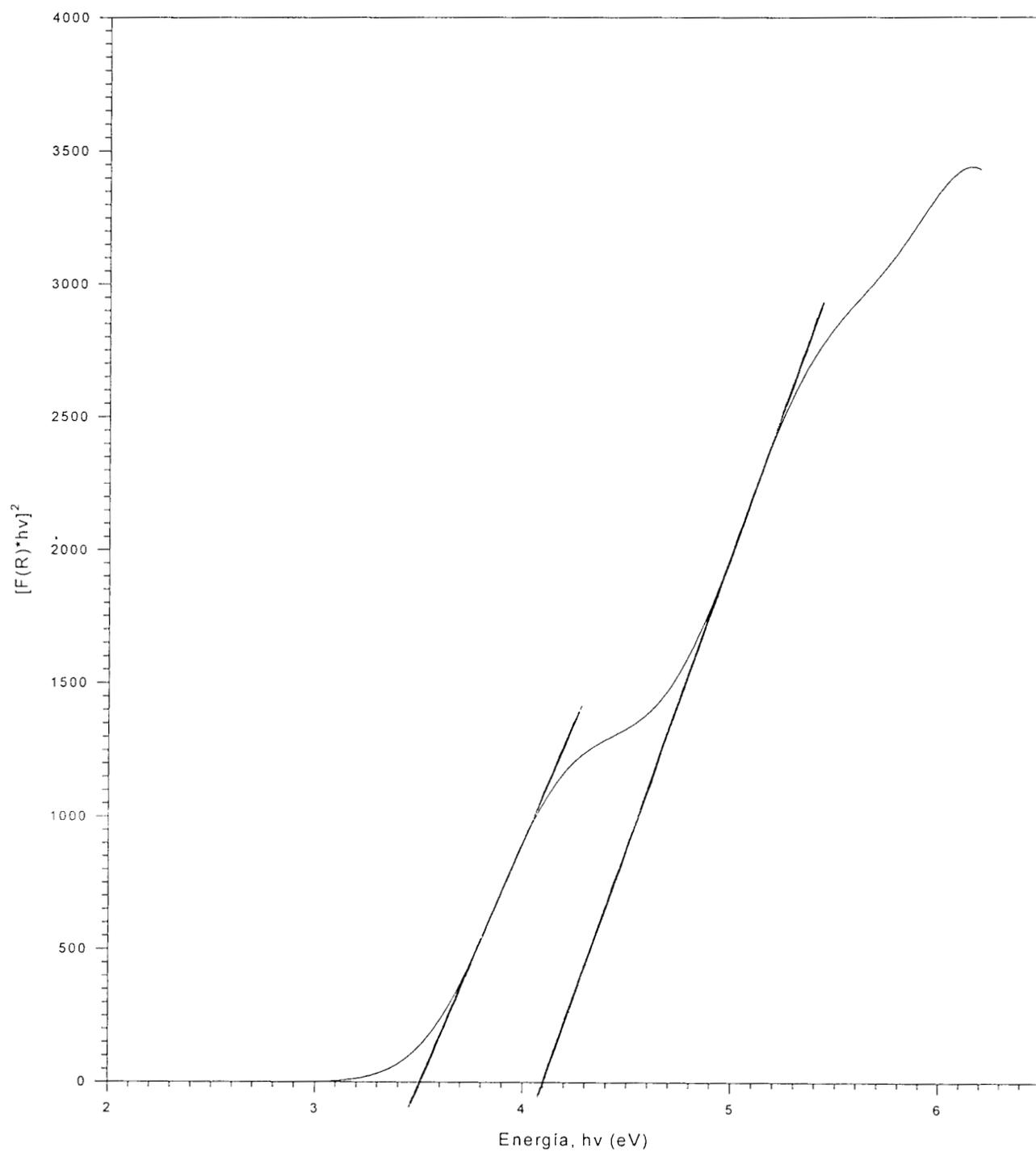


Figura H.20: Energía de brecha de la muestra con 30%  $\text{MoO}_3$  y con un tratamiento térmico de 723 K durante 120 min

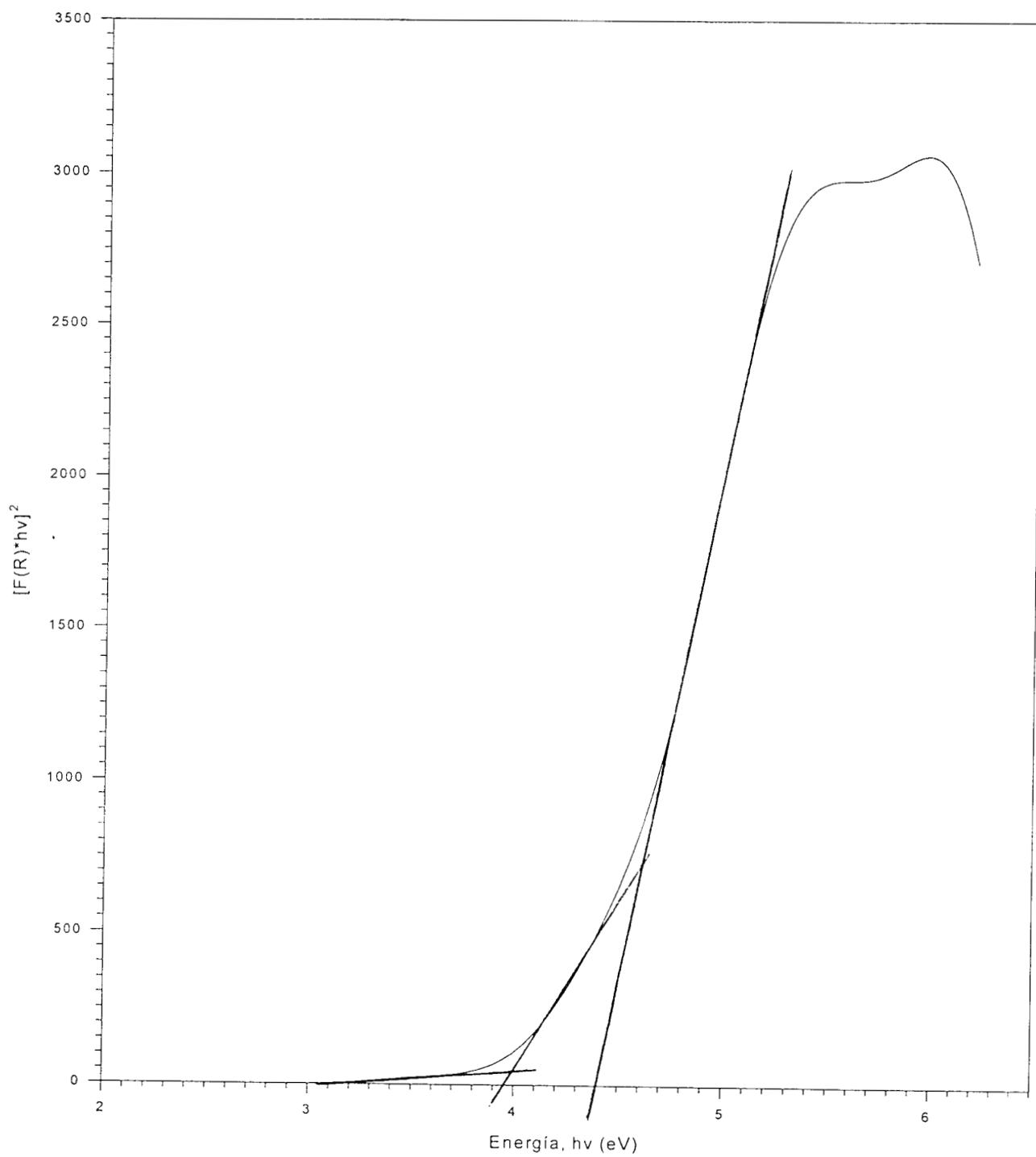


Figura H.21: Energía de brecha de la muestra con 30% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 5 min

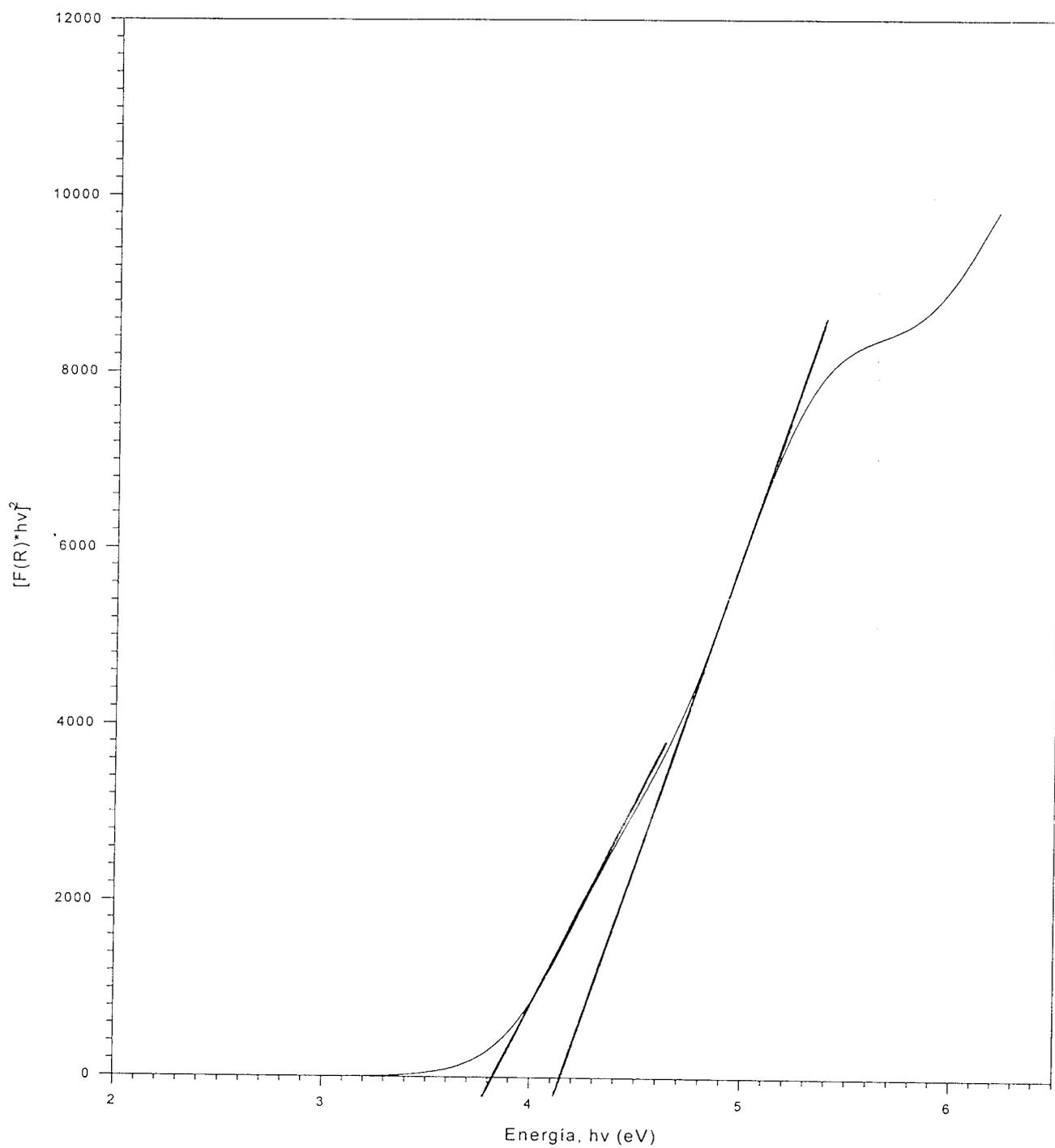


Figura II.22: Energía de brecha de la muestra con 30% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 45 min

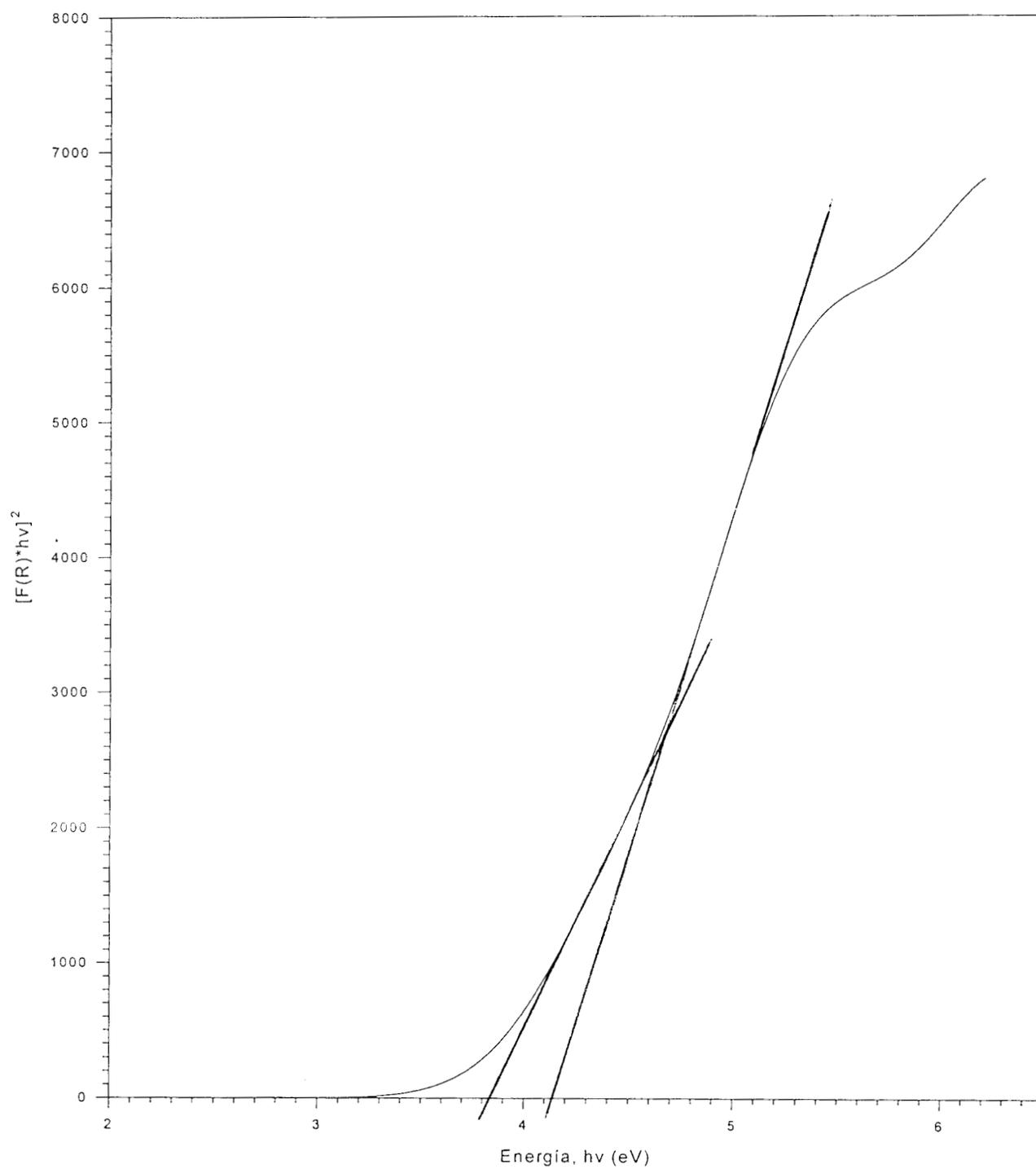


Figura H.23: Energía de brecha de la muestra con 30% MoO<sub>3</sub> y con un tratamiento térmico a 773 K durante 120 min