



**INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



Metodología para la evaluación de catalizadores soportados en la reacción de oxidación de formaldehído

**Evaluación de los catalizadores Au/TiO₂, Ir/TiO₂ y Au-Ir/TiO₂ en la
reacción de oxidación de formaldehído**

Viridiana Maturano Rojas

27-Agosto-2019

Tipo de Proyecto interno

**Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT)
Financiamiento interno**

Metodología para la evaluación de catalizadores soportados en la reacción de oxidación de formaldehído

Viridiana Maturano Rojas

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología

Resumen

El formaldehído es un compuesto orgánico volátil (COV) que se encuentra presente tanto en el exterior, así como en los espacios cerrados, por ejemplo, oficinas, casas habitación y transporte público. Este compuesto resulta dañino para la salud de las personas, provocando irritación ocular, dermatitis y problemas de las vías respiratorias; incluso algunos estudios lo han asociado a un incremento en la incidencia de cáncer a nivel nasofaríngeo, sinusal y leucemia. Dada la problemática que representa este compuesto, es importante encontrar materiales que permitan su eliminación. En el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) se han sintetizado una gran variedad de catalizadores mono y bimetalicos, varios de ellos basados en oro metálico, los cuales han resultado eficientes en reacciones de interés ambiental. El objetivo del presente trabajo es hacer uso de la infraestructura con la que cuenta LUNA e implementar una metodología que permita la evaluación catalítica de dichos materiales en la reacción de oxidación total de formaldehído. La metodología de análisis desarrollada, básicamente consiste en adaptar los equipos para poder producir y detectar formaldehído gaseoso antes y después de estar en contacto con el material a evaluar. Se probaron 3 de los catalizadores preparados en LUNA (Au/TiO_2 , Ir/TiO_2 y Au-Ir/TiO_2), el catalizador monometálico de oro puede convertir el formaldehído a CO_2 incluso desde los 30°C y alcanzar una conversión de aproximadamente 80% a 120°C , mientras que el catalizador monometálico de iridio resultó poco eficiente, alcanzando apenas un 10.5% de conversión. Además, su presencia en el catalizador bimetalico Au-Ir es negativa, ya que inhibe la actividad catalítica de las nanopartículas de oro presentes en este catalizador durante la reacción de oxidación de formaldehído.

Índice

	Introducción.....	3
1	Descripción de los equipo y reactivos empleados.....	5
1.1	Equipos y accesorios.....	5
1.2	Reactivos.....	7
1.3	Gases.....	8
2	Procedimiento y condiciones experimentales.....	9
2.1	Modificaciones físicas de los equipos.....	9
2.2	Curva de calibración.....	13
2.3	Determinación de la temperatura de trabajo para la descomposición del formaldehído.....	14
2.4	Evaluación de catalizadores mono y bimetálicos Au/TiO ₂ , Ir/TiO ₂ y Au-Ir/TiO ₂	15
3	Software.....	16
3.1	Manipulación del software del RIG-150.....	16
3.2	Manipulación del software EZChrome Elite del cromatógrafo.....	19
4	Resultados.....	22
4.1	Método cromatográfico.....	22
4.2	Curva de calibración.....	22
4.3	Evaluación de la temperatura de trabajo para la descomposición del formaldehído.....	24
4.4	Evaluación de los catalizadores mono y bimetálicos Au-Ir.....	25
4.4.1	Sistema Au/TiO ₂	25
4.4.2	Sistema Ir/TiO ₂	30
4.4.3	Sistema Au-Ir/TiO ₂	31
5	Conclusiones.....	34
	Referencias Bibliográficas.....	35

Introducción

Hoy en día, las personas pasan una gran cantidad de su vida en interiores, por lo que están sufriendo de la denominada enfermedad del edificio enfermo, SBS por sus siglas en inglés, y que es atribuida a los contaminantes del aire, por ejemplo, monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrógeno (NO₂) compuestos orgánicos volátiles (COV), material particulado en forma de hollín, entre otros (Mendes y Teixeira, 2014).

El formaldehído (CH₂O) es un compuesto orgánico volátil que a temperatura y presión ambiente se presenta como un gas incoloro de olor fuerte e irritante, inflamable y altamente reactivo. El formaldehído se encuentra como un producto natural en la mayoría de los sistemas vivos y en el medio ambiente. Algunas fuentes incluyen los procesos de combustión (emisiones de vehículos, centrales eléctricas, refinerías, etc.). Además, es una materia prima química para numerosos procesos industriales. En lo que respecta al ambiente de interiores, su uso como componente de adhesivos termoestables es de particular importancia; suele estar presente en una gran cantidad de productos, por ejemplo, materiales de construcción, alfombras, productos a base de madera, productos de corcho (materiales para pisos), aislamiento realizado con materiales de espuma UF (urea – formaldehído), productos de papel, materiales de revestimiento, pinturas y lacas, productos de limpieza y cuidado, desinfectantes y conservantes, textiles, cosméticos, entre otros (Salthammer et al., 2010). Su concentración en espacios exteriores usualmente está por debajo de 0.001 mg/m³ en áreas rurales y es menor a 0.002 mg/m³ en áreas urbanas. Por otra parte, los niveles de formaldehído del aire en los interiores va comúnmente de 0.02 a 0.06 mg/m³, los cuales pueden incrementarse de 10 - 25% debido a fuentes de combustión internas (IARC, 2006). La alta solubilidad del formaldehído en el agua causa una rápida absorción en el tracto respiratorio y gastrointestinal, provocando problemas de salud tales como tumores nasales, irritación de las membranas mucosas de los ojos y del tracto respiratorio, irritación en la piel y decremento de la concentración (Li et al., 2017). De acuerdo a la clasificación dada por la International Agency for Research on Cancer (IARC), el formaldehído es un cancerígeno humano del grupo 1, también considerado un disruptor endocrino, no obstante, continua siendo un producto ampliamente utilizado en la industria.

Debido a lo anterior, actualmente es muy importante encontrar materiales y tecnologías efectivas que permitan remover el formaldehído del aire de los interiores. La adsorción, la fotocatalisis y la catálisis térmica son algunos de los métodos que pueden ser empleados para su remoción, sin embargo no son tan efectivos. Por ejemplo, en el caso de la adsorción, su efectividad se ve limitada por la capacidad de adsorción del material y se producen contaminantes secundarios durante la regeneración del mismo, mientras que en la fotocatalisis se requiere de la asistencia de una fuente de luz, lo cual limita su aplicación. Por otro lado, la oxidación catalítica es una de las metodologías más efectivas y amigables con el medio ambiente, ya que es selectiva y puede descomponer el formaldehído hasta CO₂ y H₂O a temperatura ambiente. (Peng et al., 2017; Chen et al., 2013; Peng y Wang, 2007).

Puesto que el formaldehído es un material inestable a temperatura ambiente, no se comercializa en su forma pura, motivo por el cual algunos de los trabajos más representativos que estudian la oxidación catalítica de formaldehído incluyen la generación de éste a partir de dos fuentes: 1) su polímero (paraformaldehído) y 2) soluciones acuosas (formalina). La obtención de formaldehído gaseoso a partir de paraformaldehído incluye su descomposición a temperaturas relativamente bajas (27°C – 50°C) para posteriormente ser arrastrado por una corriente de aire y/o nitrógeno. La concentración de formaldehído obtenido mediante este método varía y puede ir desde las 30 ppm hasta las 3000 ppm de acuerdo a las condiciones experimentales de trabajo (Tang et al., 2008; Li et al., 2016; Hong et al., 2010; An et al., 2011). En el caso de la solución, la mezcla reactiva usualmente pasa a través de un contenedor lleno de formalina (solución acuosa al 37% de formaldehído) mantenida a 0°C, mediante su inmersión en una mezcla de agua y hielo (Li et al., 2008).

En general, la reacción suele reportarse desde temperatura ambiente, sin embargo, debido a la inestabilidad del formaldehído, experimentalmente podría resultar más apropiado iniciar la reacción

por arriba de los 60°C para evitar cualquier condensación de CH₂O en el reactor. En cuanto al análisis de los reactivos y productos, éstos suelen ser identificados y cuantificados mediante cromatografía de gases, espectroscopía IR o ambos.

Por otro lado, se ha observado que catalizadores de metales nobles soportados en óxidos reducibles (TiO₂, CeO₂, MnO₂ y Co₃O₄) presentan una alta actividad en la oxidación del formaldehído. No obstante, también se ha encontrado que hay muchos factores involucrados, por ejemplo, la carga de metal, su dispersión, estado de oxidación, la interacción metal–soporte, la capacidad de adsorción y almacenamiento del soporte, etc. (Chen et al., 2015; Huang et al., 2011; Yang et al., 2017). Además, es importante tener presente que a pesar de que la molécula de CH₂O es relativamente simple, su adsorción y transformaciones en superficie son complejas (Chen et al., 2013).

En general, debido a los problemas de salud asociados a la presencia este compuesto es importante encontrar materiales capaces de eliminarlo del medio ambiente, por lo cual, en el presente informe se expondrá el desarrollo de una metodología que permita evaluar la eficiencia catalítica de materiales potencialmente activos en la reacción de oxidación de formaldehído. Para realizar dicho trabajo se hizo uso de la infraestructura y equipos del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA), los cuales fueron adaptados para cumplir con los requerimientos del procedimiento desarrollado. Finalmente, para comprobar la viabilidad de la metodología y reproducibilidad de los resultados obtenidos, se llevó a cabo la evaluación catalítica de 3 catalizadores sintetizados en LUNA (Au/TiO₂, Ir/TiO₂ y Au-Ir/TiO₂).

1. Descripción de los equipos y reactivos empleados

Para el desarrollo de la metodología propuesta se utilizaron las instalaciones y dos de los principales equipos con los que cuenta el LUNA: un sistema de micro reacción fabricado y vendido por In-Situ Research Instruments y un cromatógrafo de gases modelo 7820A de la marca Agilent Technologies, mismos que fueron adaptados para obtener una metodología eficiente y práctica. Ambos equipos se encuentran ubicados en el edificio principal (Puerta PX-205) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT).

1.1 Equipos y accesorios

- Sistema de micro reacción in situ research, RIG-150.

Este equipo está provisto de un reactor tubular de vidrio y un saturador; permite controlar de forma computarizada mediante el software RIG-150 el flujo de gases que pasan a través del reactor y/o del saturador. El sistema de micro reacción puede ser utilizado ya sea para activar los materiales o llevar a cabo reacciones estacionarias o transitorias que requieran un número repetido de diferentes secuencias de flujo. Además, también cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) que permite llevar a cabo la caracterización de materiales por reducción a temperatura programada (TPR).

Internamente el equipo consta de varios componentes, entre los que se destacan, el TCD, múltiples válvulas, controladores de flujos, tuberías, mantas calefactoras y componentes electrónicos que permiten su adecuado funcionamiento. Por otra parte, sus componentes externos resultan más sencillos; en la parte trasera del equipo, se encuentra el botón de encendido y apagado, los puertos de comunicación con la computadora, las entradas de los gases (gas 1, 2, 3 y carrier), la salida del flujo que pasa a través del TCD y la salida del flujo que pasa a través del reactor. Por otro lado, en la parte frontal del equipo se observan las conexiones para acoplar el saturador y el reactor, el botón de encendido del TCD, el controlador de temperatura de las líneas internas, el controlador de temperatura del TCD y el controlador de temperatura del reactor. La versatilidad y practicidad de este instrumento facilita la implementación de nuevos procedimientos para poder llevar a cabo la evaluación de catalizadores en diferentes reacciones de interés. En la figura 1 se muestran los principales componentes externos del equipo de micro reacción.

- Reactor

Se trata de un reactor de vidrio en forma tubular y consta de un plato poroso de aproximadamente 6 mm, en el cual es colocado el material a analizar. En la parte frontal del RIG 150 salen dos tuberías y en el extremo de éstas mediante un ferrul de teflón es montado y ajustado el reactor. Para asegurar el sello del sistema se hace uso de dos pinzas para junta esféricas y dos empaques de neopreno.

- Termopar tipo K

Es un sensor para medir la temperatura. Se compone de dos metales diferentes, unidos en un extremo. Cuando la unión de los dos metales se calienta o enfría, se produce una tensión que es proporcional a la temperatura. El termopar tipo K tiene un conductor positivo de níquel-cromo y un conductor negativo de níquel-aluminio. Su conexión también se encuentra en la parte frontal del equipo y la configuración del éste permite que quede por dentro del reactor a aproximadamente 5 mm del plato poroso.

- Saturador

Se trata de un recipiente de vidrio que sirve para disolver un gas en un líquido hasta saturarlo.

- Horno de calentamiento.

Es la chaqueta que envuelve al reactor (Fig. 1) y se conecta al sistema de micro reacción. Una rampa de temperatura puede ser activada desde el software RIG-150, o bien, la temperatura puede incrementarse manualmente mediante el controlador de temperatura ubicado en la parte frontal. Este horno tiene la capacidad de calentar desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 550°C.

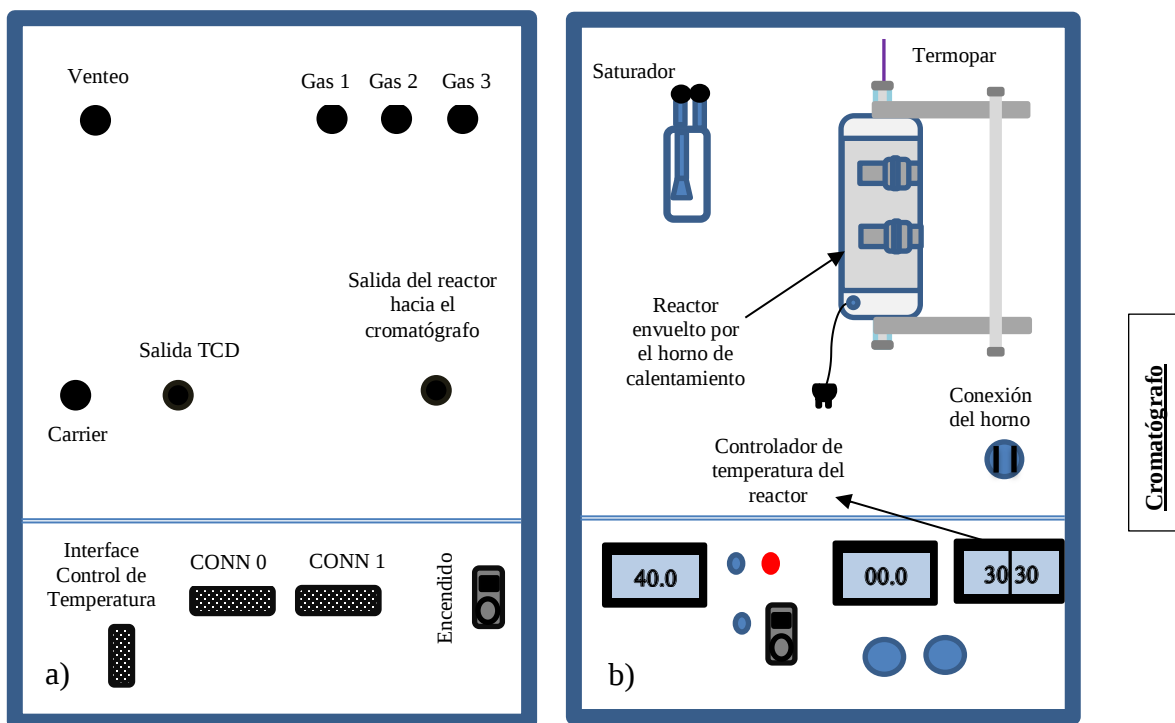


Fig. 1. Visualización de la parte a) trasera y b) frontal del equipo de micro reacción (RIG-150).

- Cintas de calentamiento

Cintas de 25 mm de ancho y 2.4 metros de largo con aislamiento estándar, 120 V y 830 watts. El objetivo de estos accesorios es mantener las líneas externas por donde pasa el formaldehído a una temperatura de aproximadamente 50°C.

- Reóstato

Transformador de voltaje variable de 0 a 140 V de salida, amperaje de 10 A; opera a 120 V y 50/60 Hz. Controla y minimiza las variaciones de voltaje desde no carga hasta carga de corriente completa.

- Cromatógrafo de gases 7820A.

De la marca Agilent Technologies, está equipado con una columna Agilent HP Plot Q (D.I= 0.32 mm x L= 50 m). Cuenta con un detector de ionización de flama (FID) y un metanizador que permite la transformación de compuestos orgánicos a metano para una detección más eficiente. Mediante este sistema de análisis es posible determinar la concentración de productos de interés como son CO y/o CO₂.

1.2 Reactivos

De acuerdo a lo reportado, el formaldehído puede ser producido comúnmente a partir de un polímero (paraformaldehído) o de una solución de formalina. No obstante, la producción de CH_2O seco con una concentración estable (~ 3000 ppm a 50°C) a partir de paraformaldehído puede ser ventajoso en comparación con el método que utiliza formalina para la generación del formaldehído, ya que en este caso se tiene como resultado una alimentación inestable de agua (humedad) y, por lo tanto, una variación de la concentración de CH_2O a la entrada durante la reacción (Hong et al., 2010).

Los reactivos utilizados para desarrollar una metodología que permita la oxidación de formaldehído son los siguientes:

- Paraformaldehído. El nombre paraformaldehído describe una estructura polimérica de 8 a 100 unidades de formaldehído por molécula. De fórmula $(\text{CH}_2\text{O})_n$, también es conocido como metaformaldehído o polioximetileno, es un polvo de olor penetrante, considerado como posible cancerígeno para seres humanos y fatal si es inhalado o adsorbido a través de la piel. Suele usarse para la fabricación de resinas y es ampliamente utilizado en la industria agroquímica, textil, papel, pinturas, etc. En la tabla 1 se resumen algunas de sus principales propiedades físicas y químicas reportadas en la ficha técnica.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del paraformaldehído

Propiedades	Datos
Estado físico	Polvo
Apariencia	Blanco
Olor	Penetrante
Punto de fusión	$120 - 170^\circ\text{C}$
Punto de inflamación	71°C
Densidad a 20°C	1.3 g/cm^3
Solubilidad	Soluble en agua caliente

- Formalina. Solución de formaldehído en agua al 37% y 15% de metanol como estabilizante. Se utiliza en el ámbito hospitalario, sobre todo en los servicios de anatomía patológica y fijación de tejidos debido a sus propiedades como bactericida y fungicida, además permite fijar adecuadamente los tejidos en parafina (Álvarez y Sánchez, 2012). En el desarrollo del presente trabajo será utilizada para realizar una curva de calibración como parte del método cromatográfico. La tabla 2 resume algunas de sus propiedades más representativas.

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas de la formalina

Propiedades	Datos
Estado físico	Líquido similar al agua
Color	incoloro
Olor	Olor acre, irritante
pH	Levemente ácido
Punto de inflamación	60°C
Densidad a 20°C	1.090 g/cm^3
Solubilidad	Soluble en cualquier proporción

- Metanol. También conocido como alcohol metílico, suele ser utilizado como solvente, combustible, plastificante, reactivo de laboratorio, extracción de aceites vegetales y animales, anticongelante, manufactura de productos químicos y farmacéuticos, etc.

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del metanol

Propiedades	Datos
Apariencia	Líquido claro
Color	incoloro
Olor	picante
pH	Neutro
Viscosidad (cp)	0.56 a 20°C
Punto de inflamación	64.5
Densidad relativa	0.791 a 20°C
Solubilidad	Soluble en agua, acetona, etanol, benceno, cloroformo y éter.

1.3 Gases

- Nitrógeno ultra alta pureza (UAP). Se emplea para arrastrar el formaldehído producido en el saturador
- O₂ diluido en nitrógeno (O₂/N₂) al 5%. Tiene como finalidad mezclarse con el formaldehído producido para que se lleve a cabo la oxidación.
- Aire comprimido extra seco. Se utiliza como gas de tratamiento para activar el catalizador y también es utilizado por el cromatógrafo para mover las válvulas automáticas y prender la flama del detector FID.
- Hidrógeno de ultra alta pureza (UAP). Puede ser utilizado como gas de tratamiento para activar el catalizador y también es necesario para prender la flama del detector FID.

2. Procedimientos y condiciones experimentales

2.1 Modificaciones físicas de los equipos

Con base en los procedimientos y métodos reportados para llevar a cabo la reacción de oxidación de formaldehído, fue necesario, en primer lugar, realizar un análisis de los equipos e instalaciones que se tienen en LUNA, para posteriormente efectuar las adaptaciones y modificaciones necesarias que permitieran desarrollar una metodología sencilla y reproducible.

- **Sistema de micro reacción In situ Research, RIG-150.**

Ya que el sistema de micro reacción RIG-150 es un instrumento afable en el que se puede llevar a cabo la evaluación catalítica de diferentes materiales sólidos en reacciones en fase gas, se hicieron algunas adecuaciones a este equipo, entre ellas destacan las siguientes:

1. Puesto que es necesario tener un depósito en el que formaldehído pueda ser producido y arrastrado por un gas acarreador, 25 g de paraformaldehído fueron colocados en el saturador. Es muy importante tomar las medidas de seguridad necesarias para la manipulación de este reactivo, debido a su potencial peligrosidad para la salud humana.
2. Considerando las propiedades del formaldehído gaseoso y las condiciones necesarias para su producción, el saturador así como todas las conexiones externas fueron calefaccionadas haciendo uso de cintas de calentamiento conectadas a un reóstato. La temperatura de todas las líneas externas fue establecida en aproximadamente 50°C (Fig. 2). En el saturador se utilizó fibra de vidrio para hacer más homogéneo el calentamiento y posteriormente se envolvió en la cinta de calentamiento. Un termómetro fue colocado por debajo de la fibra de vidrio con la finalidad de monitorear la temperatura de trabajo.
3. De acuerdo a la configuración del sistema de micro reacción, los gases que entran al sistema de micro reacción pueden ir directamente hacia el reactor, estar en contacto con el material de estudio, salir del equipo y dirigirse al cromatógrafo de gases para su análisis; un segundo camino consiste en dirigir previamente los gases a través del saturador y posteriormente continuar su camino hacia el reactor. No obstante, ninguna de estas opciones es viable para llevar a cabo la reacción de oxidación de formaldehído ya que es necesario conocer la concentración de formaldehído gaseoso producido antes de estar en contacto con el catalizador a evaluar. Para solucionar este problema se adaptó una válvula de 3 vías a la salida del saturador, la cual tiene como función dirigir el flujo directamente hacia el cromatógrafo, o bien, permitir que el flujo pase a través del reactor de vidrio, salga del equipo y vaya al cromatógrafo para su posterior análisis.
4. El equipo de micro reacción RIG-150 cuenta con un controlador de temperatura que permite calentar las líneas internas del equipo, las cuales usualmente se encuentran a 40°C. Sin embargo, puesto que el formaldehído es un compuesto que tiende a polimerizar fácilmente a temperaturas relativamente bajas, se optó por incrementar la temperatura de las líneas internas a 60°C, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Young-Chun, et al., 2010).

La figura 2, muestra un esquema de la parte frontal del equipo de micro reacción RIG-150, en el cual se ilustran las principales modificaciones realizadas al equipo. Debe quedar claro que aunque no se muestra en esta figura, la manguera a la salida del RIG que se dirige hacia el cromatógrafo también fue calefaccionada.

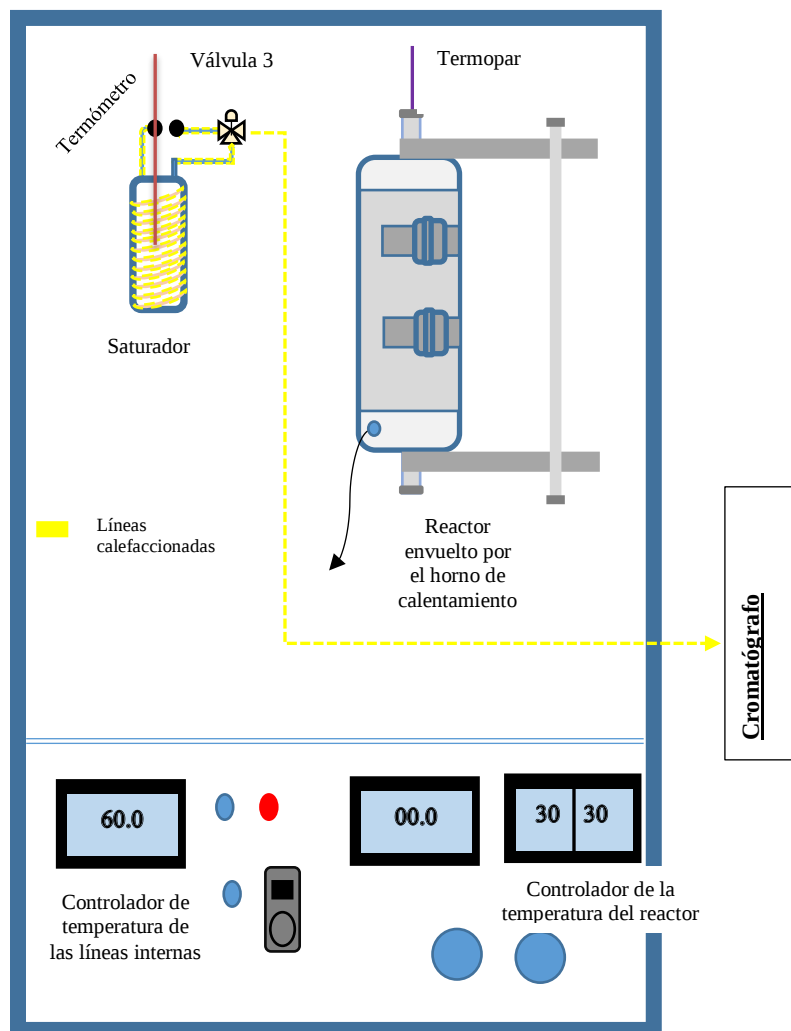


Fig. 2. Esquema de las modificaciones hechas al sistema de micro reacción RIG-150.

- **Cromatógrafo de gases 7820A.**

En este caso, la columna HP Plot/Q, 30 m x 320 μm x 20 μm de la marca Agilent, fue sustituida por una columna Agilent CP-Sil 5 CB, 0.32 mm x 50 m, la cual, además de la identificación de CO y CO₂, también permite la detección de formaldehído.

Dentro de las especificaciones teóricas de esta columna para la identificación de compuestos como el monóxido y dióxido de carbono, formaldehído, etileno, etc. (Fig. 3), se encuentran las siguientes:

Condiciones teóricas de análisis

- Columna: 0.32 mm x 50 m, sílice fundida WCOT (df = 5 µm)
- Temperatura: 35°C
- Gas acarreador: He, 100 kPa (1.0 bar, 14 psi)
- Inyector: Split, T = 100°C
- Detector: FID (T = 300°C) con un metanizador y catalizador de Ni (T = 375°C)
- Rango de concentración: ca. 2 ng por componente

Identificación de picos

1. Monóxido de carbono
2. Dióxido de carbono
3. Etileno + Acetileno
4. Formaldehído
5. Ciclopropano
6. Cloropropano
7. Cloruro de vinilo
8. Acetaldehído

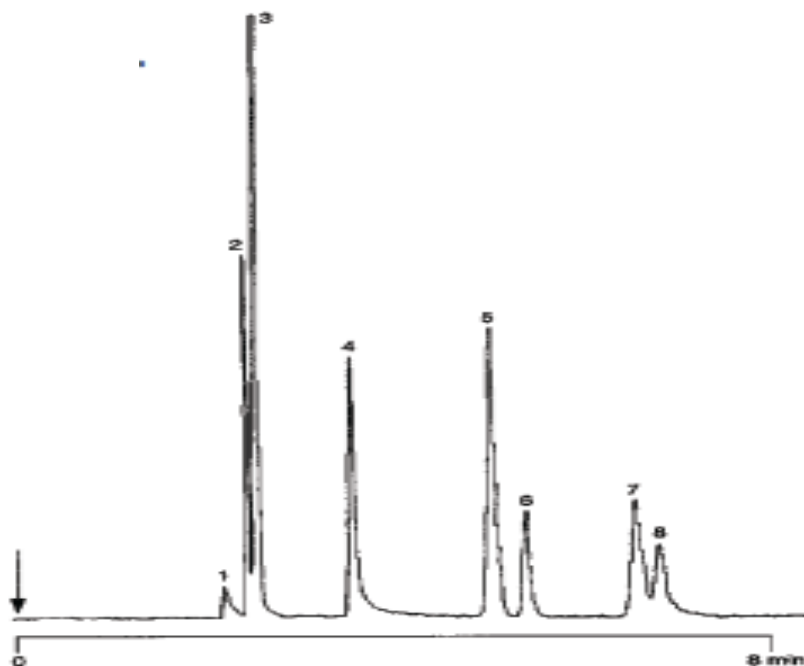


Fig. 3. Cromatograma teórico de los compuestos que pueden ser separados por la columna Agilent CP-Sil 5 CB

Ya que el gas acarreador que se utiliza en el cromatógrafo 7820A no es helio sino nitrógeno y considerando que es necesario una mejor separación de la molécula de monóxido de carbono respecto al dióxido de carbono. En la Fig. 3, se tomó como base el método cromatográfico ya establecido para la reacción de oxidación de CO (Tabla 4) y sobre éste se modificaron algunos parámetros para obtener una mejor cuantificación de los compuestos de interés. La tabla 4 muestra los parámetros generales del método de partida:

Tabla 4. Parámetros Generales del método para el análisis de CO y CO₂

Oven	
Equilibration Time	0.5 min
Max Temperatura	200°C
Oven Program 35°C for 5 min	Encendido
Run Time	5 min
Front Inlet N ₂	
Mode	Split
Heater	On 150°C
Pressure	On 9.566636 psi
Total flow	On 26.117 mL/min
Septum Purge Flow	On 0.91664 mL/min
Gas Saver	Off
Split Ratio	17:1
Split Flow	23.8 mL/min
Thermal Aux 1	
Heater	On
Temperature Program 370°C por 0 min	On
Run Time	5 min
Column HP-Plot Q	
In: Front Inlet N₂	
Out: Back Detector FID	
Temperature	35°C
Pressure	9.5636 psi
Flow	1.4 mL/min
Average Velocity	28.968 cm/sec
Holdup Time	1.726 min
Flow Program 1.4 mL/min for 0 min	On
Run Time	5 min
Back Detector FID	
Heater	On 300°C
H ₂ Flow	On 40 mL/min
Air Flow	On 400 mL/min
Makeup Flow	On 5 mL/min
Const Col + Makeup	Off
Flame	On
Electrometer	On
Valve 1	
Gas Sampling Valve	Unknown
GSV Loop Volume	1 mL
Load Time	0.05 min
Inject Time	4.9 min

Para determinar las condiciones de trabajo de la columna y establecer un nuevo método cromatográfico se siguieron 3 acciones básicas:

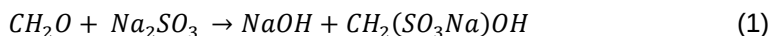
1. El formaldehído tiende a descomponerse por arriba de los 150°C y dar lugar a CO₂ y metanol, por tal motivo como medida precautoria la temperatura del inyector (Split) fue modificada de 150°C a 100°C.
2. El formaldehído gaseoso fue producido en el saturador y arrastrado por un flujo de 100 mL/min de N₂ hacia el cromatógrafo. El análisis se realizó a las condiciones de trabajo teóricas de la columna CP-Sil 5 con la finalidad de determinar el tiempo de retención de este compuesto cuando el gas acarreador no es helio. CO y CO₂ también fueron inyectados para dicho fin.

3. Para determinar el tiempo de retención de las moléculas de CO y CO₂, una mezcla de 60 mL/min de N₂, 20 mL/min de CO/N₂ al 5% y 20 mL/min de O₂/N₂ al 5% se hicieron pasar a través del reactor, el cual contenía 40 mg de catalizador de Au/TiO₂ activado a 300°C con aire, ya que se sabe que a temperatura ambiente convierte en cierto grado el CO a CO₂ y por lo tanto es posible observar en el cromatógrafo ambos compuestos.
4. Una vez determinados los tiempos de retención de los 3 compuestos de interés, se procedió a modificar los parámetros de temperatura, presión y flujo en la columna para obtener una mejor separación de los picos dentro de los 5 minutos que dura el análisis.

2.2 Curva de calibración

Para determinar mediante el cromatógrafo de gases la concentración de formaldehído obtenido a partir de la descomposición térmica de paraformaldehído se realizó una curva de calibración. Dado que el formaldehído puro no se comercializa, se utilizó formalina (32% a 37% v/v) estabilizada con metanol y posteriormente se valoró por el método del sulfito de sodio para conocer su concentración exacta.

El método del sulfito de sodio se fundamenta en la liberación cuantitativa de NaOH cuando el CH₂O y el sulfito de sodio reaccionan para dar un producto de adición, de acuerdo a la ecuación 1:



El procedimiento consistió en los siguientes pasos:

1. Se preparó una solución 1N de sulfito de sodio (Na₂SO₃), para lo cual se disolvieron 12.6 g de sulfito de sodio anhidro en agua destilada y se diluyó a 0.1 L, considerando una pureza de 100%.
2. Se preparó una solución 1N de ácido clorhídrico (HCl).
3. Indicador timolftaleína. Se disolvieron 25 mg de timolftaleína en 25 ml de alcohol metílico y se diluyeron en 150 mL.
4. 50 mL de la solución de sulfito de sodio fueron colocados en un vaso de precipitado y se neutralizaron con la solución ácida.
5. 1 g de la muestra de formaldehído (formalina) se agregó a los 50 mL de Na₂SO₃ y se agito suavemente.
6. Se agregaron 3 gotas del indicador a la muestra.
7. Se tituló con HCl hasta alcanzar el punto final no coloreado.
8. El ensayo se realizó por triplicado
9. El porcentaje en peso de formol se calcula utilizando la ecuación 2:

$$F = \frac{V - N - 0.03003}{M} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

F = Contenido de formol, en porcentaje

V = Volumen de ácido requerido para titular la muestra, en mililitros

N = Normalidad del ácido

0.03003 = Peso miliequivalente del formol

M = Peso de la muestra, en gramos

Un vez conocida la concentración real, se prepararon 7 diferentes soluciones de CH_2O en metanol. El procedimiento consistió en colocar cantidades variables de formaldehído en un matraz de 10 ml y aforar con metanol obteniendo las concentraciones teóricas que aparecen en la tabla 5:

Tabla 5. Soluciones de Formaldehído

Solución	mL de formaldehído	Concentración teórica (ppm)	Área obtenida
1	0.01	367	
2	0.05	1850	
3	0.1	3700	
4	0.2	7400	
5	0.4	14800	
6	0.6	22199	
7	0.8	29578	

Las soluciones fueron inyectadas manualmente en el cromatógrafo por triplicado para obtener el área bajo la curva y relacionar este valor con la concentración de formaldehído.

2.3 Determinación de la temperatura de trabajo para la descomposición del formaldehído

Con la finalidad de generar formaldehído en fase gas y saturar el sistema, paraformaldehído (polvo) es colocado en el saturador y éste a su vez es forrado con lana de cuarzo y cubierto con una cinta calefactora, cuya temperatura es contralada a partir de un reóstato. Para seleccionar la temperatura de trabajo a la cual el paraformaldehído será calentado, se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Asegurarse de que la válvula de 3 vías colocada a la salida del saturador esté dirigida hacia el cromatógrafo.
2. Seleccionar y establecer un valor en el reóstato a fin de aplicar una corriente.
3. Monitorear con ayuda de un termómetro la temperatura alcanzada en el saturador.
4. Pasar a través del saturador un flujo de 100 mL/min N_2 .
5. El formaldehído producido es arrastrado por el flujo de N_2 y dirigido hacia el cromatógrafo donde cada 5 minutos es inyectado con la finalidad de monitorear la cantidad de formaldehído producido y el tiempo que tarda en saturarse y estabilizarse el sistema.
6. Probar con diferentes potencias en el reóstato a fin de seleccionar una temperatura óptima de trabajo en función de la cantidad producida de formaldehído gaseoso deseado.

2.4 Evaluación de catalizadores mono y bimetalicos Au/TiO_2 , Ir/TiO_2 y Au-Ir/TiO_2

1. Una pequeña cama de lana de cuarzo es colocada en el reactor y posteriormente se colocan encima 40 mg del catalizador.
2. El reactor es montado en el equipo de reacción empleando las dos pinzas para junta esférica y los empaques de neopreno.
3. El sistema es purgado haciendo pasar un flujo de 100 ml/min de nitrógeno por 10 min. Mientras tanto es importante verificar que no haya fugas.
4. La muestra es activada con 40 ml/min de aire a 300°C. El calentamiento se lleva a cabo de forma gradual siguiendo una rampa de 2°C/min, después debe permanecer durante 2 horas a 300°C y finalmente se deja enfriar (VER Sección 3.1).
5. Una vez que el catalizador ha sido activado, el reactor nuevamente es purgado por 10 min con 100 ml/min de N_2 , revisar que no haya fugas en el sistema.

6. Por otro lado, subir y mantener con ayuda del horno de calentamiento una temperatura de 30°C en el reactor (El controlador que manipula la temperatura del horno se encuentra en la parte frontal del RIG, justo debajo del horno y permite subir y bajar la temperatura mediante los símbolos $\wedge$ y $\vee$).
7. El saturador y todas las líneas son calentadas aproximadamente a 50°C haciendo uso de cintas calefactoras, para lo cual son conectadas a dos reóstatos. Para llegar a dicha temperatura el reóstato conectado a las líneas se establece en 14 y el reóstato del saturador en 10.
8. Una mezcla de 80 ml/min de N_2 y 20 mL/min de la mezcla O_2/N_2 fluye a través del saturador. Asegurarse que la válvula de 3 vías envíe el flujo directamente al cromatógrafo.
9. Una secuencia es programada y se inician las inyecciones en el cromatógrafo (VER sección 3.2).
10. Después de 2 a 3 horas se corrobora que la producción de formaldehído haya alcanzado el equilibrio y que la concentración sea relativamente constante.
11. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, la mezcla se hace pasar por el reactor.
12. Se recomienda pasar la mezcla por el reactor previamente calentado a 30°C y realizar al menos 6 o 7 inyecciones en el cromatógrafo a esta temperatura para lograr la estabilización del sistema.
13. Incrementar 10°C la temperatura y esperar que se lleven a cabo al menos 3 o 4 inyecciones en el cromatógrafo. Un mayor número de inyecciones puede realizarse con base a los resultados que están siendo obtenidos y al criterio del usuario. La finalidad es mantener estable la concentración del formaldehído que pasa a través del reactor y determinar con exactitud qué porcentaje está siendo degradado a CO y/o CO_2 a la temperatura de trabajo.

3. SOFTWARE

3.1 Manipulación del software del RIG-150

Gran parte del proceso para llevar a cabo la oxidación de formaldehído es automatizado, ya que los equipos son programados para realizar acciones específicas mediante el uso de un software. En el caso del equipo RIG-150 es necesario conocer los principales comandos de dicho software y los pasos a seguir para asegurar su buen funcionamiento:

1. Iniciar la computadora.
2. Prender el equipo RIG-150.
3. Inicializar el software RIG-150 (Rig30-ShotCut) ubicado en el escritorio de la computadora. Aparecerá un menú general, en el cual se muestran una serie de opciones (State Set Up, TC Cell Set Up, Flow Calibration, Temperature Program y Quit) (Fig. 4). Cada una de estas opciones permite ingresar a una tarea específica. En la parte derecha de la pantalla se muestran otras dos opciones: Experimental Type Control y Calibration File Control.



Fig. 4. Menú general del software RIG-150

4. Previamente y por única vez, ya se ha realizado la calibración de las líneas de flujo por donde pasarán cada uno de los gases que pueden ser utilizados en el equipo, por lo tanto, únicamente es necesario dar clic en el botón verde "FIND" en la opción Calibration File Control y seleccionar el archivo CO-Aireclb ó CO-H₂clb. La calibración CO-Aireclb está diseñada para fluir por la línea denominada carrier el gas N₂, por la línea 1 aire, por la línea 2 una mezcla al 5% de O₂/N₂ y por la línea 3 la mezcla al 5% de CO/N₂. La calibración CO-H₂clb únicamente difiere en que por la línea 1 deberá pasar H₂ en lugar de aire.

5. Seleccionar la opción Steady State Set Up. En automático desaparecerá el menú general y aparecerá una nueva ventana (Fig. 5). En ésta se muestra un diagrama simplificado del diagrama de flujos que maneja el sistema de micro reacción. Este diagrama está diseñado para correr experimentos de manera sencilla, estableciendo los flujos y tiempos requeridos para posteriormente iniciar el proceso. Hay cuatro rectángulos en la parte superior de la ventana, una para cada entrada de gas. Cada cuadro contiene a su vez 3 parámetros que pueden ser determinados: la velocidad de flujo (cc/min), el tiempo que va a estar fluyendo el gas (min) y la opción de establecer un tiempo para retrasar la entrada de uno o varios de los flujos.

Por otra parte, del lado derecho de la pantalla se muestran 4 interruptores, de los cuales únicamente 2 pueden ser modificados; el primero, identificado como saturador puede ajustarse a dos posiciones: cuando se encuentra en posición "OFF", el flujo pasa a través del reactor y si se encuentra en posición "ON", los flujos son dirigidos hacia el saturador, después, dicha corriente puede seguir dos caminos distintos (ingresar nuevamente al RIG-150 y pasar a través del reactor, o bien, dirigirse directamente al cromatógrafo), lo cual dependerá de la posición de la válvula de 3 vías adaptada a la salida del saturador. El segundo interruptor da la opción de iniciar un programa de temperatura previamente elaborado (VER inciso 6).

En la parte inferior de la pantalla aparecen 5 opciones, de las cuales solo se tiene acceso al apartado "Temperature program", el cual permite elaborar rampas de temperatura, a la opción "Main panel", que da acceso al menú general y a la opción "Run", que permite que comiencen a pasar los flujos de gas.

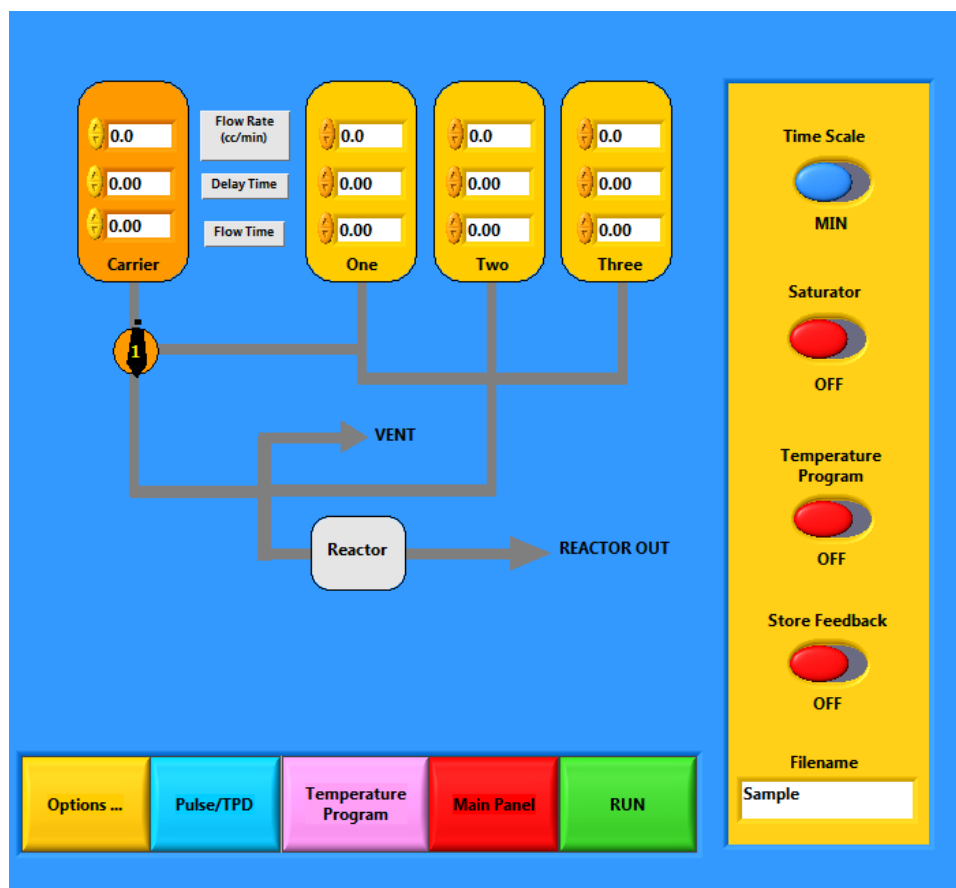


Fig. 5. Representación gráfica de las líneas por las que fluye un gas o mezcla de ellos a través de RIG-150

5. Cuando se da clic en la opción “Run”, se observa en el diagrama el camino que siguen los flujos y del lado derecho de la pantalla el tiempo total que uno o varios gases han estado fluyendo a través del equipo. El botón “STOP” ubicado del lado derecho permite detener los flujos. Por otro lado, en la parte inferior de la pantalla aparece otro recuadro que señala la temperatura del reactor y un cuadro rojo con la palabra “STOP” que posibilita detener cualquier programa de temperatura en curso.
6. Un programa de temperatura puede ser establecido dando clic en la opción “Temperature Program”. De forma inmediata se desplegará un nuevo cuadro de diálogo (Fig. 6) en el que se introducirán cada uno de los pasos para construir una rampa de temperatura. Del lado derecho se deberá establecer en el primer recuadro el tiempo (hrs:min) que tardará en llegar a una determinada temperatura, misma que será establecida en el segundo recuadro. Posteriormente, en el último apartado se indicará el tiempo que la temperatura alcanzada será constante. Ya que se ha establecido el primer paso, éste deberá ser agregado a la tabla dando clic en “Add Temp Step”. Si se desea remover un paso, dar clic en “Remove Last Step” y si ya se han ingresado todos los pasos de la rampa seleccionar la opción “Last Setpoint” ubicada en la parte inferior izquierda y finalmente seleccionar “Save Profile Return”, con lo cual la rampa de temperatura será guardada. Después de salvar el programa de temperatura, automáticamente se volverá a la ventana que muestra el diagrama de las líneas de flujo, en donde el programa podrá ser puesto en marcha mediante el botón ubicado a la derecha de la ventana e indicado como “Temperature program – OFF”.

The interface is titled "Temperature Controls" and features a vertical temperature scale on the right ranging from 0 to 1000. On the left, there is a table for defining temperature steps:

Rise Time (HH:MM)	Rise to Temperature (C)	Soak Time (HH:MM)
0:01	24	0:00
2:18	300	2:00
0:10	-100	0:00

Below the table, the "Current Temperature" is displayed as 24. To the right of the table, there are three input fields with sliders: "Rise Time (Hrs: Min)" set to 00:10, "Rise to Temperature (C)" set to -100, and "Soak Time (Hrs: Min)" set to 00:00. At the bottom, there is a row of controls: "Step#" (3), "Add Temp Step" (yellow button), "Remove Last Step" (red button), "Save Profile; Return" (green button), "Cancel Profile; Return" (blue button), "# of Cycles" (1), and "Termination State" (Last Setpoint dropdown).

Fig. 6. Programación de la rampa de temperatura

3.2 Manipulación del software EZChrome Elite del cromatógrafo

Para poder analizar los flujos de reacción, es necesario conocer y manipular al menos de forma básica el software que permite el análisis por cromatografía. En primera instancia, es necesario identificar en el escritorio de la computadora el software denominado 7820A GC Remote Control, el cual mediante un teclado virtual permite tener un mejor acceso a los parámetros del cromatógrafo.

Enseguida, es necesario identificar y abrir el acceso directo del software EZChrome Elite, y dar clic en la opción “GC 7820”, con lo cual se tendrá un control total del equipo, es decir, se podrá cargar el método de trabajo e iniciar la secuencia de inyección automática. La Fig. 7 muestra el menú general del programa que controla el cromatógrafo.

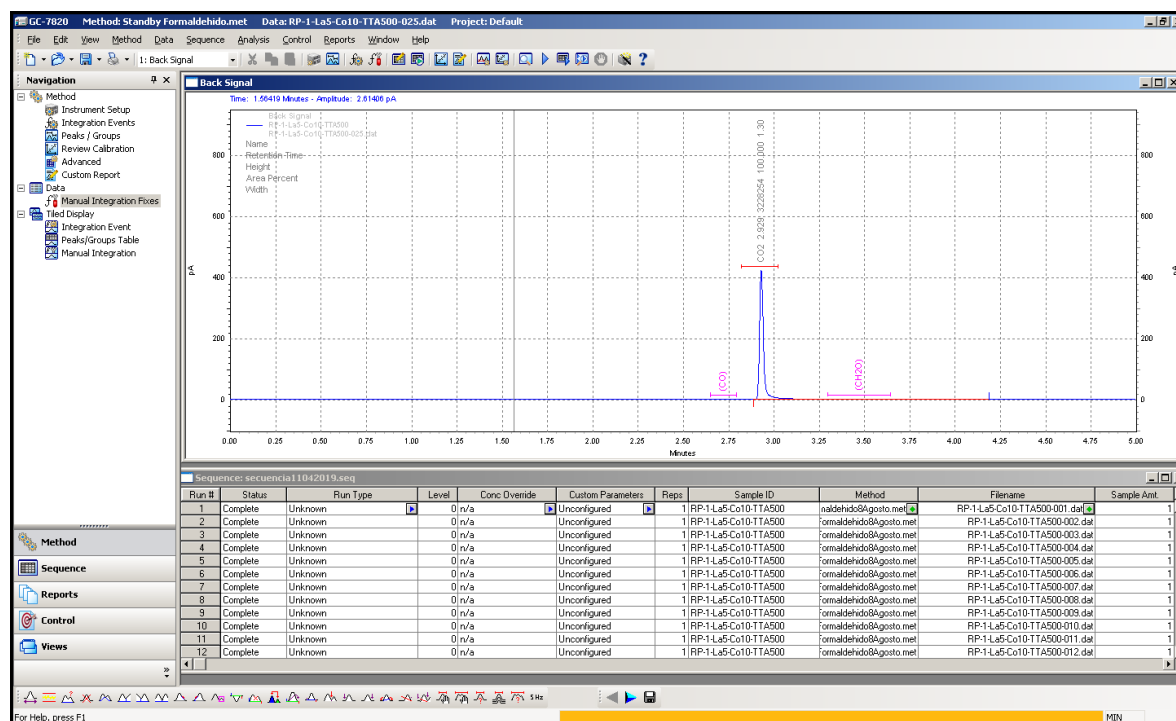


Fig 7. Menú general del cromatógrafo

Una vez que se tiene abierto el programa, se debe proceder a realizar una serie de acciones que permitirán seguir y analizar de manera adecuada el desarrollo de la reacción de oxidación de formaldehído. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Cargar el método desarrollado: File → Recent Method Files → Método deseado (Formaldehído8Agosto.met). En caso de que el método no se encuentre a la vista, buscarlo en la dirección File → Method → Open. El archivo se deberá buscar en el Disco D con nombre “DATA” y en la carpeta de Métodos.
2. Una vez seleccionado el método se procede a “cargarlo”, es decir, mandar la información de los parámetros al GC, para lo cual se debe seleccionar Control → Down load method.
3. Crear una carpeta con el nombre del usuario y dentro de ésta otra carpeta con la fecha del día del experimento. La dirección en la que deberá estar ubicada es: D:\Data\Usuarios.

4. Para monitorear la evolución de la reacción de oxidación de formaldehído mediante el GC, es necesario diseñar una secuencia, es decir, la orden para que se realicen inyecciones continuas en el cromatógrafo. Para realizar lo anterior, primero se debe acceder al menú: File → Sequence → Sequence Wizard. Aparecerá un cuadro de diálogo; asegurarse que el método seleccionado es el correcto y dar clic en siguiente. En el cuadro de diálogo (Fig. 8) llenar adecuadamente los datos correspondientes a:
 - Sample ID: colocar el nombre de la muestra
 - Data path: seleccionar la carpeta del día previamente creada en la dirección: My computer → D:data → nombre del usuario → carpeta del día.
 - Data file: es el nombre con el que se van a salvar los archivos creados en cada inyección, por lo cual se debe dar clic en la flecha azul y seleccionar en primer lugar "Sample ID" y después "Increment number".
 - Number of unknown runs in sequence: se refiere al número de inyecciones que se van a realizar. Arbitrariamente se eligen 300.
5. Dar clic en el apartado "Finish".
6. Finalmente se debe salvar la secuencia, para lo cual se debe acceder al menú File → Sequence → Save as. El archivo debe ser salvado en la carpeta creada en el paso 3. Guardar el archivo como "Secuencia dd/mm/aa".

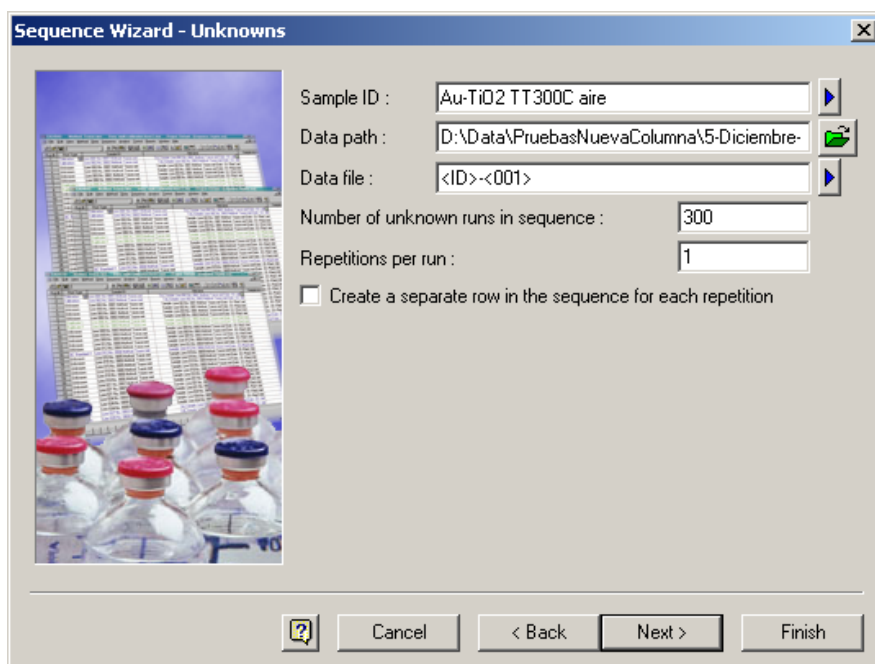


Fig. 8. Creación de la secuencia

7. Para empezar la secuencia, seleccionar en el menú general Control → Run Sequence. Se desplegará un nuevo cuadro de diálogo (Fig. 9), en el cual el usuario deberá asegurarse que en el recuadro "Sequence name" se haga referencia al nombre de la secuencia creada y su ubicación en el directorio. Además, se debe verificar que en el apartado "Run range" se encuentre seleccionada la opción "All". La secuencia iniciará al dar clic en Start.

Run Sequence

Sequence information
Sequence name: D:\Data\PruebasNuevaColumna\5-Diciembre-2018\Secue

Run range
☒ All
☐ Selection
☐ Range 1-85

Mode
 Tower: N/A
 Processing mode: Normal
 Bracketing: None

Printing
☐ Print method reports
☐ Print sequence reports

Begin run
 Immediately

Review
☐ Review
☐ Results review (pause after each run)
☐ Calibration review (pause after each calibration set)

Start
Cancel
Help

Fig. 9 Iniciar Secuencia

8. De forma automática, los archivos creados se guardarán en la dirección D:\Data\Usuarios\Temporales, en donde podrán ser consultados. La fig. 10, muestra un ejemplo de los reportes generados por cada inyección. En ellos se muestran datos como la fecha y hora del análisis, nombre del archivo, así como el método cromatográfico empleado. Por otra parte, se enlistan los compuestos separados en la columna (CO, CO₂ y CH₂O) y para cada uno de ellos se establece el área bajo la curva, el porcentaje equivalente, concentración, la altura del pico, así como los tiempos de retención. Debido a que se realizó una curva de calibración para la molécula de formaldehído, la concentración puede ser leída de manera directa en ppm y determinar experimentalmente el grado de conversión del compuesto mediante la ecuación 5.

GC-7820	6/13/2019 5:56:16 PM							
VR22 Au-TiO2 TT300C aire rep 4-073.dat								
Method:	Formaldehido8Agosto.met							
Name	Area	Area%	Concentratic	Height	Height%	Retention Ti	Start Time	End Time
CO	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	121362	14.7641439	48.1404205	71019	21.8497143	2.92833328	2.8850001	3.39916662
CH2O	695245	84.5791702	407.403657	253122	77.8755417	3.47833328	3.39916662	4.3700002

Fig. 10 Ejemplo del bloc de notas generado en cada inyección

9. Con el objetivo de mantener una buena organización, cuando el usuario ha terminado el experimento, es necesario que corte todos los archivos creados en la carpeta de temporales y los pegue en su carpeta del día.

4. RESULTADOS

4.1 Método cromatográfico

Una vez que se instaló la columna Agilent CP-Sil 5 CB, partiendo del método cromatográfico pre existente para el análisis de CO y CO₂, se hicieron algunas modificaciones a éste para tener una buena separación de los picos de interés (CH₂O, CO y CO₂).

En primer lugar, la temperatura del inyector (Split) fue modificada de 150°C a 100°C.

Por otra parte, a pesar de que no hay una gran diferencia entre los tiempos de retención de los compuestos de interés, de acuerdo a lo mostrado en la tabla 6, las condiciones óptimas de trabajo en la columna implican manejar una temperatura del horno de 35°C, una presión de 17 psi y un flujo de 2.67 mL/min, observándose una mejor separación entre los tiempos de retención de CO y CO₂, posibles productos de descomposición del CH₂O. Además, los picos quedan bastante bien centrados dentro de los 5 minutos que dura la corrida.

Tabla 6. Modificación de los parámetros de la columna

Temperatura del horno (°C)	Presión (psi)	Flujo (mL/min)	Tiempo de retención HCHO (min)	Tiempo de retención CO (min)	Tiempo de retención CO ₂ (min)
35	14	2.1	4.19	3.28	3.52
45	14	1.4	4.19	3.37	3.59
45	17	2.5	3.47	2.79	2.97
35	17	2.67	3.47	2.72	2.92

4.2 Curva de calibración

Mediante el método de sulfito de sodio se encontró que la concentración de la formalina empleada para elaborar la curva de calibración del CH₂O es de 377929 ppm, es decir, es ligeramente mayor al 37.5% v/v. En la tabla 8 se muestra los volúmenes de HCl gastado en cada una de los ensayos realizados; la concentración fue determinada mediante la ecuación 2, ya mencionada en el apartado 2.2. Debido a que la prueba se realizó por cuadruplicado, la concentración final se obtuvo promediando los valores obtenidos en cada ensayo.

Tabla 8. Determinación de la concentración de formaldehído (método del sulfito de sodio)

Prueba	Vol. de HCl gastado	Concentración (ppm)	Concentración promedio (ppm)
1	12.4	379584	377929
2	12.5	375375	
3	12.6	378378	
4	12.6	378378	

Una vez conocida la concentración real del reactivo formalina, se prepararon soluciones de formaldehído con diferente concentración, y enseguida cada una de ellas fue inyectada en el cromatógrafo de gases por triplicado (1 mL), encontrando de esta forma una relación entre la concentración y el área bajo la curva, lo cual es mostrado en la Tabla 9. De la solución con mayor concentración solo fue posible obtener un dato que se ajustara a la curva de calibración, ya que dicho pico tiende a ensancharse demasiado y en la mayoría de las inyecciones realizadas se observa su partición. No obstante, esto no resulta un gran problema ya que no se espera trabajar con concentraciones de formaldehído tan altas.

Tabla 9. Soluciones de CH₂O inyectadas en el cromatógrafo

Solución	mL de formaldehído	Área bajo la curva	Concentración (ppm)
1a	0.01	442804	377
1b	0.01	571517	
1c	0.01	525986	
2a	0.05	2652409	1887
2b	0.05	2823598	
2c	0.05	2732554	
3a	0.1	5617897	3775
3b	0.1	6183825	
3c	0.1	5438368	
4a	0.2	11902892	7550
4b	0.2	12335121	
4c	0.2	12643345	
5a	0.4	24524311	15099
5b	0.4	22949201	
5c	0.4	24391274	
6a	0.6	40032486	22649
6b	0.6	38099805	
6c	0.6	39415015	
7	0.8	52686637	30198

En la figura 11 se presenta la curva de calibración obtenida al graficar la cantidad de CH₂O (ppm) vs el área bajo la curva arrojada en cada uno de los cromatogramas, encontrándose un coeficiente de correlación de 0.9989. Con la ayuda de esta curva de calibración será posible cuantificar la cantidad de formaldehído gaseoso producido a través de la descomposición del reactivo paraformaldehído y su degradación en presencia de algún catalizador.



Figura 11. Curva de calibración externa de CH₂O

4.3 Evaluación de la temperatura de trabajo para la descomposición del formaldehído

Haciendo uso de un reóstato se modificó la intensidad de corriente aplicada a las cintas de calentamiento, de tal manera que fue posible tener diferentes temperaturas de trabajo. De acuerdo a la Tabla 10, se observó que trabajar con temperaturas superiores a los 55°C genera aproximadamente 1800 ppm de formaldehído, sin embargo, experimentalmente podría resultar excesivo y por lo tanto desfavorecer el adecuado análisis de la capacidad catalítica de los materiales. Por otra parte, trabajar con temperatura entre los 40°C y 50°C produce una menor cantidad de formaldehído; en promedio 630 ppm, lo cual resulta más acorde con lo reportado en las diferentes fuentes bibliográficas. En cuanto al tiempo experimental que el sistema tarda en saturarse y estabilizarse éste es variable pero suele mantenerse entre 2 y 4 horas.

Tabla 10. Temperatura óptima de descomposición del CH₂O

Corriente en el reóstato	Temperatura promedio alcanzada en el saturador (°C)	Tiempo de estabilización (h)	CH ₂ O producido (ppm)
12	~55-56	~4	~1800
10	~47-48	~2 - 3	~680
8	~38-39	~4	~580

La tabla 11 muestra la concentración de formaldehído producido respecto al tiempo cuando el reóstato se establece en un valor de 10. En general, se observa que la temperatura oscila la mayor parte del tiempo entre 46 y 48°C, estabilizándose después de poco más de 2 horas en aproximadamente 46.6°C y alcanzándose una concentración promedio de 686 ppm. Es importante considerar que factores como la temperatura del cuarto y la forma como se modifica ésta en el transcurso del día también afecta la temperatura del saturador y por lo tanto la producción y estabilización de la concentración de CH₂O. Además un cambio en la posición del termómetro ubicado en el reóstato también altera la temperatura registrada.

Tabla 11. Estabilización de las ppm de CH₂O producido

Tiempo (min)	Temperatura en el reóstato	Concentración (ppm)	Tiempo (min)	Temperatura en el reóstato	Concentración (ppm)
5	46.3	174	75	47.6	812
10	45.3	246	80	47.4	785
15	---	327	85	47.3	768
20	---	419	90	47.3	755
25	---	503	95	47.2	748
30	---	565	100	---	726
35	---	631	105	46.8	720
40		688	110	46.7	702
45	48.6	730	115	46.5	696
50	48.6	773	120	46.5	688
55	48.7	800	125	46.6	686
60	48.6	819	130	46.6	684
65	---	828	135	46.5	688
70	48	824	140		

* --- No se recolectó el valor

Ya que se tiene un preámbulo de cómo se lleva a cabo la saturación y estabilización de la concentración de CH₂O, en las subsecuentes pruebas no es necesario monitorear este proceso desde el inicio, por lo cual el cromatógrafo puede ser encendido hasta después de transcurridas 1.5 h, lo que resultará conveniente para el ahorro de servicios.

4.4 Evaluación de los catalizadores mono y bimetalico Au-Ir

4.4.1 Sistema monometálico Au/TiO₂

La síntesis del catalizador monometálico Au/TiO₂ consistió en depositar oro al 3% en TiO₂ P-25 mediante el método depósito precipitación con urea (DPU). Posteriormente el catalizador fue activado in situ con un flujo de aire a 300°C (Zanella et al., 2002; Zanella et al., 2005).

El procedimiento redactado en el apartado 2.4 fue establecido después de realizar un par de mediciones fallidas que permitieron detectar algunos puntos importantes que debían considerarse para obtener resultados confiables. En un primer experimento, formaldehído gaseoso fue generado a través de la descomposición térmica del paraformaldehído contenido en el saturador, lográndose obtener una concentración relativamente estable después de aproximadamente 2 horas. La tabla 12 muestra las ppm promedio de formaldehído producido al cabo del tiempo ya mencionado.

Tabla 12. ppm promedio de formaldehído producido

Temperatura	ppm iniciales
47.7	902
48.1	941
48.3	965
47.2	886
	923.5

Teniendo en cuenta una concentración inicial y constante de casi 924 ppm de CH₂O, se hizo pasar la mezcla de reacción (80 mL/min N₂ + 20 mL/min O₂/N₂ al 5% + 924 ppm CH₂O) a través del reactor para evaluar la actividad del material en función de la temperatura. Dicha evaluación se llevó a cabo desde 23°C hasta 120°C, incrementando la temperatura 10°C después de cada inyección y monitoreando el grado de conversión hacia CO y/o CO₂ con ayuda del cromatógrafo de gases. La tabla 13 muestra las ppm de CH₂O detectadas a cada temperatura y el porcentaje de conversión el cual fue obtenido con base a las ppm producidas inicialmente (923.5 ppm) mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{ppm_{ini} - ppm_{Temp}}{ppm_{ini}} \times 100 \quad (5)$$

Tabla 13. ppm CH₂O vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Au/TiO₂

Temperatura	ppm de CH ₂ O	Conteos CO	Conteos CO ₂	% de conversión
23	881	0	664	4.6
30	1130	0	5596	-22.4
40	1008	0	120855	-9.1
51	911	466	265827	1.4
62	792	1647	586649	14.2
73	460	1071	1045189	50.2
83	378	1091	1172000	59.1
94	343	1437	1216053	62.9
104	326	1777	1247028	64.7
115	316	665	1295731	65.8

Se observa que a 23°C la concentración de CH₂O es menor a la concentración inicial producida, lo cual en primer instancia podría sugerir la transformación de este compuesto hacia CO, CO₂ o incluso algún otro compuesto, sin embargo, en el cromatograma únicamente aparece el pico correspondiente a CH₂O. Además, durante el experimento también se apreció una ligera capa de polvo blanco en los extremos del reactor, sugiriendo la condensación de este compuesto. Por otro lado, cuando la temperatura en el reactor es incrementada hasta 30°C, las ppm de CH₂O registradas por el cromatógrafo también aumentan, motivo por el cual el porcentaje de conversión obtenido es negativo (-22%), denotando que cuando el reactor estuvo a 23°C, una parte del formaldehído inicial se polimerizó y quedó pegado a las paredes del reactor, volviendo a su estado gaseoso al incrementar la temperatura, es decir, a 30°C la concentración de formaldehído registrada por el cromatógrafo incluye tanto el CH₂O contenido en la mezcla de reacción así como el condensado previamente en el reactor. Conforme la temperatura aumenta, las ppm de CH₂O disminuyen, no obstante, dada la variabilidad de la concentración de CH₂O al inicio de la prueba resulta complicado establecer el porcentaje de conversión debido a la presencia del catalizador. Es hasta los 60°C cuando la inercia de la reacción se nota claramente y existe una tendencia en la conversión de CH₂O a CO₂ respecto a la temperatura (Fig. 11).

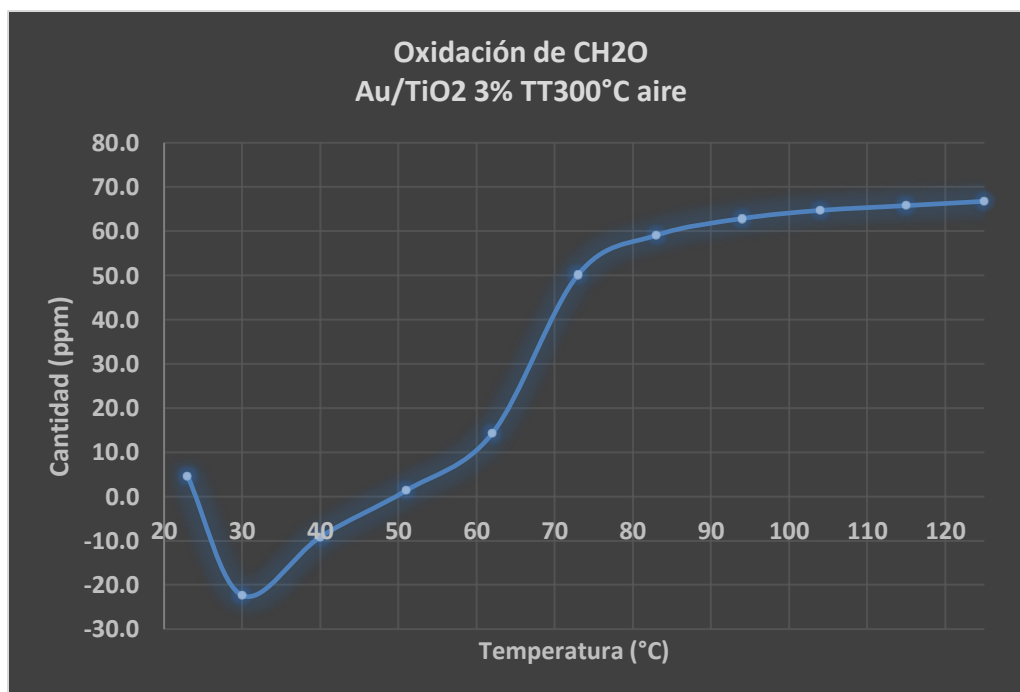


Figura 12. Gráfico de la oxidación de CH₂O en presencia del catalizador monometálico Au/TiO₂

De forma general, los resultados obtenidos durante la evaluación del catalizador de Au/TiO₂ en la reacción de oxidación total de CH₂O permitieron observar detalles importantes que debían ser considerados en la metodología:

1. La evaluación catalítica de los materiales no puede llevarse a cabo desde temperatura ambiente, ya que a pesar de que todo el sistema está calefaccionado (50°C), cuando el formaldehído entra al reactor, debe recorrer aproximadamente 30 cm de longitud a temperatura ambiente (~23°C) provocando que el formaldehído gaseoso tienda a polimerizar y condensarse.
2. Como se observa en la figura 11, el formaldehído que polimeriza en el reactor a temperatura ambiente vuelve a fase gas cuando la temperatura se incrementa (~30°C), de tal manera que se tiene una mayor concentración de CH₂O respecto a la inicial.

- Debido a los 2 puntos anteriores, la primera temperatura de trabajo a la cual serán evaluados los materiales es 30°C. Por otra parte, será necesario realizar 6 o 7 inyecciones a esta temperatura ya que por ser la primera vez que la mezcla de reacción recorre el camino hasta el reactor, el sistema tarda un mayor tiempo en alcanzar la estabilidad a esta temperatura.
- Con la finalidad de mantener una concentración representativa y estable respecto a la temperatura durante todo el experimento, es necesario realizar aproximadamente 4 inyecciones a cada una de las temperaturas de trabajo y posteriormente obtener una concentración promedio de los valores similares.
- Durante la evaluación de los materiales, es necesario evitar grandes variaciones de la concentración de CH₂O producido, por lo cual se deberá mantener constante la temperatura del saturador, lo cual implica tener que modificar ligeramente la corriente del reóstato en caso de requerirse.
- La temperatura registrada en el saturador puede cambiar de acuerdo a la posición del termómetro, así que es importante no mover el instrumento mientras se esté trabajando y tener presente que lo importante es producir y mantener una concentración constante de formaldehído.

Teniendo presente las observaciones hechas durante la primera prueba, se procedió a medir nuevamente la actividad catalítica del catalizador monometálico de Au/TiO₂ y para corroborar la reproducibilidad el experimento se hizo por triplicado.

La tabla 14 muestra los últimos 4 valores obtenidos por el cromatógrafo después de aproximadamente 2.5 horas de iniciada la producción de CH₂O, mismos que fueron utilizados para obtener un valor promedio de la concentración inicial presente en el sistema en cada una de las pruebas.

Tabla 14. ppm promedio de formaldehído producido

Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Temperatura	ppm iniciales	Temperatura	ppm iniciales	Temperatura	ppm iniciales
48.7	545	48.4	531	48.4	561
48.6	546	48.5	533	48.5	565
48.7	543	48.4	531	48.4	564
48.7	545	48.4	534	48.4	555
	544.7		532.25		561.25

Después de tener estable la producción de formaldehído gaseoso, la temperatura en el reactor fue incrementada a 30°C y se hizo pasar la mezcla de reacción a través del catalizador, permitiendo monitorear su actividad respecto a la temperatura. Al realizar 6 o 7 inyecciones a 30°C y 4 o 5 inyecciones al resto de las temperaturas de trabajo, se observa que al menos 3 de estos valores recolectados son similares, lo que denota una mayor estabilidad del sistema. La tabla 15 muestra las ppm de CH₂O obtenidas a una determinada temperatura en cada una de la pruebas. Debido a que el porcentaje de conversión será obtenido a partir de la concentración de CH₂O, no se registraron los valores correspondientes a los productos, sin embargo, debe mencionarse que este catalizador presenta una alta selectividad hacia CO₂.

Tabla 15. ppm de CH₂O vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Au/TiO₂

Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Temperatura del reactor	Concentración (ppm)
30	317	30	260	30	276
30	400	30	425	30	408
30	461	30	469	30	469
30	482	30	477	30	488
30	492	30	482	30	501
30	498	30	484	30	507
40	517	37	501	30	513
40	485	41	465	40	509
40	489	40	464	40	491
40	491	40	464	40	490
40	480	50	446	40	494
40	477	50	404	49	486
50	452	50	407	50	440
50	430	50	405	50	423
50	429	59	386	50	417
50	423	60	257	50	437
60	337	60	266	50	433
60	309	60	282	60	374
60	322	69	195	60	295
60	311	71	192	60	305
60	334	70	196	60	301
70	254	70	199	60	306
70	265	80	158	70	228
70	257	81	158	70	234
70	270	80	157	70	231
70	278	80	165	70	239
79	220	90	135	80	192
80	216	90	137	80	184
80	218	90	138	80	188
80	223	100	114	80	192
90	181	100	123	90	154
90	182	100	124	91	156
90	195	100	123	90	157
90	196	109	111	90	171
100	152	110	106	100	137
100	164	110	109	100	139
100	168	119	92	100	140
100	168	120	97	100	142
110	130	120	95	110	117
110	135			110	123
110	141			119	100
110	143			121	103
119	106			120	105
121	109				
120	119				
120	122				

Los datos más representativos a una misma temperatura son promediados y posteriormente mediante la ecuación 5 se obtiene el porcentaje de conversión con base a las ppm iniciales de CH_2O producido.

En la tabla 16 se presenta el porcentaje de conversión respecto a la temperatura que se obtuvo en cada una de las pruebas, observándose que entre 60 y 70°C la espontaneidad de la reacción es mayor y que aunque hay pequeñas diferencias en los datos obtenidos, las tres pruebas que se hicieron tienen un comportamiento muy similar, es decir, los resultados son reproducibles. La figura 13 muestra de forma gráfica los resultados obtenidos.

Tabla 16. ppm promedio vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Au/TiO_2

Temperatura	Prueba 1		Prueba 2		Prueba 3	
	Cantidad promedio (ppm)	% de conversión	Cantidad promedio (ppm)	% de conversión	Cantidad promedio (ppm)	% de conversión
30	490.7	9.9	481.0	9.6	507.0	9.7
40	480.7	11.8	464.3	12.8	491.7	12.4
50	427.3	21.6	405.3	23.8	436.7	22.2
60	314.0	42.4	274.0	48.5	304.0	45.8
70	253.7	53.4	195.5	63.3	234.7	58.2
80	215.7	60.4	159.5	70.0	188.0	66.5
90	188.5	65.4	136.7	74.3	155.7	72.3
100	163.0	70.1	123.3	76.8	138.7	75.3
110	137.3	74.8	108.7	79.6	119.0	78.8
120	111.5	79.5	94.7	82.2	104.3	81.4

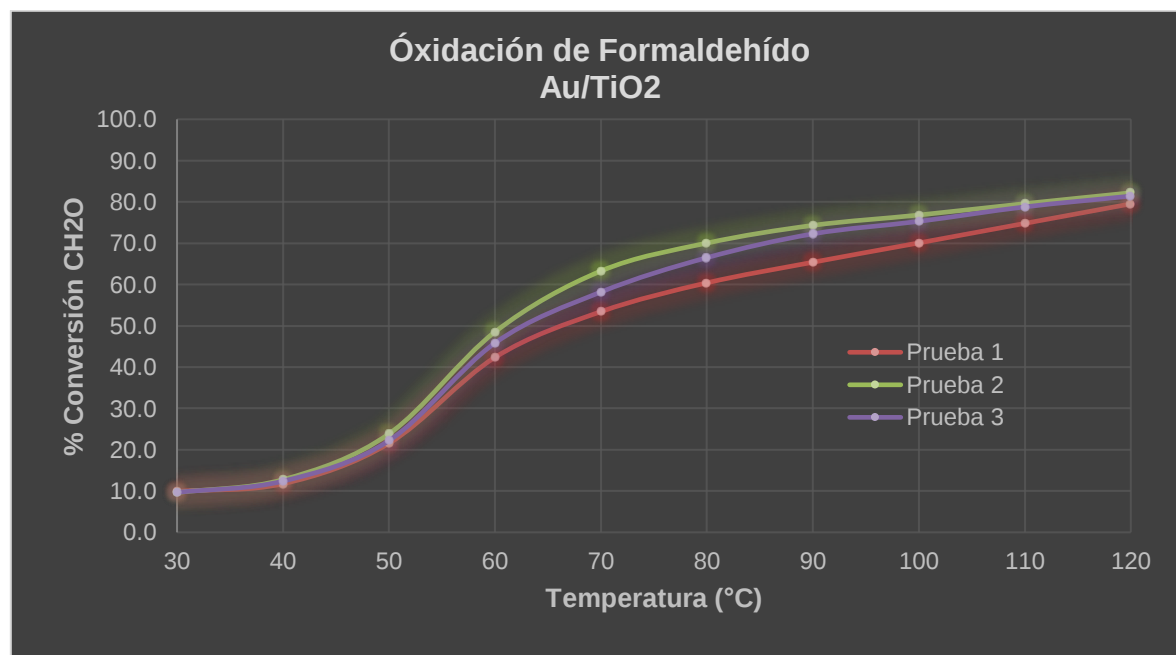


Figura 13. Oxidación de CH_2O en presencia del catalizador monometálico Au/TiO_2

4.4.2 Sistema Ir/TiO₂

Para mantener la misma carga metálica respecto al catalizador de oro monometálico, el catalizador Ir/TiO₂ fue preparado depositando iridio al 1.6% en TiO₂ P25 mediante el método DPU, posteriormente fue activado a 300°C en flujo de aire empleando una rampa de temperatura de 2°C/min.

Siguiendo la metodología desarrollada en el presente trabajo, una concentración estable de aproximadamente 493 ppm fue obtenida que al cabo de casi 2 h, como se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. ppm promedio de formaldehído producido

Temperatura	ppm iniciales
47.3	490
47.3	495
47.4	497
47.4	491
	493.25

Al poner en contacto la mezcla reactiva con el catalizador, se observa que la eficiencia catalítica del sistema Ir/TiO₂ en la reacción de oxidación total de CH₂O es mucho menor respecto a lo mostrado por el catalizador monometálico de oro. En el caso del catalizador monometálico de Ir/TiO₂ se nota que no existe un cambio considerable en la concentración de CH₂O inicial y que el ligero decremento (~10 ppm) puede deberse a la caída de presión en el reactor (Tabla 18).

Por otra parte, a diferencia del catalizador monometálico de oro no hay selectividad hacia CO₂, ya que se presenta un pico en el minuto 1.22 que experimentalmente no se ha identificado dentro de la metodología desarrollada pero que de acuerdo a la literatura podría deberse a la formación de intermediarios de reacción, por ejemplo, dioximetileno (DOM), lo cual estaría acorde a la lenta formación de CO₂.

Tabla 18. ppm de CH₂O vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Ir/TiO₂

Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Conteos CO ₂	Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Conteos CO ₂
30	316	2054	86	564	2914
30	425	1822	91	460	2678
30	469	1624	90	466	3111
30	473	2326	90	464	3137
30	477	1395	99	468	3150
30	476	1912	100	461	3800
30	480	551	100	462	3274
46	518	2079	100	461	3704
50	488	2427	109	464	5356
50	480	1955	111	455	5148
50	483	2351	110	453	4698
50	485	1944	110	455	4691
66	518	2750	118	440	8766
71	483	1890	121	440	9707
70	484	1973	120	442	8793
70	485	1538	120	443	9101

La tabla 19 y la figura 14 muestran los valores y la representación gráfica respectivamente el porcentaje de conversión de CH₂O conforme incrementa la temperatura, denotando que el

catalizador Ir/TiO₂ preparado por DPU no es un material que favorezca la oxidación total y completa de este compuesto, ya que la reacción comienza a ser catalizada hasta los 90°C y alcanza solo el 10.5% de conversión a 120°C.

Tabla 19. ppm promedio vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Ir/TiO₂

Temperatura	Cantidad promedio (ppm)	% de conversión
30	477.7	3.2
50	482.7	2.1
70	484.0	1.9
90	463.3	6.1
100	461.3	6.5
110	454.3	7.9
120	441.7	10.5

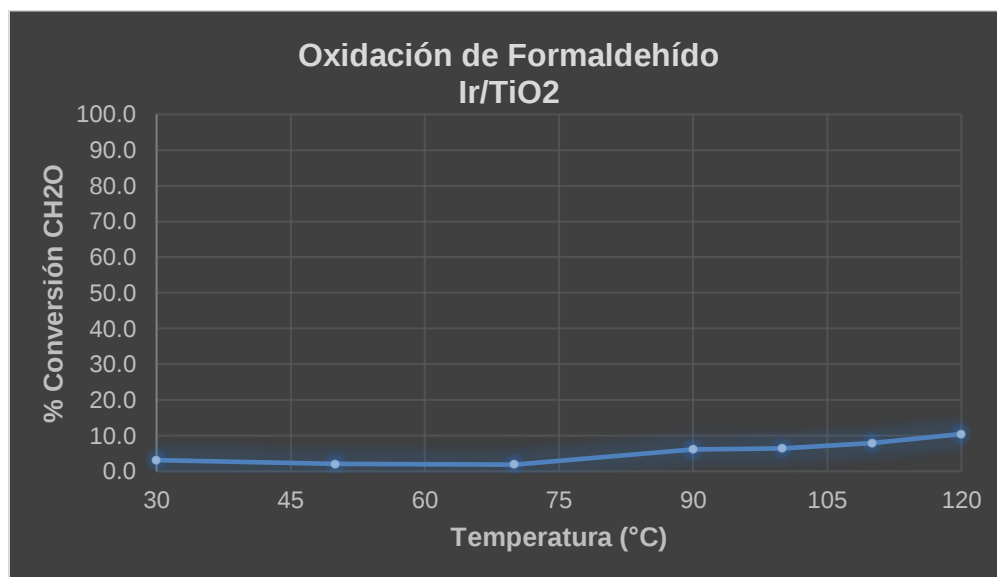


Figura 14. Oxidación de CH₂O en presencia del catalizador monometálico Au/TiO₂

4.4.3 Sistema bimetálico Au-Ir/TiO₂

Finalmente, el sistema bimetálico fue sintetizado mediante un depósito secuencial, el cual consistió en depositar por DPU primero el iridio y posteriormente el oro, manteniendo una relación molar 1 a 1 y fijando el oro al 3% p/p. En este caso, la activación también se llevó a cabo a 300°C en flujo de aire.

En esta prueba, de acuerdo a la tabla 20, la concentración de CH₂O producido se estabilizó al cabo de casi 2 horas en aproximadamente 645 ppm. Por otra parte, en las tablas 21 y 22 se presenta el comportamiento del CH₂O producido respecto a la temperatura cuando está en contacto con el catalizador bimetálico Au-Ir, observándose que desde 30°C ya existe conversión hacia CO₂ y que a 90°C deja de ser completamente selectivo y también comienza a producirse CO.

Tabla 20. ppm promedio de formaldehído producido

Temperatura	ppm iniciales
49.5	640
49.5	648
49.4	643
49.4	650
	645.25

Tabla 21. ppm de CH₂O vs temperatura en presencia del catalizador monometálico Au-Ir/TiO₂

Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Conteos CO / CO ₂	Temperatura del reactor	Concentración (ppm)	Conteos CO / CO ₂
30	580	0 / 3073	70	547	0 / 104669
30	410	0 / 12531	80	490	0 / 190906
30	584	0 / 12109	80	506	0 / 172696
30	599	0 / 10752	80	500	0 / 160023
30	609	0 / 9240	80	516	0 / 158734
30	612	0 / 9546	89	452	1529 / 284299
39	636	0 / 20022	90	451	1781 / 261471
40	601	0 / 19993	90	461	1746 / 243022
40	598	0 / 19571	90	472	1770 / 240253
40	599	0 / 17484	99	344	6343 / 465904
40	604	0 / 16519	100	357	5319 / 404550
48	616	0 / 34963	100	382	4655 / 371420
50	583	0 / 35856	100	395	4495 / 356002
50	593	0 / 37707	110	231	7360 / 745067
50	595	0 / 34667	110	246	6837 / 643056
57	625	0 / 66100	110	251	7280 / 613007
61	579	0 / 68360	110	259	7286 / 601178
60	575	0 / 66698	120	147	6456 / 844390
60	574	0 / 64981	120	171	6112 / 776247
70	576	0 / 116752	120	178	5977 / 760478
70	532	0 / 113795	120	193	6155 / 748079
70	536	0 / 106994			

Tabla 22. ppm promedio vs temperatura en presencia del catalizador bimetálico Au-Ir

Temperatura	Cantidad promedio (ppm)	% de conversión
30	606.7	6.0
40	600.3	7.0
50	590.3	8.5
60	576.0	10.7
70	538.3	16.6
80	507.3	21.4
90	461.3	28.5
100	378.0	41.4
110	252.0	60.9
120	180.7	72.0

La Figura 15 muestra de forma gráfica que la reacción catalizada por el sistema bimetalico Au-Ir se ve desfavorecida respecto al comportamiento que presenta en presencia del catalizador monometálico de oro, deduciéndose que el iridio inhibe la reacción en lugar de potenciarla, lo cual podría estar relacionado al estado de oxidación de las especies soportadas, sin embargo, encontrar las condiciones óptimas para la síntesis del catalizador no forma parte del presente informe.

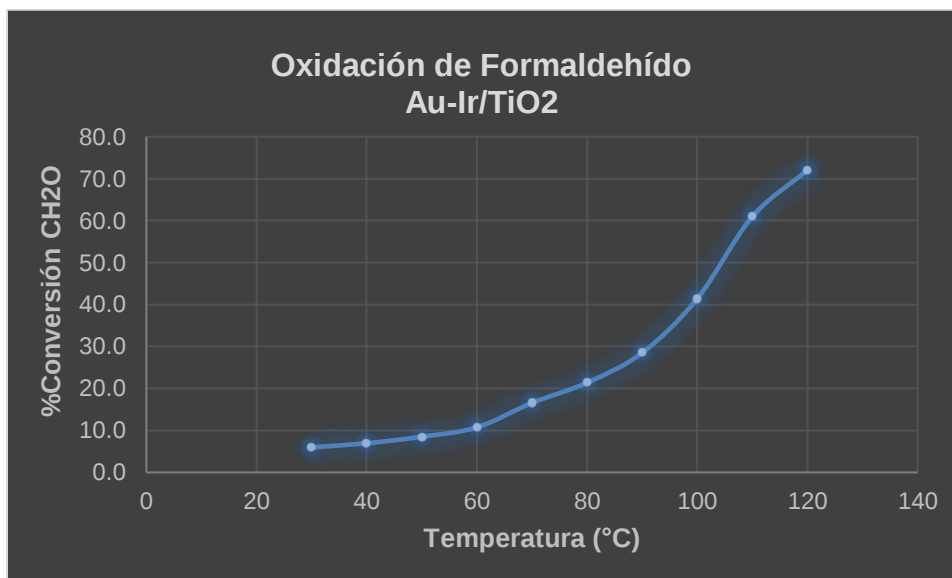


Figura 15. Oxidación de CH_2O en presencia del catalizador monometálico Au-Ir/TiO₂

5. Conclusiones

Mediante la adaptación de los equipos e instalaciones con los que cuenta el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) fue posible desarrollar una metodología confiable que permite evaluar el potencial catalítico de diferentes materiales en la reacción de oxidación de formaldehído.

Se encontró que experimentalmente no es una reacción sencilla, ya que es necesario controlar varios parámetros, entre ellos y quizá el más importante, la temperatura de todo el sistema. Una temperatura constante en el saturador es vital para conservar invariable la concentración de formaldehído gaseoso producido durante todo el experimento y esto resulta complicado debido a que se ve afectada incluso por el cambio de temperatura en el cuarto de trabajo. Por otra parte, es indispensable tener calefaccionadas todas las líneas por las que pasa el formaldehído gaseoso, ya que este compuesto tiende a polimerizar y condensarse fácilmente en cualquier parte del sistema. En este sentido, se observó que bajo las condiciones experimentales desarrolladas, es imposible evaluar la actividad catalítica de los materiales a temperaturas menores a los 30°C, ya que el reactor es un tubo de vidrio de aproximadamente 30 cm de largo en el que se puede condensar el formaldehído rápidamente si se encuentra a temperaturas inferiores a la ya mencionada.

Otro aspecto importante a considerar es la estabilización del sistema cuando el formaldehído está en contacto con el catalizador a una determinada temperatura, por lo cual es necesario realizar aproximadamente 4 o 5 inyecciones a las mismas condiciones, permitiendo obtener un valor promedio veraz para determinar el porcentaje de conversión real. También es fundamental tener presente que no siempre la reacción es selectiva hacia CO₂ y que en muchas ocasiones se puede detectar CO e incluso algún otro intermediario de reacción, sin embargo, no es lo que se espera de un buen catalizador.

Al realizar por triplicado la evaluación catalítica del sistema monometálico Au/TiO₂ en la reacción de oxidación de formaldehído fue posible corroborar que aunque no se obtienen exactamente los mismos números, el experimento puede considerarse reproducible ya que se observa valores similares y una misma tendencia en cómo evoluciona la reacción en presencia del catalizador.

En cuanto a la actividad catalítica mostrada por los 3 catalizadores que fueron examinados en la reacción de interés, se observó que el catalizador monometálico de Au/TiO₂ fue el material más activo, ya que comenzó a oxidar el formaldehído desde los 30°C y alcanzó aproximadamente un 80% de conversión a los 120°C. Por otro lado, el catalizador monometálico de Ir/TiO₂ no fue activo sino hasta los 90°C y solo alcanzó el 10.5%, además, no fue completamente selectivo a CO₂. En el caso del catalizador bimetálico Au-Ir/TiO₂, en lugar de existir una sinergia entre ambos metales que pudiera potenciar la reacción, se presentó un efecto inhibitorio, lográndose apenas un 72% de conversión; estos resultados sugieren que probablemente tener iridio en estado oxidado no es la mejor opción para esta reacción y que quizá mejores resultados podrían obtenerse al tener iridio en su estado metálico, es decir, activando el material en una atmósfera reductora.

Aunque ya se tiene una metodología bien definida, es conveniente saber que la cantidad de catalizador y la concentración de formaldehído producido son dos variables que pueden ser modificadas a fin de hacer las condiciones de reacción semejantes a las reportadas en diferentes fuentes bibliográficas y de esta forma poder comparar rendimientos.

Referencias Bibliográficas

- Álvarez Herrera Leonardo, Sánchez Calvo Juan Carlos. 2012. **Formalina: características y mecanismos de control ante la exposición del personal en los servicios de anatomía patológica a nivel hospitalario**. Revista Medica de Costa Rica y Centroamérica LXIX (602), p. 235-339.
- An Nihong, Yu Qiushi, Liu Gang, Li Suying, Jia Mingjun, Zhang Wenxiang. 2011. **Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over supported Pt/Fe₂O₃ catalysts prepared by colloid-deposition method**. Journal of Hazardous Materials, 186, p. 1392-1397.
- Chen Bing-bing, Zhu Xiao-bing, Crocker Marck, Wang Yu, Shi Chuan. 2013. **Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ -Al₂O₃ supported Au catalyst**. Catalysis Communications, 42, p. 93-97.
- Chen Huayao, Tang Minni, Rui Zebao, Ji Hongbing. 2015. **MnO₂ Promoted TiO₂ Nanotube Array Supported Pt Catalysts for Formaldehyde Oxidation with Enhanced Efficiency**. Industrial and Engineering Chemistry Research, 54, p. 8900-8907.
- Chen Dan, Qu Zhenping, Sun Yahui, Gao Kang, Wang Yi. 2013. **Identification of reaction intermediates and mechanism responsible for highly active HCHO oxidation on Ag/MCM-41 catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, 142-143, p. 838-848.
- Hong Youn-Chun, Sun Ke-Qiang, Han Ke-Hang, Liu Gang, Xu Bo-Qing. 2010. **Comparasion of catalytic combustion of carbon monoxide and formaldehyde over Au/ZrO₂ catalysts**. Catalysis Today, 158, p. 415-422.
- Huang Haibao, Y. C. Dennis, Ye Daiqi. 2011. **Effect of reduction treatment on structural properties of TiO₂ supported Pt nanoparticles and their catalytic activity for formaldehyde oxidation**. Journal of Materials Chemistry, 21, p. 9647-9652.
- <https://docplayer.es/38277216-Norma-venezolana-formol-requisitos-y-metodos-de-ensayo.html>
- <http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/Anexo.pdf?sequence=12>
- IARC. 2006. **Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol**. IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 88, p. 1-478.
- Jiaxi Peng, Wang Shudong. 2007. **Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures**. Applied Catalysis B: Environmental, 73, p. 282-291.
- Li Dandan, Yang Guoliang, Li Peilin, Wang Jinlong, Zhang Pengyi. 2016. **Promotion of formaldehyde oxidation over Ag catalysts by Fe doped MnO_x support at room temperature**. Catalysis Today, 277, p. 257-265.
- Li Changyan, Shen Yuenian, Jia Meiling, Sheng Shishan, Adebajo Mosese, Zhu Huaiyong. 2008. **Catalytic combustion of formaldehyde on gold/iron-oxide catalysts**. Catalysis Communications, 9, p. 355-361.

- Li Hong-Fang, Zhang Na, Chen Ping, Luo Meng-Fei, Lu Ji-Qing. 2011. **High surface area Au/CeO₂ catalysts for low temperature formaldehyde oxidation**. Applied Catalysis B: Environmental, 110, p. 279-285.
- Li Yaobin, Zhang Changbin, He Hong. 2017. **Significant enhancement in activity of Pd/TiO₂ catalyst for formaldehyde oxidation by Na addition**, Catalysis Today, 281, p. 412-417.
- Mendes A., Teixeira J. P. 2014. **Sick Building Syndrome**. Encyclopedia of Toxicology, p. 256-260
- Peng Honggen, Ying Jiawei, Zhang Jingyan, Zhang Xianhua, Peng Cheng, Rao Cheng, Liu Wenming, Zhang Ning, Wang Xiang. 2017. **La-doped Pt/TiO₂ as an efficient catalyst for room temperature oxidation of low concentration HCHO**. Chinese Journal of Catalysis, 38, p. 39-47.
- Peng Jiayi, Wang Shudong. 2007. **Performance and characterization of supported metal catalysts for complete oxidation of formaldehyde at low temperatures**. Applied Catalysis B: Environmental, 73, p. 282-291.
- Salthammer Tunga, Mentese Sibel, Marutzky Rainer. 2010. **Formaldehyde in the Indoor Environment**. Chemical Reviews, 110, p. 2536-2572.
- Tang Xingfu, Chen Junli, Huang Xiumin, Xu Yide, Shen Wenjie. 2008. **Pt/MnO_x-CeO₂ catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature**. Applied Catalysis B: Environmental, 81, p. 115-121.
- Yang Tengfei, Huo Ying, Liu Yang, Rui Zebao, Ji Hongbing. 2017. **Efficient formaldehyde oxidation over nickel hydroxide promoted Pt/ γ -Al₂O₃ with a low Pt content**. Applied Catalysis B: Environmental, 200, p. 543-551.
- Zanella R., Giorgio S., Henry C. R., Louis C. 2002. **Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂**. Journal of Physical Chemistry B, 106, p. 7634-7642.
- Zanella R., Delannoy L., Louis C. 2005. **Mechanism of deposition of gold precursor onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition – precipitation with NaOH and urea**. Applied Catalysis A: General, 291, p. 62-72.