

**“CAMBIOS ESTRUCTURALES EN Au/TiO₂
DURANTE LA OXIDACIÓN DE COV”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUÍMICA)

PRESENTA: I.Q. Faviola Altúzar Villatoro

ASESOR: Dr. Sergio A. Gómez Torres

México, D.F.; Septiembre 2007

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (179570) durante la realización de este Postgrado y al Proyecto 42292.

Al Dr. Sergio A. Gómez Torres, por asesorarme en este proyecto, por el tiempo y los conocimientos compartidos.

Al Dr. Gustavo Fuentes.

A la Dra. Gabriela Díaz.

A mis compañeros de Laboratorio:

M. en C. José Alfredo Hernández,

Dr. Angel Martínez,

M. en C. Iván Texon.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque sin El nada se puede, porque nada existe si El no lo quiere, y ahora me ha permitido cumplir con este objetivo, porque sólo El pudo darme la fortaleza que necesitaba, porque siempre ha estado conmigo mostrándome su amor a través de las personas que amo y que me aman... porque se mudó junto conmigo cuando dejé mi querido Tuxtla.

A mis padres, porque siempre han apoyado mis decisiones, por todo el amor del que me han llenado, por su ayuda incondicional, por sus palabras de aliento, siempre recordaré su consejo: "usted vino a superarse y no hay tiempo para las lágrimas"...

A mis hermanos, César y Gustavo porque ya no solamente somos hermanos, ahora también somos amigos y me siento más unida a ellos.

A mis amigos de siempre, Manuel Alejandro, Emmanuel, Williams, Anita, Iris, por todas las veces que me confortaron y me alentaron a salir adelante.

A mis nuevos amigos, a los que encontré en esta ciudad y que considero mi familia: Oscar y Alondra, Mayrita y Juan Carlos, a mi hermanita Sand por todas las veces que me ha consentido, por su abrazo seguro, por su casa que se volvió la mía cada fin de semana y por todo lo que hemos compartido juntas.

Al Amor de mi vida, porque mientras realizaba este proyecto mi camino se cruzó con el suyo y desde entonces llena mi vida de alegría, Gracias Arturo porque permaneces junto a mí cuando las cosas salen según lo planeado o cuando a veces desvían su rumbo; Gracias por el amor que me demuestras en todo lo que haces por mí; Gracias por tus brazos que se han vuelto mi refugio donde encuentro calma... ¡¡TE AMO!!

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN GENERAL

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Compuestos Orgánicos Volátiles.....	2
1.2 COV identificados en la Zona Metropolitana del Valle de México.....	3
1.3 Antecedentes de la Catálisis con Au	
1.3.1 Oxidación de COV usando Au soportado.....	4
1.3.2 Oxidación de CO con Au/TiO ₂	6
1.4 Técnicas para medir el tamaño de partícula de Au.....	8
1.5 Objetivos.....	10

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores.....	11
2.2 Actividad Catalítica.....	12
2.3 Caracterización de catalizadores.....	13

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Contenido de Au.....	16
3.2 Oxidación de CH ₄ y C ₂ H ₄	
3.2.1 Efecto del contenido de oro y del ciclo de reacción.....	19
3.2.2 Efecto de R/A sobre la actividad catalítica.....	23
3.2.3 Efecto de la Temperatura de calcinación.....	25
3.3 Resultados de Caracterización	
3.3.1 Estructura Cristalina.....	27
3.3.2 Area Superficial BET.....	34
3.3.3 Plasmón de Superficie del Au.....	36
3.3.4 Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta resolución (HR-TEM)...	47

CONCLUSIONES.....	48
-------------------	----

BIBLIOGRAFÍA.....	49
--------------------------	-----------

APÉNDICE. Compuestos Orgánicos Volátiles: Fuentes y Técnicas de Abatimiento.

1. Fuentes de COV.....	53
2. Técnicas de abatimiento de COV.....	54

RESUMEN GENERAL

En este proyecto se prepararon y evaluaron catalizadores de Au soportado en TiO₂ para oxidar tanto metano, uno de los principales gases de invernadero; así como etileno, compuesto con mayor importancia fotoquímica en la Zona Metropolitana del Valle de México. El sistema catalítico fue sintetizado usando el método de Deposición-Precipitación, con distintos contenidos de oro que van desde 0.14 hasta 2.7%.

Ambas reacciones iniciaron a altas temperaturas (450 y 200°C, respectivamente). En el caso de metano, los catalizadores se sometieron hasta 800°C sin que se alcanzara la conversión de 100%. Para etileno, la máxima conversión se alcanzó a temperaturas mayores a 700°C con contenidos de oro menores a 0.24%. Cuando Au/TiO₂ fue sometido a más de un ciclo de temperatura, (entendiéndose como ciclo, al incremento de la temperatura hasta determinado valor, y su posterior disminución hasta temperatura ambiente sin interrupción del flujo de reactivos); la curva descrita al graficar la Conversión contra la Temperatura se recorre a temperaturas mayores después de cada ciclo.

Los resultados de Difracción de Rayos X indicaron que durante la reacción, la titania experimenta un cambio de fase de anatasa a rutilo. La magnitud de este cambio depende del contenido de oro, ya que éste inhibe la transición de fases en el TiO₂. En los espectros de reflectancia difusa en la región de UV-Vis de los catalizadores se observó el plasmón de superficie (PS) característico de nanopartículas de Au metálico, cuya posición se relaciona con el tamaño de las mismas nanopartículas. Para catalizadores usados en reacción, el PS aparece desplazado hacia energías menores (longitudes de onda mayores), indicando un crecimiento de las nanopartículas de Au. A partir de estos espectros se encontró que el Au unido a anatasa es más activo que Au unido a rutilo. Con base en estas observaciones, se propone que la pérdida de actividad experimentada por Au/TiO₂ está relacionada con el aumento del tamaño de las partículas de oro y el incremento de la fracción de rutilo en cada catalizador.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Compuestos Orgánicos Volátiles

El término compuesto orgánico volátil (COV) se refiere a compuestos en fase gas presentes en la atmósfera que contienen de 2 a 12 carbonos y que a la vez pueden estar unidos a un oxígeno, nitrógeno, azufre y halógenos, además de hidrógeno. La definición excluye a carbón elemental, CH₄, CO y CO₂ [1]. Se distinguen por tener una presión de vapor a temperatura ambiente entre 0.13 a 101.3 KPa y puntos de ebullición menores a 260°C.

Los COV son contaminantes primarios, es decir, provienen directamente de la fuente de contaminación, por ejemplo, de las emisiones industriales, de los tubos de escape de los automóviles, etc. Una vez emitidos, los COV se desplazan a través de diferentes zonas del medio dependiendo del mecanismo de transporte predominante; en presencia de la luz del sol reaccionan con los NO_x dando lugar a la formación de productos secundarios entre los cuales se incluyen radicales, compuestos orgánicos oxigenados y compuestos inorgánicos, generando contaminación que en algunos casos es más nociva que la primaria. Dentro de los productos secundarios, el más importante es el ozono formado a nivel de suelo.

Los impactos ambientales más importantes que producen son:

- *Formación del smog atmosférico en centros urbanos e industriales.* Los COV participan en el cambio climático global a través de la formación de ozono troposférico a nivel del suelo; contribuyendo al efecto de invernadero y, en ciertos casos, al agotamiento del ozono estratosférico.
- *Efectos tóxicos para la salud.* Entre los compuestos más dañinos se encuentran el benceno y el 1-3 butadieno, que han sido considerados como carcinógenos. El ozono y el peroxiacetilnitrato (PAN) son los compuestos más reactivos y nocivos para el sistema respiratorio.

1.2 COV identificados en la Zona Metropolitana del Valle de México

Velasco et al. [2] en el 2006 publicaron el análisis de los datos obtenidos en la cuantificación de compuestos orgánicos volátiles presentes en el Valle de México durante los años 2002 y 2003, encontrándose que el 60% de los COV son alcanos, el 15% aromáticos, el 5% olefinas y el 20% restante incluye una mezcla de alquinos, hidrocarburos halogenados, especies oxigenadas (ésteres, éteres) y otros COV no identificados.

Los ocho COV más abundantes en la atmósfera urbana del Valle de México en términos de la reactividad de OH se listan en la Tabla 2, tal reactividad proporciona una aproximación útil de la contribución relativa de la especie de COV hacia la formación de ozono. Se observa que los dos COV más reactivos son olefinas, etileno y propileno, cuya concentración y coeficientes de velocidad de reacción son altos. También es importante señalar que las concentraciones elevadas de propano y n-butano los colocan dentro de los COV más reactivos aunque tengan un coeficiente de velocidad de reacción bajos.

Tabla 1.1 Principales COV medidos en sitios urbanos de la Zona Metropolitana del Valle de México durante 2002 y 2003 [2].

Especie	Grupo	Coefficiente de vel. de reacción OH*	Concentración ambiental (ppbv) [‡]	Reactividad de OH [†]
Etileno	Oleofinas	8.52	20.33 ± 10.75	4.26± 2.25
Propileno	Oleofinas	26.30	5.93 ± 3.17	3.84± 2.05
Propano	Alcanos	1.15	127.59 ± 62.77	3.61± 1.78
n-butano	Alcanos	2.54	50.09 ± 24.87	3.13± 1.55
m,p-xilenos	Aromático	18.95	5.67 ± 5.96	2.64± 2.78
i-buteno	Oleofinas	31.40	3.04 ± 1.81	2.35± 1.40
2-metil-1-buteno	Oleofinas	61	1.37 ± 1.30	2.06 ± 1.96
Tolueno	Aromático	5.96	13.45 ± 9.33	1.97± 1.37

Los datos corresponden a las primeras horas de la mañana (6 a 9 hr)

El número a la derecha del símbolo ± indica la desviación estándar.

* Coeficientes de velocidad de reacción de OH a 298K y 1 atm (cm³ molecula⁻¹ s⁻¹)×10⁻¹²

‡ ppbv = partes por billón de volumen (1 en 10⁹)

† Productos de concentración individual media de COV y coeficientes de reacción de OH. Para obtener la reactividad de OH en unidades de s⁻¹, las concentraciones de COV fueron transformadas a unidades de molecula cm⁻³.

Actualmente, existen diversas estrategias y métodos para controlar la emisión de los COV; entre ellas se encuentra la incineración catalítica, la cual es una tecnología efectiva para destruir los contaminantes orgánicos por combustión a temperaturas menores que la incineración térmica para producir una mezcla de CO₂ y agua [4]. En el Apéndice de este trabajo puede encontrarse una descripción breve de otras técnicas de abatimiento de COV.

1.3 Antecedentes de la Catálisis con Au

En las últimas dos décadas ha existido un incremento en el interés por el estudio del oro como catalizador. Hasta hace algunos años fue considerado como un metal con baja actividad catalítica debido a su naturaleza química inerte, ya que su nivel 5d está completamente lleno. Además, la síntesis de catalizadores de Au por los métodos tradicionales impedía su dispersión en la superficie de un soporte. Sin embargo, Haruta y su grupo de colaboradores [9] reportaron en la década de los 80's que el oro en forma de nanopartículas soportadas en TiO₂ permitía alta actividad catalítica a muy baja temperatura en la oxidación de CO, incluso a temperaturas menores a la ambiente. A partir de entonces, el oro se ha empleado en diferentes reacciones [19], por ejemplo, en la oxidación selectiva de CO, en la reducción selectiva y no selectiva de NO_x y de N₂O, en la oxidación selectiva de NH₃, en la oxidación total de hidrocarburos [7, 10-12], etc. En el desarrollo de estos trabajos se ha encontrado que la actividad catalítica y estabilidad de los catalizadores de oro dependen de factores tales como el soporte, el tamaño y distribución de las partículas de oro, las propiedades del contacto entre el oro y el soporte, el método de preparación, el contenido de oro, entre otros [12].

El interés por estos sistemas catalíticos, además de aspectos fundamentales, se debe a su alta actividad a baja temperatura, los métodos simples de preparación y el bajo precio actual del oro en comparación con otros metales nobles.

1.3.1 Oxidación de COV usando Au soportado

La oxidación de CO ha sido investigada extensivamente con catalizadores de oro soportado, sin embargo, son pocos los estudios sobre la oxidación de COV usando estos

sistemas. Los grupos de Minicò y Scirè [7, 10, 11], por ejemplo, reportaron estudios sobre la oxidación de alcoholes y compuestos aromáticos sobre Au/Fe₂O₃ y Au/CeO₂. Centeno et al. [12, 13] utilizaron el sistema Au/CeO₂/Al₂O₃, para oxidar también alcoholes y aromáticos. Por otro lado, Gluhoi et al. [14, 15] estudiaron el efecto de diferentes tipos de aditivos sobre la actividad catalítica de Au/Al₂O₃ en la oxidación total de propeno. Estos tres grupos de investigación coinciden al decir que los catalizadores de Au son activos en la oxidación de COV y que el mecanismo de reacción es del tipo Mars-van Krevelen, es decir que el oro activa el oxígeno del soporte, debilitando los enlaces metal-oxígeno localizados cerca de los cúmulos de Au. Por otro lado, Ho-Geun et al. [17] estudiaron la oxidación de etileno con Au/Al₂O₃ y propusieron como sitio activo a la interfase Au-soporte, donde dichos sitios promueven la adsorción disociativa del oxígeno y el oxígeno adsorbido reacciona rápidamente con el hidrocarburo adsorbido sobre el soporte adyacente al sitio activo. Por lo que puede verse, aún existen discrepancias en las conclusiones de cada grupo de investigación acerca de los mecanismos de reacción en que ocurre la oxidación de los COV.

También se reportó la actividad de Au dispersado sobre Fe₂O₃, ZnFe₂O₃, NiFe₂O₄ y Co₃O₄ en la combustión total de metano, propano y propeno, cuyas temperaturas a las que se alcanza el 50% de conversión están alrededor de 650, 550 y 485°C, respectivamente, con un contenido de oro del 10% en peso [24]. En general, los contenidos de oro de los catalizadores estudiados regularmente caen en el intervalo de 1 a 5%. Son pocas las publicaciones donde se han usado contenidos de oro menores a 1%, a pesar de que en algunos casos, se han obtenido los mismos resultados independientemente del contenido de Au, tal como Miao y Deng [23], que estudiaron la oxidación de metano con Au/Co₃O₄ con contenidos de oro desde 0.2 a 2%, encontrando que la actividad no se ve mejorada al aumentar el contenido de oro. Por el contrario, Minicò et al. [7] trabajaron con contenidos de oro desde 0.9 a 8.2% observando un aumento de la actividad después de cada incremento en el porcentaje de Au. Bamwenda et al. [21] es otro de los pocos grupos donde usaron contenidos de Au desde 0.5 a 3.1%, encontrando un valor crítico a partir del cual la actividad ya no mejora.

El catalizador Au/TiO₂, cuando se prepara usando el método de deposición-precipitación, resulta ser uno de los sistemas más activos para la oxidación de CO. Por el contrario, en lo que se refiere a oxidación de COV son escasos los trabajos publicados, e incluso no son el objeto principal de estudio, sino que son preparados dentro de una serie de catalizadores que usan para comparar su comportamiento catalítico con el sistema principal en cuestión. Por ejemplo, en el trabajo de Centeno et al. [12], estudiaron la oxidación de n-hexano, benceno y 2-propanol con catalizadores de oro soportado sobre óxido y oxinitruros de titanio. En el trabajo de Andreeva et al. [25] el objetivo principal fue estudiar el efecto sinérgico entre el oro y las especies oxidadas de V₂O₅ en el catalizador Au-V₂O₅/TiO₂, así que el catalizador Au/TiO₂ también se preparó pero únicamente para comparación; y por último Gasior et al. [16] estudiaron el sistema Au/óxidos metálicos, entre ellos TiO₂ en la oxidación de propano y propeno.

Según esta revisión bibliográfica, aún no hay un mecanismo de reacción establecido para la oxidación de los COV. Además, los bajos contenidos de oro han sido estudiados por unos cuantos autores, y aunque existen muchas publicaciones usando el sistema Au/TiO₂ en la oxidación de CO, éste ha sido escasamente evaluado en la oxidación de COV.

1.3.2 Oxidación de CO con Au/TiO₂

En la literatura se encuentra un amplio número de publicaciones en los que se ha usado Au/TiO₂ como catalizador modelo para la oxidación de CO. Sin embargo, también existen desacuerdos entre las conclusiones de cada grupo de investigación. En lo que se refiere al efecto del tamaño de las partículas de Au, se ha observado que la actividad catalítica aumenta cuando el tamaño de las partículas de oro disminuye [12, 26-28]. Valden et al. [31] demostraron que esto se relacionaba con un cambio en las propiedades electrónicas conforme ocurre una disminución del tamaño de las partículas de oro y por tanto a un efecto cuántico de tamaño, obteniéndose la máxima actividad cuando las partículas de oro alcanzan un diámetro alrededor de 3 nm. Otro grupo de científicos [29, 30] ha afirmado que el efecto de tamaño de partícula se debe al aumento de sitios de bajo número de coordinación al disminuir el tamaño de partícula. Park y Lee [32] especificaron que el crecimiento de las partículas de oro es importante sobre la actividad únicamente cuando se

tienen especies de Au metálico, ya que cuando el oro está presente en forma catiónica, la actividad es más influenciada por el número de oxidación que por el tamaño de las nanopartículas. Por otro lado, Gasior et al. [16] no encontraron una relación entre la actividad y el tamaño de la partícula de Au, sin embargo, en este caso llegan a tal conclusión comparando las actividades de Au sobre distintos soportes (TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, SnO₂, MgOx y SiOx).

Se ha observado que la naturaleza del soporte es un factor muy importante en la actividad del catalizador. Maciejewski et al. [26], evaluando los sistemas Au/TiO₂ y Au/ZrO₂, observaron distintas interacciones entre el soporte y el oro, lo cual hacía a la actividad dependiente del soporte. Sin embargo, Okumura et al. [33] encontraron que debido al pequeño tamaño del cluster de Au en Au/SiO₂, Au/Al₂O₃, Au/TiO₂ no existía alguna relación entre la actividad y el soporte. Tampoco Gasior et al. [16] encontraron dependencia entre la actividad y la reducibilidad de los soportes. Y por otro lado, Yan et al. [34] desarrollaron un estudio sobre la oxidación de CO usando Au soportado en las tres fases de la titania (brookita, anatasa y rutilo). Los catalizadores fueron sometidos a distintos pretratamientos, encontrando que en un ambiente reductor a 150°C, la fase cristalina del TiO₂ no es un factor crítico en la determinación de la actividad catalítica; sin embargo, cuando los catalizadores son tratados en oxígeno a 300°C, las muestras con mayor contenido de rutilo pierden actividad. Mientras que a 500°C, todos los catalizadores se vuelven menos activos.

Es muy importante mencionar que cada grupo de investigación utiliza condiciones experimentales diferentes, por lo que los desacuerdos pueden tener su origen en una comparación incorrecta.

Las especies activas de Au también son otro tema en el que la comunidad científica no ha llegado a un acuerdo. En la oxidación de CO sobre Au/TiO₂, Dekkers et al. [38] atribuyeron la actividad a la presencia de oro metálico. Por el contrario, Park y Lee [32] reportaron que las especies responsables de la actividad son Au(OH)₃ y Au₂O₃, sin embargo, también se conoce que estas especies, aunque son más activas, son menos estables que el Au⁰ [39, 40].

En la oxidación de 2-propanol sobre Au/TiO_xN_y las especies de Au oxidado juegan un papel positivo en el desempeño del catalizador [12], del mismo modo, Minicò et al. reportaron que Au⁺ es más activo que Au metálico en la oxidación de CO [40] y algunos COV [11] sobre Au/Fe₂O₃.

Algunos autores han observado que no hay deterioro en la actividad catalítica durante la oxidación de CO al usar el catalizador más de una vez, este es el caso de Au/TiO₂ pre-oxidada [28] y Au/TiO₂ sin pretratar [41]. Ambos trabajos, reportaron una temperatura máxima de reacción menor a la temperatura ambiente. Sin embargo, otros trabajos señalan una desactivación de Au/TiO₂ provocada por el sinterizado de las partículas de Au [31, 32] cuando es expuesto a temperaturas mayores, o bien por la pérdida de agua adsorbida al someter a los catalizadores a las temperaturas de reacción [32, 34]. Para Au/Fe₂O₃, un cambio en el número de oxidación de Au durante la reacción a 90°C también es un factor que provoca la disminución de la actividad [32]. Grissel et al. [18] reportaron una pérdida de actividad del sistema Au/Al₂O₃ después de usarse en el primer ciclo de reacción en la oxidación de metano, logrando estabilizar el sistema en ciclos posteriores. Sin embargo, no profundizaron en las causas que provocaron tal desactivación.

Con base en lo anterior, es posible citar diversos puntos para los que aún no se define cabalmente su influencia sobre el desempeño de estos sistemas catalíticos. No se conocen en detalle los efectos sobre la actividad de parámetros, tales como el tamaño de las partículas de Au, las interacciones Au-soporte y cuál es la especie de Au activa. Tampoco están establecidas las condiciones bajo las cuales cada catalizador se desactiva.

1.4 Técnicas para medir el tamaño de partícula de Au

Como se mencionó en párrafos anteriores, la actividad de estos sistemas catalíticos parece estar relacionada con el tamaño de las nanopartículas de oro. Para conocer el tamaño de partícula, se ha usado la Difracción de Rayos X (XRD) en conjunto con la ecuación de Scherrer, por ejemplo. Sin embargo esta técnica está limitada a sistemas con contenidos de Au mayores a 1% en peso o bien para tamaños de partícula mayores a 5 nm. Otra técnica muy empleada para determinar la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro ha

sido la Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM). Por otro lado, Bond y Thompson [43], en su revisión publicada sobre la Catálisis por Au, señalaron que los colores que exhiben estos catalizadores pueden estar relacionados con el tamaño de las partículas de oro [42]. Esto lo deducen basándose en la comparación con los colores brillantes frecuentemente mostrados por el oro coloidal. Por ejemplo, el oro coloidal es rojo cuando las partículas son menores a 20 nm, y azul cuando son mayores que este valor. Finalmente, señalan que es necesario poner más atención a la valoración del color y su correlación con la actividad catalítica y otras propiedades físicas.

Relacionado a esto, Link et al. [22] estudiaron nanopartículas de oro coloidal en solución acuosa por Espectroscopía de UV-Vis, encontrando una banda correspondiente al oro, cuyo origen es atribuido a la oscilación colectiva de los electrones libres de conducción en respuesta a una excitación óptica. Estas resonancias también son conocidas como plasmón de superficie (PS), el cual es característico de partículas metálicas con tamaños nanométricos. Estos autores reportaron una dependencia tanto de la amplitud del plasmón como de la posición del máximo de la banda de absorción con la función dieléctrica del oro, la forma y el tamaño de las nanopartículas y las propiedades dieléctricas del material circundante [13]. Además, el máximo de absorción de la banda que corresponde al plasmón de superficie cambia a longitudes de onda mayores cuando incrementa el tamaño de la nanopartícula. Centeno et al. [13] usaron esta técnica en el catalizador Au/CeO₂/Al₂O₃, encontrando que la señal correspondiente al Au incrementa en intensidad y cambia hacia longitudes de onda mayores cuando el contenido de Au es mayor, lo que interpretan como un posible aumento del tamaño de las partículas de oro. Sin embargo, no proporcionan datos más precisos entre el tamaño de partícula y la posición del plasmón de superficie del Au.

De esta forma, la Espectroscopía de UV-Vis se convierte en una técnica sencilla para la determinación del tamaño de las nanopartículas de oro en catalizadores sólidos, ya que aunque hay estudios acerca de la relación entre el plasmón de superficie (PS) y el tamaño de las partículas de Au para soluciones acuosas de Au coloidal, no lo hay para catalizadores sólidos.

1.5 OBJETIVOS

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada, el objetivo general de este trabajo es el estudio del sistema catalítico Au/TiO₂ en la oxidación de etileno como uno de los COV que contribuye en mayor proporción a la formación de ozono en la Zona Metropolitana del Valle de México, así como de metano que, aunque no es considerado como COV, sí es uno de principales gases de invernadero.

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Estudiar el efecto del contenido de oro poniendo énfasis en aquellos menores al 1%.
- Estudiar los cambios en el tamaño de partícula por medio de la Espectroscopía de UV-Vis, relacionando el plasmón de superficie con el tamaño de partícula de Au, tal como se hace en las soluciones acuosas de Au coloidal.
- Establecer las condiciones de uso para Au/TiO₂ en la oxidación de etileno, de tal manera que conserve su actividad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

Se prepararon catalizadores Au/TiO₂ con distintos contenidos nominales de Au (0.25, 0.50, 1.5, 5.0 % en peso) usando el método deposición-precipitación, ya que anteriormente han demostrado que este método es determinante para la obtención de una distribución de tamaño de partícula de Au más estrecha [18], además de favorecer el depósito de oro sobre la superficie del soporte, y evitar que sean incorporadas en la red del soporte [10]. Los catalizadores se obtuvieron siguiendo los siguientes pasos: se preparó una solución de HAuCl₄·3H₂O (Strem Chemicals, 99.9%) como precursor del oro a una concentración dependiente de la carga de oro en peso que se desee obtener en los catalizadores. Posteriormente, esta solución se adicionó gota a gota por medio de una bureta a una solución que contiene al soporte TiO₂ (Degussa P-25) a temperatura ambiente y en agitación continua. El pH de la solución fue incrementado a un valor entre 9 y 10, agregando NH₄OH (J.T. Baker, ensayo como NH₃, 28.4%), al hacer esto, se forman especies parcialmente hidrolizadas [Au(OH)_nCl_{4-n}] (n = 1- 3), a partir de las cuales se deposita Au(OH)₃ sobre la superficie del soporte que actúa como sitio de nucleación [43]. Una vez vertida toda la solución de HAuCl₄, la mezcla obtenida se añejó durante 30 min en agitación continua. La mezcla fue filtrada y lavada con un volumen de agua desionizada igual a diez veces el volumen del filtrado con el fin de remover los Cl⁻, pues se sabe que la presencia de estos iones provoca un incremento en el tamaño de partícula durante la calcinación. Esto se debe a la formación de puentes Au-Cl-Au en todas las direcciones y por consiguiente la aglomeración de las partículas durante la calcinación como causa de la proximidad de los átomos de Au [44]. El secado de los catalizadores se efectuó a 120°C usando una rampa de calentamiento de 4°C/min. Una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo así durante 2 h. Finalmente, los catalizadores se calcinaron en aire a 400°C por 4 h usando la misma rampa de calentamiento. Haruta [45] reportó que la calcinación a temperaturas mayores a 200°C es necesaria para remover el agua residual y transformar el precursor catiónico en Au metálico como un paso fundamental para obtener catalizadores estables, altamente activos. Además, se sintetizó un catalizador con 1% de Au, el cual fue

calcinado a temperaturas de 400, 600, 700 y 800°C con el fin de observar cambios estructurales en el catalizador como consecuencia del aumento de temperatura al que serán expuestos, usando una rampa de calentamiento de 4°C/min y manteniendo la temperatura deseada durante 4 h. Así mismo, se preparó un catalizador con un contenido nominal de oro del 2% usando dos soportes diferentes: TiO₂-P25 y TiO₂ cuyo contenido de rutilo era del 92%. En estos últimos catalizadores, el tiempo de añejamiento fue de 2 h.

Posteriormente, los catalizadores fueron caracterizados por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) para determinar el contenido real de oro en los catalizadores sólidos. También se utilizó la Difracción de Rayos X (XRD), la Fisisorción de Nitrógeno y la Espectroscopía de Reflectancia Difusa de UV-Vis para la caracterización de estas muestras.

2.2 Actividad catalítica

La actividad catalítica se evaluó en la oxidación de CH₄ y C₂H₄ en relación estequiométrica con oxígeno. Las pruebas se efectuaron en un micro reactor de lecho fijo usando una velocidad espacial de 6,492 h⁻¹ para C₂H₄ y 10,820 h⁻¹ para CH₄. En la oxidación de ambos hidrocarburos, se pasó una mezcla de C_xH_y, O₂ y N₂ como diluyente a través del lecho que contiene 25 mg de catalizador. En todos los casos se utilizó un flujo volumétrico total de 100 cm³min⁻¹ a presión atmosférica.

El efluente del reactor se analizó con un cromatógrafo de gases Agilent 6809N conectado en línea y equipado con una columna empacada HP-plot Q de 30 m de longitud por 0.32 mm de diámetro interno, y cuya fase estacionaria está formada de poliestireno y di-vinil benceno. Este cromatógrafo cuenta con dos detectores, con el de ionización de flama (FID) se siguió el comportamiento del C₂H₄ durante la reacción y a través del detector de conductividad térmica (TCD) se observó la evolución del oxígeno.

Para comparar cualitativamente la actividad de los catalizadores, se utilizó el valor de la temperatura a la cual la conversión es del 50% (T50). Se realizaron varios ciclos de reacción, (entendiéndose como ciclo, al incremento de la temperatura hasta determinado valor, y su posterior disminución hasta temperatura ambiente sin interrupción del flujo de

reactivos); Durante el primer ciclo se usó un catalizador fresco, mientras que para los ciclos restantes se utilizó el catalizador usado desde el ciclo uno.

2.3 Caracterización de catalizadores

El contenido de Au en los catalizadores sintetizados fue determinado por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) usando un espectrofotómetro SpectrAA 220FS Varian con una flama aire/acetileno. El flujo de aire fue de 13.5 L/min, y el de acetileno de 2 L/min, siendo el intervalo de temperatura de 2100 a 2400°C. Para el análisis se disolvió una masa conocida de catalizador en agua regia caliente, la cual fue preparada mezclando 200 ml de HNO₃ (J.T. Baker ensayo como HNO₃, 66%) y 10 ml de HCl (J.T. Baker ensayo como HCl, 36.6%) en agitación continua a la temperatura de ebullición del ácido nítrico, esto es, 83°C. Una vez que se evaporó la solución con el catalizador disuelto hasta quedar aproximadamente 50 ml, se colocó en un matraz volumétrico de 100 ml, se le agregó agua desionizada casi hasta el aforo, se dejó enfriar y finalmente se completó el llenado. Además, se preparó una solución patrón de 10 ppm de Au, diluyendo 1 ml de un estándar de absorción atómica de Au (Buck Scientific, 996 ppm de Au), en 100 ml de agua desionizada. A partir de este patrón, el equipo obtiene el número de diluciones que se le indique y automáticamente establece una curva donde relaciona la absorbancia de estas diluciones con la concentración de Au. Una vez que se cuenta con esta curva, al medir la absorbancia de cada digestión, la concentración de Au se obtuvo por interpolación gráfica. Ahora bien, para calcular la fracción en peso del Au contenido en el sólido, se multiplicó el volumen de la digestión por la concentración obtenida mediante AAS y finalmente este valor se dividió por la cantidad de catalizador preparado.

En el caso de las muestras con un contenido nominal de 2% en peso de Au, se midió la concentración de oro tanto en el agua de filtrado como en el agua de lavado usadas durante la síntesis de estos catalizadores para efectuar un balance de masa, cuantificar la cantidad de Au que se pierde durante estos pasos y asegurar que el contenido de Au en el catalizador, calculado a partir de las mediciones en el equipo de AAS fuera el correcto. Así, en el balance de masa, la suma de la cantidad de Au tanto en el catalizador como en el agua

de lavado y el agua de filtrado debe ser igual a la cantidad de Au en la solución de precursor de donde se parte para la síntesis del catalizador.

Se utilizó la Difracción de Rayos X (XRD) para caracterizar la estructura cristalina tanto del TiO₂ como del Au en todos los catalizadores sintetizados y en el soporte calcinado a distintas temperaturas. Estas mediciones se hicieron en un equipo D-500 Siemens utilizando una fuente de radiación de CuK α filtrada por Ni. A partir del patrón de difracción se calculó la relación Rutilo/Anatasa (R/A) para cada catalizador empleando el siguiente procedimiento: se midió la intensidad del pico en $2\theta = 25.28^\circ$ y en $2\theta = 27.44^\circ$ que corresponden a la anatasa y al rutilo, respectivamente. Los valores obtenidos de ambas intensidades fueron sumados y a partir de este total se calculó la fracción que correspondía a cada fase. Finalmente, R/A se obtuvo al dividir el porcentaje de TiO₂-rutilo entre el porcentaje de TiO₂-anatasa.

También se usó la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los experimentos fueron desarrollados en el microscopio JEM 2010 FasTEM del Instituto de Física de la UNAM. Las muestras fueron montadas sobre una micro rejilla de cobre cubierta por una película de un polímero de carbono. Para ello se colocaron unas gotas de una suspensión de la muestra en etanol, seguido por un secado a condiciones ambiente. Esta técnica se usó para conocer el tamaño de las partículas de oro.

Se midió el área superficial específica (área BET) tanto del soporte como de los catalizadores frescos y después de reacción para registrar los cambios que podrían experimentar al ser expuestos a las condiciones de reacción. También se analizaron el soporte TiO₂ y el catalizador 1% Au/TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas con el objetivo de observar el efecto de esta variable sobre las propiedades estudiadas con esta técnica. Para tal efecto, se usó la adsorción física de nitrógeno a temperatura de ebullición normal del nitrógeno líquido (-195 °C) en un equipo Quantachrome Autosorb-1. Antes del análisis, las muestras fueron desgasificadas para eliminar de la superficie cualquier gas que pudiera estar adsorbido, a una presión de 708.5 mm de Hg a 120°C durante 7 h.

Con el fin de estudiar los cambios en el tamaño de partícula, relacionando el plasmón de superficie con el tamaño de las partículas de Au, se utilizó la Reflectancia difusa de UV-Vis. Los espectros del soporte y de los catalizadores frescos y después de reacción, fueron registrados entre 1.03 y 6.19 eV de energía usando el espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 5E equipado con una celda Harrick Praying Mantis. El efecto de la temperatura de calcinación se evaluó midiendo los espectros de los catalizadores frescos con 0.25, 0.50, 1.50 y 5% Au a temperaturas desde 25°C hasta 500°C haciendo uso de una cámara de alta temperatura incluida como accesorio de la celda Praying Mantis, conectada a un controlador de temperatura Watlow serie 988. Estas mediciones se realizaron en una atmósfera oxidante haciendo circular por la muestra un flujo de 30 cm³/min de aire extraseco. Los espectros son presentados utilizando la función Kubelka-Munk $F(R)$. Para polvos donde ocurren múltiples dispersiones no es aplicable la teoría de Mie, por lo que se debe usar una teoría con constantes separadas de absorbancia y dispersión. Para tales casos se ha usado el modelo Schuster-Kubelka-Munk, el cual permite medidas cuantitativas del espectro de absorción de una muestra sólida a partir de mediciones de reflectancia difusa [46].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Contenido de Au

En la Tabla 3.1 se enlistan los catalizadores preparados y el contenido de oro en cada uno de ellos. A lo largo de este trabajo, las muestras se identificarán por el porcentaje de Au en peso real que se obtuvo durante la preparación. En el caso de los catalizadores con 1.8% de Au, las letras A y R indican la fase de titania presente en mayor proporción (Anatasa y Rutilo, respectivamente). A partir de los resultados mostrados en la Tabla 3.1 para los catalizadores 1.8-Au/TiO₂, puede verse que la cantidad de oro que se deposita es independiente de la fase del TiO₂ presente (en el 1.8-Au/TiO₂-A se usó TiO₂ formado por 80% de anatasa y 20% de rutilo, mientras que en el 1.8-Au/TiO₂-R, la titania poseía un 92% de rutilo antes que el oro fuera depositado).

Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	%Au en la solución del precursor	% Au en el catalizador
0.14-Au/TiO ₂	0.25	0.14
0.24-Au/TiO ₂	0.5	0.24
0.44-Au/TiO ₂	1.0	0.44
0.97-Au/TiO ₂	1.5	0.97
1.80-Au/TiO ₂ -A	2	1.80
1.80-Au/TiO ₂ -R	2	1.80
2.73-Au/TiO ₂	5	2.73

En la Figura 3.1 donde se grafica la relación g_{Au}/g_{sop} contra la concentración de oro en la sol final, (sólo se incluyen los catalizadores que fueron preparados bajo las mismas condiciones) es posible observar que solamente una fracción del contenido de oro en la solución del precursor se deposita sobre el soporte. En el caso de 0.24-Au/TiO₂ se tiene una mayor concentración de oro en la solución final que en 0.97-Au/TiO₂, lo cual puede indicar que dicha fracción de Au que se deposita, no es siempre la misma. Tanto Zanella et al. [47] como Moreau et al. [48] coinciden al afirmar que este fenómeno está relacionado

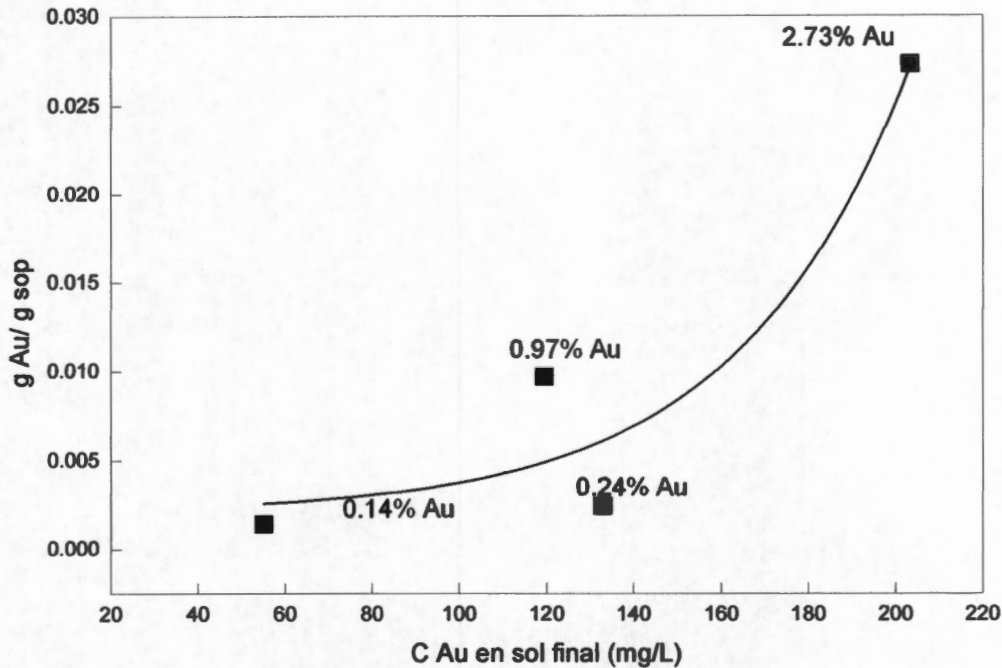


Figura 3.1. Relación entre el Au que se deposita en el soporte y la concentración de oro en la solución final.

con el pH usado durante la síntesis del catalizador. El depósito incompleto del oro también ha sido observado por grupos donde han usado Na₂CO₃ [18] o NaOH [47, 48, 49] como agente precipitante, sin embargo al usar urea han logrado el depósito total del Au presente en la solución del precursor [14, 18, 51]. Zanella et al. [47] sugieren como primer paso del mecanismo de deposición-precipitación de Au sobre TiO₂, la formación de los complejos de Au (AuCl₂(OH)⁻₂ o bien, AuCl(OH)⁻₃) en la superficie sin importar el agente precipitante que se use. Posteriormente, proponen como segundo paso químico la formación de coloides de oro, ésto basado en los resultados de Greffié et al. [52], quienes identificaron coloides de oro metálico y especies de Au (III) sobre óxido de hierro. Otros autores citados por Zanella et al. [47] indican que las partículas de oro coloidal están negativamente cargadas en la superficie y debido a que el pH de la solución es mayor al punto isoelectrico del TiO₂ (considerado en un intervalo de 4.5 a 6.3) cuando se usa NaOH como agente precipitante, la superficie del TiO₂ también estará cargada negativamente por lo que los coloides de Au no interactúan con la superficie del TiO₂ sino que son liberados en la solución, formándose solamente complejos de Au (III) sobre la superficie del TiO₂. A pesar de conocer esto, durante la síntesis de los catalizadores presentados en este proyecto se usó un pH entre 9 y

10 ya que, existen publicaciones [50, 67] donde señalan que usar soluciones ácidas conduce a la formación de partículas de Au mayores a 10 nm, mientras que las soluciones alcalinas promueven el desarrollo de partículas menores a 5 nm; lo cual es conveniente, ya que la actividad catalítica aumenta cuando el diámetro de las partículas de oro se encuentra alrededor de 3 nm [18]. Sin embargo, como consecuencia de haber usado este intervalo de pH, el depósito del Au es incompleto. Como último paso en el método de deposición-precipitación, se da la formación de oro metálico durante el tratamiento térmico en donde los complejos de Au se descomponen y los iones Au³⁺ son reducidos a Au⁰ [49].

Sobre la base de estos resultados puede explicarse que el hecho de no tener un depósito completo del oro contenido en la solución del precursor sobre el soporte en los catalizadores usados en este proyecto se debe, principalmente, al pH usado.

3.2 Oxidación de CH₄ y C₂H₄

3.2.1 Efecto del contenido de oro y el ciclo de reacción

En la Figura 3.2 se muestran los resultados de la oxidación de metano usando distintos contenidos de oro en los catalizadores. En pruebas de encendido es frecuente utilizar el parámetro T50, temperatura a la que se alcanza el 50% de conversión, para comparar la actividad catalítica. Cabe mencionar que aunque el metano no está considerado como COV, se realizó la oxidación de este compuesto por ser el hidrocarburo más difícil de oxidar, y de esta forma comprobar si los catalizadores sintetizados resultaban activos.

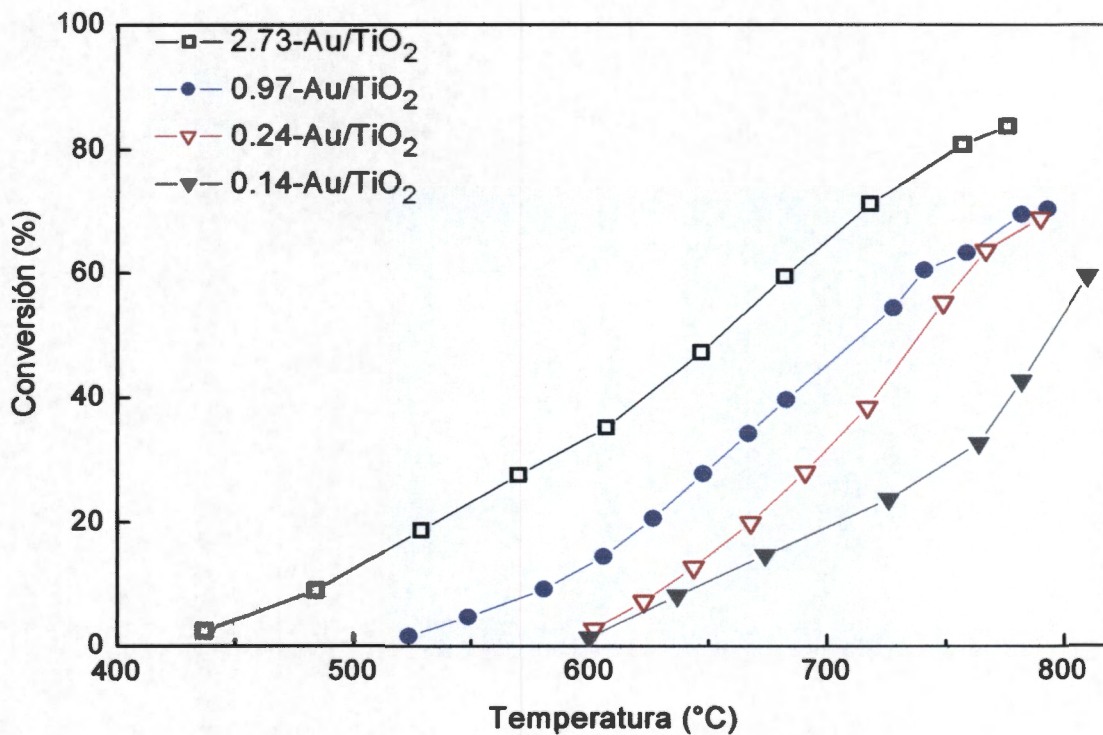


Figura 3.2 Efecto del contenido de oro sobre la actividad catalítica en la oxidación de CH₄.

Se observa que un aumento en el contenido de oro mejora considerablemente la actividad catalítica, con el catalizador que contiene 2.73% de Au se tiene un valor de 655°C para T50; mientras que al disminuir el contenido de oro a 0.24%, T50 incrementa a 739°C y en el caso de 0.14-Au/TiO₂ a 794°C

Los resultados de la oxidación de etileno con catalizadores que contienen distintos contenidos de oro se muestran en la Figura 3.3. La T50 incrementa de 336 a 596°C cuando el contenido de Au disminuye desde 1.8 a 0.14%. Sin embargo, cuando el contenido de oro es de 0.44%, se obtiene una T50 de 343°C, existiendo 10°C de diferencia entre 1.8% Au y 0.44%; lo cual sugiere que el catalizador con 1.8% Au hace un uso menos efectivo del oro disponible.

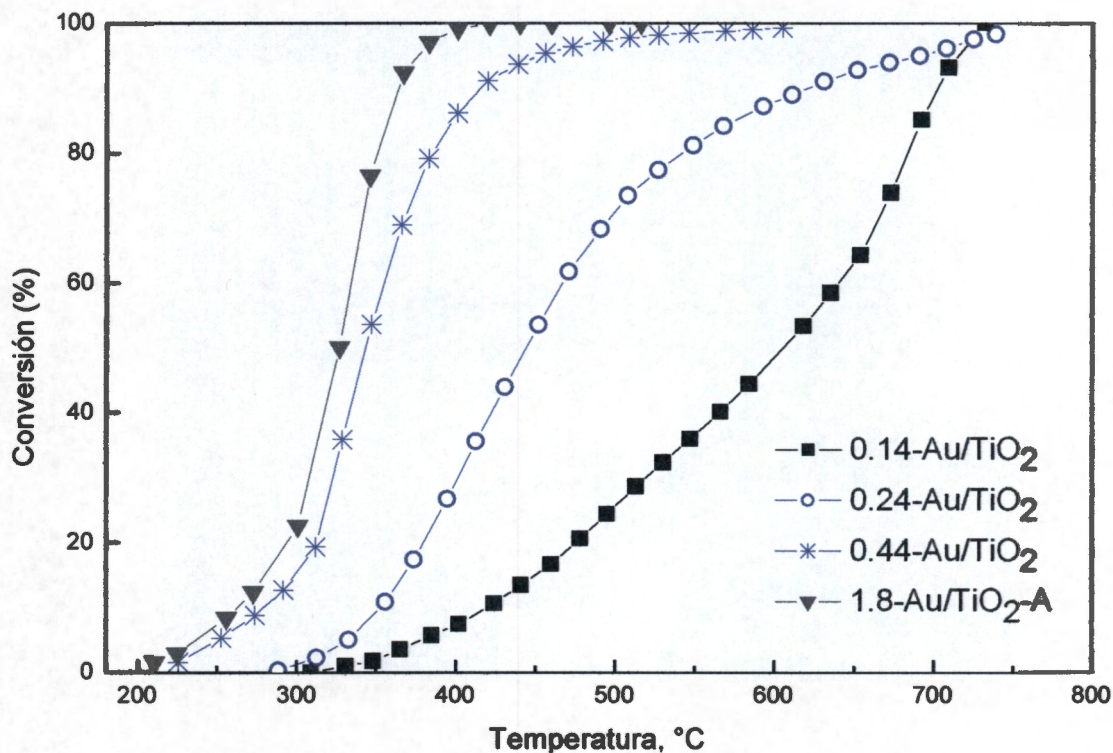


Figura 3.3. Efecto del contenido de oro sobre la actividad catalítica en la oxidación de C₂H₄.

Estos catalizadores fueron usados en varios ciclos de temperatura, observándose un aumento de T50 después de cada ciclo. En la Figura 3.4 se muestran los resultados obtenidos con 0.14-Au/TiO₂ en la oxidación de CH₄, cada curva representa la etapa de calentamiento de un ciclo y el intervalo de temperaturas a la cual la conversión incrementa, es mayor después de cada ciclo, para el ciclo 1 se tiene una T50 de 728°C mientras que para el ciclo 3, T50 es de 765°C. Este incremento de T50 conforme aumenta el número de ciclos de la reacción también se observa en los demás catalizadores. Además, el catalizador cambia de color después de ser sometido a reacción.

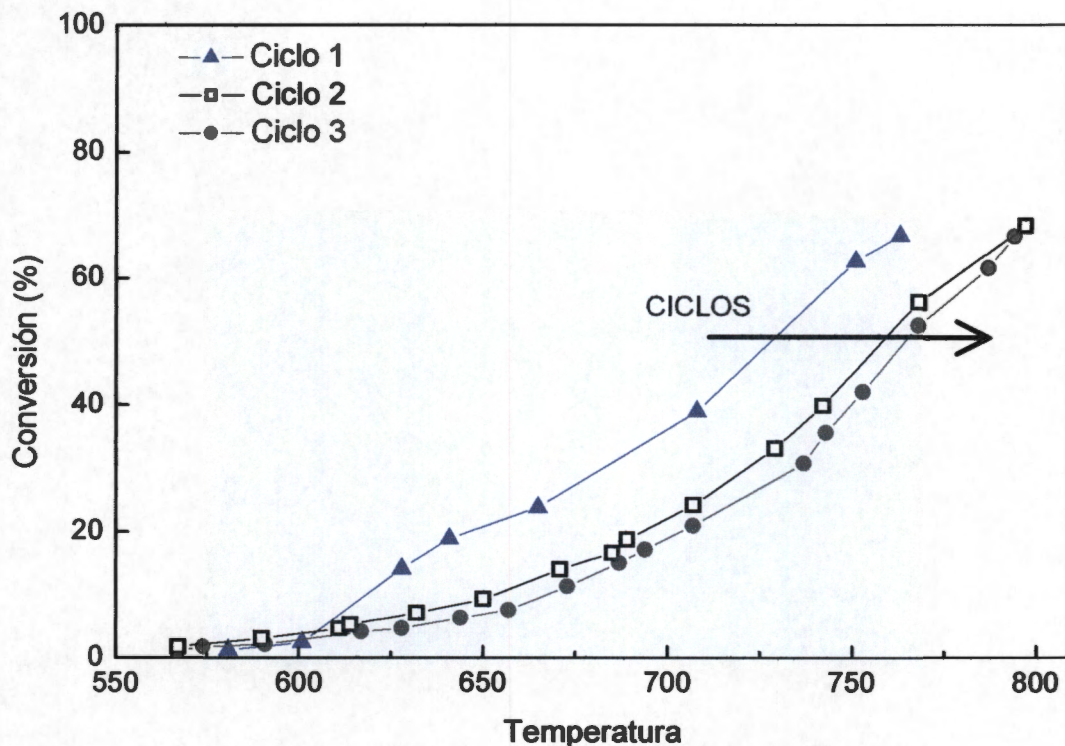


Figura 3.4. Ciclos de reacción en la oxidación de CH₄.

En TiO₂ puro sin dopar, la fase anatasa se convierte a rutilo a temperaturas mayores a 700°C [34], mientras que en el TiO₂-P25 la transición toma lugar a 600°C [57, 58]. Debido a que las temperaturas de reacción a las que fueron expuestos los catalizadores son mayores a la del cambio de fase de la titania, podría haber un aumento de la fracción de rutilo. Además, se sabe que las velocidades de sinterizado son significativas arriba de la temperatura Hüttig (318°C para el oro) y muy cercanas a la temperatura Tamman (532°C para el oro) [59]. De acuerdo a esto, es posible que una vez alcanzadas estas temperaturas, las nanopartículas de oro se desplacen sobre la superficie del soporte hasta unirse con otras partículas y formar cúmulos más grandes, lo cual provocaría la pérdida de actividad que se observa después de cada ciclo.

Otra consecuencia de las altas temperaturas de reacción podría ser el sinterizado de los cristales de anatasa que provoque la disminución del área superficial del catalizador [37, 49, 54].

La Figura 3.5 muestra la conversión en función de la temperatura para la oxidación de etileno sobre 0.24-Au/TiO₂. El mayor requerimiento de energía para oxidar metano, está asociado a la mayor energía de enlace C-H para este hidrocarburo que en los alquenos [6, 44]. Al igual que en la oxidación de metano, se observa una pérdida en la actividad del catalizador conforme éste es usado durante los ciclos de reacción. La pendiente de las curvas varía con el ciclo mientras que la temperatura de inicio de la reacción se mantiene constante así como la temperatura a la que se alcanza la conversión del 100%, la cual es de aproximadamente 700°C. Debido a las altas temperaturas de reacción, se pueden esperar cambios parecidos a los que sufren los catalizadores después de efectuar los ciclos en la oxidación de metano.

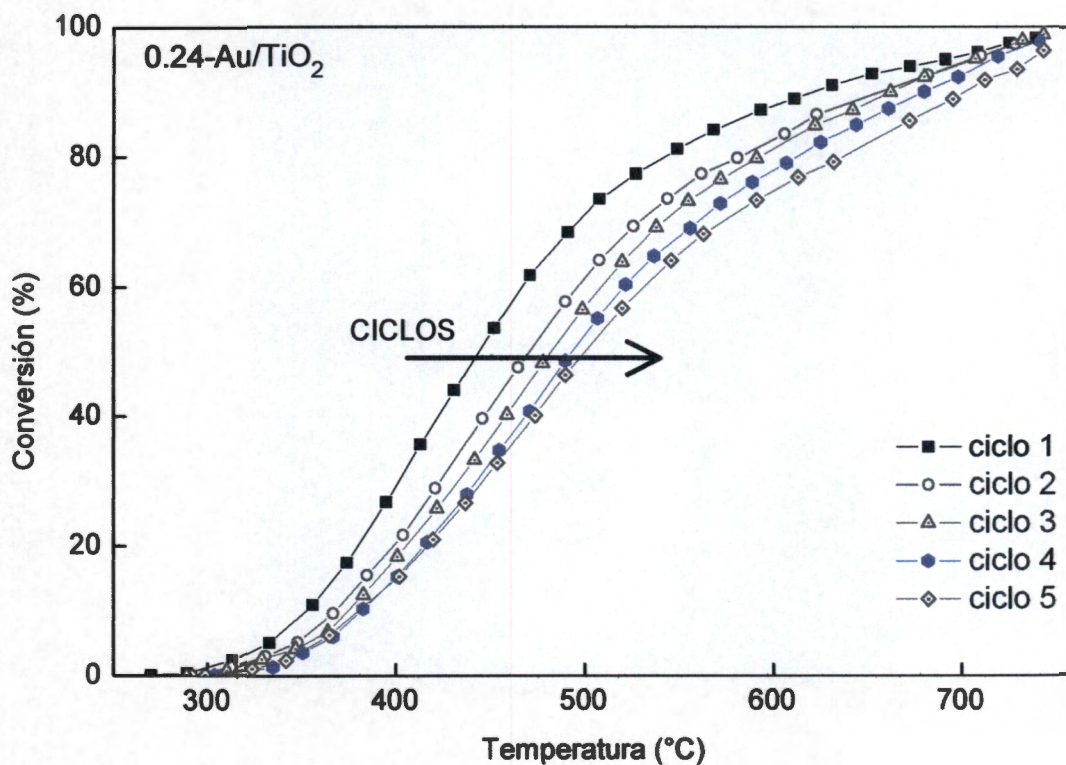


Figura 3.5 Ciclos de reacción en la oxidación de C₂H₄

3.2.2 Efecto de la relación R/A sobre la actividad catalítica

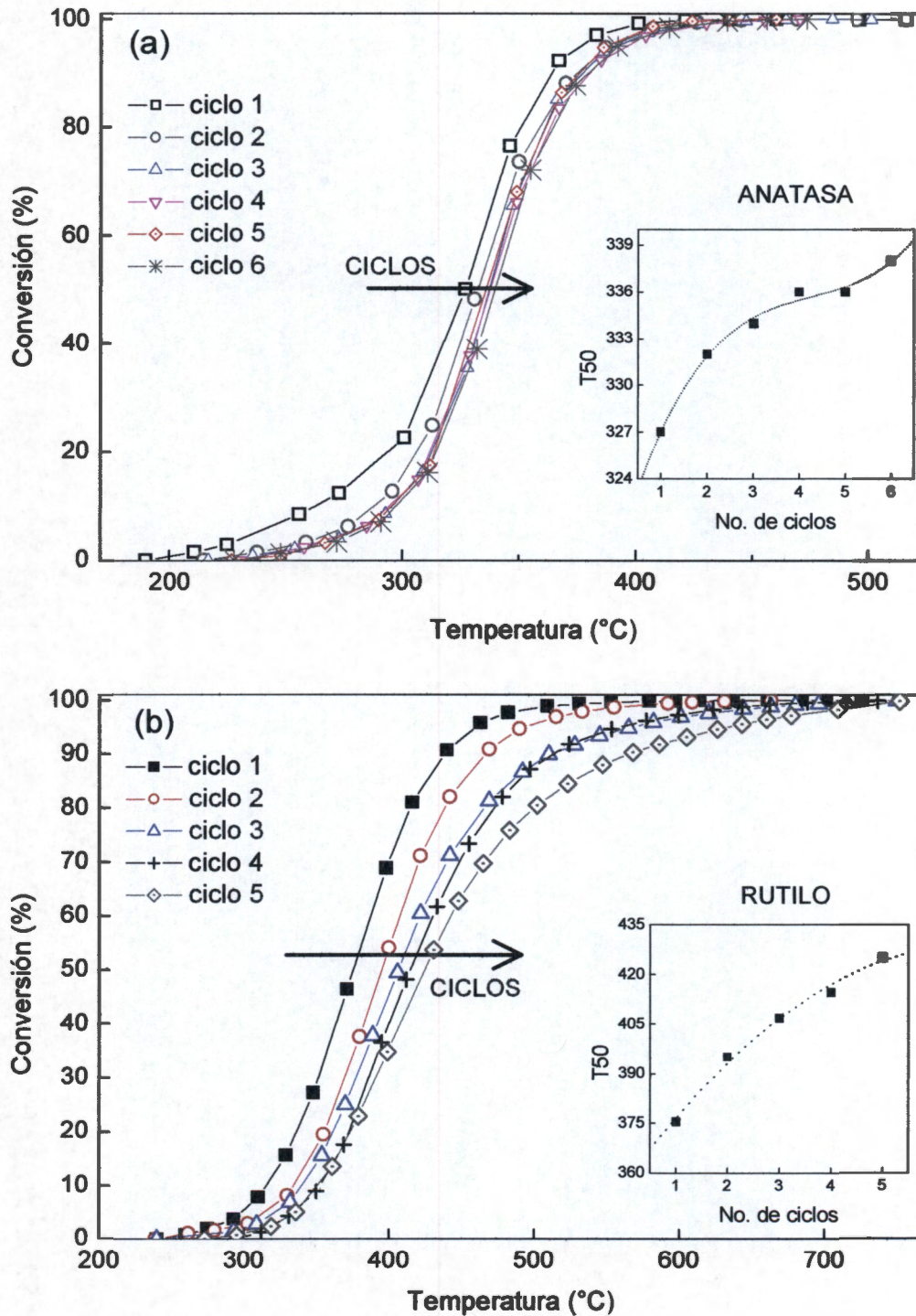


Figura 3.6. Oxidación de etileno en relación estequiométrica con oxígeno sobre (a) 1.8-Au/TiO₂-A y (b) 1.8-Au/TiO₂-R.

En la oxidación de etileno con el catalizador 1.8-Au/TiO₂-A, (oro depositado sobre TiO₂-P25) las temperaturas de reacción no aumentan significativamente después de cada ciclo realizado. El cambio más notable de T₅₀ se da del ciclo 1 al ciclo 2, donde T₅₀ aumenta 5°C, posteriormente el cambio es tan pequeño que puede considerarse que T₅₀ permanece constante (Figura 3.6a). Con este contenido de oro, la temperatura a la que se alcanza el 100% de conversión fue de aproximadamente 500°C. Considerando que la Temperatura Tamman para el oro es de 532°C, se esperaría un crecimiento de las partículas de oro, sin embargo el comportamiento del catalizador es estable.

En el caso del catalizador 1.8-Au/TiO₂-R, (oro depositado sobre un soporte con 92% de rutilo) se observa desactivación durante la oxidación de etileno al usarse en varios ciclos de reacción. La conversión total se alcanza alrededor de 750°C y T₅₀ aumenta 54°C entre el ciclo 1 y el ciclo 6 (Figura 3.6b). La pendiente de las curvas de ignición también varía de un ciclo a otro. La menor actividad que exhibe este catalizador con respecto a 1.8-Au/TiO₂-A puede deberse a la presencia de una fracción mayor de Au sobre rutilo. En la literatura existen reportes que señalan una mejora de la actividad para los catalizadores de Au soportado en titanía al usar la fase anatasa en vez de rutilo. Haruta et al. [35] observaron que la actividad de catalizadores de Au soportado en anatasa durante la epoxidación de propileno fue mayor que al usar Au depositado en rutilo; Fukushima et al. [36] y Yan et al. [34] indicaron algo similar al realizar la oxidación de CO usando catalizadores de Au/TiO₂, incluso si el rutilo cuenta con un área superficial similar a la de anatasa [34]. En este caso, es probable que no existan modificaciones en la relación Rutilo/Anatasa (R/A) debido a que la transición de anatasa a rutilo no es reversible. Aunque podría esperarse un sinterizado de las nanopartículas de oro nuevamente como efecto de las temperaturas de reacción.

Los catalizadores 1.8-Au/TiO₂-A y 1.8-Au/TiO₂-R también fueron usados en pruebas isotérmicas a 300 y 400°C. Con el 1.8-Au/TiO₂-A a 300°C, la conversión disminuyó desde 100% hasta 19% durante los primeros 100 min de reacción, manteniéndose en este valor durante los 500 min restantes. En lo que se refiere a 1.8-Au/TiO₂-R, a esta misma temperatura la conversión experimentó una disminución desde 100% hasta el 5% en 200 min, conservándose estable durante los siguientes 600 min. En la reacción a 400°C, en 1.8-

Au/TiO₂-A la conversión fue de 93% durante todo el tiempo que duró el experimento (600 min). Por el contrario, el 1.8-Au/TiO₂-R nuevamente sufrió un cambio en la conversión desde 100% a 76% después de 1200 min de reacción sin que se alcanzara un valor estable. Esto sugiere que al usar rutilo como soporte, el sistema continúa sinterizándose.

Los resultados obtenidos sugieren que usar TiO₂-P25 cuyo contenido de anatasa es del 79%, se puede obtener un catalizador estable siempre y cuando no se exponga a temperaturas mayores al cambio de fase (750°C para Au/TiO₂ sección 3.3.1), tal como sucedió con 1.8-Au/TiO₂-A. Además, la presencia de rutilo trae como consecuencia una actividad menor para el catalizador, coincidiendo con otros resultados publicados [34-37]. Por estas características, se concluye que el rutilo no es un soporte adecuado para estas reacciones.

3.2.3 Efecto de la Temperatura de calcinación

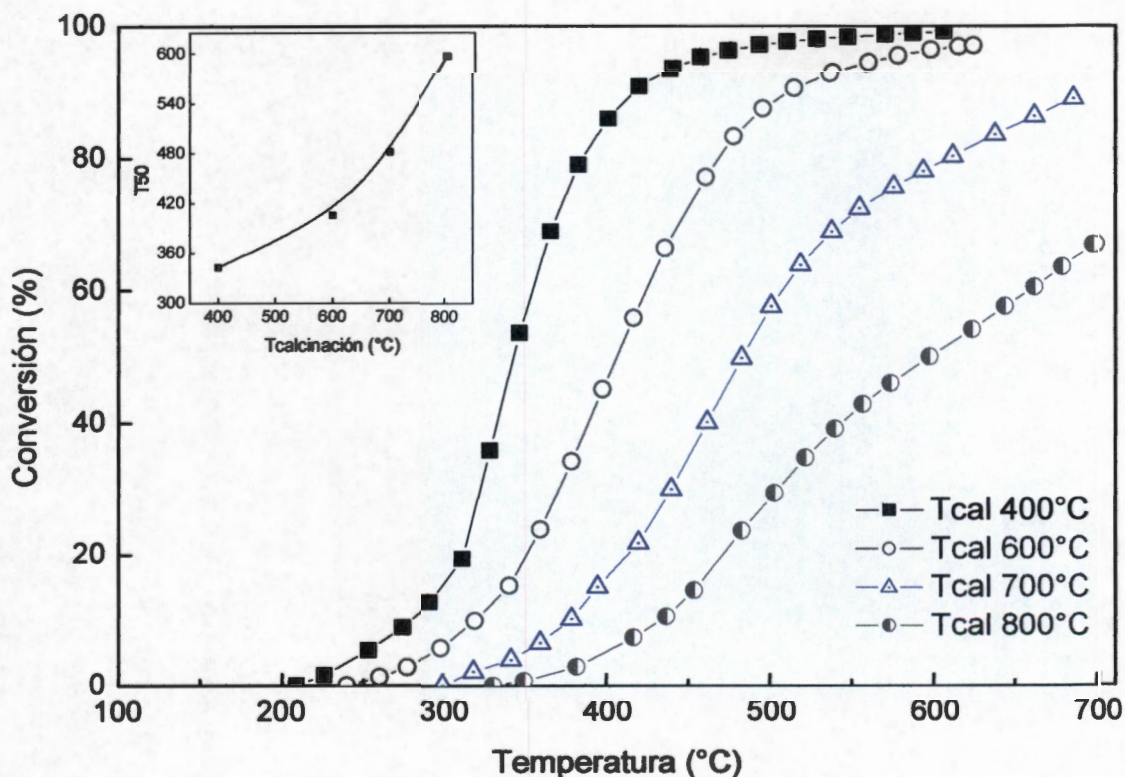


Figura 3.7. Efecto de la temperatura de calcinación de 0.44-Au/TiO₂ en la oxidación de etileno.

En la Figura 3.7 se muestran las curvas obtenidas al oxidar etileno usando el 0.44-Au/TiO₂ calcinado a distintas temperaturas. Al aumentar la temperatura de calcinación, la reacción ocurre a temperaturas mayores. Este aumento de T₅₀ se puede deber tanto a la fracción de TiO₂-rutilo en cada catalizador, como a los distintos tamaños de las partículas de Au obtenidos como consecuencia de la temperatura de calcinación, ya que algunos investigadores [26] han observado que calcinar Au/TiO₂ a temperaturas mayores a 600°C, ocurría un sinterizado severo de las partículas de Au.

De los resultados de oxidación de etileno con 0.5-Au/TiO₂ (Figura 3.8), puede verse que al usar el catalizador a 719°C, sufre una desactivación que se refleja en las mayores temperaturas del ciclo de enfriamiento comparado la etapa de calentamiento de la reacción. Sin embargo, cuando se usa a temperaturas de reacción de 600°C, durante la etapa de enfriamiento se registran temperaturas incluso menores a las de la etapa de calentamiento. Esto indica que se deben usar condiciones de operación que alcancen el 100% de conversión antes de 700°C. Al menos, en lo observado durante este trabajo, bajo las condiciones de operación descritas en la sección 2.2, para la oxidación de etileno un contenido de oro de 0.5% es suficiente, pero el contenido de oro mínimo dependerá del COV que se desee oxidar y de la velocidad espacial utilizada.

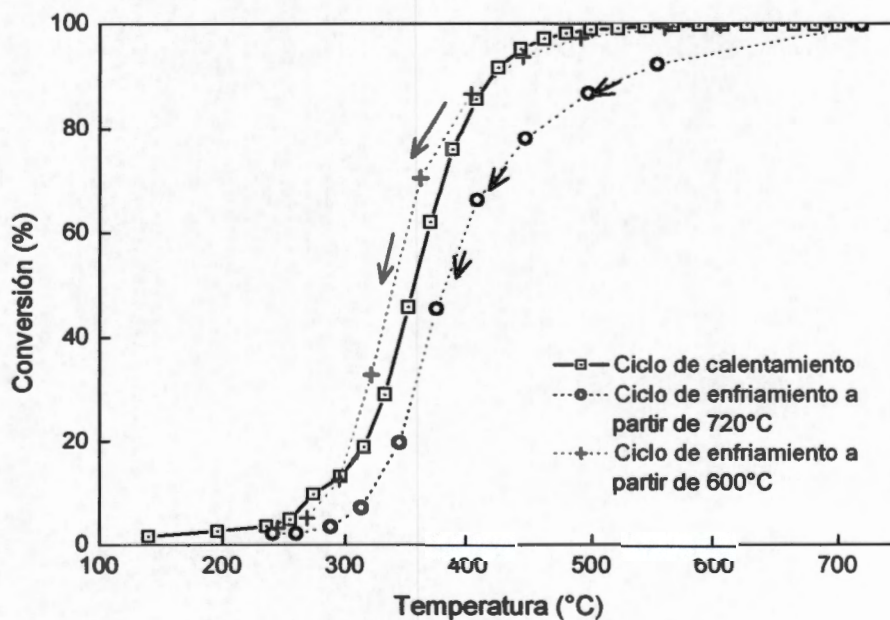
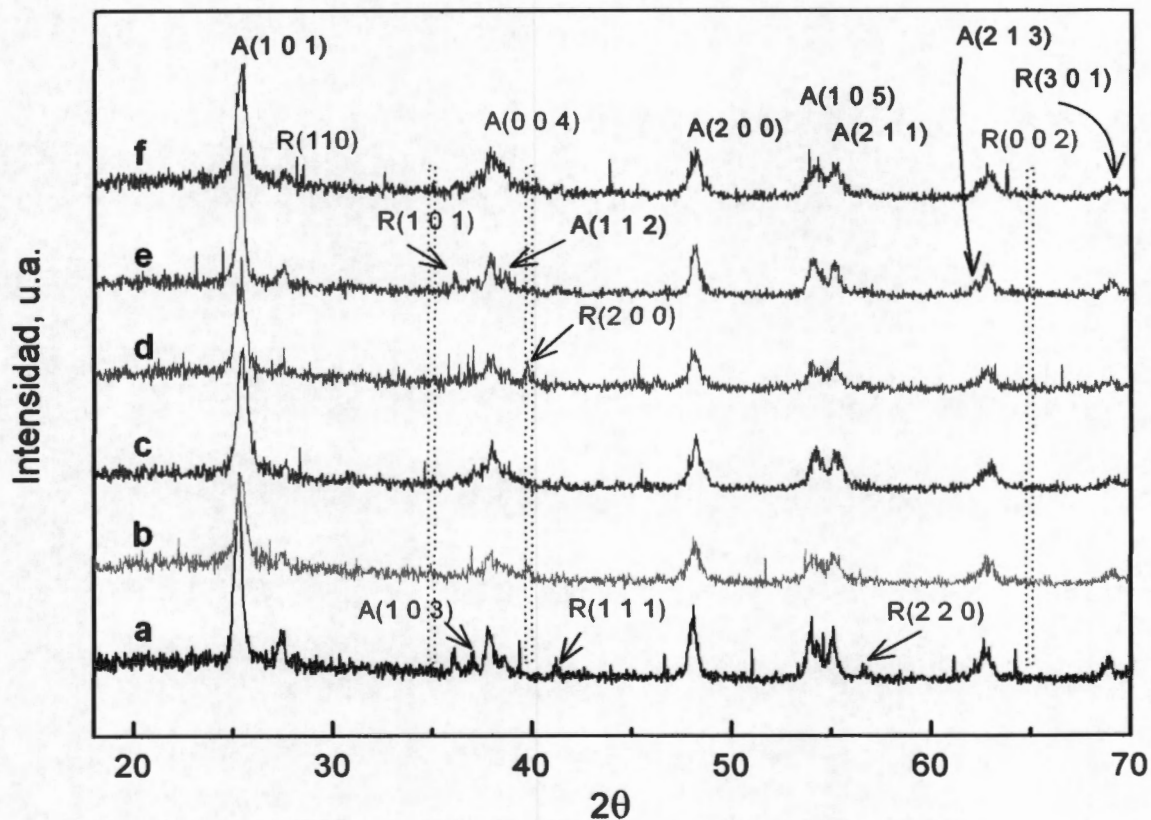


Figura 3.8. Oxidación de etileno sobre 0.5% Au/TiO₂.

3.3 Caracterización

3.3.1 Estructura cristalina

La Difracción de Rayos X se utilizó para cuantificar los porcentajes de TiO₂-anatasa y TiO₂-rutilo presentes en cada catalizador. En los patrones de XRD de los catalizadores frescos mostrados en la Figura 3.9 se observan las líneas de difracción características de la



Catalizador	% Anatasa	% Rutilo	R/A
(a) TiO ₂ P25	79	21	0.26
(b) 0.14-Au/TiO ₂	74	26	0.35
(c) 0.24-Au/TiO ₂	80	20	0.25
(d) 0.97-Au/TiO ₂	74	26	0.35
(e) 1.8-Au/TiO ₂ -A	80	20	0.25
(f) 2.73-Au/TiO ₂	78	22	0.28

Figura 3.9 Patrones de difracción de los catalizadores frescos. “A” representa los picos de anatasa y “R” los correspondientes a la fase rutilo, mientras que los números entre paréntesis son los planos cristalinos correspondiente.

fase anatasa del TiO₂, mientras que en la Tabla, adjunta a la Figura, se presentan los porcentajes de cada fase de TiO₂. R/A representa la relación Rutilo/Anatasa cuyo cálculo fue descrito en la sección 2.3.

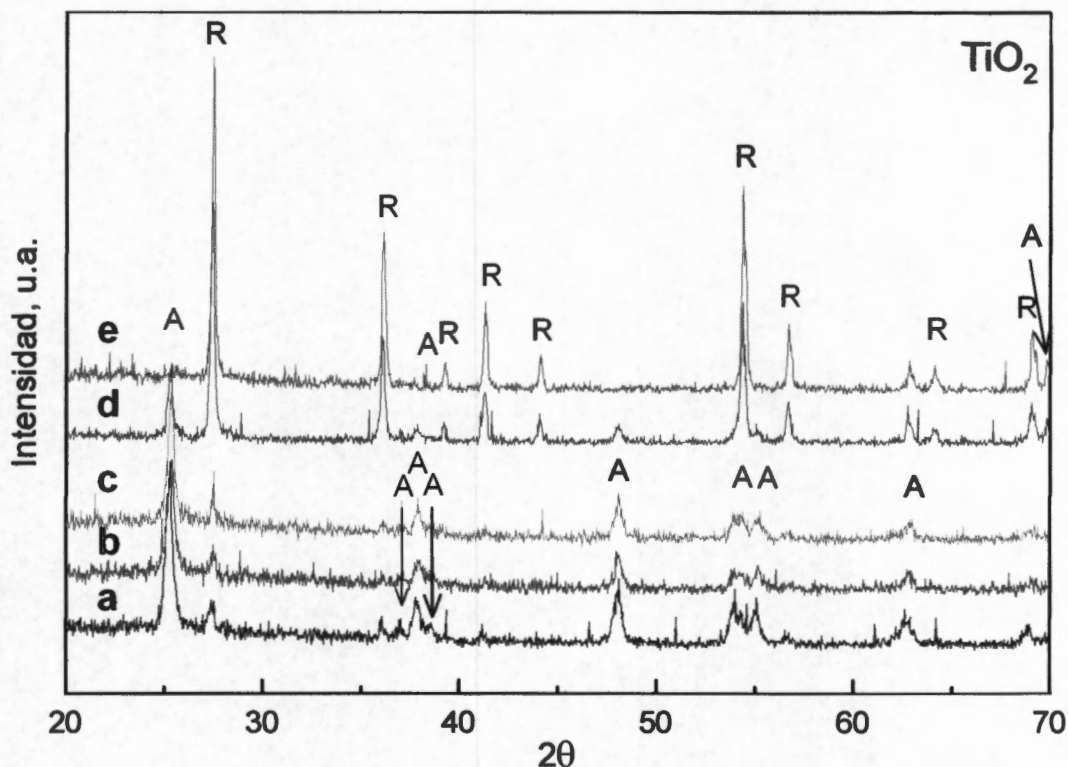
Las líneas de difracción características del oro deberían aparecer en $2\theta = 38.2^\circ$, 44.4° y 64.6° (marcados con línea punteada) según la tarjeta cristalográfica de Au, JCPDS 04-0784, sin embargo, en los patrones de difracción de los catalizadores no se observan. Para que un elemento sea detectado, usualmente se requiere una cantidad mínima de material entre 1 y 5%, dependiendo del peso atómico del elemento [56]. Esto significa que en los catalizadores cuyo contenido de oro es menor al 1% no hay una cantidad suficiente de material cristalino que pueda ser detectado. Sin embargo, ni siquiera en los catalizadores 1.8-Au/TiO₂-A y 2.73-Au/TiO₂ fue posible observar la señal del Au, lo cual podría deberse a que el tamaño de las nanopartículas de oro presentes en estos catalizadores está fuera del intervalo de medición de la técnica, ya que las líneas de difracción se amplían conforme el tamaño del cristal disminuye haciendo difícil la identificación de las muestras cuando se tienen cristales menores a 5 nm de diámetro [56].

El soporte usado (TiO₂ P25) tiene, originalmente, un 79% de anatasa. Al ser sometido al mismo pretratamiento que los catalizadores, es decir, a calcinación a 400°C, la cantidad de anatasa podría considerarse sin cambios (ver Tabla adjunta a la Figura 3.10). Una vez que el oro se deposita sobre su superficie, el porcentaje de TiO₂-anatasa no varía en forma significativa, manteniéndose entre 74 y 80% sin que exista alguna relación entre las (R/A) presentes y el contenido de oro en cada catalizador.

Para conocer el efecto de la temperatura sobre las fases del TiO₂ en los catalizadores y su relación con la actividad catalítica, se calcinó TiO₂ P25 a 400°C durante 4 h y posteriormente fue tratado térmicamente a 600, 700 y 800°C durante 2 h a cada una de estas temperaturas. Los patrones de difracción se presentan en la Figura 3.10.

Como se observa en la tabla adjunta a la Figura 3.10, el porcentaje de rutilo en la titania es constante hasta temperaturas de calcinación de 600°C. A de 700°C se observa un aumento

del 28 al 61% de rutilo con respecto al TiO₂ calcinado a 400°C. Una vez que la temperatura de calcinación es de 800°C, se observa que el 92% corresponde a la fase rutilo. Con base en estas observaciones, se puede considerar que para TiO₂-P25 puro sometido al pretratamiento descrito, el cambio de fase ocurre a temperaturas mayores a 600°C.

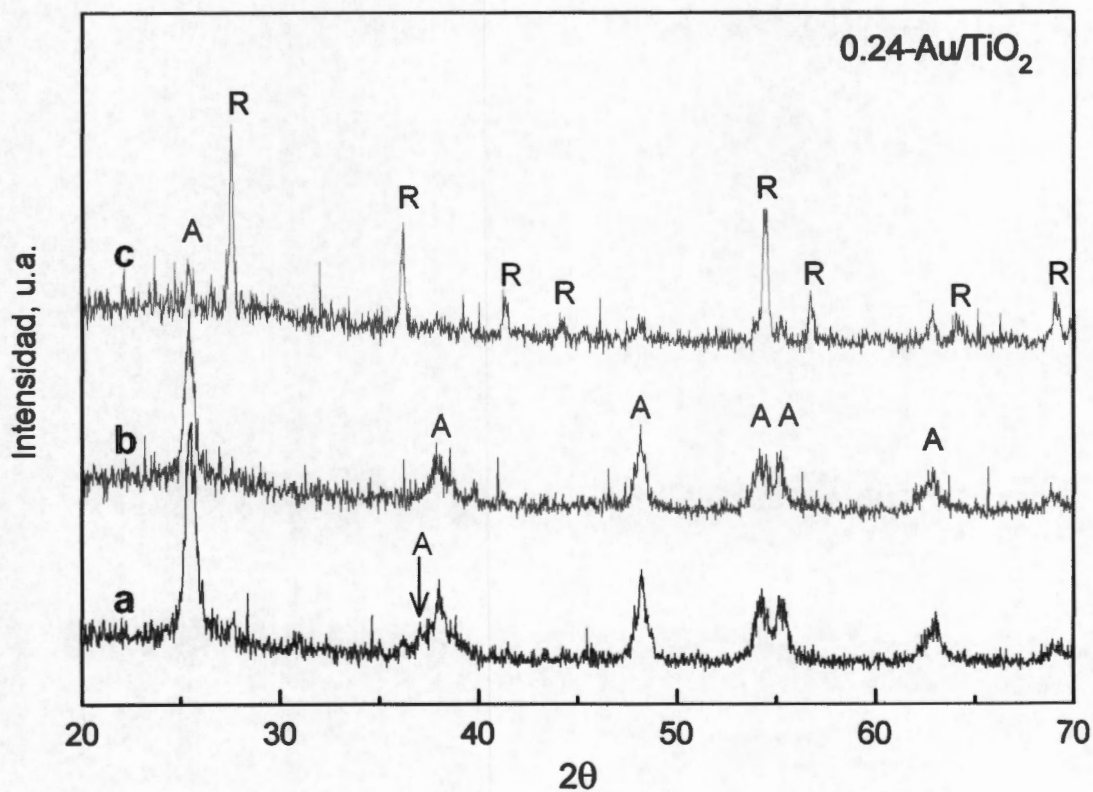


T calcinación (°C)	% Anatasa	% Rutilo	R/A
(a) Tamb	79	21	0.26
(b) 400	72	28	0.38
(c) 600	71	29	0.41
(d) 700	39	61	1.56
(e) 800	6	94	16

Figura 3.10. Efecto de la temperatura de calcinación en las fases cristalinas del TiO₂. A y R representan a la TiO₂-anatasa y al TiO₂-rutilo, respectivamente.

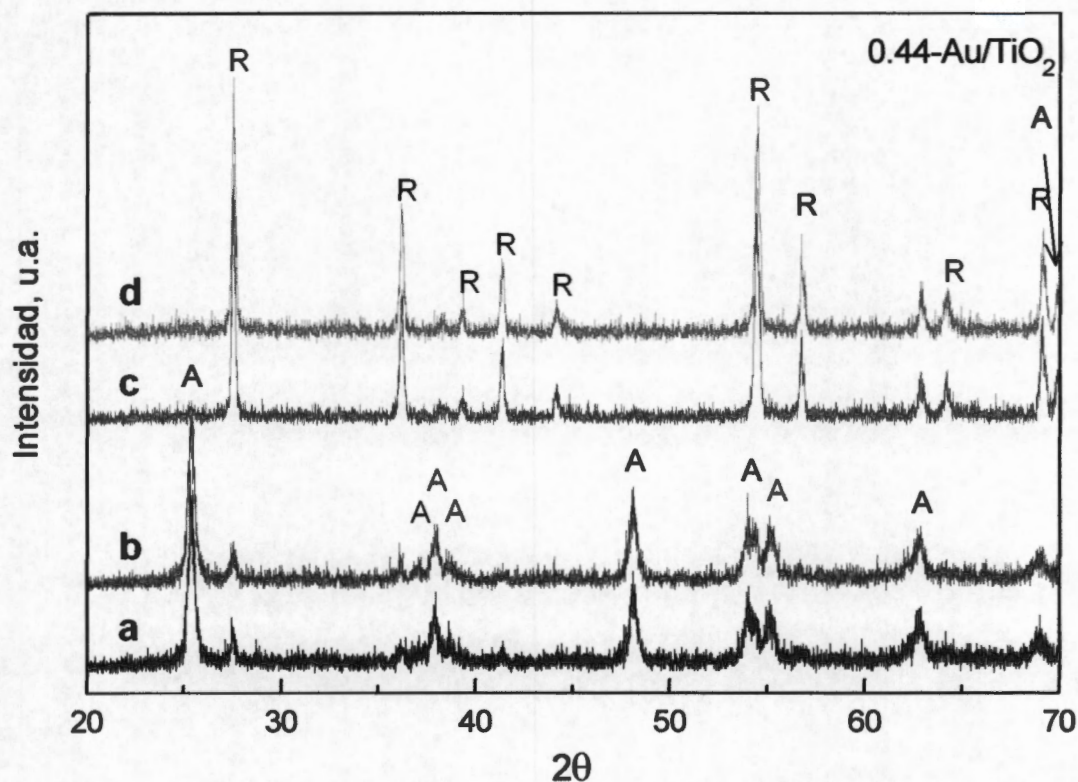
En los patrones de difracción de la Figura 3.10, se puede observar que los picos que corresponden a la anatasa disminuyen significativamente en intensidad y aquellos asignados al rutilo se hacen muy evidentes indicando la presencia de grandes cristales de rutilo.

Por otro lado, los catalizadores con 0.44 y 0.24% de Au después de ser calcinados a 400°C, fueron sometidos al mismo tratamiento térmico que el TiO₂-P25. En el 0.24-Au/TiO₂ calcinado a 800°C el porcentaje de rutilo es 70% (Figura 3.11). Para el 0.44-Au/TiO₂ se observa que hasta 700°C el porcentaje de rutilo no varía de forma significativa, manteniéndose entre 21 y 24% (Figura 3.12). Comparando la proporción de rutilo presente en el TiO₂ a 700 y 800°C, puede observarse que éste es menor cuando el oro está presente en el TiO₂, lo que indica que el oro tiene algún efecto en el retardo de la transición de fase de anatasa a rutilo.



Tcalcinación (°C)	% Anatasa	% Rutilo	R/A
(a) 400	80	20	0.25
(b) 600	76	24	0.32
(c) 800	30	70	2.33

Figura 3.11. Efecto de la temperatura de calcinación en las fases cristalinas de TiO₂ presentes en 0.24-Au/TiO₂. Las letras A y R representan a TiO₂-anatasa y TiO₂-rutilo, respectivamente.



Tcalcinación (°C)	% Anatasa	% Rutilo	R/A
(a) 400°C	78	22	0.28
(b) 600°C	79	21	0.27
(c) 700°C	76	24	0.32
(d) 800°C	14	84	6

Figura 3.12. Efecto de la temperatura en las fases cristalinas del TiO₂ presentes en el 0.44-Au/TiO₂. A y R representan a TiO₂-anatasa y TiO₂-rutilo, respectivamente.

Con el fin de obtener más información acerca de la temperatura del cambio de fase, se sintetizó un catalizador con 0.94% de Au, usando como soporte al TiO₂ previamente calcinado a 400°C. Una vez preparado, se sometió a varias temperaturas de calcinación. Esto se indica en la Tabla 3.2, junto con los porcentajes de anatasa y rutilo. El porcentaje de rutilo en la muestra aún sin calcinar fue 20%, manteniéndose así hasta 750°C. A 800°C el porcentaje de rutilo aumentó a 77%. Lo cual concuerda con los resultados obtenidos a partir de 0.24-Au/TiO₂, e indica que en efecto la presencia de Au en la titania causa un retardo en

el cambio de fase. Esto sugiere que el Au contribuye a la estabilidad de la estructura de anatasa con la temperatura.

Tabla 3.2. Efecto del tratamiento térmico sobre el porcentaje de rutilo en 0.94-Au/TiO₂

Temperatura de calcinación (°C)	% Anatasa	% Rutilo
Sin calcinar	80	20
400	75	25
600	80	20
650	79	21
700	78	22
750	79	21
800	23	77

En la Figura 3.13 se muestra la conversión de anatasa a rutilo contra la temperatura a partir de los datos obtenidos con los catalizadores mencionados anteriormente, así como para TiO₂-P25 sometido a los diversos tratamientos térmicos. Claramente puede verse que al usar oro, la transición de anatasa a rutilo ocurre a temperaturas mayores a 700°C, mientras que para la titania pura el cambio de fase se da a partir de 600°C. Esto indica que al parecer una pequeña cantidad de Au es suficiente para lograr el retraso en el cambio de fase.

Las causas del retraso de fase en la titania debido a la presencia de Au aún está en discusión. Por ejemplo, Debeila et al. [49] observaron un retardo en la transición de anatasa a rutilo y mencionan diversas causas que han sido publicadas por otros investigadores, entre ellas la presencia de fragmentos orgánicos, iones Cl⁻ y defectos estequiométricos; o bien, la sustitución de Ti⁴⁺ por iones de Au³⁺ en la red de la titania. Ellos explican sus resultados asumiendo que la presencia de oro sobre la superficie de las partículas de anatasa modifica la estabilidad de los átomos de la anatasa que se encuentran en la superficie y por lo tanto se necesita mayor temperatura para alcanzar las fluctuaciones térmicas de átomos superficiales para Au/TiO₂ con respecto al TiO₂ puro. Sin embargo, en lo que se refiere al proyecto presentado en esta tesis, se encontró que para lograr el retraso se requiere una pequeña cantidad de Au, pero no es posible, a partir de los resultados obtenidos explicar detalladamente este efecto.

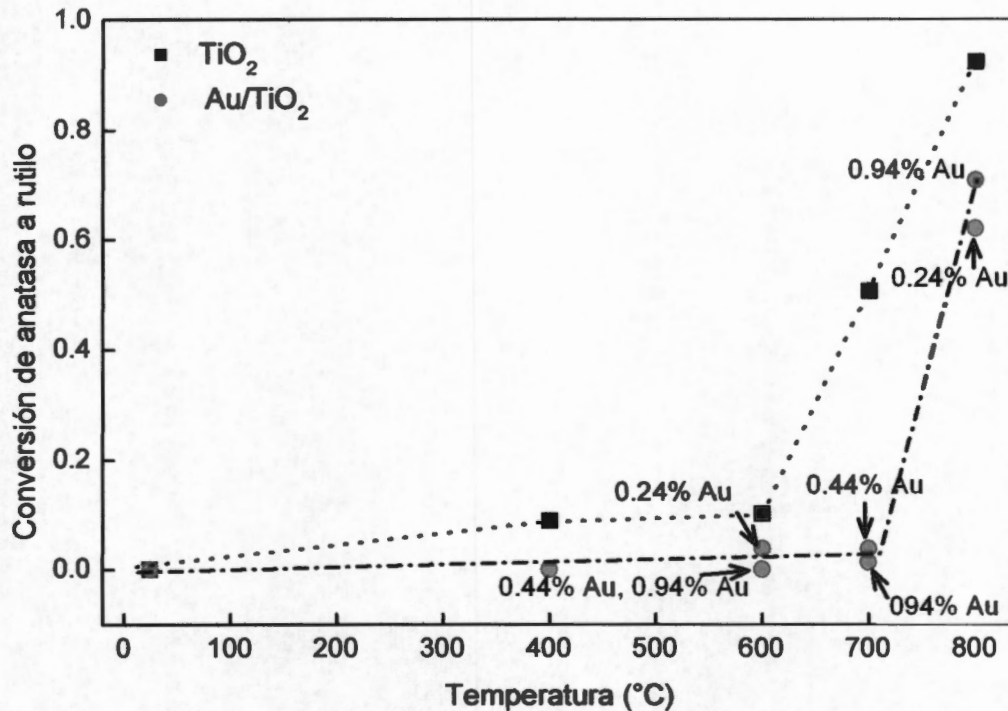


Figura 3.13. Evolución de la fracción de Anatasa presente con la temperatura de calcinación,

Después de reacción, la fracción de rutilo en 1.8-Au/TiO₂-A y 1.8-Au/TiO₂-R, tal como se había supuesto, no varía, manteniéndose en 20 y 92%, respectivamente. La diferencia en actividad entre ambos catalizadores puede estar asociada, entre otros factores, a esta fracción mayor de Au sobre rutilo en 1.8-Au/TiO₂-R, en concordancia con la literatura [34-36].

En el caso del 0.44-Au/TiO₂, cuando la temperatura de calcinación aumenta de 400°C a 600°C no hay cambio en la fracción de rutilo, pero T50 incrementa 64°C indicando que en la menor de actividad probablemente se deba a la presencia de partículas de Au de mayor tamaño [26].

Después de realizar los ciclos en la oxidación de metano con los catalizadores Au/TiO₂ con distintos contenidos de oro, se observa un aumento en la fracción de rutilo, el cual es inversamente proporcional al contenido de oro, mientras menor sea éste, el aumento de rutilo es de mayor magnitud (Figura 3.14). Por ejemplo, cuando el contenido de oro es de

0.14%, la relación R/R+A aumenta de 0.26 a 0.78, mientras que en 2.73-Au/TiO₂, R/A crece de 0.22 a 0.40. Los valores para los demás catalizadores son proporcionados en la misma Figura.

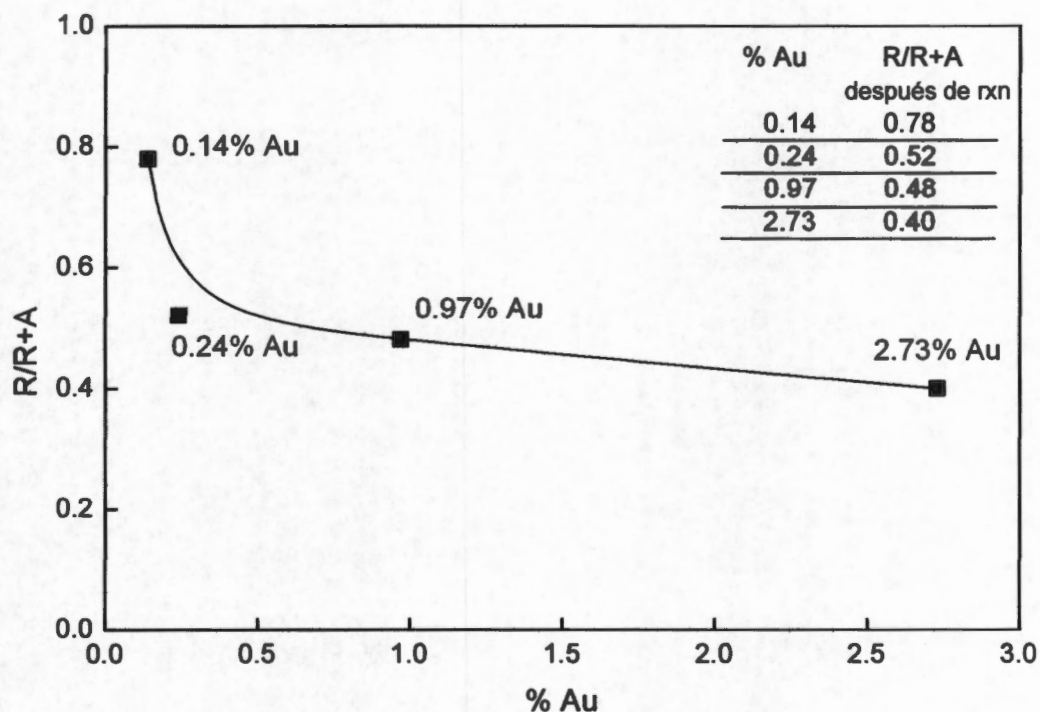


Figura 3.14. Influencia del contenido de oro sobre el cambio de fase anatasa-rutilo.

Después de los ciclos, aumenta la fracción de rutilo y una vez que esto ocurre, las reacciones se efectúan a mayores temperaturas. Además, Shastri et al. [54] y Debeila et al. [49] reportaron la aglomeración de las partículas de oro cuando ocurre la transición de anatasa a rutilo. Por lo tanto, sería importante evitar el cambio de fase por sus consecuencias: la presencia del sistema Au sobre rutilo, el cual es considerado menos activo [34-36]; y además el probable sinterizado de las partículas de oro.

3.3.2 Area superficial BET

Los cambios en el área superficial pueden indicar, entre otras cosas, un bloqueo de la boca de los poros que conduce a una pérdida del área superficial, o bien una desactivación térmica que puede provocar el colapso de los poros sobre los cristales de la fase activa [53,

56]. Por ello, las mediciones del área superficial de los catalizadores antes y después de reacción resultan muy importantes.

En la Tabla 3.3 se muestran los valores del área superficial obtenida para cada catalizador. Como puede verse, no hay relación entre el contenido de oro y el área superficial específica, además, los catalizadores con 0.14, 0.24, 0.97 y 2.73% Au, cuentan con un área superficial BET mayor que la del soporte sobre el cual se depositaron las partículas de oro. Una causa probable, es que el área del soporte que es ocupada por una partícula de oro sea menor que el área de la superficie de la misma partícula. Para los catalizadores 0.44-Au/TiO₂ y 1.8-Au/TiO₂-A, cuyo tiempo de añejamiento fue 1.5 h más que los catalizadores anteriormente mencionados se observa un área menor o igual a la del soporte, indicando que un tiempo de añejamiento mayor conduce a la pérdida de área superficial. La reducción del área podría atribuirse a que probablemente las partículas de oro tengan un tamaño menor que en los demás catalizadores. Por lo cual la actividad en la oxidación de etileno (Figura 3.3) no es afectada, aunque cuenten con un área superficial menor.

Tabla 3.3. Resultados obtenidos por Fisisorción de Nitrógeno.

Catalizador	Area superficial BET (m ² g ⁻¹)
TiO ₂	63
0.14-Au/TiO ₂	84
0.24-Au/TiO ₂	85
0.44-Au/TiO ₂	55
0.97-Au/TiO ₂	88
1.80-Au/TiO ₂ -A	61
1.80-Au/TiO ₂ -R	13
2.73-Au/TiO ₂	94

Al estudiar el soporte calcinado a diferentes temperaturas, se observa que ésta tiene un efecto considerable sobre el área superficial. A temperaturas menores a 600°C, el área se reduce de 63 a 58 m²/g. Sin embargo, al alcanzar los 800°C, se reduce hasta 13 m²/g. Basados en la literatura [37, 49, 54], la disminución del área superficial está relacionada con el sinterizado de los cristales de anatasa y ocurre independiente del cambio de fase. Además el crecimiento de las partículas de anatasa conlleva a la aparición de rutilo, por lo que retrasando el sinterizado de anatasa se puede retrasar la transformación a rutilo [37].

Tabla 3.4 Variación de R/R+A y área superficial después de reacción.

% Au	R/R+A después de rxn	Área superficial (m ² /g)	
		Fresco	Después de rxn
0.14	0.78	83.51	10.89
0.24	0.52	85.29	40.52
0.97	0.48	88.23	46.28
2.73	0.40	94.1	61.97

Después de reacción, también ocurre una reducción del área que es inversamente proporcional al contenido de Au (Tabla 3.4), lo que sugiere que el oro, aún en condiciones de reacción, retrasa el crecimiento de los cristales de anatasa evitando la pérdida de área superficial.

3.3.3 Plasmón de Superficie del Au

En los catalizadores estudiados en este proyecto se observó un cambio en la coloración de los mismos al ser sometidos a distintas temperaturas de calcinación. Por ejemplo, 0.44-Au/TiO₂ presenta un color morado al ser calcinado a 400°C, sin embargo este color vira a azul cuando se ha calcinado a 600°C y por último, adquiere un color celeste al sobrepasar 700°C conservando este color aún a 800°C. Se sabe que las transiciones de color se deben a cambios electrónicos, estructurales y moleculares en las sustancias, lo cual conduce a cambios en la absorción selectiva de radiación dentro de la región visible del espectro electromagnético [68]. Lugonov et al. [76] mencionan que en nanopartículas metálicas, debido a su tamaño pequeño y alta relación superficie-volumen, surgen nuevas propiedades ópticas que no se observan en átomos individuales de los metales ni en el bulto. Un ejemplo particular es la presencia de una banda intensa en la región visible del espectro de absorción de partículas de metales nobles. Esta banda se atribuye al plasmón de superficie (PS). Un grupo de investigadores [22, 55, 77-78] han observado en soluciones de Au coloidal, un desplazamiento de la posición del PS hacia mayores longitudes de onda (lo que corresponde a un corrimiento hacia energías menores) conforme el tamaño de las nanopartículas es mayor y la distancia interpartícula disminuye; mientras que otros autores [64] sugieren que el progreso de la agregación de las nanopartículas puede seguirse a simple vista conforme la solución cambia de un color rosa-rojo a morado-azul. Esta es la razón por la cual se recurrió a la Espectroscopía de Reflectancia Difusa en la región UV-

Vis, ya que, aunque no es usada para obtener una detallada información estructural, sí permite obtener información cualitativa de la sustancia a analizar.

En los espectros de todos los catalizadores (Figura 3.15) se aprecia una banda entre 1.5 y 3 eV. En la literatura éste se atribuye al plasmón de superficie del Au que se origina debido a la oscilación colectiva de los electrones libres de conducción en respuesta a una excitación óptica y es característico de partículas metálicas con tamaños nanométricos [53, 60-63]. Al realizar la deconvolución de esta banda se observaron dos señales que pueden ser asignadas a distintas transiciones electrónicas y aparentemente a diferentes tipos de partículas de Au. Para todos los catalizadores el máximo del primer pico ($E^1_{\text{máx}}$) aparece entre 1.89 y 1.92 eV (alrededor de $\lambda^1_{\text{máx}} = 650$ nm), mientras que el máximo del segundo pico ($E^2_{\text{máx}}$) se encuentra en 2.21 eV ($\lambda^2_{\text{máx}} = 560$ nm).

La Tabla 3.5 presenta los parámetros de las bandas espectrales obtenidas después de la deconvolución del PS de Au en los diferentes catalizadores. El área reportada en esta tabla corresponde al área por encima de la línea base, la cual aumenta con el contenido de oro en respuesta al incremento de la concentración de nanopartículas de Au [62, 66].

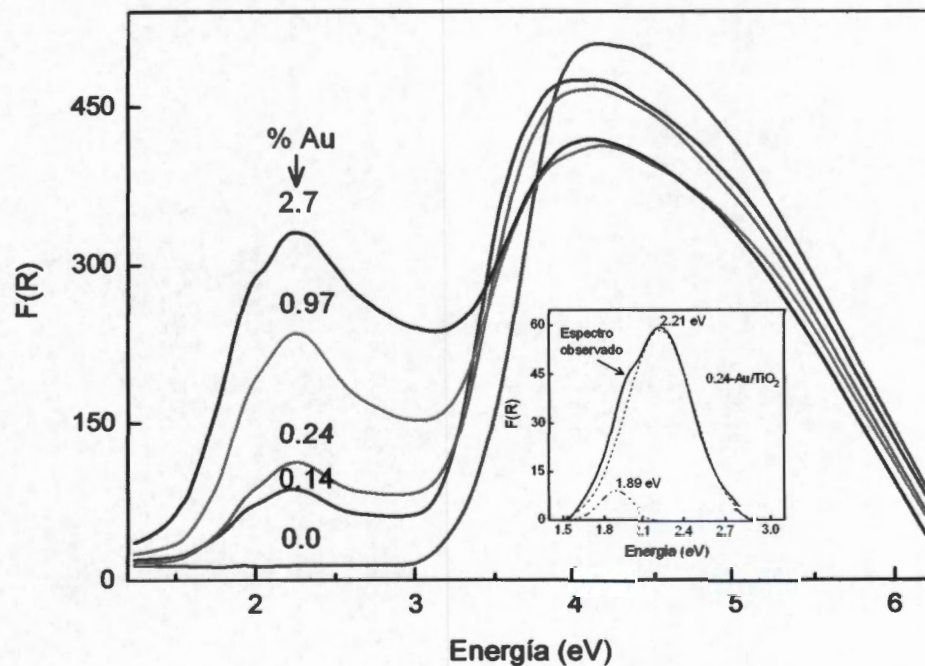


Figura 3.15. Espectros de UV-Vis para Au/TiO₂ con diferentes contenidos de oro.

Tabla 3.5. Parámetros de las bandas espectrales observados en el intervalo de 1.5 a 3 eV.

Catalizador	Pico	E _{máx}	Área
(a) TiO ₂			
(b) 0.14-Au/TiO ₂	1	1.89	27.78
	2	2.21	
(c) 0.24-Au/TiO ₂	1	1.89	36.58
	2	2.21	
(d) 0.97-Au/TiO ₂	1	1.92	92.27
	2	2.21	
(e) 2.73-Au/TiO ₂	1	1.91	128.52
	2	2.23	

Para fines de comparación, en la Figura 3.15 se muestra el espectro del soporte cuya banda aparece entre 3 y 6 eV, y disminuye en intensidad cuando el contenido de oro aumenta; Centeno et al. [13] señalan que esto podría indicar que el oro cubre una mayor área de la superficie del TiO₂ cuando la cantidad del mismo es mayor, dejando a una fracción considerable del soporte sin interactuar con la radiación, lo que se ve reflejado en la disminución de la señal. Con base en esto, se calculó el área que sería cubierta por el oro, suponiendo partículas esféricas y conociendo el radio metálico (0.1442 nm), se obtuvo el área ocupada por un átomo de oro, posteriormente se calculó la cantidad de átomos contenidos en la masa de oro presente en cada catalizador y a partir de estos datos se obtuvo el área ocupada por éste, encontrándose un aumento de dicha área cuando el contenido de oro es mayor, tal como se observa en la Figura 3.16, corroborando lo planteado por Centeno et al. [13]. Además, Gluhoi et al. [65] estimaron el área metálica del oro usando la ecuación $S_{Au} = 50000W/\rho d$, asumiendo partículas de Au con forma semiesférica y con el lado plano sobre el soporte; en donde W es el contenido de oro, ρ es la densidad del oro (19.3 cm³/g) y d es el diámetro de las partículas de oro. Suponiendo que se obtiene el mismo tamaño de partículas de oro en estos catalizadores, el área metálica sólo sería función del contenido de oro, por lo que, mientras mayor sea este contenido, el área cubierta por el mismo, sería mayor.

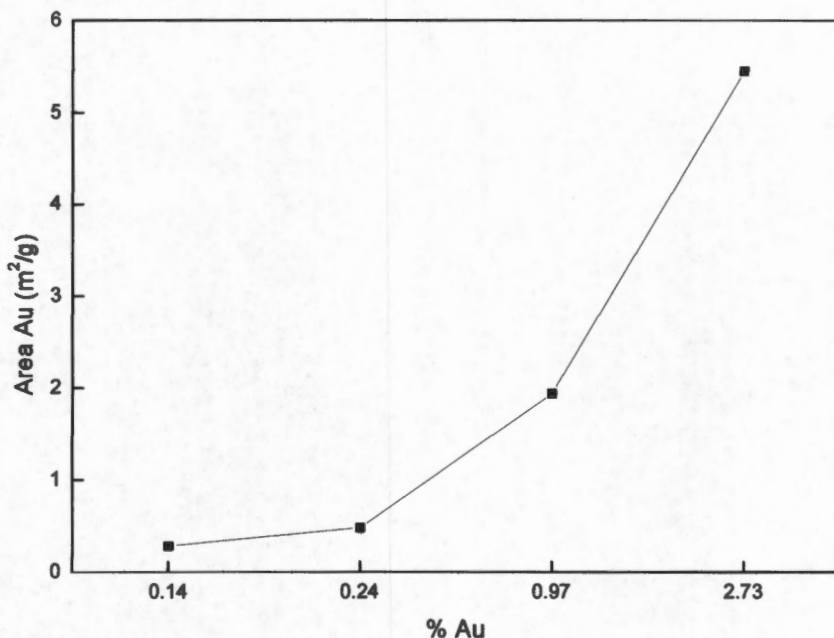


Figura 3.16 Aumento del área cubierta por el oro en función del contenido de oro.

En la Figura 3.16 se muestra la deconvolución del plasmón de 1.8-Au/TiO₂-A, en la cual $E^1_{\text{máx}}$ se encontró en 1.92 eV y $E^2_{\text{máx}}$ en 2.26 eV. Para el 1.8-Au/TiO₂-R, el área es menor comparada con 1.8-Au/TiO₂-A, mientras que $E^1_{\text{máx}}$ aparece en 2.03 eV y $E^2_{\text{máx}}$ en 2.25 eV, sin que exista una diferencia significativa en la posición de las bandas de ambos espectros, indicando que el tamaño de las nanopartículas de Au que se obtiene es independiente de la estructura cristalina del TiO₂.

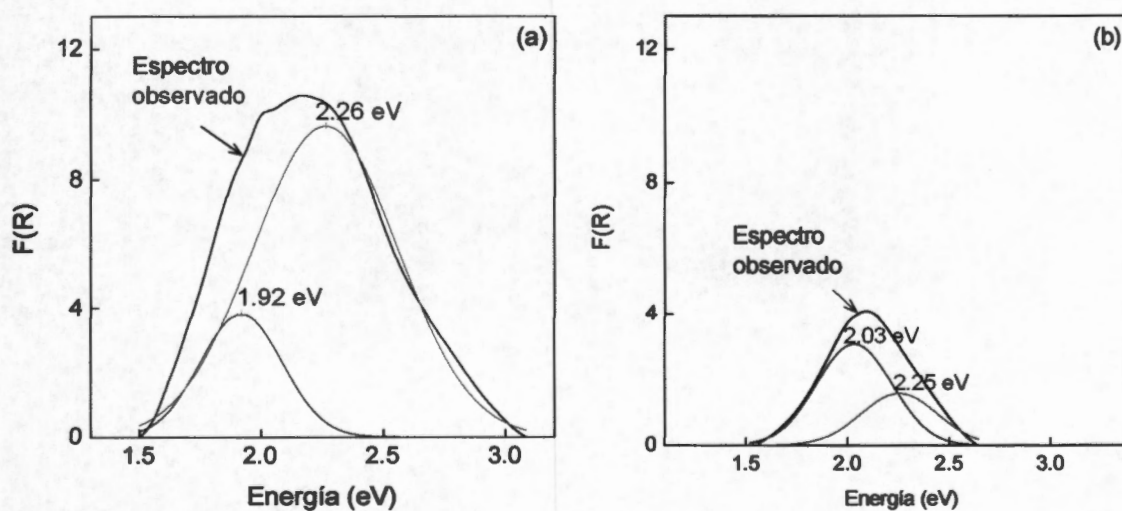


Figura 3.16 Espectros de UV-Vis de (a) 1.8-Au/TiO₂-A y (b) 1.8-Au/TiO₂-R frescos.

Los resultados de Microscopía de Transmisión Electrónica confirman la presencia de las nanopartículas de oro (Figura 3.17). Por lo tanto, es posible asociar los cambios de color observados en los catalizadores después de reacción o como efecto de la temperatura de calcinación, con cambios en el PS, cuya posición y amplitud están relacionadas con el tamaño y forma de las nanopartículas, así como de las propiedades ópticas y electrónicas del medio que las rodea [61].

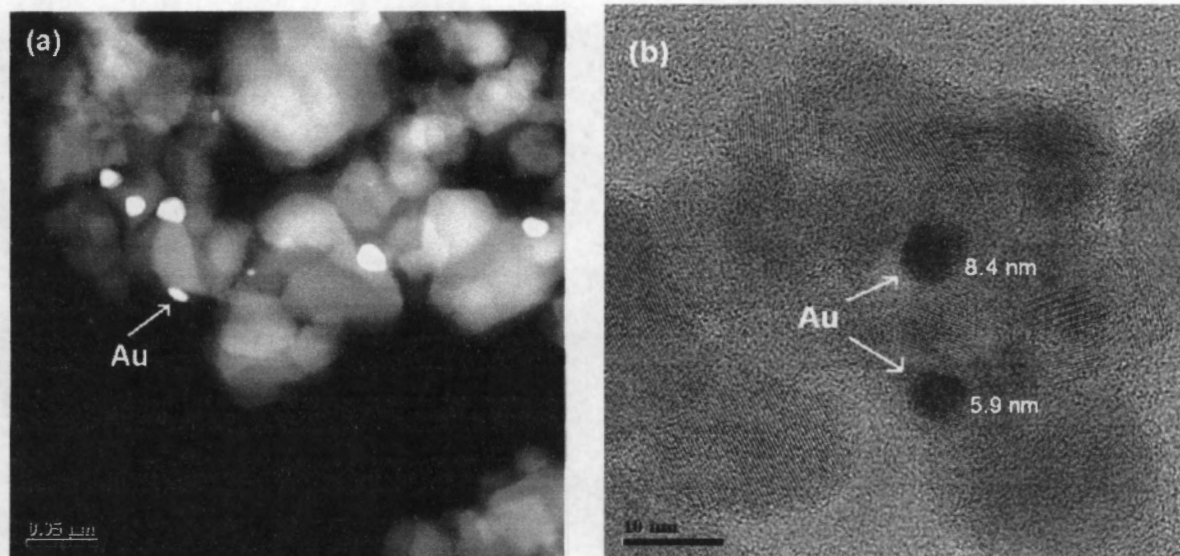


Figura 3.17. Micrografías correspondientes a 0.24-Au/TiO₂ (a) Contraste Z; (b) Alta resolución.

A partir del desplazamiento del plasmón de superficie hacia energías menores se puede determinar si hay algún crecimiento de las partículas de oro después que el catalizador ha sido usado en reacción. En la Figura 3.18 se muestran las deconvoluciones del 0.14-Au/TiO₂ fresco y después de alcanzar temperaturas de hasta 800°C en reacción $E_{\text{máx}}^1$ se recorre de 1.91 a 1.86 eV, mientras que $E_{\text{máx}}^2$ se desplaza de 2.18 a 2.10 eV. Tal crecimiento de las nanopartículas contribuye a la disminución de actividad que presentan estos catalizadores.

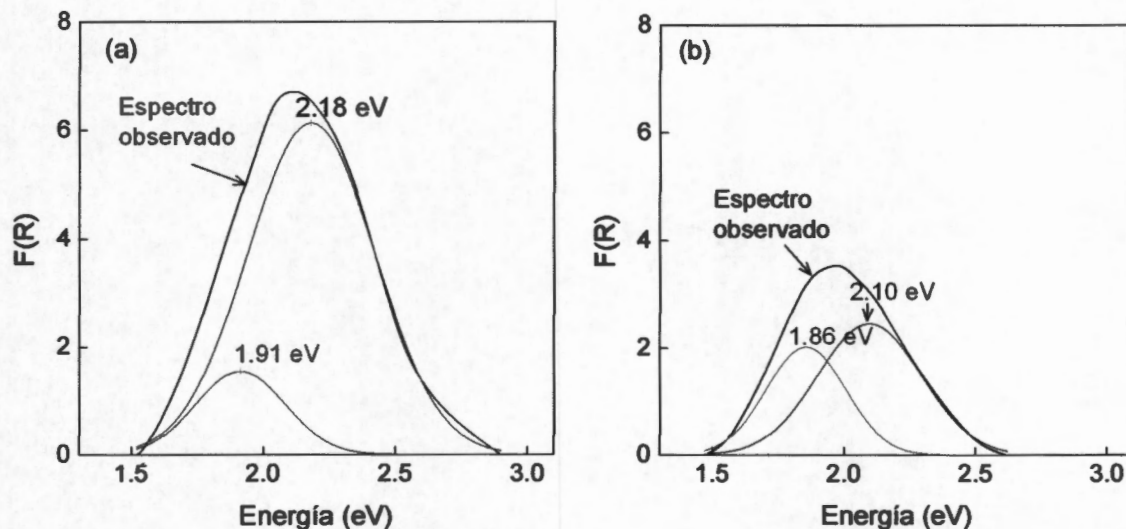


Figura 3.18. Deconvolución del PS de 0.14-Au/TiO₂ (a) Fresco y (b) después de reacción.

En la Figura 3.19 se muestran los espectros del 0.14-Au/TiO₂ medidos en una atmósfera oxidante desde temperatura ambiente hasta alcanzar 500°C. Al realizar la deconvolución de la señal obtenida en el intervalo de temperaturas usadas, se observa que el área de la primera banda aumenta, $E^1_{\text{máx}}$ aparece alrededor de 1.89 eV y $E^2_{\text{máx}}$ en 2.20 eV (Figura 3.20) pero sin que ocurra algún cambio en la posición al exponerse a 500. Esto sugiere que bajo estas condiciones, aunque el oro tiene movilidad, el crecimiento de las partículas de Au no es significativa, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [26]. Con base en lo anterior, a partir de los resultados a 500°C, es posible indicar que el sinterizado del Au no es significativo, por lo que no se observa el desplazamiento del PS. Además la relación R/A permanece constante después de la calcinación a 500°C.

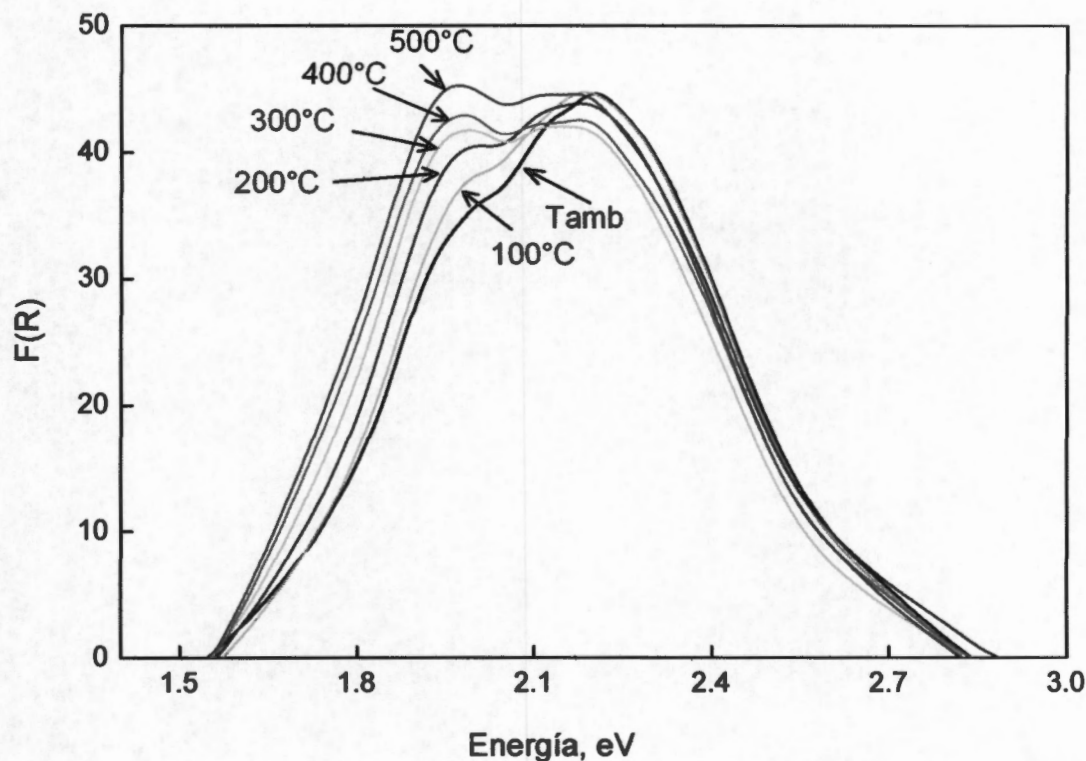


Figura 3.19. Espectro de UV-Vis de 0.14-Au/TiO₂ a diferentes temperaturas en atmósfera oxidante.

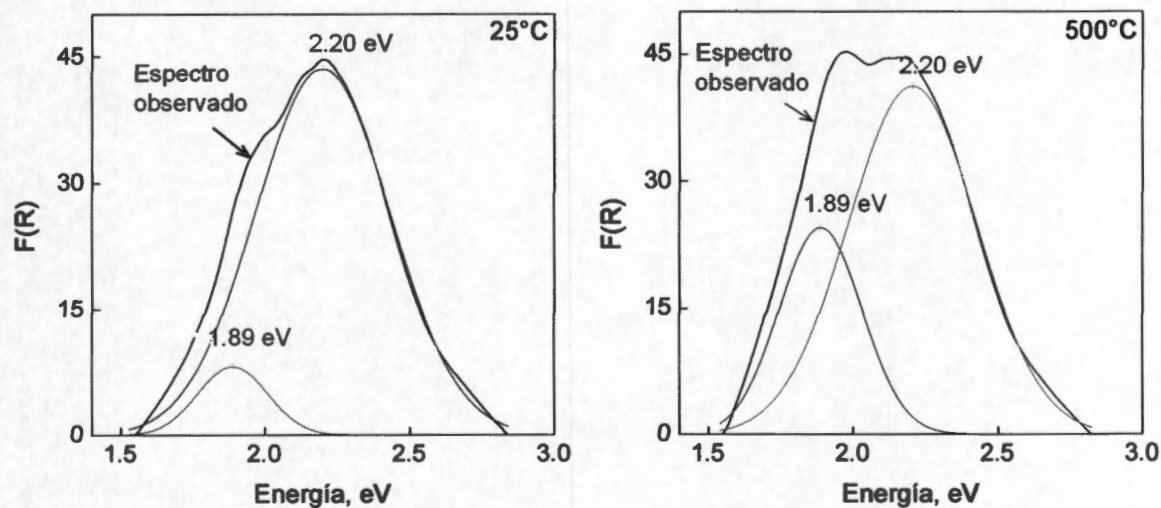


Figura 3.20. Deconvolución del PS del 0.14-Au/TiO₂ medido a diferentes temperaturas.

Tomando como referencia estas observaciones y dado que 1.8-Au/TiO₂-A fue expuesto a temperaturas de reacción de hasta 550°C, se podría esperar que después de los ciclos, no ocurra sinterizado de las nanopartículas de oro que afecte la actividad del catalizador. Esto

se ve reflejado en las deconvoluciones de los espectros de UV-Vis (Figura 3.21), donde ambas señales se mantienen en la misma posición ($E^1_{m\acute{a}x}$ alrededor de 1.92 eV y $E^2_{m\acute{a}x}$ en 2.26 eV) aún después de 6 ciclos de reacción, tal como sucede con 0.14-Au/TiO₂ sometido a temperaturas de hasta 500°C.

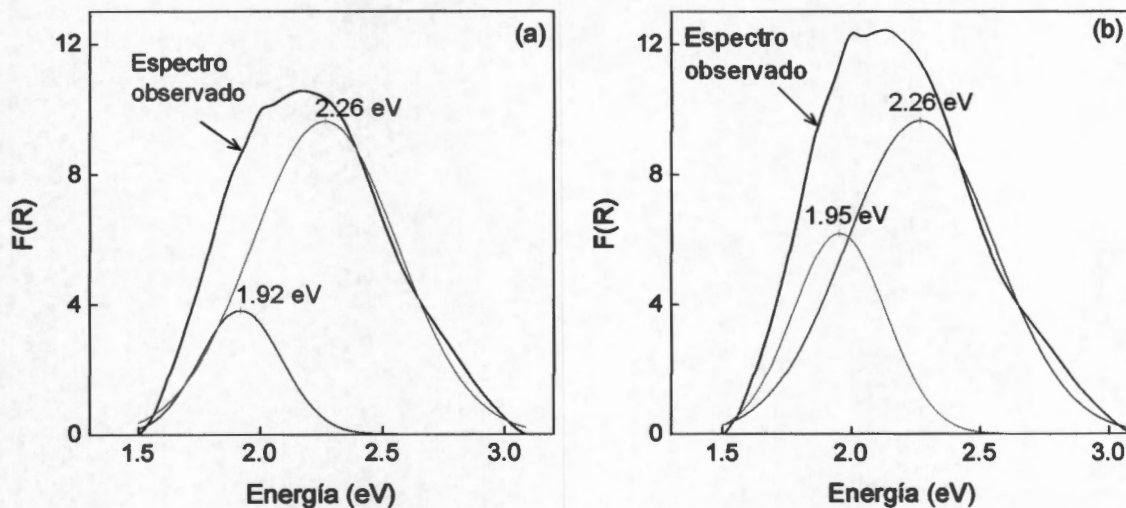


Figura 3.21. Deconvolución del PS de 1.8-Au/TiO₂-A (a) Fresco; (b) después del ciclo 6.

Para 1.8-Au/TiO₂-R después de reacción, no se observan modificaciones en la relación R/A, pero en los espectros de UV-Vis se observa nuevamente el desplazamiento del plasmón. Después de tres ciclos de reacción $E^1_{m\acute{a}x}$ se había desplazado de 2.03 a 1.96 eV, mientras que $E^2_{m\acute{a}x}$ de 2.25 a 2.14 eV. Yan et al. [34] indicaron que las partículas de Au fueron más estables en la superficie de anatasa que en la de rutilo y explican que la causa del crecimiento de las partículas de Au sobre rutilo puede estar relacionada a la densidad y/o a la configuración de vacancias superficiales y de hidroxilos. Además, considerando que el oro fue depositado sobre un área superficial menor que en 1.8-Au/TiO₂-A, las partículas de oro estarían más juntas unas de otras, y puede suceder que al someterse a las temperaturas de reacción, tales partículas migraran y formarían cúmulos más grandes. Este crecimiento de las partículas de Au hace que este catalizador sea menos estable. Considerando los resultados obtenidos, el 1.8-Au/TiO₂-A representa una mejor opción como catalizador, ya que ofrece un comportamiento estable y alcanza el máximo de conversión a temperaturas menores al cambio de fase.

Los espectros del 0.44-Au/TiO₂ calcinado a temperaturas desde 400 hasta 800°C, se muestran en la Figura 3.22. En ellos es posible observar resultados muy parecidos a los reportados para soluciones acuosas de oro coloidal [60-63]: conforme la temperatura incrementa, el PS se desplaza hacia menores energías mientras que la intensidad de las bandas disminuye. Los datos obtenidos de la deconvolución de la señal correspondiente a cada catalizador se muestran en la Tabla 3.6. $E^1_{m\acute{a}x}$ aparece en 1.97 eV a 400°C y se recorre a 1.76 eV cuando la temperatura de calcinación es de 800°C. Lo mismo ocurre para $E^2_{m\acute{a}x}$ ya que a 400°C está en 2.27 eV y en 2.01 eV a 800°C. Con base en lo observado por otros investigadores [22, 55, 78], este desplazamiento puede indicar un aumento del tamaño de las nanopartículas de Au durante la calcinación [26].

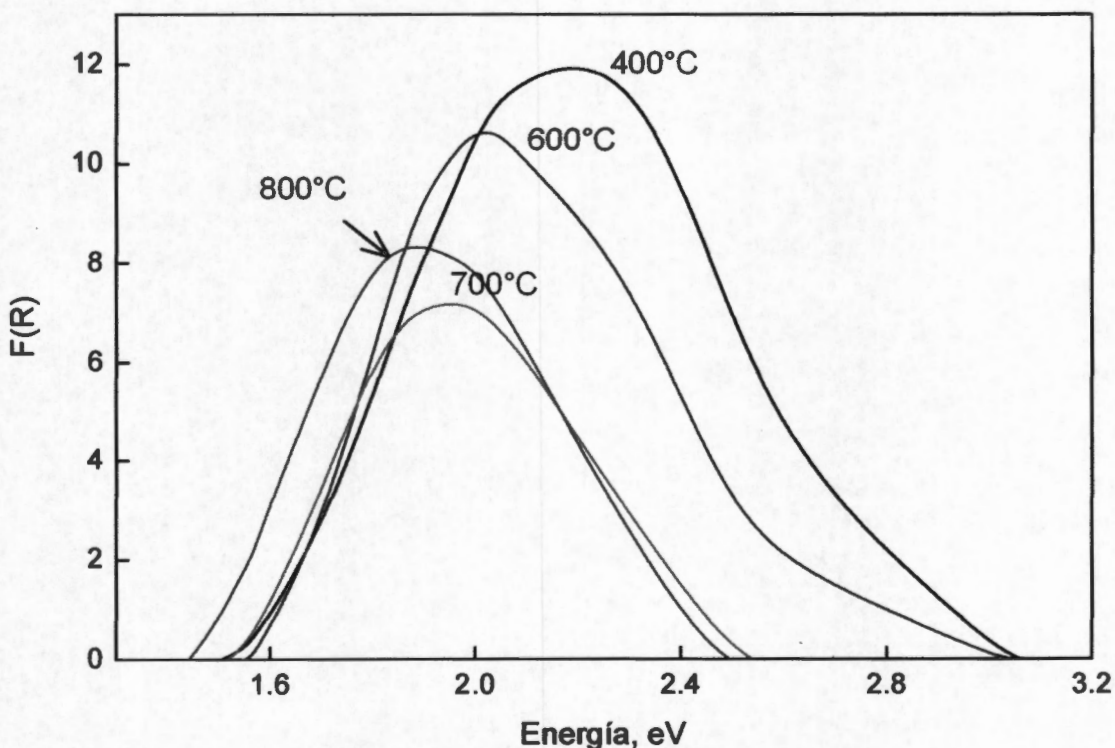


Figura 3.22 Espectro de UV-Vis de 0.44-Au/TiO₂ calcinado a temperaturas desde 400 a 800°C.

Tabla 3.6 Parámetros de las bandas espectrales correspondientes al 0.44-Au/TiO₂ calcinado a distintas temperaturas.

T calcinación	Pico	E _{máx} (eV)	Area
400°C	1	1.97	2.01
	2	2.27	7.07
600°C	1	1.93	2.19
	2	2.20	4.71
700°C	1	1.83	1.31
	2	2.07	2.71
800°C	1	1.76	1.44
	2	2.01	3.38

En la Figura 3.23 se puede ver que el desplazamiento del PS es función de temperatura.

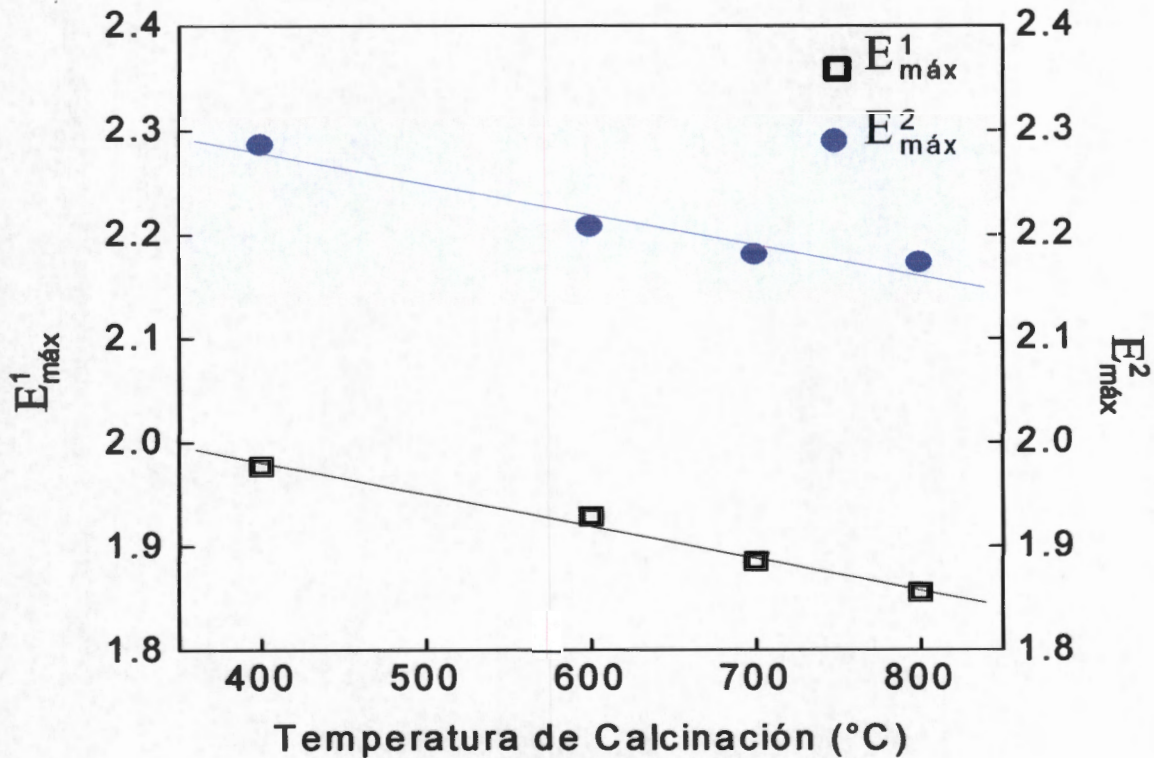


Figura 3.23. Relación entre E_{máx}¹ y E_{máx}² con la temperatura de calcinación en el 0.44-Au/TiO₂.

Por otro lado, se observa que la intensidad de la banda del PS disminuye con el aumento de temperatura. Esto también ha sido observado en espectros medidos a diferentes

temperaturas que corresponden a coloides de Au en solución [55, 60-62, 66]. Cada uno de estos autores expone su propia explicación sobre los efectos que contribuyen para que tal suceso ocurra. El-Sayed et al. [55] estudiaron nanopartículas de Au en solución acuosa y encontraron que para un tamaño de partícula de 22 nm al medir los espectros a 18 y a 72°C, el aumento de temperatura provocaba una disminución en la intensidad y un desplazamiento del máximo de absorción hacia menores longitudes de onda así como una disminución en la amplitud del plasmón, todo esto debido a que el índice de refracción del agua cambia con la temperatura. Sin embargo, en ninguno de los casos que reportan se encuentra una semejanza completa con los resultados de este proyecto.

Entonces, tener temperaturas de reacción mayores cuando aumenta la temperatura de calcinación, obedece a la presencia de partículas de oro más grandes, lo cual se observa a partir del desplazamiento de PS con la temperatura de calcinación, Figura 3.24, y a un incremento de la fracción de rutilo.

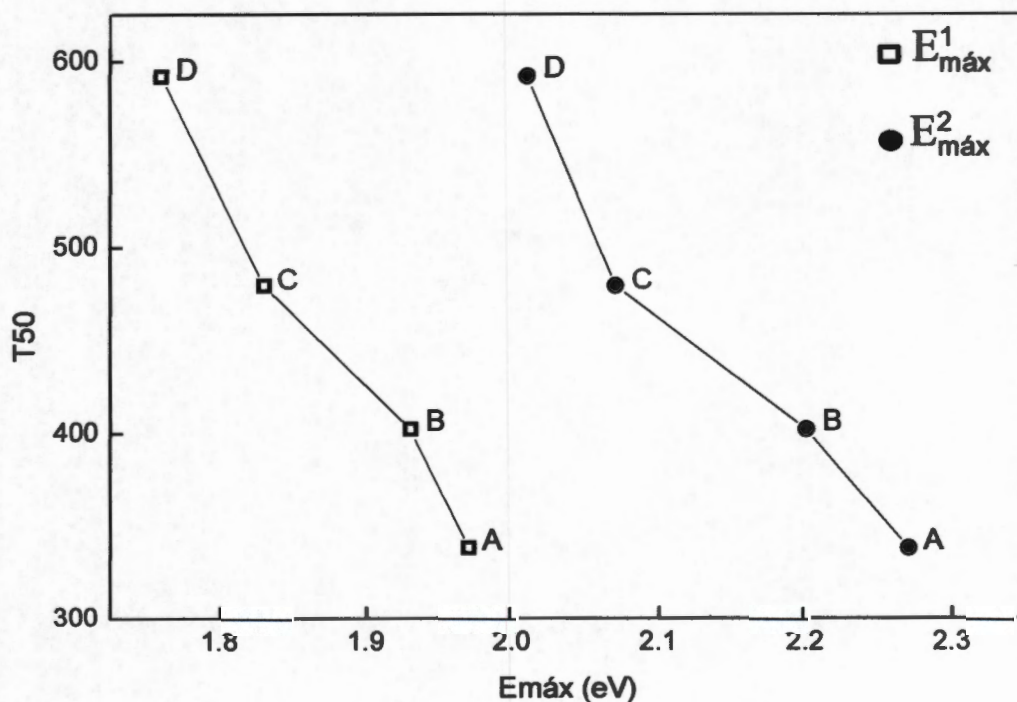


Figura 3.24. Cambios estructurales que influyen en la actividad de 0.44-Au/TiO₂ calcinado a (A) 400°C; (B) 600°C; (C) 700°C, y (D) 800°C.

De los resultados obtenidos con esta técnica se aprecia que (1) la posición de $E^1_{máx}$ y $E^2_{máx}$ es la misma independientemente del contenido de Au, aunque la intensidad de cada banda aumenta al incrementar la cantidad de Au en el catalizador; (2) el efecto de la temperatura de calcinación, es similar a lo observado para soluciones coloidales de Au; (3) se observa un mayor desplazamiento del PS hacia menores energías con el aumento de TiO₂-rutilo; (4) con base en el desplazamiento del PS, podría decirse que el sinterizado de las nanopartículas de oro se da a partir de 600°C; y finalmente, (5) aunque el oro se deposite sobre una estructura cristalina del TiO₂ diferente, ambas bandas aparecen en la misma posición.

3.3.4 Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta resolución (HR-TEM)

El crecimiento de las partículas seguido por Espectroscopía de UV-Vis es consistente con las micrografías correspondientes a la muestra fresca y después de reacción. La técnica de Contraste Z proporciona un contraste mayor para cúmulos de elementos con mayor número atómico en una matriz de elementos de número atómico menor. La Figura 3.25a muestra la micrografía en campo oscuro de 0.24-Au/TiO₂ fresco, las partículas que ahí se observan tienen un tamaño de 7.1 nm. Después de someterlo a temperaturas de reacción de hasta 800°C (Figura 3.25b), el tamaño aumenta a 17.6 nm. Sin embargo no se calculó la distribución de tamaños de partícula dado que el número de partículas en las micrografías obtenidas no fue lo suficientemente grande para que los cálculos fueran estadísticamente válidos.

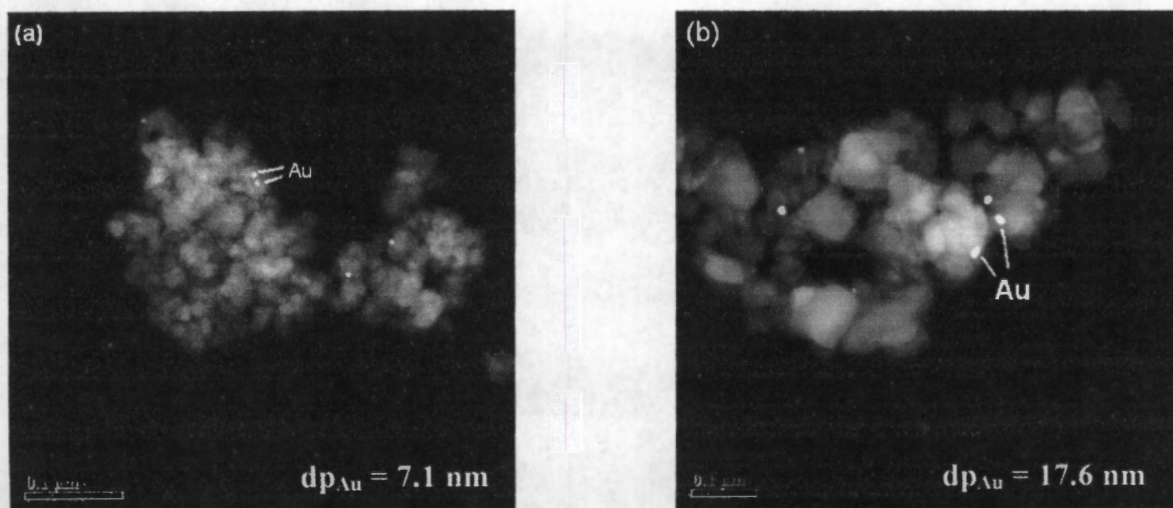


Figura 3.25. Micrografía de 0.24-Au/TiO₂ (a) Fresco y (b) después de reacción.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que el Au/TiO₂ es un catalizador activo para la oxidación tanto de metano como de etileno. Se observó que al aumentar el contenido de Au, la T50 disminuye, indicando que el Au mejora la actividad catalítica. Al exponerlos a más de un ciclo de temperatura se observa una pérdida de actividad. Esta desactivación fue relacionada con los cambios estructurales que sufre el catalizador a consecuencia de las altas temperaturas de reacción.

Por medio de XRD se detectó el cambio de fase de anatasa a rutilo, lo cual ocurrió a una temperatura mayor cuando el oro está presente, indicando que éste inhibe el cambio de fase.

Al analizar los espectros de UV-Vis se observó la presencia del plasmón de superficie (PS) característico de las nanopartículas de Au metálico. Al realizar la deconvolución del PS se observaron dos señales, donde la posición del máximo de ambos picos es independiente del contenido de Au. Después de reacción, el PS se desplaza hacia menores energías debido al crecimiento de las nanopartículas de Au. Asimismo, un aumento de la proporción de rutilo genera un desplazamiento mayor del PS. Para obtener información cuantitativa con esta técnica, sería necesario correlacionar datos del tamaño de partícula, obtenidos por TEM, con la posición del máximo de cada banda. Al no contar con tales datos, únicamente es posible tener una idea sobre el tamaño de las partículas de oro.

Finalmente, el comportamiento de Au/TiO₂ estuvo relacionado tanto al contenido de oro en el catalizador como a la relación de fases anatasa-rutilo en el TiO₂. Los cambios estructurales observados como consecuencia de la temperatura de calcinación o durante reacción fueron: la transición de anatasa a rutilo; la disminución de área superficial de los catalizadores y sinterizado de partículas de Au. Además, existe una fracción de Au interaccionando con rutilo que es menos activa que la fracción de Au en interacción con anatasa.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hunter P. et al. Control of volatile organic compound emissions. Wiley Inter-science. Estados Unidos, 2000.
- [2] E. Velasco, B. Lamb, H. Westberg, E. Allwine¹, G. Sosa, J. L. Arriaga-Colina, B. T. Jobson³, M. Alexander, P. Prazeller, W. B. Knighton, T. M. Rogers, M. Grutter, S. C. Herndon, C. E. Kolb, M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, L. T. Molina, and M. J. Molina. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 6 (2006) 7563
- [3] Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal. 2004. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México.
- [4] R. E. Hester y R. M. Harrison. Volatile Organic Compounds in the atmosphere [libro electrónico]. Royal Society of Chemistry. Inglaterra, 1995 [consulta: enero 2006]
- [5] S. Vigneron, et al. Characterization and control of odours and VOC in the process industries. Elsevier. Holanda, 1994.
- [6] W. Chu, H. Windawi. Chem. Eng. Prog. 92 (1996) 37
- [7] S. Minicò, S. Scirè. C. Crisafulli, R. Maggiore, S. Galvano. Appl. Catal. B. 28 (2000) 245.
- [8] J.J. Spivey. Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 2165.
- [9] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada. Chem. Lett. 2 (1987) 405.
- [10] S. Scirè. S. Minicò. Appl. Catal. B. 40 (2003) 43.
- [11] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, S. Galvagno. Appl. Catal. B. 34 (2001) 277.
- [12] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola. Appl. Catal. B. 61 (2005) 177.
- [13] M.A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, J.A. Odriozola. Appl. Catal. A. 234 (2002) 65.
- [14] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys. J. Catal. 229 (2005) 154.
- [15] A.C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys. J. Catal. 232 (2005) 96.
- [16] M. Gasiór, B. Grzybowska. K. Samson, M. Ruszel, J. Haber. Catal. Today 91 (2004) 131.
- [17] H. Ahn, D. Lee. Res. Chem. Intermed. 28 (2002) 451.
- [18] R.J.H. Grisel, P.J. Kooyman, B.E. Nieuwenhuys. J. Catal. 191 (2000) 430.
- [19] A.C. Gluhoi, S.D. Lin, B.E. Nieuwenhuys. Catal. Today 90 (2004) 175.
- [20] T.V. Choudhary, D.W. Goodman. Topics in Catal. 21 (2002) 25.

- [21] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta. *Catal Lett* 44 (1997) 83.
- [22] S. Link, M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4212.
- [23] S. Miao, Y. Deng. *Appl. Catal. B* 31 (2001) L1
- [24] M. Haruta. *Now and Future* 7 (1992) 13.
- [25] D. Andreeva, T. Tabakova, L. Ilieva, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M.V. Abrashev. *Appl. Catal. A: General* 209 (2001) 291.
- [26] M. Maciejewski, P. Fabrizioli, J. Grunwaldt, O. Becker, A. Baiker. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3846.
- [27] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa, M. Haruta. *J. of Catal.* 202 (2001) 256.
- [28] Y. Iizuka, T. Tode, T. Takao, K. Yatsu, T. Takeuchi, S. Tsubota, M. Haruta. *J. of Catal.* 187 (1999) 50.
- [29] R. Zanella, S. Giorgio, C-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis. *J. Catal.* 222 (2004) 357.
- [30] C. Lemire, R. Meyer, S.K. Shaikhutdinov, H.J. Freund. *Surf. Sci.* 572 (2004) 103.
- [31] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman. *Catal. Letter* 56 (1998) 7.
- [32] E. Park, J. Lee. *J. of Catal* 186 (1999) 1.
- [33] M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta. *Catal. Lett.* 51 (1998) 53.
- [34] W. Yan, B. Chen, S.M. Mahurin, V. Schwartz, D.R. Mullins, A.R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai, S.H. Overbury. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10676.
- [35] M. Haruta, B.S. Uphade, S. Tsubota, A. Miyamoto. *Res. Chem. Intermed.* 24 (1998) 329.
- [36] K. Fukushima, G.H. Takaoka, J. Matsuo, I. Yamada. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, 36 (1997) 813.
- [37] H. Izutsu, P. K. Fair, F. Mizukami. *J. Mater. Chem.* 7(6) (1997), 855.
- [38] M.A.P. Dekkers, M.J. Lippits, B.E. Nieuwenhuys. *Catal. Letters* 56 (1998) 195.
- [39] Y.M. Kang, B.Z. Wan. *Appl. Catal.* 128 (1995) 53.
- [40] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A. Visco, S. Galvano. *Catal. Lett.* 47 (1997) 273.
- [41] W. Cui, M. Comotti, F. Schüth. *J. of Catal.* 237 (2006) 190.
- [42] S. Galvano and G. Parravano, *J. Catal* 55 (1978) 178.
- [43] G. Bond, D. Thompson. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41 (3&4) (1999) 319.

- [44] R. Cousin, S. Ivanova, F. Ammari, C. Petit, V. Pitchon. 2003. Low Temperature Oxidation of CO and Hydrocarbons over Supported Gold Catalysts. En: Gold 2003 Conference: New Industrial Applications of Gold World Council. Canada.
- [45] M. Haruta. *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [46] G. Ertl, et al. *Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol. 2.* Willey-VCH. 1997.
- [47] R. Zanella, S. Giorgio, C.R. Henry, C. Louis. *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7634
- [48] F. Moreau, G. Bond, A. Taylor. *J Catal* 231 (2005) 105
- [49] M. A. Debeila, M. C. Raphulus, E. Mokoena, M. Avalos, V. Petranovskii, N. J. Covile, M. S. Scurrill. *Mat. Sci. Eng. A* 396 (2005) 61.
- [50] S. Tsubota, D.A. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, en G. Poncelet, P. Grange, P.A. Jacobs (Ed); *Preparation of catalysts IV*, Elsevier, Amst. 1995, pp 227
- [51] R.J. Grisel, B.E. Nieuwenhuys. *Catal Today* 64 (2001) 69.
- [52] C. Greffié, M.F. Benedetti, M. Amouric. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (1996) 1531
- [53] J.M. Thomas, et al. *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis.* Academic Press. Londres. 1987
- [54] A.G. Shastri, A.K. Datye, J. Schwank. *J of Catal.* 87 (1984) 265.
- [55] S. Link, M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 8410.
- [56] Richardson, J.. *Principles of Catalyst Development.* Plenum. Estados Unidos. 1989.
- [57] N.R.C. Fernandes, V. S. Santana. *Cat. Today* 107 (2005) 595.
- [58] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim. *Matter Lett.* 57 (2002) 355.
- [59] Calvin Bartholomew. *Catalyst Deactivation/Regeneration.* En: *Encyclopedia of Catalysis.* John Wiley & Sons. Estados Unidos. 2002
- [60] C. Wang, J. Hu, G. Chow. *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 758
- [61] L. Liz, P. Mulvaney. *New J. Chem.* (1998) 1285
- [62] R. H. Doremus. *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2389.
- [63] I. Tanashi and T. Tohda. *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 796
- [64] C. Guarise, L. Pasquato, P. Scrimin. *Langmuir* 21 (2005) 5537
- [65] A. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys. *Catal. Today* 113 (2006) 178.
- [66] U. Kreibig, *Solid State Comm.* 28 (1978) 767.
- [67] S. Tsubota, D.A. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91 (1995)

- [68] R.C. Denney, R. Sinclair. Visible and ultraviolet spectroscopy [libro electrónico] John Wiley and Sons. Inglaterra. 1993.
- [69] W. Chen, J. Zhang, W. Cai. Scripta Materialia 48 (2003) 1061.
- [70] D. Li, J. Li. Chem. Phys Letters 372 (2003) 668.
- [71] C. Brundle, et al. Encyclopedia of Materials Characterization-Surfaces, Interfaces, Thin Films [libro electrónico]. Elsevier. Estados Unidos. 1992. [consulta: agosto 2006]
- [72] J. Wagner, T. Kirner, G. Mayer, J. Albert, J.M. Köhler. Chem. Eng. J. 101 (2004) 251.
- [73] J.Hu, J. Shi, S. Li, Y. Qin, Z. Guo, Y.Song, D. Zhu. Chem. Phys Letters 401 (2005) 352.
- [74] B. Quiao, Y. Deng.. Appl. Catal B. 66 (2006) 261.
- [75] L. Longenber, G. Mills. J. Phys. Chem 99 (1995) 475.
- [76] H. Chen. S. Dong. In Press Talanta (2006).
- [77] Z. Zhong, S. Patskovskyy, P. Bouvrette, J.H.T. Luong, A. Gedanken, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 4046.
- [78] S.L. Lugonov, T.S. Ahmadi, M.A. El-Sayed, J.T. Khoury, R.L. Whetten. J: Phys. Chem B 101 (1997) 3713

APÉNDICE. Compuestos Orgánicos Volátiles: Fuentes y Técnicas de abatamiento.

1. Fuentes de COV

Según el inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México realizado en el 2004 por la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal [3], se emitieron 532,168 ton/año de COV que representan el 15% del total de contaminantes (Figura 1) de los cuales, el 40.7% de los COV son liberados a partir de fuentes de área, que comprenden principalmente el uso comercial y doméstico de solventes, las fugas en instalaciones de gas LP, hidrocarburos no quemados en la combustión de gas LP y recubrimiento de superficies industriales. Las fuentes móviles, dentro de las cuales se incluyen todas las unidades motrices que sirven como medio de transporte producen el 34.6% de COV. Las fuentes puntuales contribuyen en menor proporción, siendo los principales aportadores el sector de sustancias químicas, la industria del papel, así como imprentas y editoriales con un 21.4%. Por último, los COV generados por la vegetación representan el 3.3% del total de las emisiones. En la Figura 2 se representa la distribución porcentual de las emisiones de COV.

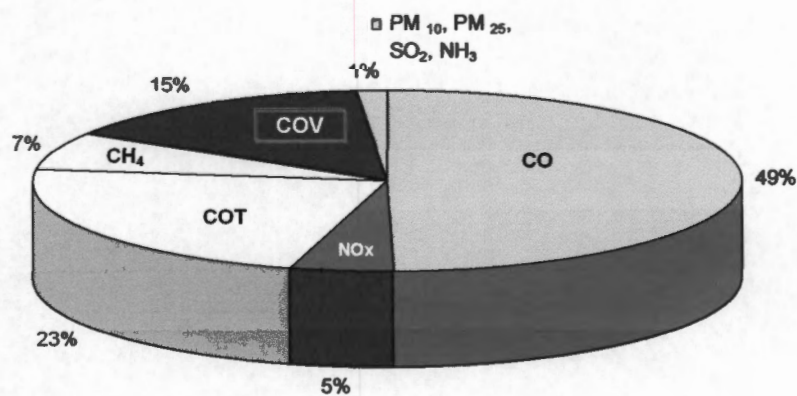


Figura 1 Distribución porcentual de emisiones en la ZMVM.

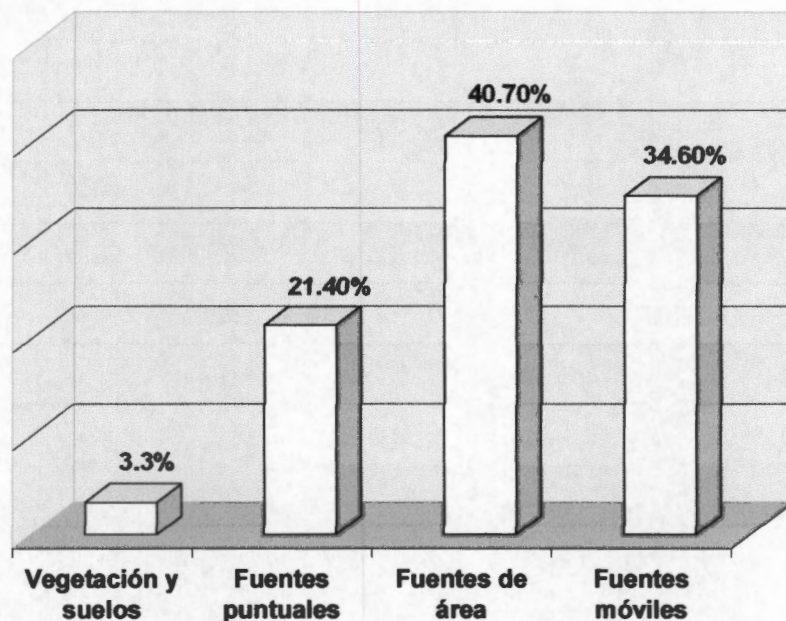


Figura 2. Distribución porcentual de emisiones de COV.

2. Técnicas de abatimiento de COV

Actualmente, existen diversas estrategias y métodos para controlar la emisión de los COV, en los siguientes párrafos se describen brevemente algunas de ellas [4].

La degradación biológica hace uso de la habilidad de ciertos microorganismos para descomponer los compuestos orgánicos. Comúnmente se usa un biofiltro formado por un lecho donde una población de microorganismos desarrolla una biopelícula sobre la superficie del material de empaque, a través del cual fluye el gas contaminado mientras que los microorganismos lo degradan. Esta tecnología tiene bajos costos pero su eficiencia también es baja.

En la adsorción, las moléculas del gas contaminado se adhieren a la superficie de un sólido. Con frecuencia se usa carbón activado como adsorbente, aunque también pueden usarse zeolitas. Este sistema es esencialmente un proceso por lotes debido a que la capacidad del adsorbente es limitada. Además, es útil para tratar la mayoría de los COV aunque son más efectivos cuando se tratan corrientes de un sólo compuesto o mezclas relativamente simples de compuestos.

Otras tecnologías son la absorción y la condensación. La absorción involucra la transferencia de una molécula de gas soluble a un solvente líquido tal como agua o hidrocarburos de baja volatilidad. En la condensación, los compuestos a ser removidos de la fase gas son enfriados a una temperatura a la cual su presión parcial en el gas excede su punto de rocío de tal forma que puedan ser transformados en líquidos. Es la tecnología más efectiva para contaminantes orgánicos que tienen altos puntos de ebullición. Tanto la absorción como la condensación pueden tratar gases con concentraciones muy altas de COV.

La separación con membranas involucra el uso de membranas semipermeables para separar COV de una corriente de proceso. La separación está basada en la difusión preferencial de los COV a través de una capa delgada de polímero colocada alrededor de un tubo central perforado. La fuerza motriz es la diferencia de presión entre la entrada y la salida del tubo. Este método es efectivo para separar compuestos altamente volátiles, tal como los hidrocarburos clorados [1].

En el tratamiento ultravioleta se usa luz de 200 a 400 nm de longitud de onda para oxidar los compuestos orgánicos. Se ha reportado hasta el 99% de efectividad en la destrucción de COV pero su costo es muy alto [1].

La incineración térmica consiste en someter a los gases contaminados a temperaturas entre 760 y 1000°C para lograr la combustión completa de los mismos, por lo que esta tecnología es destructiva. Puede usarse para gases que contienen una amplia variedad de contaminantes [1].

La incineración catalítica es una tecnología bien establecida, efectiva y amplia en su ámbito de aplicación para la reducción de emisiones de COV, destruyendo los contaminantes orgánicos por combustión a menores temperaturas que la incineración térmica para producir una mezcla de CO₂ y agua. Los incineradores catalíticos utilizan un catalizador sólido que hace accesibles diferentes trayectorias de una reacción con una energía de

activación menor que la combustión en fase gas. Para esta aplicación, los catalizadores convencionalmente usados son los metales nobles soportados (Pt, Pd, Rh) o bien, óxidos de metales de transición (Cu, Cr, Mn). Generalmente, los sistemas compuestos de Pt, Pd y pequeñas aleaciones han mostrado una alta actividad, resistencia al envenenamiento y ser durables térmicamente. Por otro lado, los óxidos metálicos se han usado con algún éxito, pero usualmente no son tan activos como los primeros, aunque desde el punto de vista económico la alternativa es interesante [6, 7, 8]. El uso de catalizadores permite que la oxidación proceda a menor temperatura. Aunque el mecanismo de la reacción catalítica para la mayoría de los COV aún no está bien comprendido, se cree que en los metales nobles puede ser del tipo Langmuir-Hinshelwood (reacción entre el oxígeno adsorbido y un reactante adsorbido), o bien Eley-Rideal (reacción entre el oxígeno adsorbido y una molécula reactante en fase gas) [8]. La eficiencia en la incineración depende tanto de la temperatura, que usualmente es de 340 a 590°C, así como de la velocidad espacial (flujo tratado/h/Vol_{cat}). En los incineradores catalíticos es común alcanzar eficiencias de destrucción de 98%, incluso, es posible lograr el 99%, pero se requiere un incremento de la temperatura o volúmenes mayores de catalizador, haciendo el proceso menos factible económicamente.

La elección de una determinada tecnología de abatimiento depende de varios factores, tales como [5]:

- (a) Características del contaminante a remover: toxicidad, corrosividad, combustibilidad, biodegradabilidad, presión de vapor, etc.
- (b) Características de la corriente contaminada: flujo, temperatura, humedad, composición, concentración de contaminantes y masa total de los mismos. En las Figuras 3 y 4 se muestran los rangos de flujo y de concentración de COV que pueden ser tratados con las distintas tecnologías.
- (c) Eficiencia de remoción requerida, de acuerdo con las normatividades existentes.
- (d) Necesidad de servicios especiales y la posible generación de desechos y subproductos.
- (e) Posibilidad de recuperar, reutilizar o reciclar el contaminante.

- (f) Costos de inversión y operación.
- (g) Restricciones de seguridad.

Con frecuencia, cuando se requiere un control de las emisiones de COV, una solución inmediata y fácil es la incineración por ser ésta muy efectiva y permitir cambios en contaminantes, concentraciones y flujos, de hecho, en la Figura 3 puede verse que esta es una de las técnicas que abarca todo el intervalo de flujo que es posible tratar con las otras tecnologías. La incineración catalítica además, tiene ciertas ventajas sobre la incineración térmica, ya que ésta presenta alta eficiencia a bajas concentraciones de COV, desde 50 ppm tal como puede verse en la Figura 4, y además requiere un consumo menor de energía (aproximadamente un tercio del combustible usado en los incineradores térmicos), lo cual conduce a una menor producción de NO_x, ya que las temperaturas usadas son menores que las requeridas en la incineración térmica. Estas características hacen de la incineración catalítica una buena opción para el tratamiento de COV.

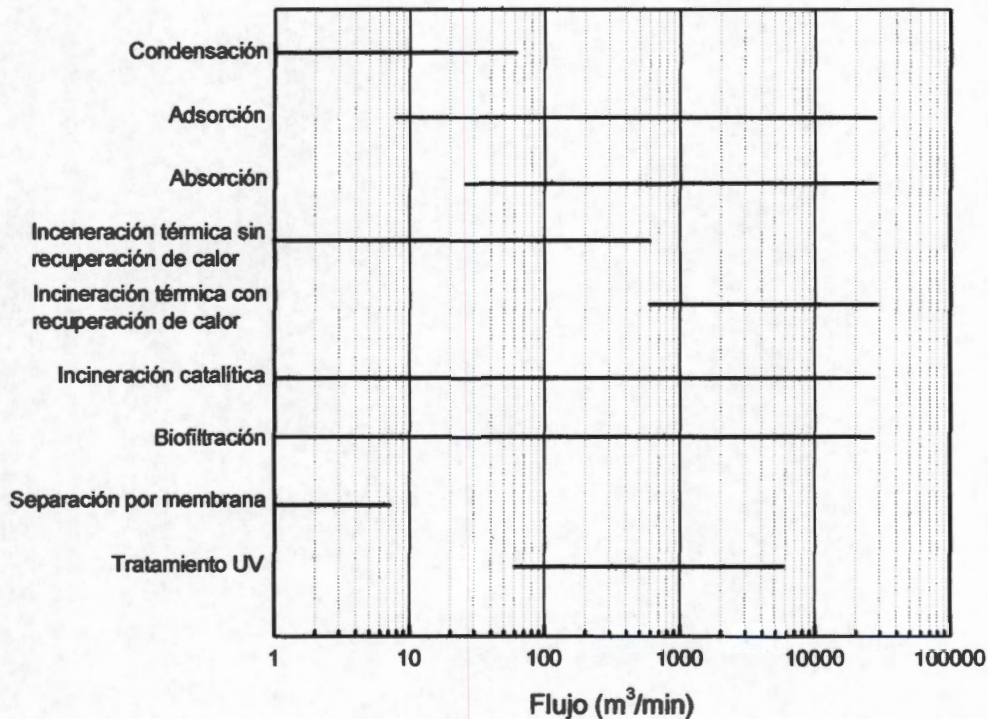


Figura 3. Intervalo de flujos para la aplicación de las tecnologías de tratamiento de COV.

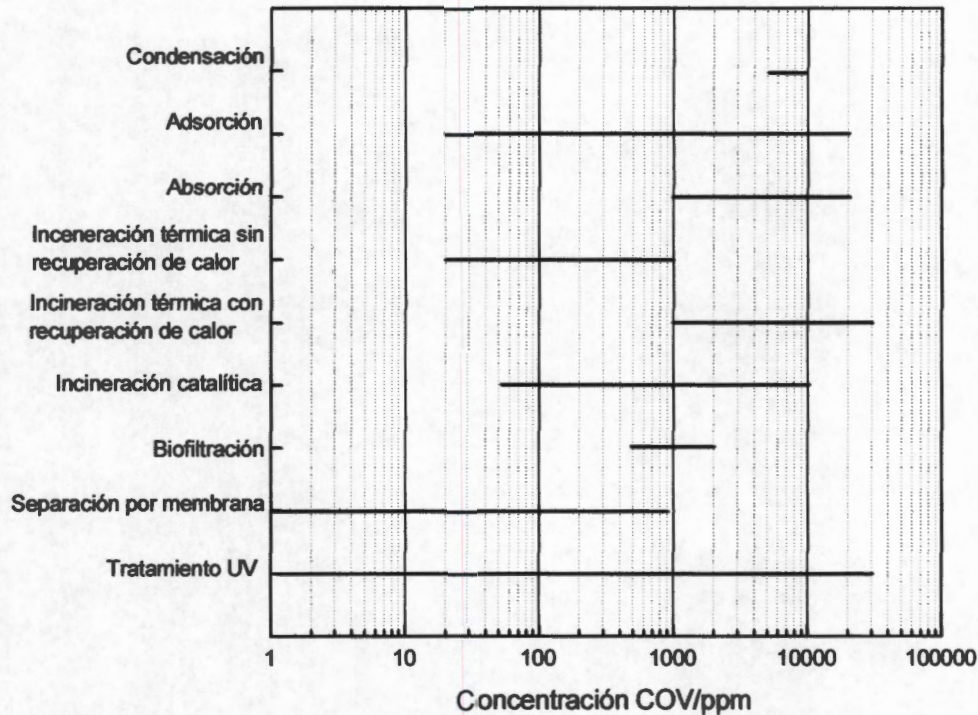


Figura 4. Intervalo de concentraciones para la aplicación de tecnologías de tratamiento de COV.

La incineración catalítica también tiene limitaciones, ya que algunos COV pueden interferir con la actividad del catalizador, ya sea por enlace químico o bien por adsorción selectiva en la superficie catalítica, desactivando parcial o permanentemente los sitios activos, por lo que es necesario conocer los constituyentes de la corriente de gas para seleccionar adecuadamente entre la incineración térmica o catalítica. Así mismo, se ha observado que su uso a temperaturas mayores de 650°C puede volatilizar el metal del catalizador o causar la recristalización del soporte o del metal del catalizador conduciendo a su desactivación permanente [1].