



# El fascinante mundo de los catalizadores heterogéneos: Descubriendo los sitios activos, el lugar donde suceden las reacciones

Daniel G. Araiza y Rodolfo Zanella

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, México  
[rodolfo.zanella@icat.unam.mx](mailto:rodolfo.zanella@icat.unam.mx)

## Resumen

La catálisis heterogénea busca modificar la rapidez con la que suceden las reacciones químicas, utilizando materiales sólidos. Comprender la forma en la que estos materiales controlan y regulan las reacciones químicas en su superficie es uno de los mayores desafíos en la investigación que se realiza en esta disciplina. La clave para comprender estos procesos son los sitios activos, ya que son el lugar en donde se llevan a cabo las reacciones químicas. En el caso de los catalizadores compuestos por nanopartículas metálicas y bimetálicas soportadas, la cantidad de sitios activos depende de parámetros como el tamaño y forma de la partícula, su composición y estructura cristalina, así como del tipo de soporte. Explorar y comprender los sitios activos y su evolución en función del tiempo de reacción es esencial para el diseño y desarrollo de catalizadores más eficientes, selectivos y durables. No obstante, la identificación de los sitios activos conlleva retos como caracterizar los catalizadores sólidos

en condiciones de operación (*in-situ*), es decir, en presencia de la mezcla reaccionante. Además de la descripción de los sitios activos y su localización en los catalizadores metálicos soportados, en esta contribución se describen algunas técnicas de caracterización útiles para identificarlos.

## Palabras clave

Catálisis heterogénea, sitio activo, nanopartículas, metales, óxidos

Las reacciones químicas son procesos en los cuales la materia se transforma, por ejemplo, el oxígeno que inhalamos reacciona dentro del cuerpo, cumple su función (producir energía) y exhalamos dióxido de carbono, un compuesto diferente al oxígeno. La catálisis heterogénea es una rama de la química que se enfoca en modificar la rapidez con la que suceden las reacciones químicas, orientadas hacia la obtención de productos específicos de una manera eficiente, utilizando (casi siempre) la superficie de materiales sólidos llamados

catalizadores heterogéneos. Además de la rapidez (también llamada actividad) los catalizadores se caracterizan por ser selectivos (hacia la obtención de un producto en específico) y estables (que cumplan su función por periodos largos de tiempo). Estos a su vez se destacan por su versatilidad y amplio uso en diversas industrias, desde la petroquímica hasta la producción de fármacos, pasando por el abatimiento de la contaminación del aire y del agua, así como en la generación y transformación de energía. De hecho, más del 85 % de todos los combustibles y productos químicos se producen a través de procesos catalíticos (es decir, reacciones químicas donde se utilizan catalizadores heterogéneos)<sup>1</sup>. En este marco, la comprensión de la forma en que estos materiales sólidos controlan y regulan las reacciones químicas en su superficie es, en la actualidad, uno de los mayores retos en la investigación fundamental en la catálisis heterogénea.

Pero, ¿te has preguntado cómo es posible que una pequeña cantidad de un material sólido pueda impactar tanto en una reacción química? Los sitios activos son la clave para estos procesos. Estas regiones específicas muy pequeñas en la superficie del catalizador son el lugar en donde interaccionan los reactivos con el catalizador, ya que permiten la adsorción de las moléculas reactantes y facilitan la formación de nuevos enlaces químicos necesarios para la transformación de las sustancias. En otras palabras, las superficies catalíticas interaccionan con los reactantes en fase líquida o gaseosa y promueven la generación de productos<sup>2</sup>.

Los sitios activos pueden variar en su naturaleza, composición y estructura. Pueden ser átomos, defectos en la estructura

cristalina de las partículas presentes en el catalizador, las interfases que se forman entre las partículas y el material en que se encuentran soportadas, los grupos funcionales unidos a la superficie del catalizador, entre otros, Figura 1. Cada tipo de sitio activo puede tener un papel crucial en la actividad y selectividad de las reacciones químicas, así como en la estabilidad del catalizador.



Figura 1. Diferentes sitios activos y el efecto que tiene el soporte, así como la composición, morfología y tamaño de las nanopartículas, en los catalizadores heterogéneos soportados. Adaptado de Wang y colaboradores<sup>3</sup>.

Muchos de los catalizadores heterogéneos están constituidos por nanopartículas metálicas o bimetálicas soportadas en sólidos (óxidos, fases de carbono, fosfuros, nitruros, sulfuros, etc.) que pueden o no ser porosos. El tamaño extremadamente pequeño de estas partículas (un cabello humano tiene un grosor de 10 mil nanómetros) y sus propiedades únicas, les otorgan ventajas significativas sobre los materiales convencionales (también denominados de bulto) en términos de actividad y selectividad. Sin embargo, cuando se emplean nanopartículas soportadas sobre algún material, surge una pregunta fundamental: ¿cómo varía la proporción de sitios activos en función del tamaño de la nanopartícula? La respuesta es sencilla: el tamaño de la nanopartícula tiene un impacto directo en la proporción de sitios activos.

A medida que se reduce el tamaño de la nanopartícula, la superficie expuesta se incrementa (Figura 2(a)) y, por lo tanto, la proporción de átomos en la superficie aumenta en comparación con los átomos en el interior. Al seguir disminuyendo el tamaño, se llegará un punto en el cual habrá una mayor proporción de átomos en la superficie en relación con los átomos totales de la partícula<sup>3</sup> (Figura 2(b)).

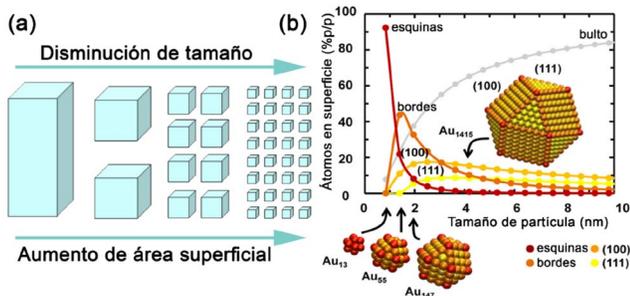


Figura 2. (a) Esquema en donde se observa que, al disminuir el tamaño de un cubo rectangular, conservando la masa, se aumenta el área superficial. (b) Fracción de átomos en superficie de una nanopartícula de oro en forma de cubo octaédrico en función de su tamaño a la nanoescala (Código de colores de átomos de oro: amarillo (planos (111)), naranja (planos (001)), ocre (bordes), rojo (esquinas), gris (bulto)). Adaptado de Zhu y colaboradores<sup>4</sup>.

Como resultado, asumiendo que los sitios activos provienen todos de la superficie, una partícula más pequeña tendrá una mayor cantidad de sitios activos en relación con su tamaño total y tenderá a exhibir una mayor eficiencia catalítica en comparación con sus contrapartes más grandes. Lo anterior ya que, en un caso ideal, cada sitio activo propiciaría que las moléculas se adsorban y reaccionen, incrementando la tasa de conversión en la reacción catalítica.

Sin embargo, es importante mencionar que la relación entre el tamaño de las nanopartículas y la proporción de los sitios activos puede no ser lineal, ya que, a escala nanométrica surgen, además, fenómenos cuánticos y efectos de superficie que pueden afectar

la actividad de las partículas, es decir, modificando la naturaleza y proporción de los sitios activos. En este sentido, los átomos en la superficie de las partículas presentan distintas actividades en función de su posición, por ejemplo, los átomos en los bordes o las esquinas de las partículas (que tienen un menor número de coordinación son generalmente más activos que los átomos en las superficies o caras planas de las mismas. Figura 3) 5. Cabe recordar que, el número de coordinación de un átomo en una nanopartícula es el número de átomos vecinos que están en contacto directo con él.

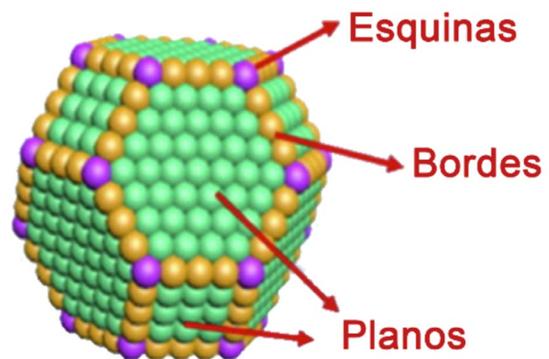


Figura 3. Esquema de una nanopartícula identificando la posición de los átomos con diferente coordinación. Adaptado de Peng y colaboradores<sup>6</sup>.

Además del tamaño, la forma de la nanopartícula también puede afectar la proporción y actividad de los sitios activos (Figura 4a). Las nanopartículas con formas truncadas o estructuras porosas proporcionan mayor área superficial en comparación con las partículas esféricas simples. Mayor área superficial incrementa la presencia de átomos expuestos, lo que resulta en mayor proporción de sitios activos en relación con el tamaño total de la nanopartícula (Figura 4b).

Asimismo, la composición y la estructura cristalina de la nanopartícula también desempeñan un papel importante en la efectividad de los sitios activos. Diferen-

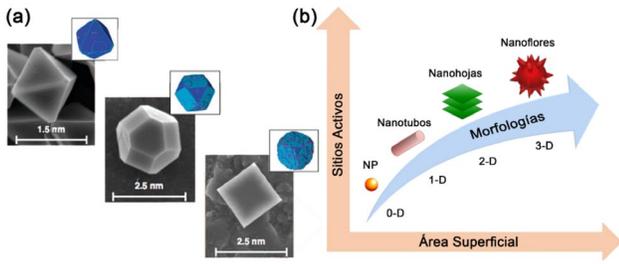


Figura 4. (a) Diferentes morfologías de nanopartículas y su distribución de átomos superficiales en bordes, esquinas y planos. Adaptado de Umemura y colaboradores<sup>7</sup>. (b) Relación entre el área superficial, la morfología y la proporción de sitios activos en diferentes nanopartículas. Adaptado de Gibi y colaboradores<sup>8</sup>.

tes nanopartículas metálicas u otro tipo de materiales utilizados como catalizadores heterogéneos pueden presentar propiedades catalíticas específicas. Al seleccionar cuidadosamente la composición y tipo de mezclado de las nanopartículas bimetálicas, es posible mejorar la proporción de sitios activos y optimizar su actividad catalítica (Figura 5a). Un aspecto adicional que debe considerarse es que, en el caso de soportes porosos, el tamaño de los poros en los que se depositan las fases activas puede influir en la proporción de sitios activos o la accesibilidad de los reactivos a estos (Figura 5b).

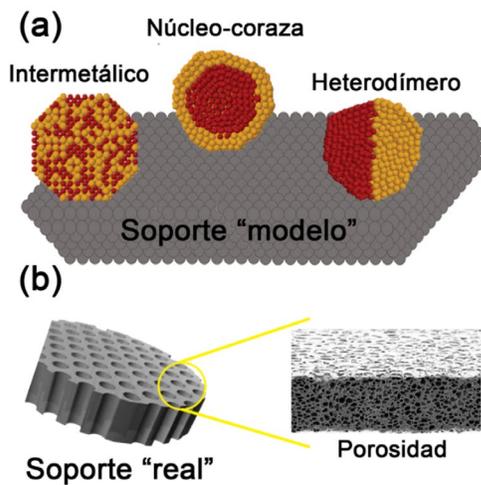


Figura 5. (a) Esquema de los diferentes patrones de mezclado de nanopartículas bimetálicas soportadas. Adaptado de Ferrando y colaboradores<sup>9</sup>. (b) Imagen de un soporte catalítico poroso.

Cuanto mayor sea la proporción de sitios activos en un material catalítico, mayor será la eficiencia del catalizador, y esta se puede incrementar de varias maneras. Una de ellas es mediante el diseño y la preparación del catalizador. Varios grupos de investigación trabajan en el desarrollo de técnicas y procesos que maximizan la exposición de los sitios activos en la superficie del catalizador. Esto implica controlar el tamaño, la forma y la distribución de las partículas catalíticas para lograr una mayor cantidad de sitios activos. Además, se pueden utilizar métodos de modificación de la superficie del catalizador para mejorar la proporción de los sitios activos. En resumen, cuantos más sitios activos estén disponibles, mayor será la rapidez de reacción y menor la cantidad de catalizador necesario para lograr la conversión o selectividad deseada (Figura 6).

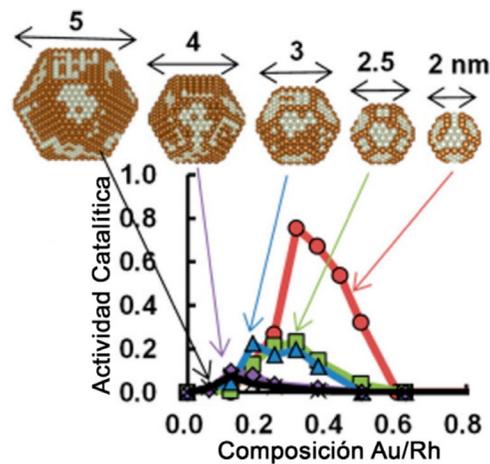


Figura 6. Actividad catalítica en la reacción de oxidación de NO de catalizadores basados en nanopartículas bimetálicas de AuRh. El rendimiento se presenta en función del tamaño y composición bimetálica de la nanopartícula. Adaptado de Jinnouchi y colaboradores<sup>10</sup>.

Adicionalmente, la proporción de sitios activos también puede variar durante el ciclo de vida del catalizador. Durante el uso continuo, algunos sitios activos pueden perder su actividad debido a la acumulación de productos de reacción o contaminantes en

la superficie, cambios en el tamaño y forma de las nanopartículas, entre otros (Figura 7). Por lo tanto, el diseño de nanopartículas estables y la implementación de métodos de regeneración efectivos son esenciales para mantener una alta proporción de sitios activos durante la vida útil del catalizador.

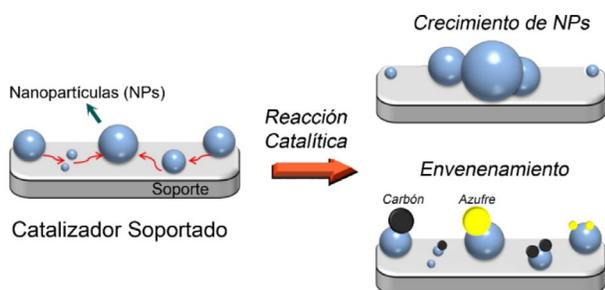


Figura 7. Cambios que experimentan las nanopartículas soportadas al ser empleadas como catalizadores durante las reacciones químicas. Adaptado de Yentekakis y colaboradores<sup>1</sup>.

Así, explorar y comprender los sitios activos y su evolución en la catálisis heterogénea es esencial para el diseño y desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos. Sin embargo, la identificación de los sitios activos también implica retos, ya que los enfoques convencionales no son capaces de revelar la estructura real de los catalizadores, debido a que la caracterización de estos típicamente solo se lleva a cabo antes y/o después de la reacción. La falta de tal información cuando el catalizador está reaccionando ha limitado la elucidación de los sitios activos y la comprensión de los mecanismos catalíticos y, por tanto, el desarrollo de catalizadores con mejores actividades, selectividades y estabildades. En la actualidad, la comunidad científica trabaja arduamente para estudiar los sitios activos durante la reacción catalítica (es decir, en presencia de los reactivos ya sea en fase líquida o gaseosa), utilizando técnicas de caracterización avanzadas como la microscopía electrónica de transmisión de alta

resolución ambiental, las espectroscopias de infrarrojo, ultravioleta-visible y Raman, así como experimentos con luz sincrotrón como son la absorción o difracción de rayos X (Figura 8).

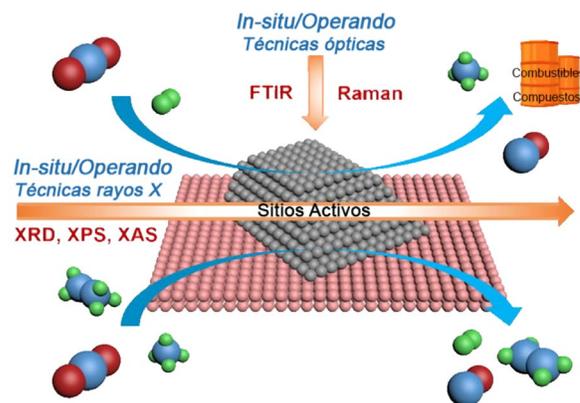


Figura 8. Esquema de las técnicas *in-situ/operando* que se utilizan para identificar la evolución de los sitios activos en catalizadores heterogéneos sólidos. Adaptado de Feng y colaboradores<sup>12</sup>.

El estudio de los catalizadores heterogéneos mediante estas técnicas cobra relevancia, ya que, cuando los catalizadores están operando, las nanopartículas bimetálicas pueden experimentar cambios en la composición de su superficie, resultando en la segregación de uno de los componentes de la misma<sup>13</sup>, cambios en los estados de oxidación de uno o ambos metales<sup>14</sup>, aleación o desaleación de los metales, entre otros efectos<sup>15</sup>. Sin embargo, estos fenómenos aún no han sido totalmente entendidos y correlacionados con factores intrínsecos, como lo son el tamaño, la composición y la estructura de las nanopartículas, y con factores extrínsecos, o agentes externos, como la temperatura, los líquidos o gases de reacción y el soporte. Estos cambios resultan en la formación de estructuras superficiales, que son diferentes de aquellas de las nanopartículas inicialmente sintetizadas y son, de hecho, muchas veces los responsables de la actividad catalítica observada. Por lo tanto, es de suma

importancia entender qué parámetros y propiedades rigen estas transformaciones.

La elucidación de los sitios activos en el caso de los catalizadores bimetálicos generalmente resulta muy compleja debido a<sup>16</sup>: (i) la composición elemental de la superficie de las partículas, (ii) la modificación de propiedades geométricas y electrónicas, (iii) el tipo de soporte utilizado y (iv) la dinámica estructural (modificación de la morfología) bajo condiciones de reacción.

Por otro lado, la actividad catalítica de las superficies frecuentemente se adapta al ambiente de reacción (composición del gas o del líquido reactante, temperatura y presión) y las fases activas verdaderas solo pueden ser creadas y observadas cuando la reacción se está llevando a cabo<sup>17</sup>. Como mencionó acertadamente M. Boudart<sup>18</sup>: "Un catalizador es una estructura compleja y resistente en el espacio y en el tiempo. Un material catalítico toma vida al estar en contacto con los reactivos... un catalizador entendido como un objeto muerto o como una estructura fija es un modelo equivocado de lo que es un ciclo catalítico". Es decir, los catalizadores son entidades dinámicas que cambian no solo durante cada ciclo catalítico, sino también en una escala más larga de tiempo, a través de transformaciones de fase, restructuración de la superficie y crecimiento de partícula<sup>16,17,19</sup>.

La comprensión de este tipo de materiales dinámicos y dependientes del medio que los rodea, hace necesario combinar estudios *in-situ* durante la operación real del catalizador con medidas simultáneas de actividad/selectividad (técnicas operando), para evaluar simultáneamente la estructura de los sitios activos del catalizador y la ac-

tividad/selectividad catalítica, así como el modelado teórico de estos fenómenos. Si bien en catalizadores monometálicos pueden ocurrir cambios en estructura y estado de oxidación, estos pueden ser mucho más importantes en el caso de partículas bimetálicas soportadas, en las que también puede existir la segregación preferencial de uno de los metales en la superficie que, además, puede variar en función de la atmósfera y de la temperatura de reacción, además, varios modelos teóricos han confirmado que el soporte puede ser fundamental para inducir la segregación preferencial de uno de los metales constituyentes de las nanopartículas bimetálicas, creando sitios únicos en la interfaz metal-soporte<sup>20</sup>.

El grupo de Catálisis y Procesos de Superficie, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM, se ha enfocado desde hace algunos años en el estudio de las modificaciones que sufren las partículas monometálicas y bimetálicas soportadas en óxidos, cuando son utilizados como catalizadores para reacciones de abatimiento de la contaminación del aire, así como en la producción y purificación de combustibles limpios y sustentables como el hidrógeno. El uso de técnicas de caracterización en presencia de los reactantes y productos (es decir cuando los catalizadores están reaccionando) nos ha permitido elucidar y cuantificar los sitios activos presentes en el catalizador, pero principalmente, desarrollar materiales más eficientes y durables.

## Conclusión

Los avances en la comprensión de los sitios activos están revolucionando la catálisis heterogénea. Los progresos en la síntesis de materiales catalíticos, la comprensión de los mecanismos de reacción y el desarrollo de

técnicas de caracterización sofisticadas que sean capaces de analizar a los catalizadores cuando se encuentran reaccionando están impulsando la optimización de la proporción de sitios activos en los catalizadores.

Maximizar la cantidad de sitios activos en la superficie del catalizador, así como la regeneración efectiva durante el ciclo de vida, es fundamental para lograr una mayor velocidad de reacción y por tanto para mejorar la eficiencia de las reacciones químicas. A través de la optimización del tamaño, la forma, la composición y la elección del tipo de soporte, es posible aumentar la proporción de sitios activos y mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores. Comprender y controlar estos factores es crucial para optimizar el diseño y la funcionalidad de los catalizadores heterogéneos sólidos en diversas aplicaciones tecnológicas y científicas.

Explorar la naturaleza y funcionamiento de los sitios activos nos abre las puertas a un mundo de posibilidades para hacer la catálisis más eficiente y sostenible. Estos conocimientos permiten el diseño de catalizadores mejor adaptados para aplicaciones específicas, como la producción de energía limpia, la síntesis de productos químicos, la purificación del aire, entre muchas otras.

## Referencias

1 G. A. Olah, *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44, 2636–2639.  
2 S. Zhang, L. Nguyen, Y. Zhu, S. Zhan, C.-K. (Frank) Tsung and F. (Feng) Tao, *Acc Chem Res*, 2013, 46, 1731–1739.  
3 C. Wang, Z. Wang, S. Mao, Z. Chen and Y. Wang, *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43, 928–955.  
4 W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C. J. Wright, X. Sun, A. A. Peterson and S. Sun, *J Am Chem Soc*, 2013, 135, 16833–6.

5 T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard and J. K. Nørskov, *Top Catal*, 2007, 44, 15–26.  
6 X. Peng, X. Chen, Y. Zhou, F. Sun, T. Zhang, L. Zheng, L. Jiang and X. Wang, *J Catal*, 2022, 408, 98–108.  
7 A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka and S. Kitagawa, *J Am Chem Soc*, 2011, 133, 15506–15513.  
8 C. Gibi, C.-H. Liu, S. C. Barton and J. J. Wu, *Nanomaterials*, 2022, 12, 3930.  
9 R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem Rev*, 2008, 108, 845–910.  
10 R. Jinnouchi and R. Asahi, *J Phys Chem Lett*, 2017, 8, 4279–4283.  
11 I. V. Yentekakis, G. Goula, P. Panagiotopoulou, S. Kampouri, M. J. Taylor, G. Kyriakou and R. M. Lambert, *Appl Catal B*, 2016, 192, 357–364.  
12 K. Feng, Y. Wang, M. Guo, J. Zhang, Z. Li, T. Deng, Z. Zhang and B. Yan, *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62, 153–171.  
13 S. Dai, Y. You, S. Zhang, W. Cai, M. Xu, L. Xie, R. Wu, G. W. Graham and X. Pan, *Nat Commun*, 2017, 8, 204.  
14 X. Liu, A. Wang, L. Li, T. Zhang, C.-Y. Mou and J.-F. Lee, *J Catal*, 2011, 278, 288–296.  
15 H. Nassiri, K.-E. Lee, Y. Hu, R. E. Hayes, R. W. J. Scott and N. Semagina, *J Catal*, 2017, 352, 649–656.  
16 K. Föttinger and G. Rupprechter, *Acc Chem Res*, 2014, 47, 3071–3079.  
17 M. A. Bañares, *Advanced Materials*, 2011, 23, 5293–5301.  
18 M. Boudart, in *Combinatorial Catalysis and High Throughput Catalyst Design and Testing*, eds. E. G. Derouane, F. Lemos, A. Corma and F. R. Ribeiro, Springer Dordrecht, 1st edn., 2000, pp. 459–465.  
19 P. A. Crozier and T. W. Hansen, *MRS Bull*, 2015, 40, 38–45.  
20 G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, R. L. Whetten and M. José-Yacamán, *Nano Lett*, 2014, 14, 6718–6726.