

**Síntesis por Ablación Láser Pulsada de Nanopartículas de Oro y Uso de las mismas en  
Catalizadores Soportados para Combustión Catalítica de Metano**

**Mery Sheryll Hernández Maya**

**Paula Andrea Rivera Quintero**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al**

**Título de Ingeniero(a) Químico(a)**

**Director**

**Víctor Gabriel Baldovino Medrano**

**Co-Director**

**Rogelio Ospina Ospina**

**Universidad Industrial De Santander**

**Escuela De Ingeniería Química**

**Facultad De Físicoquímicas**

**Bucaramanga**

**2018**

*Dedicatoria*

*Primeramente, a Elohim, por su infinita rajem y amor, pues sin Él, nada es posible.*

*A mis padres y hermano, por su apoyo incondicional y sus palabras de motivación durante todo este trayecto.*

*A mi tía, por su total disponibilidad y sus ganas de verme salir adelante.*

*A mis abuelos y familia, por sus constantes mensajes de apoyo y amor.*

*A mis amigos, por las risas, caminatas, viajes, y memorias que alegran siempre que son recordadas.*

*A Paula, por ser buena amiga y compañera de proyecto, estar siempre muy pendiente de todo y facilitar la organización de las cosas.*

*A los profesores del CICAT, especialmente al profe Víctor, por su dirección, enseñanzas, charlas, dichos, y por creer en nosotras.*

*Al profe Rogelio, por su paciencia, atención y guía. También por asar la carne en los paseos del CICAT y por los divertidos momentos de recreación.*

*Gracias a todos los que de una u otra manera han aportado para conseguir este logro.*

*Mery Sheryll Hernández Maya*

## Dedicatoria

*A mi familia por estar en cada una de mis etapas, a mi madre LAURA QUINTERO por su motivación y apoyo, mi hermana DANIELA RIVERA, y especialmente a mi padre RODOLFO RIVERA por estar ahí siempre que lo necesité y por ser parte de cada uno de mis proyectos, este logro se lo dedico a ellos porque este es el resultado de su ayuda y comprensión. A mis abuelos, tíos y primos por su apoyo en la distancia.*

*A los profesores VICTOR BALDOVINO y ROGELIO OSPINA, por darme la oportunidad de aprender junto a ellos, al CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS y al Parque Tecnológico Guatiguará por abrir sus puertas y permitir que se desarrollen proyectos de investigación.*

*A los ingenieros Wendy Mancipe y Jhonatan Rodríguez por su paciencia y enseñanzas.*

*Doy gracias a Milady, Paula, Jheyston, Carolina, Jose y demás personas que estuvieron conmigo en este proceso, gracias por escucharme y apoyarme en las malas situaciones; a mis compañeros de laboratorio y los profesores de la Universidad Industrial de Santander por compartir sus conocimientos. Agradezco al profesor Fredy Avellaneda por sus consejos y orientación.*

*Muchas gracias MERY HERNÁNDEZ por la compañía, el esmero y dedicación en este trabajo, por la paciencia en las largas jornadas de trabajo y el entusiasmo en las mismas.*

*Muchas gracias a todos mis seres queridos*

**PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO**

## Agradecimientos

En esta bella etapa que ya culmina, queremos agradecer conjuntamente a todas las personas que nos ayudaron en este proceso, y que hacían de las idas a Guatiguará un paseo más agradable que solo ir a trabajar en el proyecto.

Gracias a Paolita, por contagiarnos de su buen humor cada vez que entramos al EDI.

A Sergio, Liseth, Jhonatan y Damián, por sus consejos, por compartir su conocimiento y por ayudarnos cuando nos veían perdidos.

A los todos profesores del CICAT.

A Wendy, por su paciencia, atención y disponibilidad.

A los laboratorios CICAT, CIMBIOS y LEAM, por prestarnos sus espacios y equipos.

Al personal de trabajo de Guatiguará, por cuidar y mantener el parque en buen estado para nosotros.

## Tabla de contenido

<b>Introducción .....</b>	<b>15</b>
<b>1. Metodología Experimental .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Síntesis y caracterización de propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de oro .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Preparación y caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1 Ensayos catalíticos. . .....</b>	<b>24</b>
<b>1.3 Análisis estadístico de resultados .....</b>	<b>26</b>
<b>2. Análisis y Discusión de Resultados .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1.1 Efectos de las variables estudiadas en la síntesis de nanopartículas de oro sobre sus propiedades fisicoquímicas. ....</b>	<b>29</b>
<b>2.1.2 Análisis de los efectos de interacción entre los factores estudiados .....</b>	<b>31</b>
<b>2.2 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores .....</b>	<b>35</b>
<b>2.3 Resultados catalíticos .....</b>	<b>37</b>
<b>3. Conclusiones .....</b>	<b>39</b>
<b>4. Recomendaciones .....</b>	<b>41</b>
<b>Referencias Bibliograficas .....</b>	<b>42</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>47</b>

**Lista de tablas**

<b>Tabla 1.</b> <i>Análisis de varianza para estudiar el efecto de las variables principales sobre el diámetro de partícula</i> .....	33
<b>Tabla 2.</b> <i>Resultados completos de conversión de los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> probados en la reacción de combustión de metano a 150°C y 4h<sup>-1</sup></i> .....	38

### Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Montaje para la preparación de nanopartículas. a) Cámara del láser b) Espejo c) blanco de oro en medio acuoso.....	20
<b>Figura 2.</b> Espectro XPS de alta resolución de la región Au 4f para una muestra Au-(XYZ) representativo de las nanopartículas de oro preparadas por el método PLAL.....	29
<b>Figura 3.</b> Gráficas de efectos principales sobre el diámetro promedio (D50) de partícula: a) Efecto de la energía de ablación b) Efecto del volumen de agua c) Efecto del tiempo de ablación .....	30
<b>Figura 4.</b> Gráficas de interacción: a) Energía×Volumen, b) Volumen×Energía, con respecto al diámetro de partícula.....	32
<b>Figura 5.</b> Gráficas de interacción: a) Energía×Tiempo, b) Tiempo×Energía, con respecto al diámetro de partícula.....	32
<b>Figura 6.</b> Gráficas de interacción: a) Volumen×Tiempo, b) Tiempo×Volumen, con respecto al diámetro de partícula.....	32
<b>Figura 7.</b> Gráfica de isoterma adsorción-desorción de N <sub>2</sub> presentada por el catalizador Au(120-10-5).....	35
<b>Figura 8.</b> Gráfica de volumen y distribución de tamaño de poro representativa del catalizador Au(140-15-5) .....	36
<b>Figura 9.</b> Representación gráfica de la conversión alcanzada por catalizadores Au@SiO <sub>2</sub> en función del diámetro de partícula de oro promedio (D50); probados en la reacción de combustión de metano a 150°C y 4h <sup>-1</sup> .....	38
<b>Figura B1.</b> Comportamiento de la conversión metano en función de la temperatura obtenido en pruebas para descartar limitaciones térmicas en la reacción de combustión de metano (presión ambiente).....	48
<b>Figura B2.</b> Comportamiento de la conversión de metano en función del flujo de metano en pruebas para descartar limitaciones térmicas en la reacción de combustión de metano (presión ambiente). .....	49
<b>Figura C1.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con soporte, sin catalizador. ....	50
<b>Figura C2.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(120-10-5) .	51

<b>Figura C3.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(140-15-5) .	51
<b>Figura C4.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(130-10-5) .	52
<b>Figura C5.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(130-15-5) .	52
<b>Figura C6.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(120-15-5) .	53
<b>Figura C7.</b> Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(140-10-5) .	53
<b>Figura D1.</b> Supuesto normalidad para el diámetro de partícula .....	54
<b>Figura D2.</b> Supuesto de varianza constante para el diámetro de partícula en función de: a) la energía de ablación, b) volumen de agua, c) tiempo de ablación .....	54
<b>Figura E1.</b> Diagrama de cajas y bigotes para el diámetro de partícula en función de: a) Energía de ablación, b) Volumen de agua, c) Tiempo de ablación.....	55
<b>Figura F.</b> Imágenes SEM de muestras de nanopartículas de diferentes diámetros promedios: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5).....	56
<b>Figura H.</b> Espectros XPS para muestras de nanopartículas: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5).....	59
<b>Figura I.</b> Difractogramas de muestras de nanopartículas: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5).....	60
<b>Figura J.</b> Comparación de distribuciones de diámetros de partícula medidos por DLS para las muestras de AuNps: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5) .....	61
<b>Figura K.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> para catalizadores: a) Au(13) b) Au(21) , c) Au(17), d) Au(19), e) Au(31), f) Au(14) .....	64
<b>Figura M.</b> Volumen y distribución de tamaño de poro para: a) sílice, b) Au(120-10-5) c) Au(120-15-5) , d) Au(130-10-5), e) Au(130-15-5), f) Au(140-10-5), g) Au(140-15-5).....	68
<b>Figura N1.</b> Espectros generales XPS obtenidos para catalizadores: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5).....	69
<b>Figura N2.</b> Espectros de oro de alta resolución para catalizadores: a) Au(13) b) Au(21) , c) Au(17), d) Au(19), e) Au(31), f) Au(14).....	70

## Apéndices

<b>Apéndice A. Diseño Experimental y Aleatoriedad De Experimentos .....</b>	<b>47</b>
<b>Apéndice B. Resultados de las Pruebas Preliminares.....</b>	<b>48</b>
<b>Apéndice C. Cromatogramas de las Reacciones .....</b>	<b>50</b>
<b>Apéndice D. Supuesto de Normalidad y Varianza Constante .....</b>	<b>54</b>
<b>Apéndice E. Diagramas de Cajas Y Bigotes .....</b>	<b>55</b>
<b>Apéndice F. Caracterización de Nanopartículas por SEM.....</b>	<b>56</b>
<b>Apéndice G. Comparación Entre %Másico Medido por XPS y Pérdida de Masa por Ablación .....</b>	<b>58</b>
<b>Apéndice H. Caracterización de Nanopartículas por XPS .....</b>	<b>59</b>
<b>Apéndice I. Caracterización de Nanopartículas por DRX.....</b>	<b>60</b>
<b>Apéndice J. Diámetros de Partícula Medidos por DLS.....</b>	<b>61</b>
<b>Apéndice K. Isotermas Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>62</b>
<b>Apéndice L. Resultados de Fisorción de N<sub>2</sub> de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>65</b>
<b>Apéndice M. Volumen y Distribución de Tamaño de Poro de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>66</b>
<b>Apéndice N. Caracterización de Catalizadores por XPS .....</b>	<b>69</b>
<b>Apéndice O. Resultados de Reacción a Través del Tiempo .....</b>	<b>71</b>

## Resumen

**TÍTULO:** SÍNTESIS POR ABLACIÓN LÁSER PULSADA DE NANOPARTÍCULAS DE ORO Y USO DE LAS MISMAS EN CATALIZADORES SOPORTADOS PARA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE METANO <sup>1</sup>.

**AUTOR:** MERY SHERYLL HERNÁNDEZ MAYA<sup>2</sup>, PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVE:** Combustión catalítica, Catalizador de oro, Nanopartículas, Ablación Láser.

### DESCRIPCIÓN:

La reacción de combustión catalítica es ampliamente utilizada en la industria petroquímica para tratar los efluentes gaseosos provenientes de procesos de refinación del petróleo. Este tipo de reacciones requiere de temperaturas muy altas (~1800°C), lo cual conlleva a la producción de compuestos orgánicos volátiles y emisión de gran cantidad de gases de efecto invernadero. La industria busca disminuir la temperatura de reacción; para ello se necesita un catalizador con gran actividad catalítica capaz de reducir la energía de activación de la reacción. Estos catalizadores suelen ser de metales nobles, sintetizados a partir de sales precursoras costosas y contaminantes. Para dar solución a este problema, se estudió la posibilidad de obtener nanopartículas a partir de una moneda oro por la técnica de ablación láser pulsado en medio líquido (PLAL, Pulsed Laser Ablation in Liquid), y para su posterior uso en catalizadores soportados en sílice. Esta técnica permite reemplazar los métodos convencionales de preparación de nanopartículas sin necesidad de precursores; y se aprovecha el oro en su estado metálico. Se evaluaron seis catalizadores con diferente diámetro de nanopartícula del metal en la reacción de combustión de metano a 500°C y presión ambiente. A estas condiciones no se observaron limitaciones térmicas y/o difusionales.

Se observó que por medio de la técnica PLAL se pueden obtener nanopartículas de oro esféricas, de tamaños menores a 30nm de diámetro. Además, se lograron obtener catalizadores a partir de estas nanopartículas que mostraron actividad en la reacción de combustión de metano. Se obtuvo que la mayor conversión (14%) fue por medio del catalizador preparado con nanopartículas de 14nm de diámetro.

---

<sup>1</sup> Trabajo de grado

<sup>2</sup> Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Ingeniero Químico, Profesor Asistente. Codirector: Rogelio Ospina Ospina, Ingeniero Físico, PhD.

## Resume

**TITLE:** SYNTHESIS BY PULSED LASER ABLATION OF GOLD NANOPARTICLES AND ITS USE ON SUPPORTED CATALYSTS FOR CATALYTIC COMBUSTION OF METHANE<sup>3</sup>

**AUTHORS:** MERY SHERYLL HERNÁNDEZ MAYA, PAULA ANDREA RIVERA QUINTERO<sup>4</sup>

**KEY WORDS:** Catalytic Combustion, Gold catalyst, Nanoparticles, Laser Ablation.

### ABSTRACT:

The catalytic combustion reaction has been widely used in petrochemical industry to treat gaseous effluents from oil refining processes. This type of reactions requires high temperatures (~ 1800 ° C), which leads to the production of volatile organic compounds and emission of a large amount of greenhouse gases. The industry seeks to lower the reaction temperature; for this a catalyst with high catalytic activity capable of reducing the activation energy of the reaction is needed. These catalysts are usually noble metals, synthesized from costly and polluting precursor sales. To solve this problem, was studied the possibility of obtaining nanoparticles of a gold target for the pulsed laser ablation technique in liquid medium (PLAL, pulsed laser ablation in liquid), and for its later use in silica-supported catalysts. This technique allows replacing conventional methods of preparing nanoparticles without the need for precursors; and gold is used in its metallic state. Six catalysts with different metal nanoparticle diameters were evaluated in methane combustion reaction at 500°C and ambient pressure. To these conditions no thermal and / or diffusional limitations were observed.

Gold spherical nanoparticles, smaller than 30 nm in diameter, can be obtained. In addition, catalysts were obtained from these nanoparticles and showed activity in the methane combustion reaction. The highest conversion (14%) was obtained by the catalyst prepared with nanoparticles of 14 nm in diameter.

---

<sup>3</sup> Degree work

<sup>4</sup> Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Víctor Gabriel Baldovino Medrano, Chemical Engineer, Assistant Professor. Co-director: Rogelio Ospina Ospina, Physical Engineer, PhD.

## Introducción

Colombia exporta aproximadamente 4 Ton de oro por año (López Suárez, 2017). Debido a esto, se puede aprovechar el mercado de oro nacional para convertir este metal desde su estado como materia prima a productos que pueden ser utilizados en procesos industriales. El oro, como materia prima, se exporta a un precio de 125.000 \$/g y se importa (procesado en productos químicos) a un precio promedio de 877.000 \$/g (GOLD PRICE, 2017); es decir, los productos procesados del oro cuestan casi siete veces más.

Una de las aplicaciones del oro es su uso en catalizadores. Para ello, se emplean de manera convencional sales de oro que sirven para preparar nanopartículas de oro metálico. El método más común para obtener las nanopartículas es por reducción de iones de oro en solución. Por ejemplo, por medio de  $HAuCl_4$  (Chen, He, Liu, Zhu, & Liu, 2017)(Ayyappan, Gopalan, Subbanna, & Rao, 2011)(Puttharugsa & Limnonthakul, 2017). Sin embargo, esta sal además de ser de alto costo, proviene de convertir el oro mineral en un precursor de oro metálico. Esto último es incoherente desde el punto de vista económico nacional.

Un método alternativo para obtener nanopartículas es la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido (Pulsed Laser Ablation in Liquid, PLAL). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz, proveniente de un equipo láser, sobre un blanco (material que se quiere trabajar) sumergido en medio líquido. De esta manera, se logra extraer pequeñas cantidades del material con cada pulso del haz de luz que incide sobre la superficie. Este proceso ocurre en cuatro etapas básicas. En la primera, el haz de luz incide sobre la superficie del material; el cual absorbe la energía dando lugar a la eyección de pequeñas cantidades de material que, paulatinamente, van

formando una pequeña burbuja que contiene en su interior las nanopartículas del material. A esta burbuja se le llama pluma (o plasma). Seguidamente, suceden dos fases intermedias en donde el plasma se expande en el medio líquido y, ocurren ciertas reacciones químicas dentro del plasma y en la interfaz líquido-plasma. En la última fase, las nanopartículas son eyectadas desde dentro del plasma hacia el medio líquido, formando una suspensión. Este proceso ocurre en cada pulso de luz láser incidente (Adberrafi, 2013). Al final de la ablación las nanopartículas quedan en dispersión coloidal. Lo particular de la ablación láser de metales en medio líquido se centra en la producción de dispersiones coloidales sin la necesidad de utilizar precursores o surfactantes. Esta técnica se ha utilizado para generar nanopartículas a partir de blancos metálicos como Ti, Si, Ag y Au en ambientes líquidos (Dolgaev, Simakin, Voronov, Shafeev, & Bozon-Verduraz, 2002). El tamaño de nanopartícula obtenido por esta técnica depende de las condiciones de síntesis de las mismas, tales como distancia focal, temperatura, energía, ángulo de incidencia, longitud de onda, tiempo de ablación, frecuencia, pulso, fluencia y, volumen y naturaleza del solvente (Aglío et al., 2015). Para el estudio realizado en el presente trabajo se escogieron la Energía de ablación, el Volumen de solvente y el Tiempo de ablación, con el fin de observar la influencia de estas variables sobre el tamaño de partícula. Se utilizó esta técnica con el objetivo de preparar nanopartículas de oro (AuNps) cuyas propiedades fueran aptas para sintetizar catalizadores de oro. El propósito de estos catalizadores estuvo ligado a un problema adicional que se abordó durante este proyecto. Se trata de la quema de gas natural.

La quema de gas natural, cuyo componente mayoritario es el metano, está asociada con la extracción de crudo cuando se bombea desde el suelo. En las refinerías suelen utilizar la quema de antorcha para eliminar este gas (Rahimpour & Jokar, 2012). Dicho proceso se lleva a cabo a muy altas temperaturas, aproximadamente a 1800°C (Aguila Avilés, 2010). Esta práctica realizada en

zonas petrolíferas y pozos es una de las fuentes principales de gases de efecto invernadero (Ajugwo, 2013).

La combustión de metano ha sido ampliamente investigada para la reducción de la contaminación y la generación de energía. El metano es un subproducto formado de procesos industriales con un potencial efecto invernadero mayor que el del dióxido de carbono (Choudhary, Banerjee, & Choudhary, 2002). La reacción que tiene lugar es la siguiente:



La combustión catalítica es una alternativa a la combustión de llama convencional que ofrece ventajas como combustión completa y reducción casi total de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO e hidrocarburos (Thevenin, 2002). Con esta, se busca disminuir la temperatura de combustión y al mismo tiempo mejorar la selectividad hacia CO<sub>2</sub> utilizando catalizadores apropiados para este fin.

En la combustión catalítica, el metano y el oxígeno reaccionan en la superficie del catalizador. Esta última provee una ruta alterna de reacción, que al bajar su energía de activación permite que se lleve a cabo a temperaturas menores que la combustión convencional. Para las fuentes industriales de metano, esto es muy importante porque se producen menores emisiones de NO<sub>x</sub>. Varios metales preciosos han sido investigados como catalizadores para combustión de metano; y se ha hecho énfasis particular en el paladio (Betta, 1997). Sin embargo, el oro, siendo un metal mucho más abundante y de menor costo, ha despertado gran interés (Corti, Holliday, & Thompson, 2007). Resultados anteriores han mostrado que el oro mejora la actividad catalítica hacia la oxidación de compuestos orgánicos volátiles, siendo este efecto dependiente del método de preparación del catalizador (Scirè et al., 2003). Un aspecto importante a tener en cuenta es que el oro debe ser llevado a escala nano, lo cual es clave para poder evidenciar su actividad catalítica y el favorecimiento en las reacciones en cuanto a selectividad y conversión (Luo, 2014).

Para el desarrollo de este proyecto, se depositaron AuNps sobre sílice con el fin de obtener catalizadores soportados funcionales para combustión catalítica de metano. La escogencia de la sílice como soporte se basó en que ésta posee diámetros de poro entre 2 y 50nm y presenta alta resistencia al choque térmico (Ui, Choi, & Choi, 2014) (Maheshwari et al., 2016).

El método empleado para depositar las AuNps sobre sílice fue la liofilización. Esta última consiste en formar cristales de hielo que se subliman dejando seco el material (Antón & Andrés, 2016). Este proceso de criodsecación es especial para tratar especies sensibles al calor. Las condiciones a las que se lleva a cabo la liofilización, mantienen casi intactas las propiedades fisicoquímicas de las especies (Arizmendi, 2010). Los catalizadores preparados en este trabajo fueron evaluados en la reacción de combustión catalítica de metano.

Los resultados del trabajo mostraron que, en el intervalo de las variables estudiadas durante la síntesis de AuNps, la energía del láser influye sobre el tamaño de nanopartícula mientras que el volumen de agua y el tiempo de ablación no presentaron influencia sobre esta variable. Por otra parte, la actividad del catalizador en la reacción de combustión de metano se vio beneficiada con la disminución del tamaño de partícula de oro en los catalizadores preparados.

## **1. Metodología Experimental**

El procedimiento experimental a seguir consistió en tres partes. En la primera, se estudió la influencia de las variables de preparación de AuNps por PLAL sobre la distribución de tamaño de partícula de las mismas. En la segunda, las nanopartículas se depositaron sobre sílice mediante liofilización para obtener catalizadores sólidos y poder estudiar sus propiedades fisicoquímicas. En la tercera etapa, se emplearon los catalizadores en la reacción de combustión catalítica de metano.

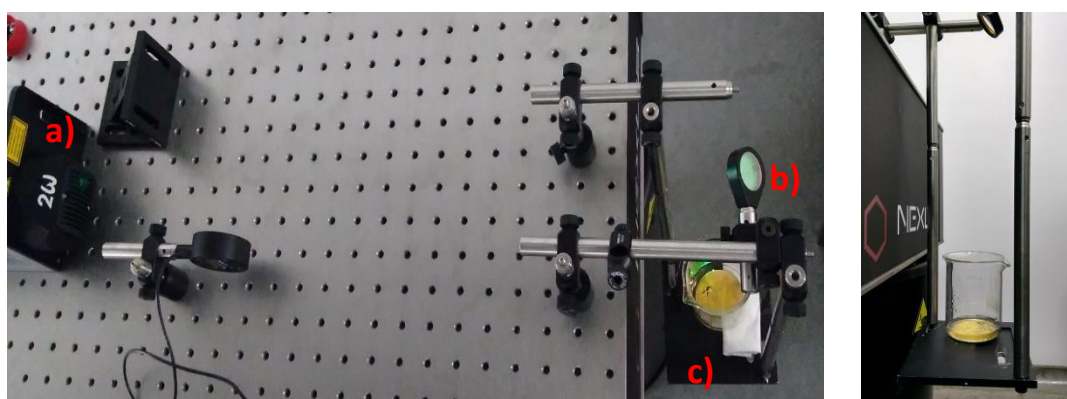
### **1.1 Síntesis y caracterización de propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de oro**

Para la síntesis de las AuNps se llevaron a cabo pruebas preliminares variando la energía del láser entre 70 y 150 mJ, volumen de solvente entre 8 y 20 mL, y el tiempo de ablación entre 5 y 15 min. A partir de los resultados de estas pruebas se determinaron los intervalos de las variables a estudiar durante la preparación de nanopartículas, lo cuales fueron: la energía de ablación láser: 120, 130 y 140 mJ, el volumen del medio líquido (agua): 10 y 15 mL, y el tiempo de ablación: 5 y 10 min.

Se realizó un diseño experimental factorial  $3 \times 2^2$  con tres réplicas, donde 3 corresponde a los 3 niveles estudiados para la energía y 2 a los dos niveles correspondientes para tiempo y volumen, como se muestra en la Tabla A1 (Apéndice A). Se ejecutaron 36 experimentos, los cuales se llevaron a cabo aleatoriamente y se presentan en la Tabla A2. Durante la síntesis de AuNps se

analizó el tamaño promedio de nanopartícula conseguido. La ablación láser se realizó con un equipo Q-Smart (Quantel) provisto de un láser con una longitud de onda de 532 nm. Se hizo incidir el láser con una frecuencia de 10 Hz y pulso de 8 ns en un blanco de oro (99.99% pureza, Kurt Lesker) de 50 mm de diámetro y 0.1 mm de espesor sumergido en agua tipo I (Milli-Q), dentro de un vaso de precipitados de 150 mL. La distancia entre el espejo y el fondo del vaso de precipitados se mantuvo en 32.5 cm y la altura entre la superficie del líquido y el blanco dependieron del volumen del solvente. La Figura 1 ilustra el montaje diseñado para los experimentos.

Los rendimientos de producción de nanopartículas de oro se estimaron por diferencia de peso. Se midió el peso de la moneda antes y después de la ablación en una balanza analítica (Sartorius) con cinco cifras decimales para conocer la cantidad de oro por diferencia de peso. De manera adicional, se comprobó la síntesis de AuNps realizando un análisis por espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) a las dispersiones coloidales obtenidas después de ablación.



**Figura 1.** Montaje para la preparación de nanopartículas. a) Cámara del láser b) Espejo c) blanco de oro en medio acuoso.

Las nanopartículas de oro obtenidas se marcaron de acuerdo a las condiciones de preparación siguiendo la nomenclatura: Au(E-V-t). Donde, E = Energía de ablación; V = volumen de agua

empleado durante la ablación; y,  $t$  = tiempo de ablación. Así, una NP preparada con 120 mJ, 10 mL y 5 min, se llamaría: Au(120-10-5).

Se estudiaron las distribuciones de tamaño de partícula, geometría, cristalinidad, estado de oxidación y composición de oro como variables clave en las propiedades catalíticas de las AuNps.

**Morfología y distribuciones de tamaño de partícula.** La morfología de las nanopartículas de Au se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) usando un equipo Quanta FEG 650 de FEI ubicado en Laboratorio de microscopía, UIS. Las muestras fueron preparadas depositando aproximadamente 4 mL de dispersión coloidal de AuNps en láminas de sílice, gota a gota, hasta que se evaporara el agua, garantizando uniformidad en la deposición y suficiente cantidad depositada.

Los tamaños de nanopartícula fueron medidos por las técnicas Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y SEM. Para DLS, se depositó 1 mL de dispersión coloidal acuosa de nanopartículas de oro en una celda tipo DTS0012 (Referencia Malvern) y se insertó en un equipo Zetasizer Nano (Malvern) proporcionado por el Laboratorio LEAM de la Universidad Industrial de Santander. Se hicieron 3 mediciones de cada muestra con 100 barridos a 19°C. El agente dispersante utilizado fue agua con índice de refracción 1,33. Las medidas SEM descritas antes se emplearon para medir las distribuciones de tamaño de partícula tratando los datos obtenidos con el programa ImageJ (Schneider, Rasband, & Eliceiri, 2012)

**Cristalinidad.** La cristalinidad se midió por difracción de rayos-X (DRX) con incidencia rasante en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con geometría DaVinci y ángulo de incidencia ( $\theta$ ) de 1,0°; en el Laboratorio Difracción de Rayos-X, UIS. Las muestras se prepararon de la misma manera que se hicieron para SEM. Estas fueron analizadas, montadas y ajustadas en la plataforma de la cuna Euleriana del equipo.

**Concentración de oro y estado de oxidación.** La concentración y estado de oxidación del oro en las suspensiones coloidales se analizó mediante XPS usando la plataforma XPS/ISS/UPS-A.Centeno (SPECS) ubicada en el laboratorio central de ciencias de superficies, UIS (SurfLab-UIS). La plataforma está provista de un analizador PHOIBOS 150 2D-DLD. Se empleó una fuente de rayos X Al K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 200 W y 12 kV con una presión en la cámara de análisis de ca.  $1 \times 10^{-7}$  Pa. La energía de paso fue ajustada en 100 eV para grabar los espectros generales de las muestras y en 60 eV para los espectros de alta resolución. Para los análisis, las muestras se gotearon y dejaron secar sobre una cinta conductora de carbono montada sobre portamuestras metálicos. La compensación de la carga superficial fue controlada con una pistola de electrones (Flood Gun - FG 15/40-PS FG500) operada entre 58 y 70  $\mu$ A y entre 1 y 10 eV. La estabilidad de la carga fue verificada mediante la toma de espectros de la región C 1s al principio y al final de cada análisis. Los datos adquiridos se trataron con el software CasaXPS (Casa Software Ltd.) empleando una línea base tipo Shirley y una función Gaussiana-Lorentziana (30%). La energía de enlace de la especie C-(C,H) perteneciente al carbón adventicio de contaminación fijada a 284.8eV (Rouxhet & Genet, 2011) fue utilizada como referencia para ajustar la escala de la energía de enlace de los espectros. Los espectros generales se registraron primero para todas las muestras, seguidas por los espectros de alta resolución: C 1s, O 1s, Na 1s, Au 4f, Si 2p y C 1s; otra vez. Se consideró que los elementos diferentes al oro en estas muestras correspondían a la cinta de carbono sobre la cual se depositaron las nanopartículas. En consecuencia, los resultados de estos análisis tienen únicamente valor cualitativo de comparación entre las muestras. De los picos encontrados para el oro en XPS, se escogió el correspondiente a la región Au 4f cuyo pico principal 4f $_{7/2}$  se centra en una energía de enlace de 84 eV (Moulder,

1992) (Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, 2017), característico de oro en estado metálico.

## 1.2 Preparación y caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores, se realizó una deposición de cada muestra de AuNps sobre 7 g de sílice, permitiendo que la dispersión de AuNps estuviera en contacto con el soporte por 12h. Las suspensiones resultantes fueron liofilizadas para retirar el exceso de agua líquida. Para este fin, las muestras se vertieron en viales Agilent de 10 mL; especiales para condiciones de vacío y bajas temperaturas (condiciones requeridas para la liofilización). Las muestras se congelaron a  $-54^{\circ}\text{C}$  antes de su introducción en un liofilizador (LYQUEST) operado a 10V/60Hz. El liofilizador está provisto de un condensador en acero inoxidable y una bomba de vacío con capacidad de  $6\text{ m}^3/\text{h}$ . El equipo fue gentilmente proporcionado por el Laboratorio de espectroscopía. Luego de 2 días, se retiraron los catalizadores del liofilizador y se usaron en las reacciones catalíticas sin tratamientos posteriores. En general, los catalizadores preparados se marcaron siguiendo la nomenclatura: Au-(E-V-t). Donde, E = Energía de ablación; V = volumen de agua empleado durante la ablación; y, t= tiempo de ablación, que hacen referencia a las condiciones de preparación de las AuNps contenidas en el catalizador. De manera general, cuando se haga referencia a todos los catalizadores preparados, se usará el símbolo Au@SiO<sub>2</sub>; donde, @ se usa para indicar que las nanopartículas de oro se depositaron sobre el SiO<sub>2</sub>.

El área superficial, el volumen y distribución de tamaños de poro se calcularon por medio de datos provenientes de isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> medidas a 77 K. Las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato (Micromeritics). Se utilizaron ca. 0,2

g de muestra para cada ensayo. Antes de cada medición, los sólidos se desgasificaron durante 2 h a 200°C para eliminar las impurezas adsorbidas (Gluhoi, Bakker, & Nieuwenhuys, 2010). El procedimiento se realizó en un equipo Vac Prep 061 (Micromeritics). Las isotermas se midieron en un equipo 3FLEX™ (Micromeritics) en un intervalo de presión relativa ( $P/P_0$ ) entre 0.0025 y 0,995. El análisis de los datos fue realizado con el software 3FLEX V.3.02 (Micromeritics). Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol (Rouquerol, Rouquerol, Sing, Llewellyn, & Maurin, 2014). Las distribuciones de tamaño de poro se estimaron por el método BJH (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951). Las rutinas de cálculos para los métodos BET y BJH se encuentran incluidos en el software 3FLEX V.4.03 (Micromeritics).

Finalmente, para medir la concentración superficial de oro en los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> se usó XPS bajo las condiciones ya descritas en la sección anterior. Para este caso, las muestras fueron prensadas para realizar los análisis.

**1.2.1 Ensayos catalíticos.** Los catalizadores se probaron en la reacción de combustión de metano. Esta reacción puede estar sujeta a limitaciones difusionales (Gosiewski, Bartmann, Moszczyn, & Mleczko, 1999). Debido a esto, se llevaron a cabo ensayos preliminares para descartar limitaciones difusionales y térmicas, variando la velocidad espacial y la temperatura de reacción. Los resultados de estas pruebas (Ver: Apéndice B) indicaron que una temperatura de 500°C y un flujo de reactivos (CH<sub>4</sub> y aire) de 130 mL/min son condiciones libres de limitaciones difusionales y térmicas.

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la reacción, se emplearon reactores de lecho fijo montados en un *catatest* de oxidación descrito por (Sandoval Bohorquez & Peña Prada, 2017). Los reactores están instalados en el interior de hornos que constan de una resistencia eléctrica embebida en un cilindro con recubrimiento refractario, suspendido en el interior de una carcasa de acero inoxidable con aislamiento térmico (Sandoval Bohorquez & Peña Prada, 2017). La temperatura se mide in situ en el lecho con un termopar de  $0.318 \times 10 \text{ cm}^2$  tipo K en dirección axial.

Se seleccionaron 6 catalizadores cuyos tamaños promedios (D50) de AuNps fueran los más pequeños para las reacciones. Se realizaron 2 réplicas de cada reacción. Cada una consistió en un lecho empacado con 0,1 g de catalizador Au@SiO<sub>2</sub> y 12 g de arena de cuarzo tipo Ottawa (comercial) como diluyente para garantizar flujo pistón. 0,5 g de arena de cuarzo fueron puestas debajo del lecho de catalizador y 11,5 g por encima de acuerdo con las especificaciones descritas en (Sandoval Bohorquez & Peña Prada, 2017). Se realizaron blancos de reacción los cuales consistieron en reaccionar solamente la arena de cuarzo y la sílice, se encontró que la arena de cuarzo no es reactiva y la sílice presenta conversión de 7% a 500°C. El análisis de los productos de reacción se realizó en línea por cromatografía de gases usando un equipo Shimadzu GC-2014 ATT (110 VAC) que contiene cinco columnas empacadas: tres columnas analíticas (dos con empaques HAYESEP Q y una Molecular Sieve 5A, en columnas de acero inoxidable de 300 cm y 0,21 cm de diámetro interno -d.i.-) y dos para realizar retro-lavado de compuestos pesados (empaques HAYESEP N y HAYESEP Q, en columnas de acero inoxidable de 150 cm y 0,21 cm d.i.). Además, el equipo posee dos detectores de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) y un detector de ionización de llama (FID, por sus siglas en inglés) y un metanizador (Sandoval Bohorquez & Peña Prada, 2017).

Para los ensayos, el catalizador se secó durante 1 h bajo un flujo de nitrógeno (Linde Gas, grado 5,0) de 80 mL/min, bajo presión atmosférica y 150°C (1°C/min). Seguidamente, se subió la temperatura hasta 500°C usando una rampa de calentamiento de 3°C/min. Para este proceso, se permitió el acceso de los gases de reacción: CH<sub>4</sub> (Linde, grado 5), aire seco (Linde, grado 5) y se asignaron los flujos correspondientes:  $F_{CH_4} = 10$  mL/min,  $F_{O_2} = 20$  mL/min,  $F_{N_2} = 100$  mL/min. Bajo las condiciones descritas, la velocidad espacial másica fue de 4 h<sup>-1</sup> tomando como base condiciones estándar de temperatura y presión. Todos los ensayos catalíticos fueron realizados hasta obtener una variación menor al 2% en la conversión de metano ( $X_{CH_4}$ ) asumiendo de esta forma que se alcanzó el estado estable. Bajo este criterio, los ensayos catalíticos demoraron aprox. 4 h. La conversión de metano se expresó según la siguiente ecuación:

$$X_{CH_4} = \frac{A_{inicial} - A_{final}}{A_{inicial}} \quad (1)$$

Donde,  $A_{inicial}$  y  $A_{final}$  son los valores correspondientes a las áreas de los picos de cromatografía del metano medidos con el detector FID. Los productos de las reacciones fueron solamente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Apéndice C

### 1.3 Análisis estadístico de resultados

Para el análisis estadístico de resultados se tomaron en cuenta metodologías presentadas en la literatura (Montgomery, 2004)(Wu & Hamada, 2000)(Baldovino Medrano, 2017). Se realizaron gráficas de efectos principales para las variables contempladas en el diseño experimental (energía de ablación, volumen de agua y tiempo de ablación). En éstas, se graficaron intervalos de confianza del 95% para las medias de los resultados usando una distribución t de Student con 11 grados de libertad para la energía de ablación y 17 grados de libertad para el volumen de agua y el tiempo de

ablación. Los efectos de interacciones se evaluaron también gráficamente siguiendo los métodos planteados por (Wu & Hamada, 2000) (Baldovino Medrano, 2017). En adición, se realizaron análisis de varianza (ANOVA) para evaluar estos efectos de acuerdo con los procedimientos descritos en literatura (Montgomery, 2004) (Baldovino Medrano, 2017) (Box & Hunter, 1993).

Se comprobó que los datos obtenidos siguieran una distribución normal; y con el fin de analizar su homogeneidad, se comprobó el supuesto de varianza constante entre ellos. Los gráficos correspondientes a las pruebas de normalidad y varianza constante se pueden ver en el Apéndice D. Se elaboraron diagramas de cajas y bigotes por medio del software Excel 2016 (Microsoft Open Value Subscription for Educations solutions (OVS-ES)), con el objetivo de observar el comportamiento de los datos e identificar posibles datos atípicos (Ver Apéndice E).

Por último, la construcción de intervalos de confianza se hizo siempre con base en la distribución t-Student y para un error tipo-I = 0.05) con grados de libertad (G.L.) inherentes al conjunto de datos analizado.

## **2. Análisis y Discusión de Resultados**

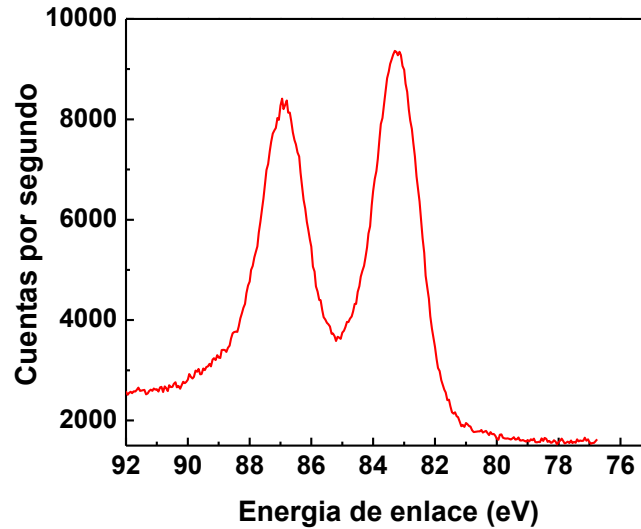
El análisis y discusión de resultados está dividido en dos secciones principales. En la primera se discuten los hallazgos sobre el proceso de preparación de las nanopartículas por el método de ablación láser pulsado en medio en líquido. Con base en estos resultados, se seleccionó un grupo de nanopartículas para preparar catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>. Las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de estos materiales son objeto de análisis en la segunda parte de la sección.

## 2.1 Análisis de la preparación de nanopartículas de oro

El método PLAL produjo nanopartículas de oro metálico. Esto se demostró mediante los siguientes análisis: en primer lugar, las medidas de diferencia de peso (w) mostraron que la media para la cantidad de oro contenida en las muestras presentó un intervalo de confianza (I.C) de  $0,34 \leq \mu_{W_{AuNps}} \leq 0,66 \times 10^{-4} \text{g}$  (G.L. = 31); con esto se vio que el método produce muy pocas cantidades del material requerido a las condiciones estudiadas. En segundo lugar, por medio de SEM se observó la geometría esférica de las partículas. Los resultados de SEM se pueden ver en el Apéndice F. En tercer lugar, con respecto a la concentración de oro en las muestras, se realizó una comparación entre los porcentajes atómicos de oro en superficie medidos por XPS y la pérdida de masa obtenida por ablación; se observó que la muestras con mayor concentración de oro en superficie (Au(140-15-5)) corresponde a la mayores pérdida de masa obtenidas por ablación. Esta comparación se detalla en el Apéndice G. La Figura 2 presenta un espectro Au 4f para la muestra Au-(120-10-5) que fue similar al hallado para todas las muestras de nanopartículas de oro analizadas. Los espectros XPS de alta resolución de todas las muestras de nanopartículas se presentan en el Apéndice H.

En cuarto y último lugar, los análisis DRX (ver Apéndice I) mostraron picos de difracción típicos del plano Au(111),  $\theta = 38^\circ$ , atribuidos a cristalitas de oro de estructura cúbica centrada en las caras (Liu, 2005).

En resumen, por el método PLAL se obtuvieron AuNps con geometría esférica, en estado metálico, y cristalino con contenido de oro del orden de  $10^{-4} \text{g}$ .



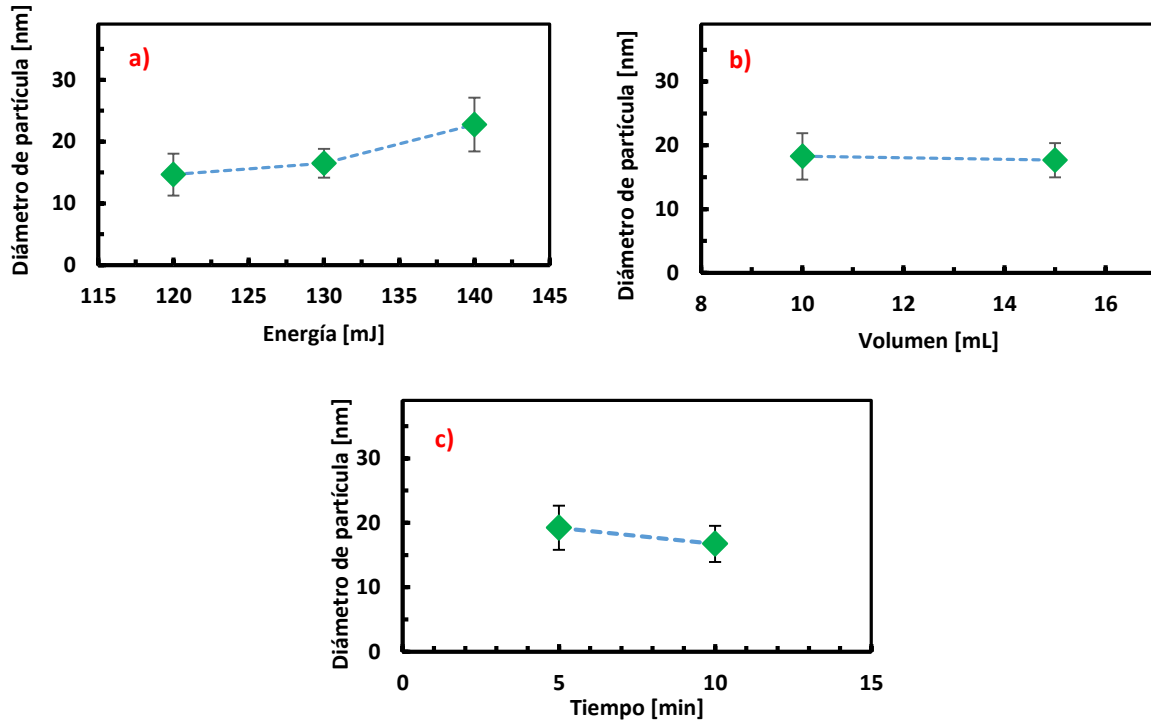
**Figura 2.** Espectro XPS de alta resolución de la región Au 4f para una muestra Au-(XYZ) representativo de las nanopartículas de oro preparadas por el método PLAL.

Se analizan a continuación los efectos asociados con la energía de ablación, el volumen de agua y el tiempo de ablación sobre las propiedades de las nanopartículas de oro.

**2.1.1 Efectos de las variables estudiadas en la síntesis de nanopartículas de oro sobre sus propiedades fisicoquímicas.** Los efectos de la energía de ablación, volumen de agua, y tiempo de ablación sobre el diámetro de partícula se muestran en la Figura 3. En particular, la Fig. 3a) se refiere al efecto de la energía de ablación, la Fig. 3b) representa el efecto del volumen de agua y Fig. 3c) ilustra el efecto del tiempo de ablación. Las distribuciones de tamaño de partícula medidas por DLS se reportan en la Tabla J y Figura J (Apéndice J).

Para la energía de ablación, Fig. 3a), a medida que esta variable aumentó también lo hizo el diámetro promedio de las partículas. Se presentó un cambio leve de esta propiedad entre 120 y 130 mJ; con un I.C. para la media del  $D_p$  de  $10 \leq \mu_{DpAuNps} \leq 17$ , nm (G.L.= 5) para todas las muestras preparadas con energía de ablación de 120 mJ, es decir, Au(120-10-5), Au(120-15-5), Au(120-10-

10), y Au(120-15-10); y un I.C. de  $14 \leq \mu_{Dp_{AuNps}} \leq 18$  nm (G.L.= 5) para muestras preparadas con 130 mJ, es decir, Au(130-10-5), Au(130-15-5), Au(130-10-10), y Au(130-15-10).



**Figura 3.** Gráficas de efectos principales sobre el diámetro promedio (D50) de partícula: a) Efecto de la energía de ablación b) Efecto del volumen de agua c) Efecto del tiempo de ablación

Sin embargo, el crecimiento de AuNps se ve más pronunciado entre 130 y 140 mJ, y para esta última energía de ablación se obtuvo un I.C. más amplio de  $17 \leq \mu_{Dp_{AuNps}} \leq 26$  nm (G.L.= 5). Esto significa que, a menores energías resulta más fácil controlar la uniformidad del tamaño de partícula que a mayores energías.

Con base en esto se puede decir que el incremento en la energía de ablación ensancha la distribución de diámetro de partícula. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que, entre mayor sea la energía del láser que incide sobre la superficie de la moneda de oro, mayor será la cantidad de material extraído, por lo tanto, las partículas se agruparán en mayor cantidad dando lugar a nanopartículas de mayor tamaño. En línea con los resultados de este trabajo, Besner *et al.* (Besner,

Kabashin, Winnik, & Meunier, 2008) reportaron una tendencia similar para la fabricación de nanopartículas de oro en agua desionizada.

En cuanto al efecto del volumen de agua, los resultados mostraron, Fig. 3b), que, en el intervalo de volúmenes estudiados, este factor no influyó sobre el diámetro promedio de las partículas.

Finalmente, para el tiempo de ablación (Fig 3c) se observó una disminución en el diámetro de partícula con el aumento de esta variable. La tendencia observada podría relacionarse con el hecho que, al aumentar el tiempo de ablación, se permiten más pulsos de láser incidentes sobre la moneda, los cuales podrían atravesar partículas de material que ya estaba suspendido en el medio líquido, reduciendo así, el tamaño de las partículas en cuestión (Riabinina, Zhang, Chaker, & Ma, 2012). Se pudo constatar mediante ANOVA que la energía de ablación (valor-p = 0,02) jugó un papel muy importante sobre el diámetro de partícula obtenido por este método; resultando en el incremento del tamaño de partícula con el incremento de este factor. También se comprobó que el volumen de agua (valor-p = 0,78) no presentó influencia sobre el diámetro de partícula; sin embargo, el tiempo de ablación mostró influencia mediante análisis gráfico, pero no mediante análisis de varianza. Por su parte, la evidencia recolectada sobre el efecto del tiempo de ablación no fue lo suficientemente contundente y hubo una divergencia entre lo visto en el análisis gráfico y el ANOVA (valor-p = 0,27).

**2.1.2 Análisis de los efectos de interacción entre los factores estudiados.** Para el caso de la interacción entre la Energía de ablación el volumen de agua, la Figura 4 muestra las gráficas de Energía×Volumen (Fig. 4a) y su recíproco Volumen×Energía (Fig. 4b).

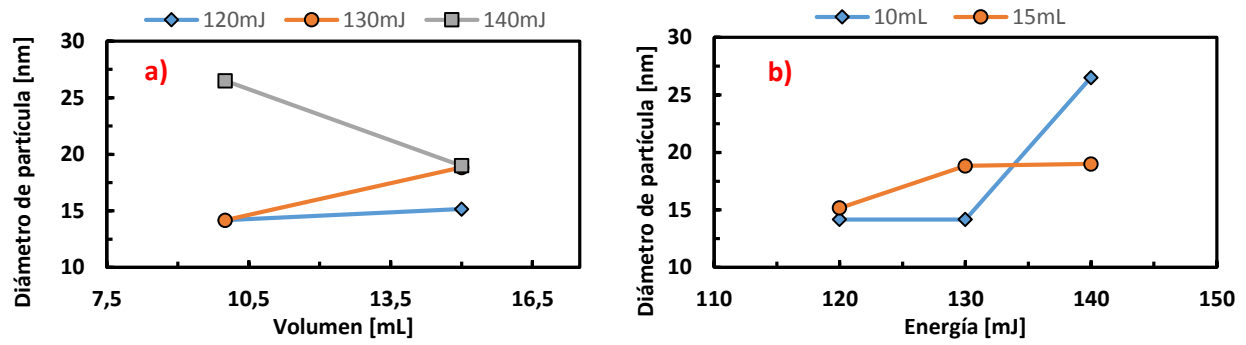


Figura 4. Gráficas de interacción: a) Energía×Volumen, b) Volumen×Energía, con respecto al diámetro de partícula.

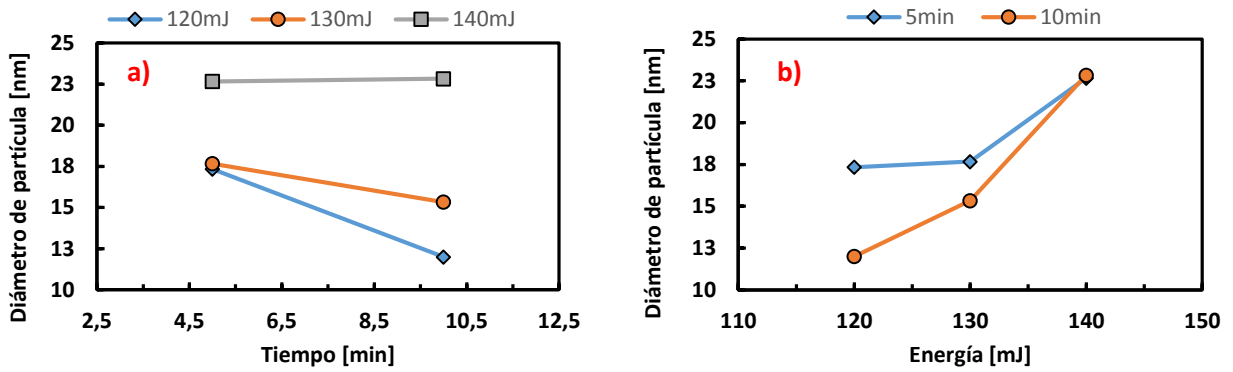


Figura 5. Gráficas de interacción: a) Energía×Tiempo, b) Tiempo×Energía, con respecto al diámetro de partícula.

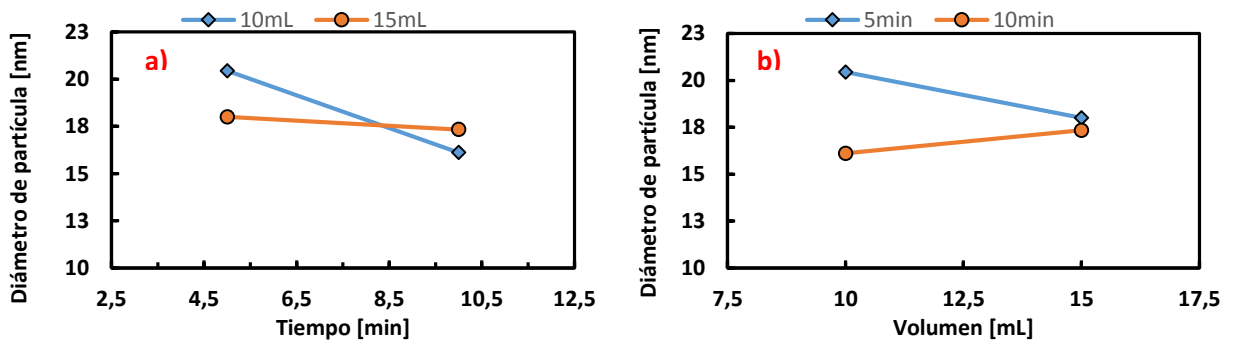


Figura 6. Gráficas de interacción: a) Volumen×Tiempo, b) Tiempo×Volumen, con respecto al diámetro de partícula.

En el caso de la gráfica Energía×Volumen, se sugiere la existencia de una interacción entre estas variables porque los tres niveles se intersectan en un punto dado. Esta tendencia se corroboró con la gráfica recíproca Volumen×Energía.

Para la interacción entre Energía y Tiempo, la Figura 5 presenta los gráficos de interacción Energía×Tiempo (Fig. 5a) y Tiempo×Energía (Fig. 5b). En ellos, aunque las curvas se intersectan, la presencia de una interacción no es del todo clara puesto que la intersección solamente se dio en uno de los extremos de la gráfica Energía×Tiempo (Fig. 5a) y en la gráfica recíproca solamente hay intersección en dos de los tres niveles de las variables consideradas. Finalmente, en la gráfica de interacción Volumen×Tiempo (Fig. 6) se sugiere la posible existencia de una interacción, pero no se pueden sacar conclusiones claras al respecto porque, el cruce de las curvas se da solamente en un extremo (Fig. 6b).

Como complemento a estos análisis, la Tabla 1 presenta un ANOVA de los datos en consideración.

**Tabla 1.** Análisis de varianza para estudiar el efecto de las variables principales sobre el diámetro de partícula

<b>Factor</b>	<b>SS</b>	<b>v</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>valor-p</b>	<b>Aceptación</b>
Energía	431,06	2	215,53	4,98	0,02	Sí
Volumen	3,36	1	3,36	0,08	0,78	No
Tiempo	56,25	1	56,25	1,3	0,27	No
Energía×Volumen	233,72	2	116,86	2,7	0,09	No
Energía×Tiempo	45,5	2	22,75	0,53	0,6	No
Volumen×Tiempo	30,25	1	30,25	0,7	0,41	No
Energía×Volumen×Tiempo	3544,86	2	1772,43	40,98	1,82E-08	Sí
Error	1037,89	24	43,25			
Total	13035	35				

Donde SS: suma de cuadrados, v: grados de libertad, MS: media de la suma de cuadrados, F: distribución de probabilidad de Fischer

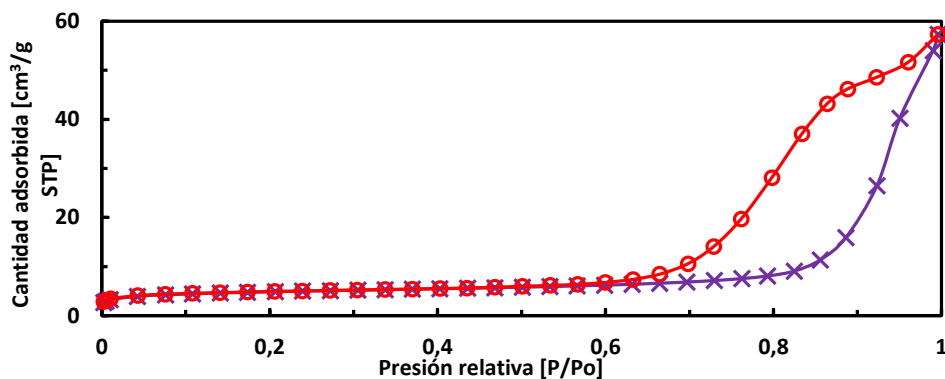
De acuerdo al ANOVA, entre las variables estudiadas, solamente la Energía de ablación tiene un efecto significativo (valor-p = 0,02) sobre el promedio del diámetro de partícula de los materiales. Esto concuerda bien con los gráficos de efectos principales ya discutidos. Sin embargo, los resultados del ANOVA concuerdan solo en parte con lo sugerido por las gráficas de interacciones.

En particular, el ANOVA arrojó como resultado que ninguna de éstas era estadísticamente significativa frente a los cambios observados del diámetro promedio de partícula, en contraste con el hecho que los gráficos de la interacción entre Energía y Volumen sugirieron la existencia de este efecto. Aunque esto parece contradictorio, puede suceder y una manera de explicar la discrepancia es que la prueba ANOVA es más sensible que el análisis gráfico de resultados. Por tanto, se decidió descartar la influencia de esta interacción sobre el diámetro de partícula. Finalmente, debe notarse que el ANOVA indica la existencia de un efecto de interacción triple. Sin embargo, dado que la misma prueba diagnosticó que los efectos de las interacciones dobles entre las variables no son significativos, se consideró razonable emplear el principio de parsimonia (Box, G E P; Hunter, J S; Hunter, 2005)(Wu & Hamada, 2000) y descartar este efecto. En resumen, la variable de importancia para estudiar el tamaño de partícula obtenido resultó ser la Energía de ablación, dejando el volumen de agua y el tiempo de ablación como variables secundarias cuyo efecto no fue significativo dentro del rango de valores estudiados.

Teniendo en cuenta los resultados de la síntesis de nanopartículas, se escogieron una serie de AuNps que corresponden a aquellas obtenidas con 5 min de ablación. Con las muestras seleccionadas se prepararon catalizadores soportados en sílice, cuya actividad catalítica se evaluó en la reacción de combustión de metano. Las preparaciones seleccionadas fueron las siguientes: Au(120-10-5), Au(120-15-5), Au(130-10-5), Au(130-15-5), Au(140-10-5) y Au(140-15-5).

## 2.2 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

**Propiedades texturales.** La Figura 7 presenta una isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> para una muestra del catalizador Au(120-10-5). La isoterma obtenida exhibió un bucle de histéresis que indica la existencia de mesoporos. Según la IUPAC (Thommes et al., 2015), este bucle de histéresis es del tipo Tipo H2(b) y se atribuye a poros formados por la aglomeración partículas esféricas. Tal interpretación es acorde con el hecho que las partículas de sílice usadas son esféricas. Para los otros materiales, incluida la sílice libre de nanopartículas, las isotermas fueron muy similares (Apéndice K). Por tanto, se pudo asumir que todos los materiales analizados tienen características de porosidad muy similares.

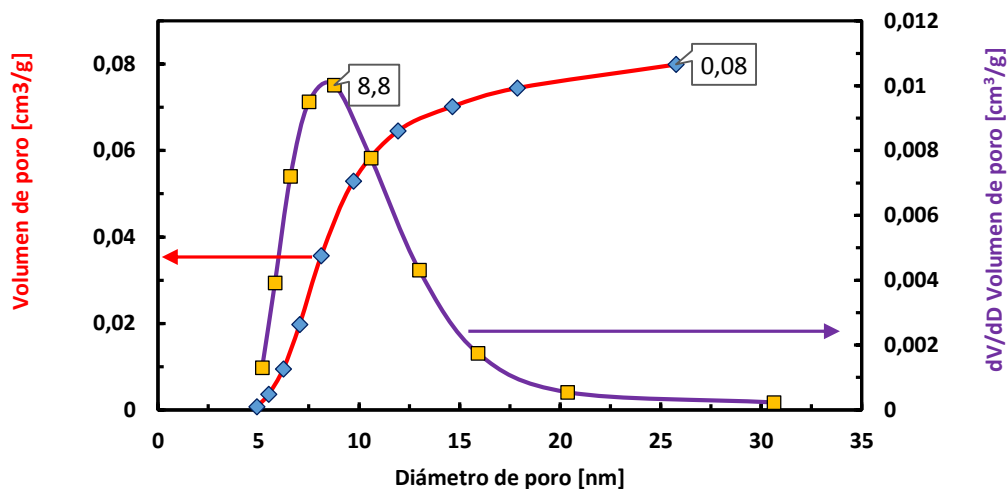


**Figura 7.** Gráfica de isoterma adsorción-desorción de N<sub>2</sub> presentada por el catalizador Au(120-10-5)

Teniendo en cuenta los resultados de las isotermas de fisisorción, se pudieron calcular las áreas específicas de los materiales (ver Tabla L del Apéndice L). Tomando como base las medidas que se realizaron para la sílice se encontró un I.C. para la media del área BET ( $A_{BET}$ ):  $18,5 \leq \mu_{A_{BET}}^{SiO_2} \leq 18,9 \text{ m}^2/\text{g}$  (G.L. = 1). Por otro lado, para los análisis realizados con los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> se

determinó un I.C. de:  $17,4 \leq \mu_{BET_{Au@SiO_2}} \leq 18,8$  (G.L. = 7). Comparando estos intervalos; que no se solapan, se puede asegurar que la deposición de las nanopartículas de oro sobre la sílice causó una disminución en el área específica.

En cuanto a la porosidad de los catalizadores, la Figura 8 presenta el volumen y distribución de diámetros de poro para el catalizador Au(120-10-5). Por un lado, el volumen total de poro alcanzó un valor de  $0,08 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Este valor fue constante para todos los materiales; incluyendo los catalizadores y la sílice (Ver Tabla L APÉNDICE L). Así mismo, el diámetro promedio de poro también fue aproximadamente constante ( $D_p \approx 8.8 \text{ nm}$ ) para todos los materiales. Las gráficas de diámetros de poro de cada catalizador, que también muestran el diámetro de poro acumulado, se encuentran adjuntas en el Apéndice M. Por tanto, se puede inferir que las nanopartículas de oro no se depositaron al interior de los poros de la sílice; i.e. ocuparon su superficie externa.



**Figura 8.** Gráfica de volumen y distribución de tamaño de poro representativa del catalizador Au(140-15-5)

**Concentración de oro en los catalizadores.** Los espectros XPS de alta resolución para la región Au 4f de los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> no mostraron señales de la presencia del metal en la

superficie de la sílice. Los espectros generales y de alta resolución se pueden ver en el Apéndice N. Sin embargo, solo se vio ruido en los espectros de alta resolución. Por tanto, se concluyó que la concentración de oro en la superficie de los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> está por debajo de 0,01% atómico; el cual es el límite de detección de la técnica para este metal. Una de las razones que puede estar detrás de este comportamiento es la poca cantidad de oro producida por ablación en las muestras de AuNps, las cuales, al preparar los catalizadores, presentaron un porcentaje en peso de  $1 \times 10^{-5}$  g.

A continuación, se discuten los resultados de las pruebas catalíticas de los materiales Au@SiO<sub>2</sub> seleccionados.

### 2.3 Resultados catalíticos

En la Tabla 2 se muestran los resultados de conversión de metano, el promedio de las dos réplicas para cada catalizador y la desviación estándar. Se puede notar que los catalizadores con mayor conversión promedio fueron Au(120-10-5) y Au(140-15-5), con diámetros promedios de partícula promedio de 13 y 14 nm, respectivamente. Mientras que, el catalizador con menor conversión fue Au(130-15-5), con Dp promedio de 17 nm.

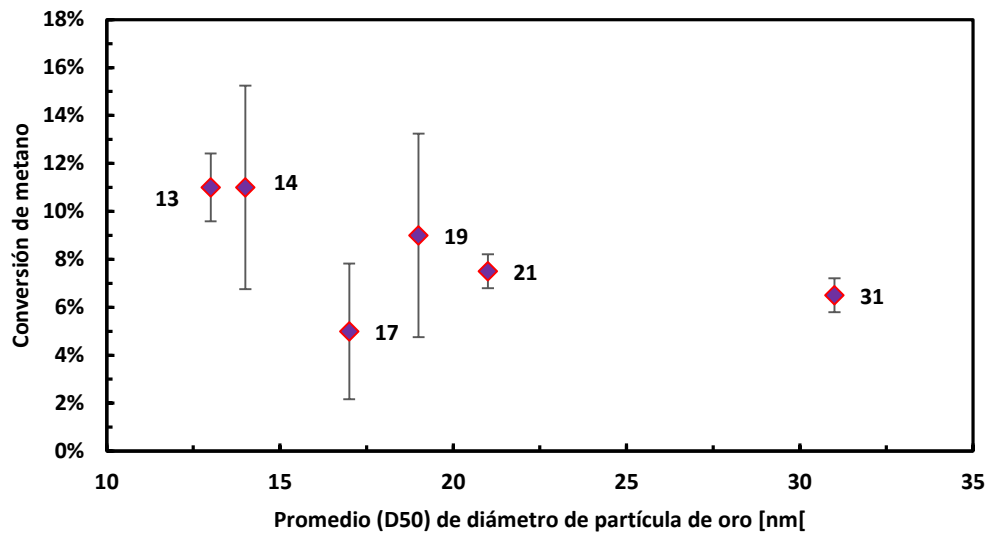
En la Figura 9 se ilustra la conversión de metano en función del tamaño de partícula de oro en el catalizador. Las barras representan la desviación estándar de conversión de metano para cada catalizador. Los datos etiquetados son los diámetros promedios, y se observa que los catalizadores preparados con los menores diámetros de AuNps fueron los que consiguieron la mayor conversión.

De acuerdo con estos resultados, el catalizador con mejor desempeño catalítico fue Au(140-15-5) el cuál fue preparado con nanopartículas de Au de diámetro promedio de 14 nm. En contraste,

el catalizador que mostró la menor conversión de metano fue Au(130-15-5) preparado con nanopartículas de 17 nm.

**Tabla 2.** Resultados completos de conversión de los catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> probados en la reacción de combustión de metano a 150°C y 4h<sup>-1</sup>

Catalizador	Dp D50 [nm]	Conversión de metano (X <sub>CH4</sub> )		X Promedio	Desv. Estan.
		Réplica 1	Réplica 2		
Au(120-10-5)	13	10%	12%	11%	1%
Au(120-15-5)	21	8%	7%	8%	1%
Au(130-10-5)	17	3%	7%	5%	3%
Au(130-15-5)	19	6%	12%	9%	4%
Au(140-10-5)	31	6%	7%	7%	1%
Au(140-15-5)	14	14%	8%	11%	4%
Sílice		6%	11%	9%	4%



**Figura 9.** Representación gráfica de la conversión alcanzada por catalizadores Au@SiO<sub>2</sub> en función del diámetro de partícula de oro promedio (D50); probados en la reacción de combustión de metano a 150°C y 4h<sup>-1</sup>

En general, los resultados de la actividad sugieren que los catalizadores preparados con nanopartículas de oro de tamaños menores a 15 nm; Au(120-10-5) y Au(140-15-5), fueron más activos.

Con respecto a la estabilidad en el tiempo, todos los catalizadores se estabilizaron rápidamente, después de 40 min, aproximadamente. Todos los resultados de conversión a través del tiempo se muestran en la Tabla O (Apéndice O).

Un aspecto particular de este trabajo es el método de preparación de la fase activa del catalizador. Aunque se han probado catalizadores de oro para diferentes reacciones, son escasas las aplicaciones de estos en la reacción de combustión de metano, por lo cual, aquí se presenta un avance en la investigación hacia ese tipo de reacciones utilizando catalizadores de dicho metal.

### 3. Conclusiones

En este proyecto se llevó a cabo la síntesis por ablación láser pulsada de nanopartículas de oro, y se usaron las mismas durante la preparación de catalizadores soportados, en particular para la combustión de metano.

En general, la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido fue efectiva para la preparación de nanopartículas de oro con geometría esférica, en estado metálico, y cristalino, sin la necesidad de usar precursores y estabilizantes. Sin embargo, controlar las variables que rigen el proceso resultó complicado; además, la cantidad de oro obtenida por ablación no superó el orden de  $10^{-4}$ g.

Con respecto a las variables estudiadas durante la síntesis de nanopartículas, se encontró que la energía es una variable influyente sobre el tamaño de partícula, y que a mayor energía de ablación se consiguieron mayores tamaños de partícula; el volumen de agua y el tiempo de ablación no presentaron influencia sobre esta variable respuesta en los rangos estudiados.

En cuanto a los catalizadores preparados, se obtuvo una reducción en el  $A_{BET}$  con la adición de las AuNps. Sin embargo, el volumen y diámetro de poro no se vieron afectados por este hecho. Además, se observó que el tamaño de nanopartícula de oro influyó sobre la actividad del catalizador, de manera que los menores diámetros, 13 nm y 14 nm exhibieron la mayor conversión de metano. Caso contrario a los catalizadores que contenían nanopartículas de diámetros mayores a 20 nm cuya conversión no superó la conversión obtenida por la sílice.

#### **4. Recomendaciones**

Para futuros trabajos, se recomienda estudiar otras técnicas de producción de nanopartículas de oro con el fin de comparar la eficiencia de las técnicas en cuanto a tamaño de partícula y cantidad de oro obtenido, y cómo influyen estas en la combustión catalítica de metano.

Teniendo en cuenta que existen otras reacciones que ayudan a disminuir la liberación de VOCs al medio ambiente, se sugiere estudiar los catalizadores preparados en diferentes reacciones (como Reformado de metano) y comparar qué alternativa resulta más conveniente ante la problemática ambiental presentada.

Dado que el uso del oro en catálisis ha despertado gran interés y los resultados de este trabajo evidencian la relación que tiene el tamaño de nanopartícula en la catálisis, se recomienda estudiar otras geometrías (triangular, hexagonal, etc) para no solo tener en cuenta el tamaño sino también la forma de la nanopartícula.

### Referencias Bibliograficas

- Adberrafi, K. (2013). *Facultad de Física Producción de Nanopartículas metálicas y semiconductoras por ablación láser: propiedades estructurales, ópticas y aplicaciones*. Universitat de València.
- Aglio, M. D., Mangini, V., Valenza, G., Pascale, O. De, Stradis, A. De, Natile, G., ... Giacomo, A. De. (2015). Silver and gold nanoparticles produced by pulsed laser ablation in liquid to investigate their interaction with Ubiquitin. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.253>
- Aguila Avilés, G. F. (2010). ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Cu SOPORTADO Y SU APLICACIÓN EN LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE CH<sub>4</sub> Y CO, 1–187.
- Ajugwo, a. O. (2013). Negative Effects of Gas Flaring: The Nigerian Experience. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 1(1), 6–8. <https://doi.org/10.12691/jephh-1-1-2>
- Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, C. J. P. (2017). NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1. <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*, Accessed: 2017-12-20. Retrieved from <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
- Antón, J. L., & Andrés, D. M. (2016). *Física y Química 2º ESO (LOCME) 2016*. Editex, 2016.
- Arizmendi, A. M. (2010). Manual básico de liofilización. *Manual Básico De Liofilización*, 1–25.

- Ayyappan, S., Gopalan, R. S., Subbanna, G. N., & Rao, C. N. R. (2011). Unknown - Unknown - Rao - Nanoparticles of Ag, Au, Pd and Cu Produced by Alcohol Reduction of the Salts.pdf.pdf, *12*(2), 2–4.
- Baldovino Medrano, V. G. (2017). *Manual Diseño de Experimentos*. Bucaramanga, Colombia.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, *73*(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Besner, S., Kabashin, A. V, Winnik, F. M., & Meunier, · M. (2008). Ultrafast laser based &quot; green &quot; synthesis of non - toxic nanoparticles in aqueous solutions. *Appl Phys A*, *93*, 955–959. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4773-y>
- Betta, R. D. A. (1997). Catalytic Combustion Gas Turbine Systems: The Preferred Technology for Low Emissions Electric Power Production and Co-Generation. *Catalysis Today*, *35*(1–2), 129–135. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00139-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00139-3)
- Box, G E P; Hunter, J S; Hunter, W. G. (2005). Statistics for Experimenters: design, innovation, and discovery. *John Wiley & Sons, Inc.* <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*(2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Chen, M., He, Y., Liu, X., Zhu, J., & Liu, R. (2017). Synthesis and optical properties of size-controlled gold nanoparticles. *Powder Technology*, *311*, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.087>

- Choudhary, T. V., Banerjee, S., & Choudhary, V. R. (2002). Catalysts for combustion of methane and lower alkanes. *Applied Catalysis A: General*, 234(1–2), 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00231-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00231-4)
- Corti, C. W., Holliday, R. J., & Thompson, D. T. (2007). Progress towards the commercial application of gold catalysts. *Topics in Catalysis*, 44(1–2), 331–343. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0307-7>
- Dolgaev, S. I., Simakin, A. V., Voronov, V. V., Shafeev, G. A., & Bozon-Verduraz, F. (2002). Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied Surface Science*, 186(1–4), 546–551. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00634-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00634-1)
- Gluhoi, A. C., Bakker, J. W., & Nieuwenhuys, B. E. (2010). Gold , still a surprising catalyst : Selective hydrogenation of acetylene to ethylene over Au nanoparticles. *Catalysis Today*, 154(1–2), 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.021>
- GOLD PRICE. (2017). Precio del oro en Colombia hoy. Retrieved from <https://goldprice.org/es/gold-price-colombia.html>
- Gosiewski, K., Bartmann, U., Moszczyn, M., & Mleczko, L. (1999). Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Chemical Engineering Science*, 54.
- Liu, C. (2005). *A study of particle generation during laser ablation with applications*. University of California, Berkeley.
- López Suárez, A. (2017). Se duplican exportaciones de oro. Retrieved April 5, 2017, from

<http://www.portafolio.co/economia/se-duplican-exportaciones-de-oro-503865>

- Maheshwari, H., Roehling, J. D., Turner, B. A., Abdinor, J., Tran-Roehling, T. B., Deo, M. D., ... van Benthem, K. (2016). Robust mesoporous silica compacts: multi-scale characterization of microstructural changes related to physical/mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 51(9), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9759-0>
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. LIMUSA WILEY (Vol. 2). [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00005-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00005-2)
- Moulder, J. F. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. *Surface and Interface Analysis*. <https://doi.org/9780962702624>
- Puttharugsa, C., & Limnonthakul, P. (2017). Facile preparation of gold nanoparticle modified pencil graphite electrode. *Key Engineering Materials*, 730 KEM, 177–182. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.730.177>
- Rahimpour, M. R., & Jokar, S. M. (2012). Feasibility of flare gas reformation to practical energy in Farashband gas refinery: No gas flaring. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210(x), 204–217. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.017>
- Riabinina, D., Zhang, J., Chaker, M., & Ma, D. (2012). Size Control of Gold Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Liquid Media. *ISRN Nanotechnology*, 2012, 5. <https://doi.org/10.5402/2012/297863>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., & Maurin, G. (2014). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications*. Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Rouxhet, P. G., & Genet, M. J. (2011). XPS analysis of bio-organic systems. *Surface and Interface Analysis*, 43(12), 1453–1470. <https://doi.org/10.1002/sia.3831>

Sandoval Bohorquez, V. S., & Peña Prada, J. A. (2017). *Diseño, Construcción y Puesta en Marcha de un Sistema Automatizado de Reactores a Escala laboratorio, Acoplado a Cromatografía de Gases para Reacciones de Oxidación y Reformado*. Universidad Industrial de Santander.

Satterfield, C. N. (1980). Heterogeneous Catalysis in industrial Practice. *Heterogenous Catalysis in Practice*. <https://doi.org/TP156.C35S27>

Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>

Thevenin, P. (2002). Catalytic combustion of methane. <https://doi.org/10.1080/00102209608935587>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Ui, S., Choi, I., & Choi, S. (2014). Synthesis of High Surface Area Mesoporous Silica Powder Using, 2014.

Wu, C. F. J., & Hamada, M. (2000). Experiments: Planning, analysis, and parameter design optimization. *John Wiley & Sons, Inc.*, 112.

## Apéndices

## Apéndice A. Diseño Experimental y Aleatoriedad de Experimentos

Tabla A1. Diseño experimental factorial 3x2 de 2 bloques

Energía [mJ]	Diámetro de partícula [nm]			
	, t= 5min		t=10min	
	V=10mL	V=15mL	V=10mL	V=15mL
120	1	2	7	8
	13	14	19	20
	25	26	31	32
130	3	4	9	10
	15	16	21	22
	27	28	33	34
140	5	6	11	12
	17	18	23	24
	29	30	35	36

Donde V: Volumen de agua, t: Tiempo de ablación

Se eligieron todos los experimentos con sus réplicas y, por medio de EXCEL, se aleatorizó el orden de ejecución de las muestras de acuerdo la Tabla A2. Donde el orden va desde el 1 al 36 indicando que experimento se debe realizar; por ejemplo, el primer experimento ejecutado fue el número 10 de la tabla 1, correspondiente a la primera réplica de Au(130-15-10)

Tabla A2. Orden de ejecución de los experimentos aleatorios

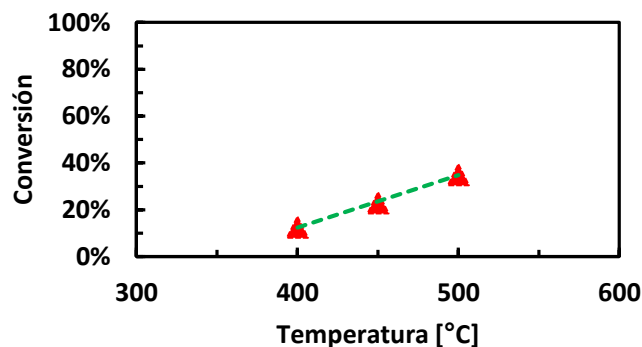
Orden	Experimento	Orden	Experimento	Orden	Experimento
1	10	13	12	25	22
2	31	14	1	26	16
3	26	15	33	27	36
4	8	16	18	28	11
5	9	17	27	29	5
6	2	18	3	30	21
7	17	19	24	31	7
8	6	20	25	32	28
9	19	21	29	33	32
10	30	22	35	34	20
11	4	23	13	35	23
12	14	24	15	36	34

## Apéndice B. Resultados de las Pruebas Preliminares

Se realizaron ensayos preliminares para poder descartar la presencia de limitaciones difusionales de transferencia de masa interna, externa y de calor. En general, estos ensayos se realizaron con un flujo total de gases de 130 mL/min y presión ambiente. La presencia de limitaciones de difusión interna se estudió cambiando Temperatura [°C]: 300-400-500 (Tabla B1, Figura B1), Flujo de CH<sub>4</sub> [mL/min]: 2.5, 5, 10 (Tabla B2, Figura B2) y Diámetro de partícula [μm]: 180-300; 300- 600; 600-1180. Los catalizadores determinados para realizar las pruebas de limitaciones difusionales estaban hechos de polvo de MnO<sub>2</sub> (comercial); se utilizaron estos como referencia teniendo en cuenta que son más porosos, lo cual implica que los probados en este trabajo (catalizadores de AuNps) no presentarán limitaciones dado que son menos porosos.

**Tabla B1.** Valores de temperatura de reacción para descartar limitaciones térmicas

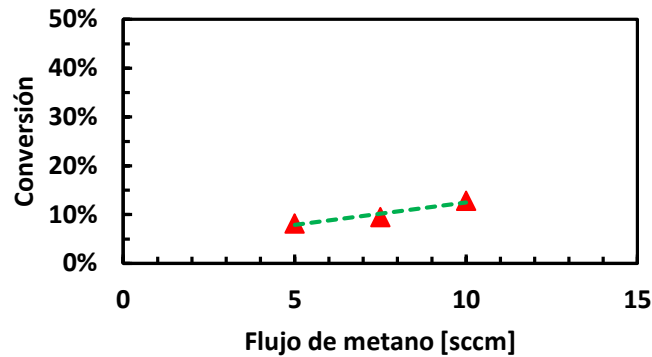
T [°C]	400	450	500
X (Conversión)	13%	23%	35%



**Figura B1.** Comportamiento de la conversión metano en función de la temperatura obtenido en pruebas para descartar limitaciones térmicas en la reacción de combustión de metano (presión ambiente).

**Tabla B2.** Valores de flujo de metano para descartar limitaciones difusionales

Flujo [sccm]	5	7,5	10
X (Conversión)	8%	10%	13%

**Figura B2.** Comportamiento de la conversión de metano en función del flujo de metano en pruebas para descartar limitaciones térmicas en la reacción de combustión de metano (presión ambiente).

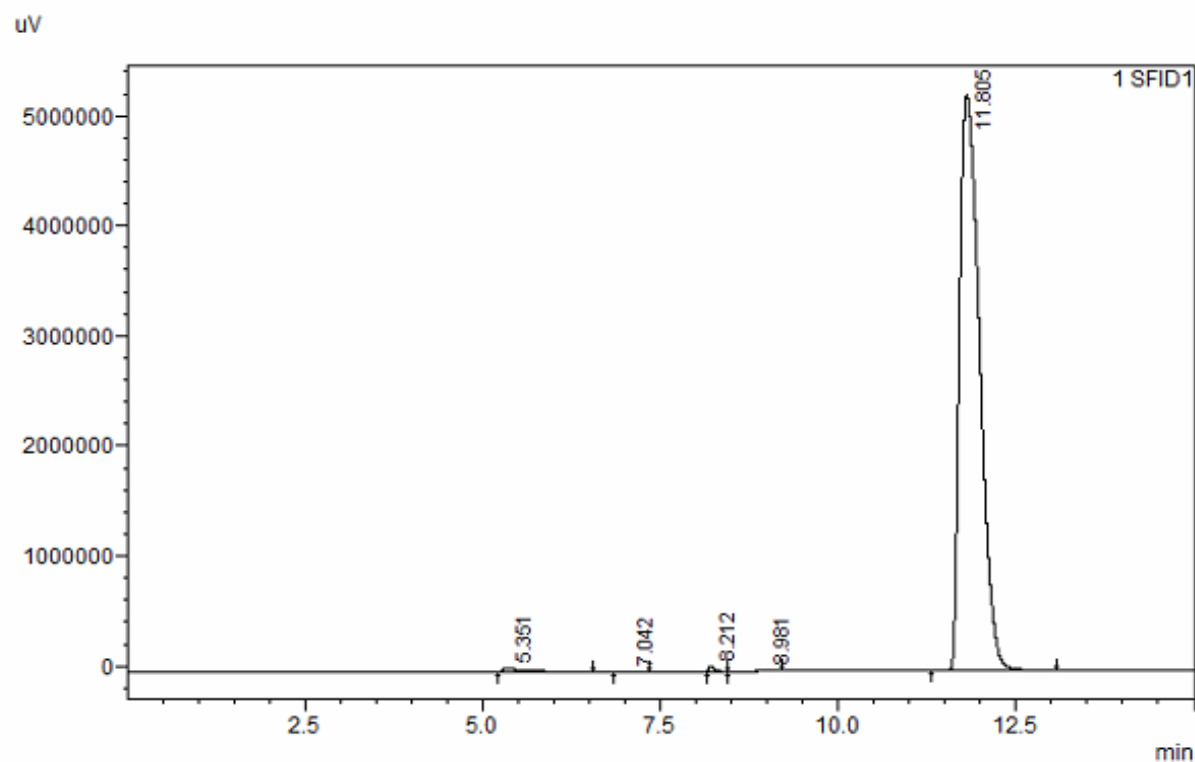
Las limitaciones difusionales internas se probaron variando el diámetro de partícula ( $D_p$ ) de los catalizadores determinados como referencia con mallas entre 180-300  $\mu\text{m}$ , 300-600  $\mu\text{m}$  y 600-1180  $\mu\text{m}$ , manteniendo el flujo de  $\text{CH}_4$  y la masa de catalizador constantes a 5 mL/min y 0.1 g respectivamente, con temperatura de 500°C. La difusión externa se evaluó variando el flujo de metano entre 2.5 mL/min, 5 mL/min y 10 mL/min mientras que el diámetro de partícula entre 300-600  $\mu\text{m}$  y la masa de catalizador (0.1 g) permanecieron constantes. Por último, la determinación de la presencia de limitaciones de transferencia calor se midió variando la temperatura entre 300°C, 400°C y 500°C, manteniendo constante el flujo de  $\text{CH}_4$  en 5 mL/min y el diámetro de partícula 300- 600  $\mu\text{m}$  (Satterfield, 1980).

### Apéndice C. Cromatogramas de las Reacciones

Los tiempos de retención para cada compuesto se encuentran en la Tabla C1. Se realizó una reacción solo con el soporte para conocer la conversión de la sílice en ausencia del catalizador; el cromatograma correspondiente a esta reacción se puede ver en la Figura C1. Todos los cromatogramas presentados fueron grabados luego de 80 min de reacción de la segunda réplica.

**Tabla C1.** *Tiempos de retención de los compuestos participantes en la reacción de combustión de metano*

Compuesto	Tiempo de retención [min]
$CO_2$	7,042
$O_2$	8,85
$N_2$	9,61
$CH_4$	11,805



**Figura C1.** Cromatograma obtenido del análisis de reacción con soporte, sin catalizador.

Los cromatogramas obtenidos para los catalizadores estudiados, se muestran en las Figuras C2-C7.

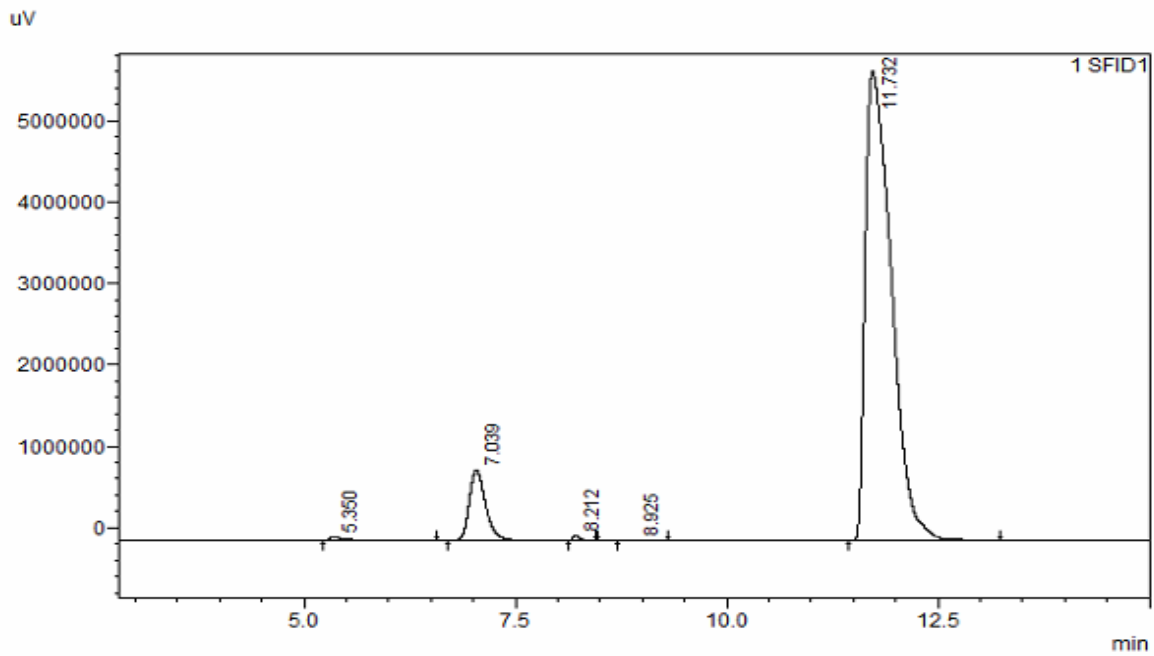


Figura C2. Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(120-10-5)

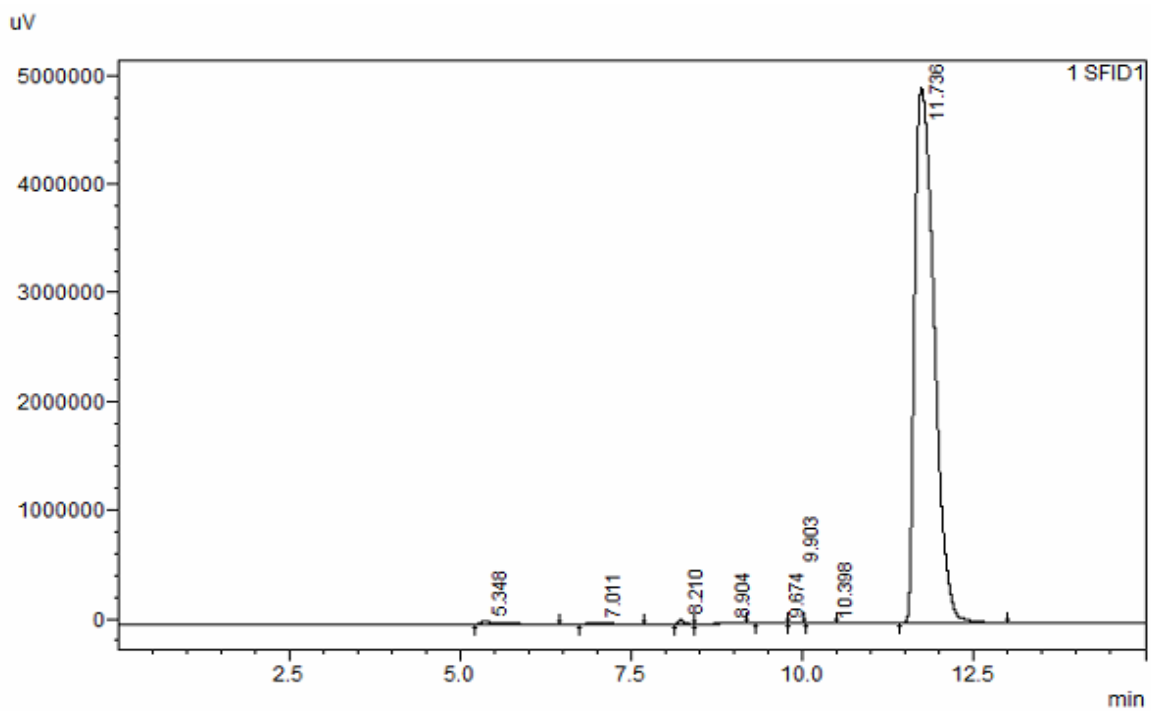
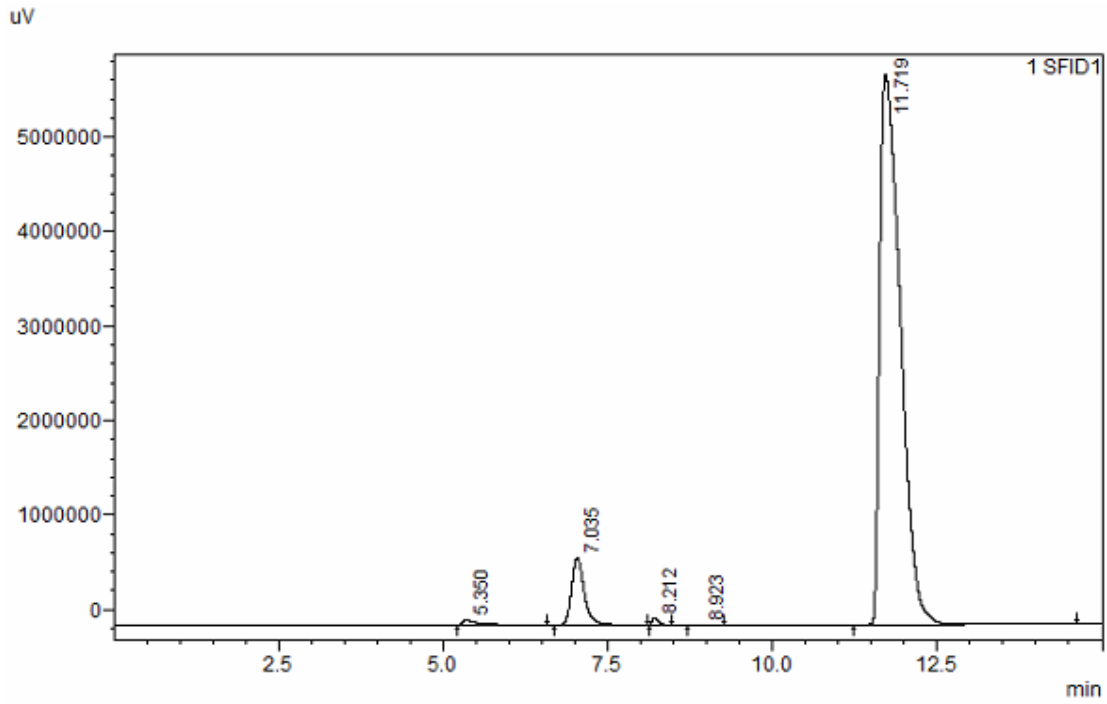
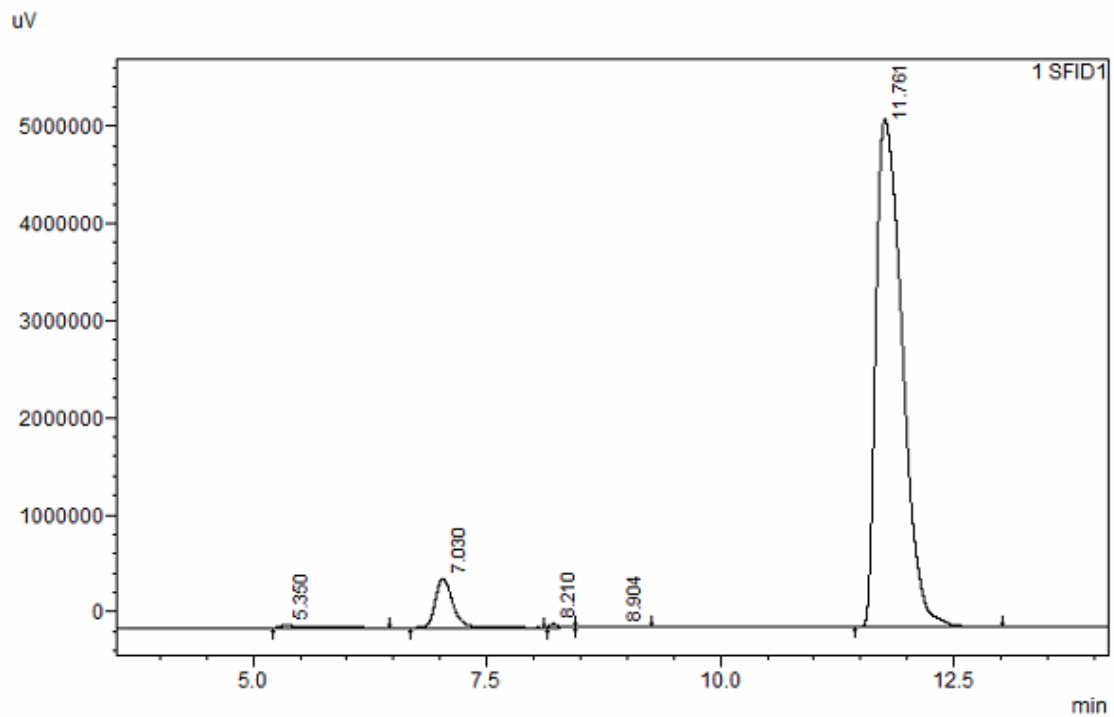


Figura C3. Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(140-15-5)



**Figura C4.** Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(130-10-5)



**Figura C5.** Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(130-15-5)

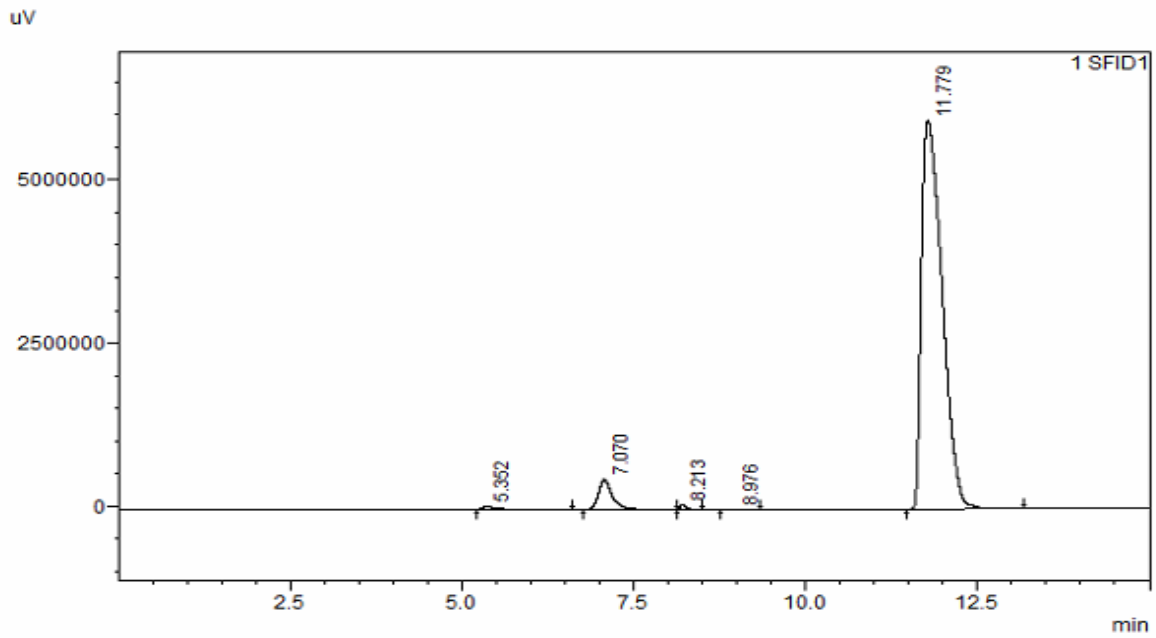


Figura C6. Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(120-15-5)

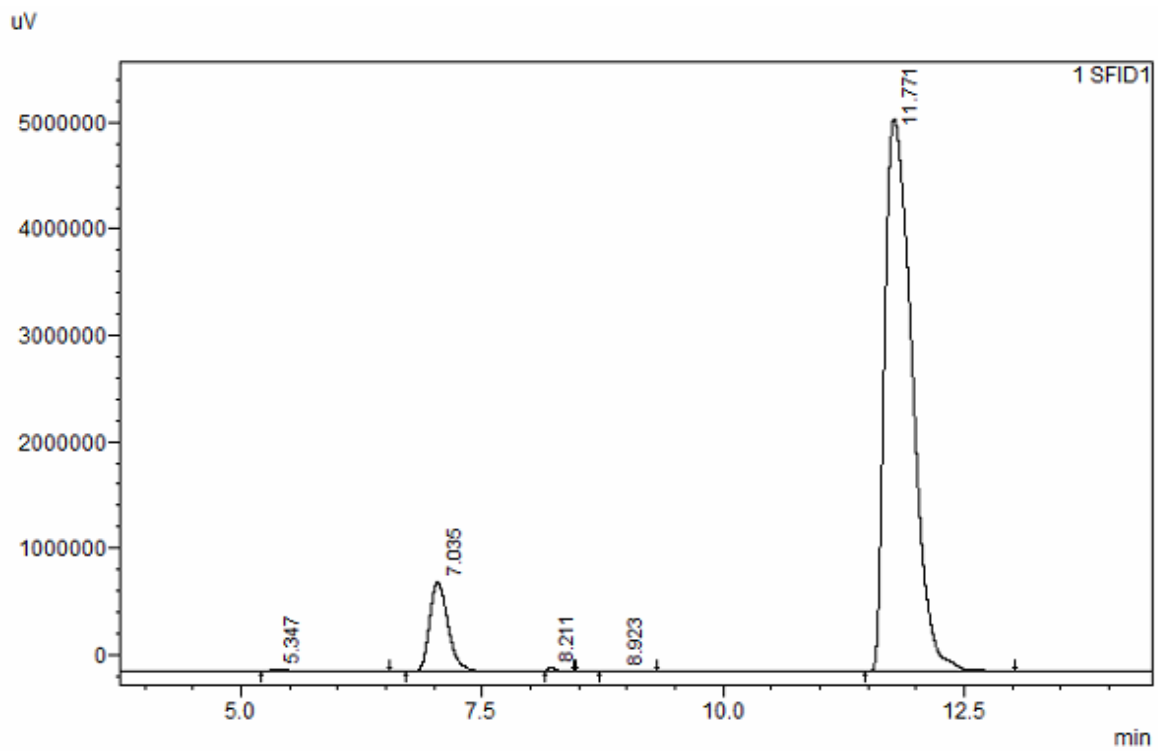


Figura C7. Cromatograma obtenido del análisis de reacción con el catalizador Au(140-10-5)

Apéndice D. Supuesto de Normalidad y Varianza Constante

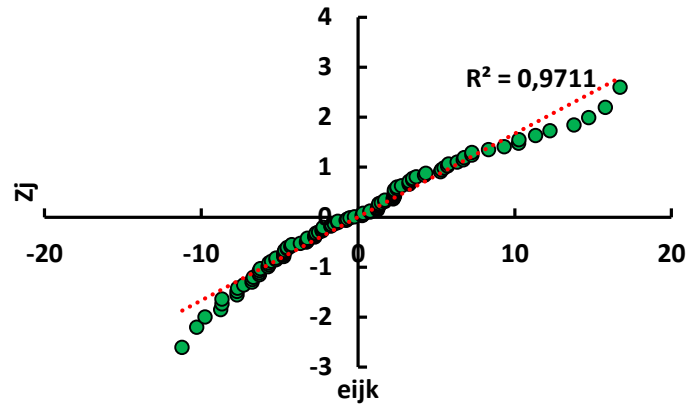


Figura D1. Supuesto normalidad para el diámetro de partícula

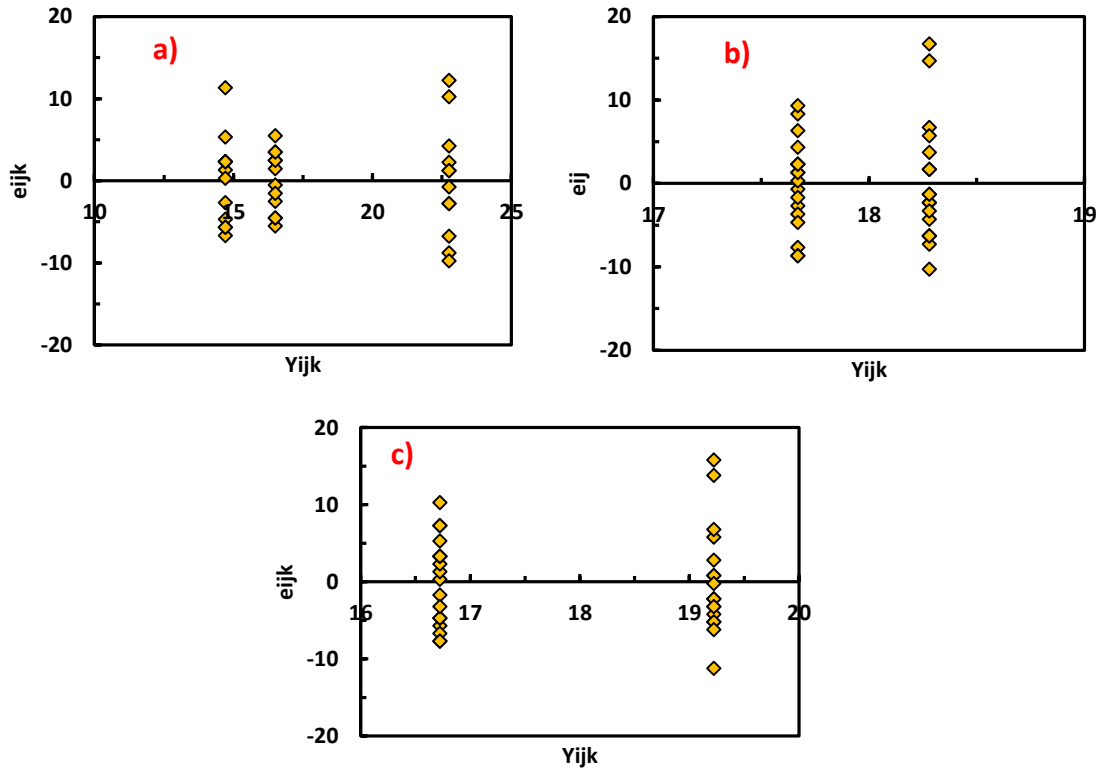
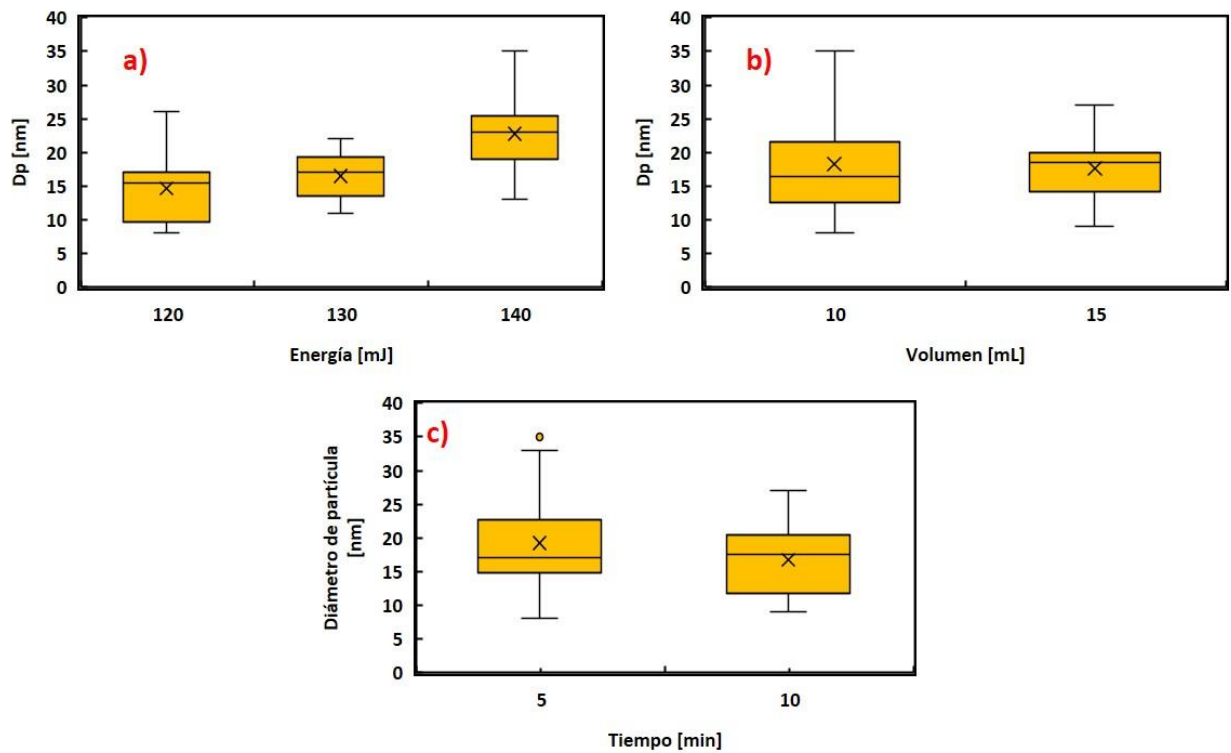


Figura D2. Supuesto de varianza constante para el diámetro de partícula en función de: a) la energía de ablación, b) volumen de agua, c) tiempo de ablación

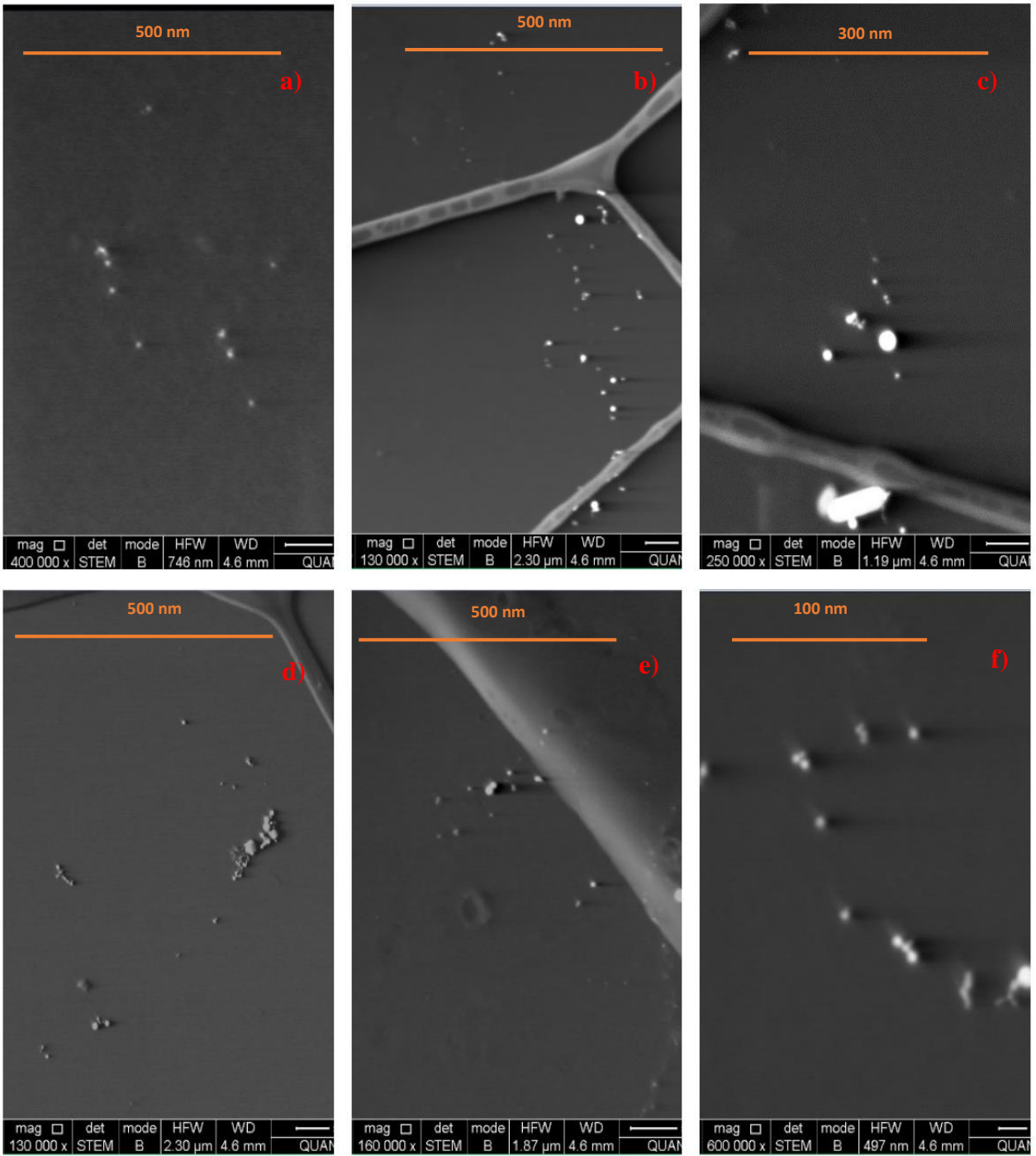
**Apéndice E. Diagramas de Cajas y Bigotes**

Se elaboraron diagramas de cajas y bigotes por medio del software Excel 2016 (Microsoft Open Value Subscription for Educations solutions (OVS-ES)). Se consideraron datos atípicos a aquellos valores que se alejaran entre 1,5 y 3 veces el rango intercuartil (RIC).



**Figura E1.** Diagrama de cajas y bigotes para el diámetro de partícula en función de: a) Energía de ablación, b) Volumen de agua, c) Tiempo de ablación

**Apéndice F. Caracterización de Nanopartículas por SEM**



**Figura F.** Imágenes SEM de muestras de nanopartículas de diferentes diámetros promedios: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5)

En la Tabla F se presentan los diámetros promedio de la serie de nanopartículas que se escogieron para continuar con la síntesis de catalizadores. Se realizó la medida de estos utilizando el software ImageJ.

**Tabla F.** *Diámetros promedios medidos por SEM para muestras preparadas a 5 min de ablación*

Energía [mJ]	Diámetro promedio [nm]	
	t= 5min	
	V=10mL	V=15mL
120	11±1	26±6
130	21±12	22±12
140	25±5	13±4

Donde V: Volumen, t: Tiempo

### Apéndice G. Comparación Entre %Másico Medido por XPS y Pérdida de Masa por Ablación

En la Tabla G1 se muestra la pérdida de masa por ablación obtenida para cada muestra de AuNps. Ahora bien, por medio del análisis XPS se evidenció la presencia de oro en las muestras de nanopartículas, cuyos valores en porcentaje másico de oro se presentan en la Tabla G2 para cada una de las 6 muestras analizadas (aquellas obtenidas a 5 min de ablación). Comparando ambos resultados se evidencia que, generalmente, entre mayor sea la energía de ablación a la cual fue obtenida la muestra, se obtuvo mayor cantidad de oro en la dispersión coloidal. Las mayores pérdidas de masa coinciden con las muestras en las cuales se encontró mayor % másico de oro.

**Tabla G1.** Pérdida de masa por ablación

Energía [mJ]	Cantidad de oro obtenida $\times 10^4$ [g]			
	t= 5min		t=10min	
	V=10mL	V=15mL	V=10mL	V=15mL
120	0,2	0,4	1,0	0,1
	N.D.	0,2	0,1	0,7
	0,3	0,1	0,8	0,9
130	1,0	N.D.	0,8	N.D.
	N.D.	0,6	0,4	1,2
	0,2	0,2	0,8	1,2
140	0,5	1,4	1,2	1,2
	0,2	1,4	0,2	1,1
	1,0	0,3	1,1	1,2

Donde V: volumen de agua, t: tiempo de ablación. N.D.: No detectado

**Tabla G2.** Porcentaje másico de oro en las muestras

Energía [mJ]	%Másico de oro	
	t= 5min	
	V=10mL	V=15mL
120	4,8	2,88
130	16,75	14,22
140	5,66	22,5

Donde V: Volumen de agua, t: Tiempo de ablación

Apéndice H. Caracterización de Nanopartículas por XPS

ESPECTROS DE ALTA RESOLUCIÓN.

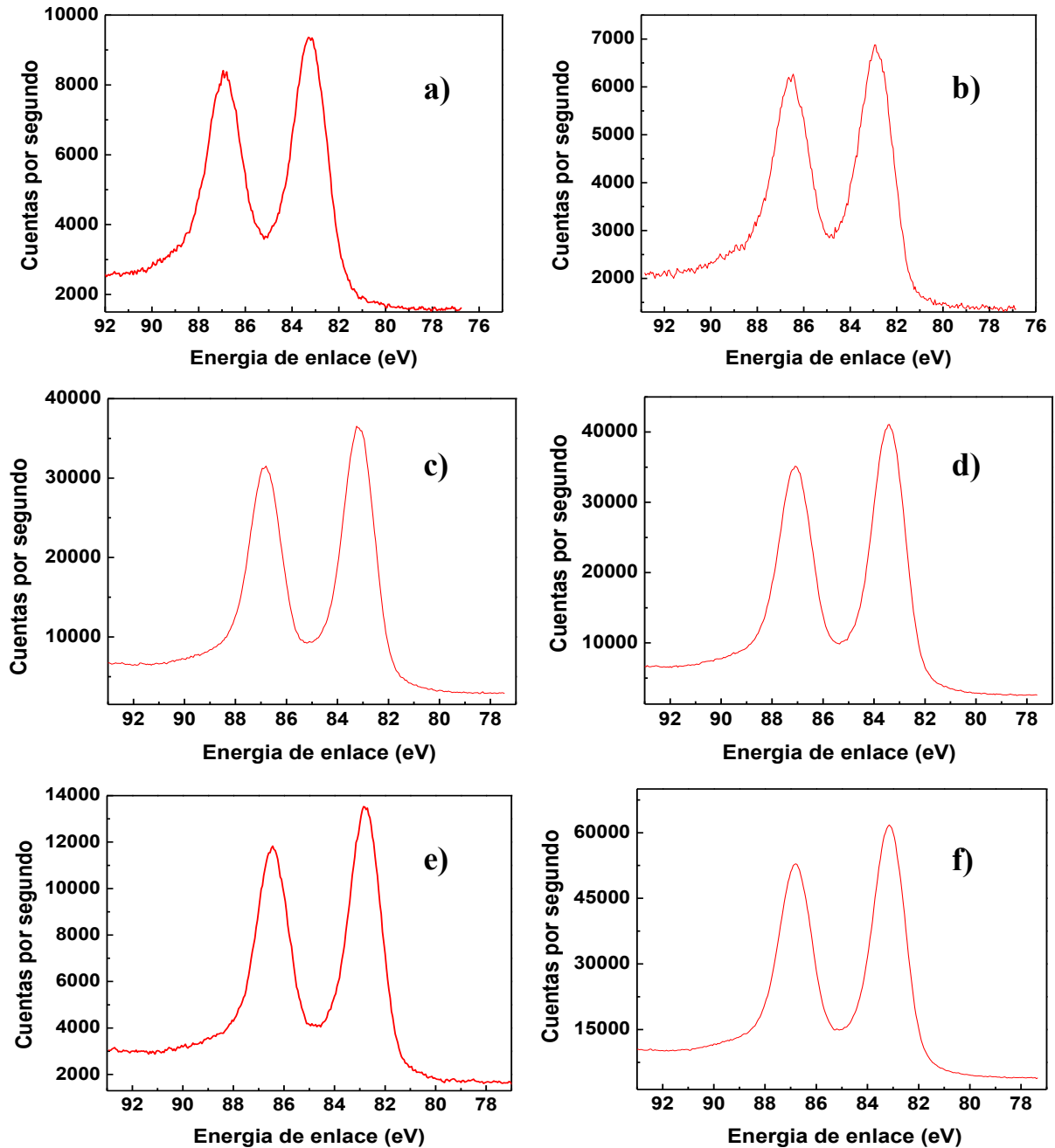
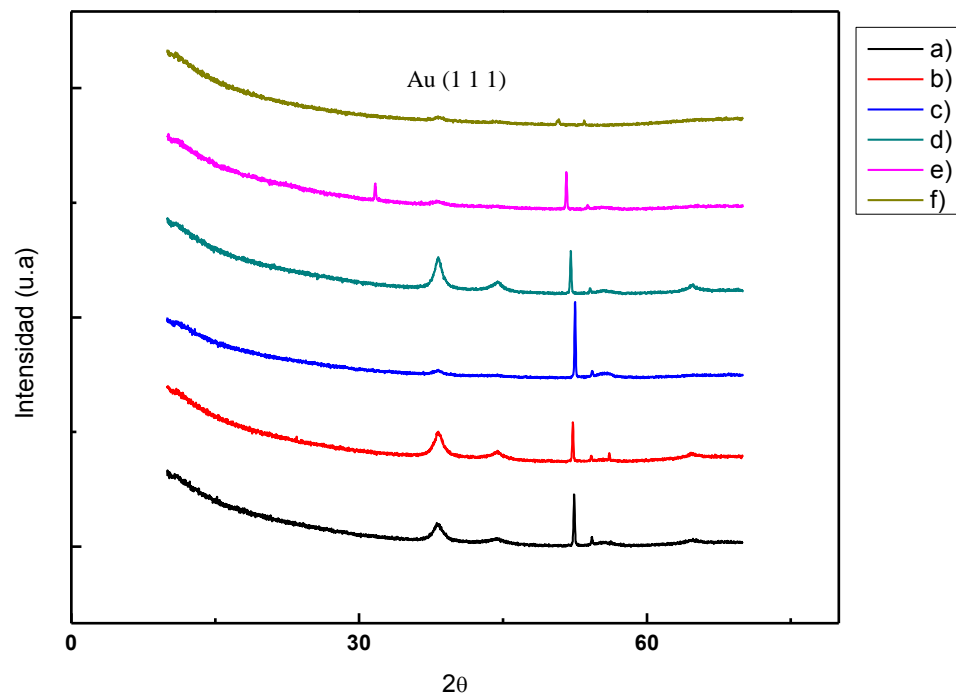


Figura H. Espectros XPS para muestras de nanopartículas: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5)

**Apéndice I. Caracterización de Nanopartículas por DRX**

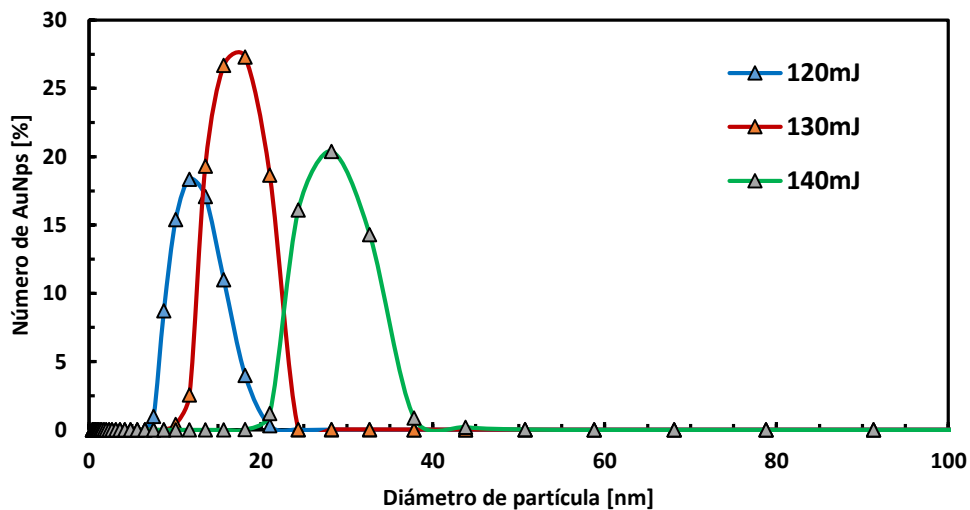
**Figura I.** Difractogramas de muestras de nanopartículas: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5), c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5)

**Apéndice J. Diámetros de Partícula Medidos por DLS**

En la Tabla J se presentan los diámetros de partícula obtenidos y las réplicas, de acuerdo con el diseño experimental planteado, siendo los números del interior los tamaños promedio de diámetro de nanopartícula en nanómetros, medidos por DLS. En la Figura J se muestra una comparación entre las distribuciones de tamaño de partícula arrojadas por DLS de tres muestras de AuNps.

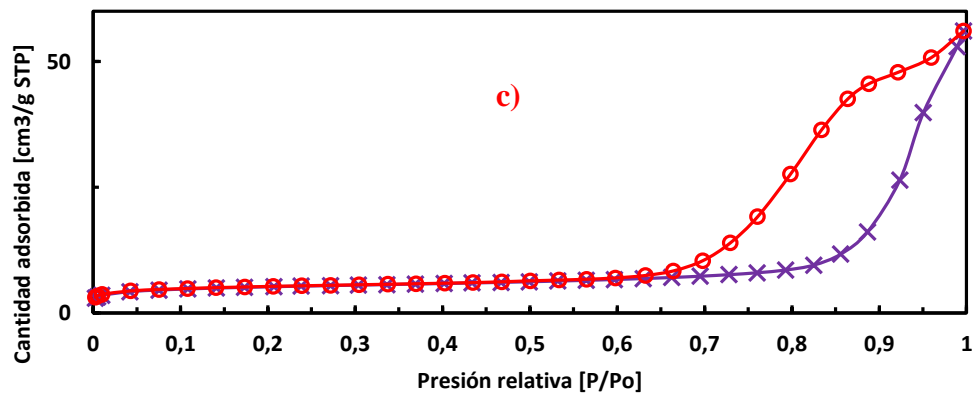
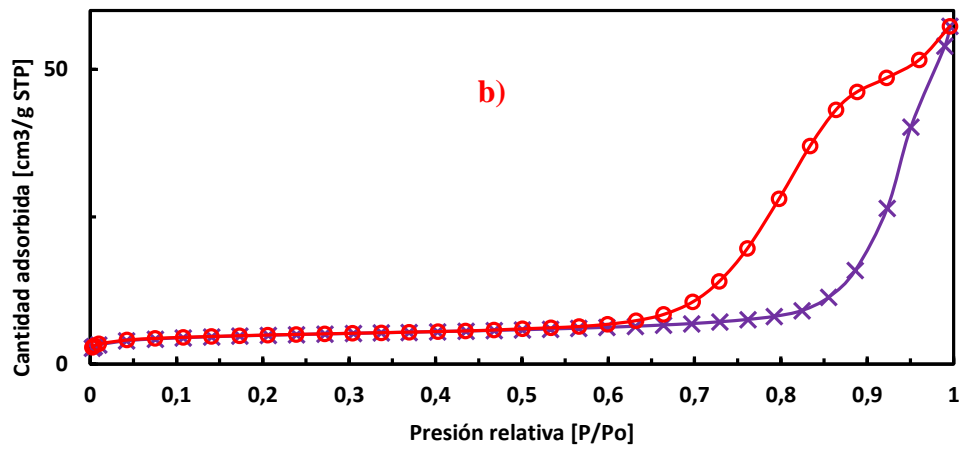
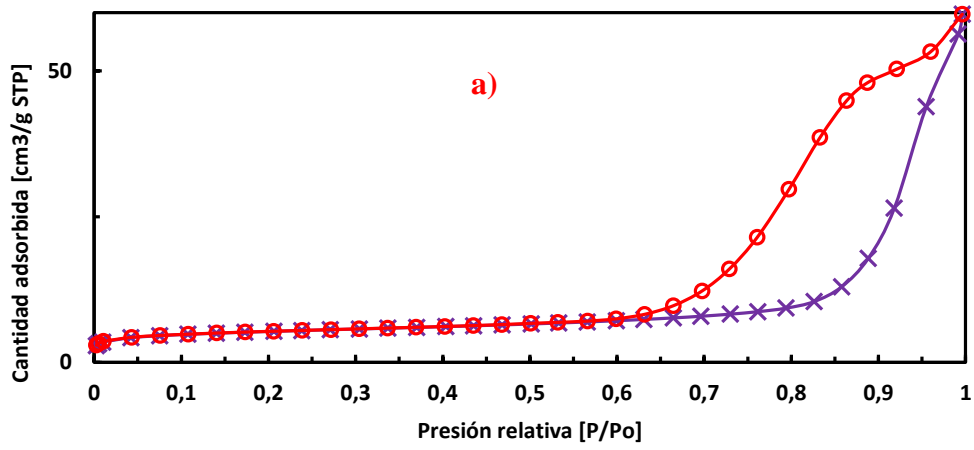
*Tabla J. Diámetros de partícula obtenidos por PLAL, medidos por DLS.*

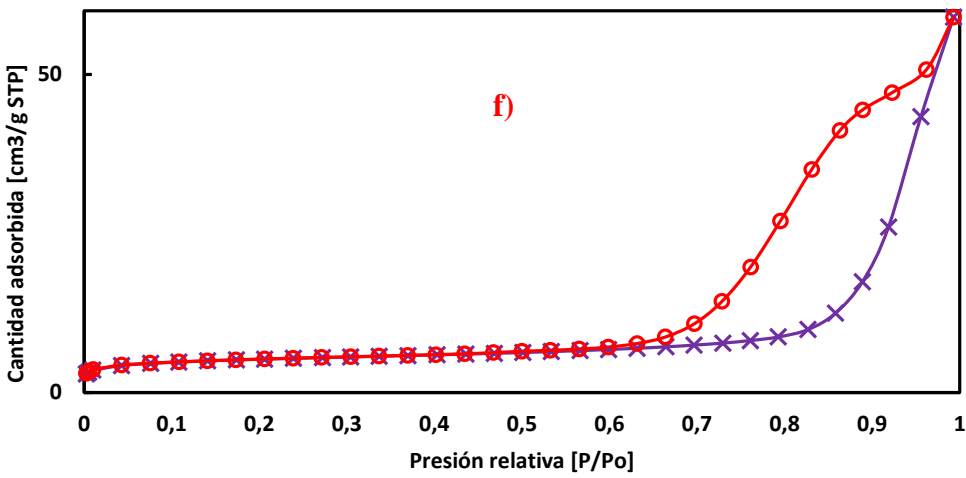
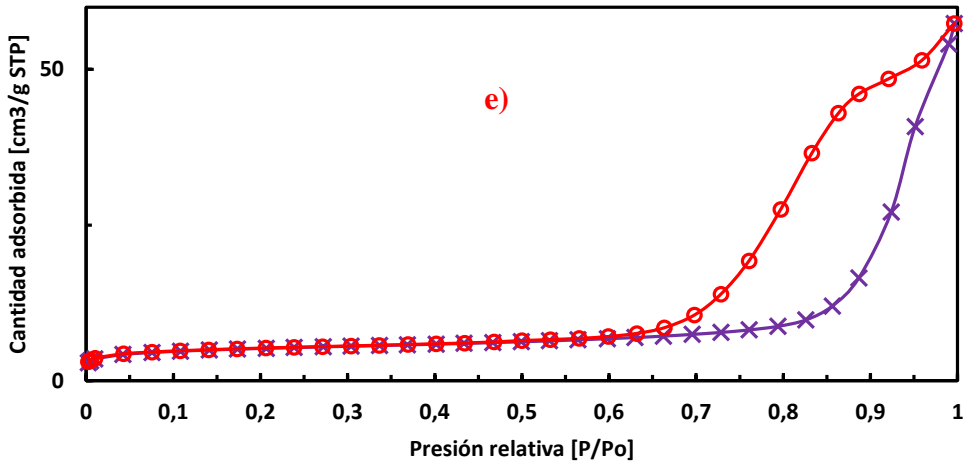
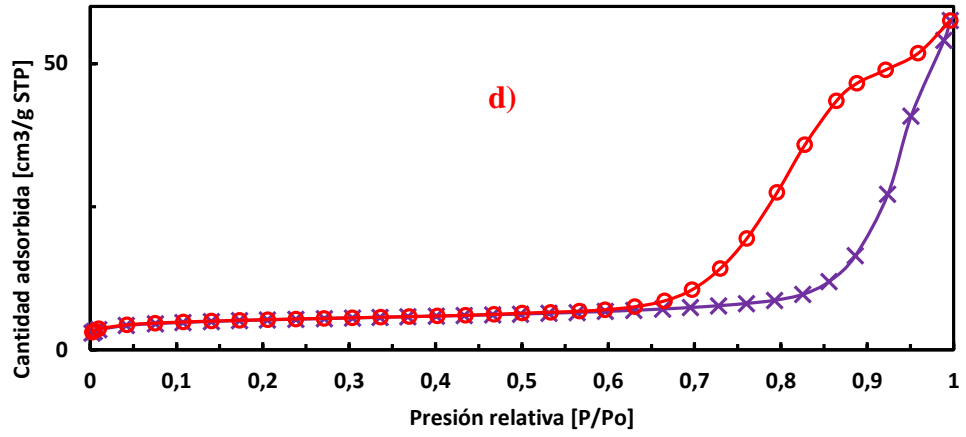
Energía de ablación [mJ]	Tiempo de ablación			
	t= 5min		t=10min	
	Volumen de agua [mL]			
	10	15	10	15
	Diámetro promedio D(50) de partícula [nm]			
120	16	26	12	10
	8	17	17	9
	17	20	15	9
130	16	19	11	18
	20	15	12	19
	14	22	12	20
140	25	16	24	27
	33	14	20	20
	35	13	22	24

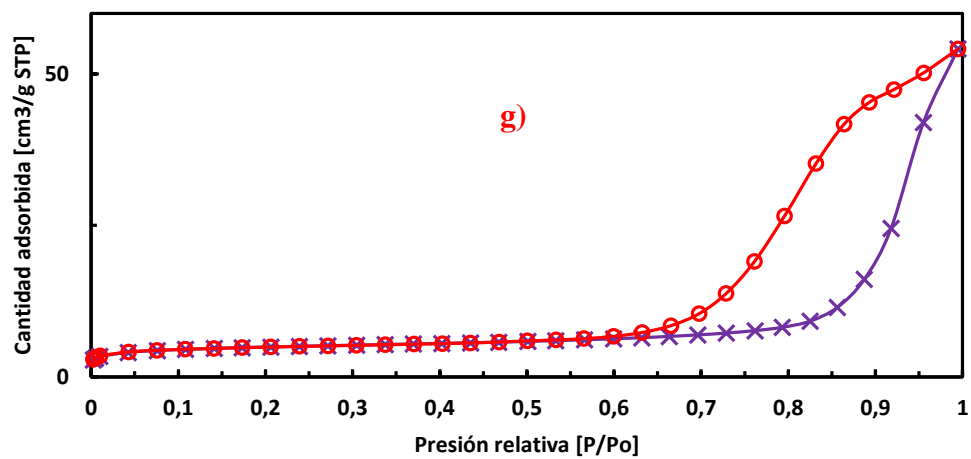


**Figura J.** Comparación de distribuciones de diámetros de partícula medidos por DLS para las muestras de AuNps: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5)

Apéndice K. Isotermas Adsorción-Desorción de N<sub>2</sub> de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>





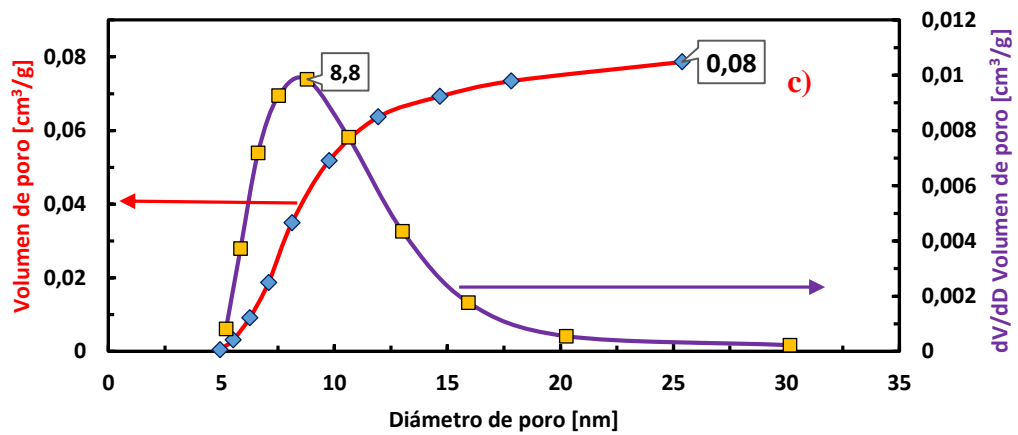
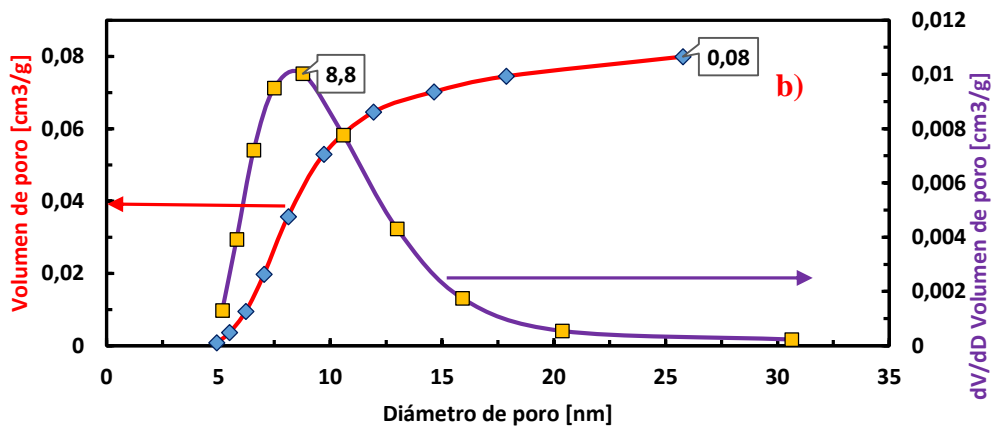
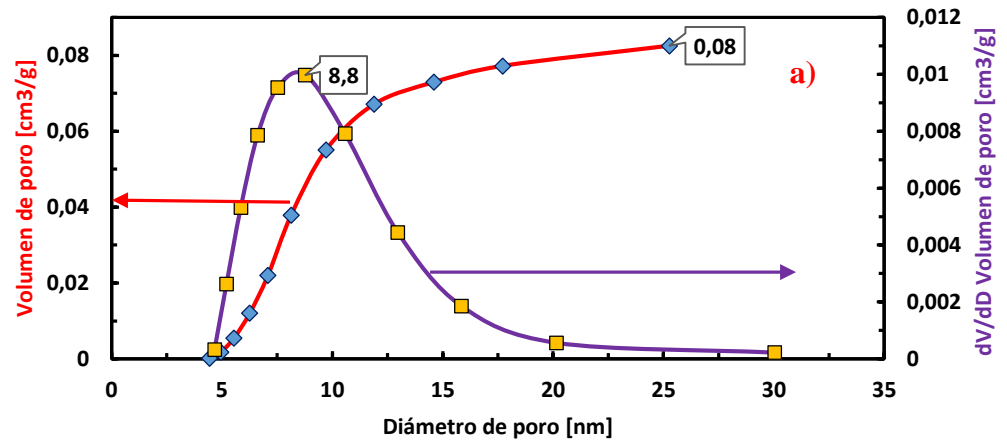


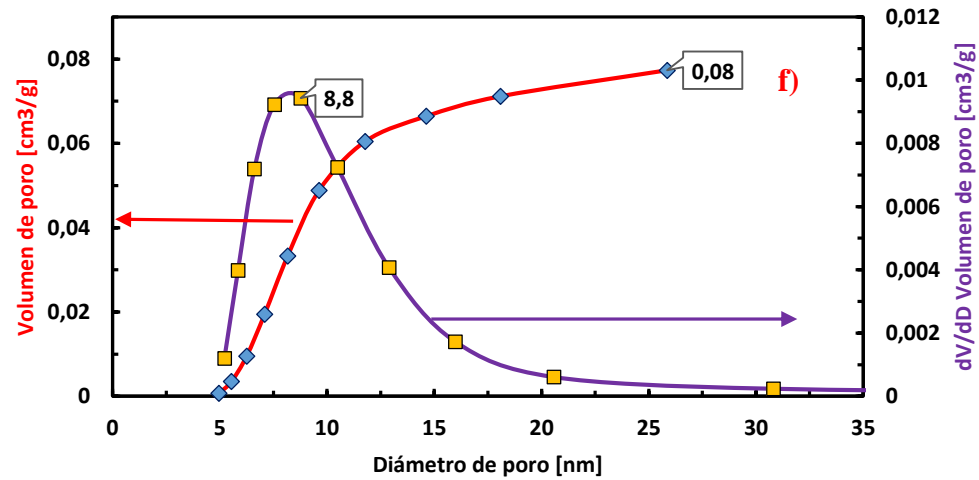
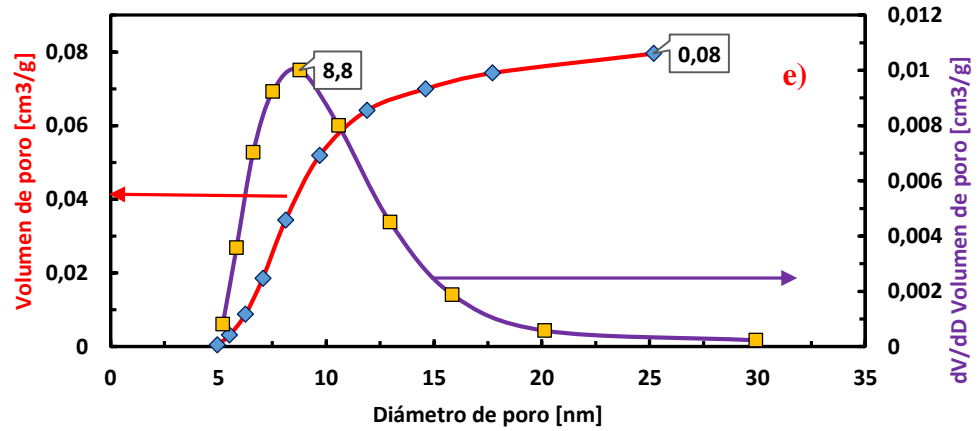
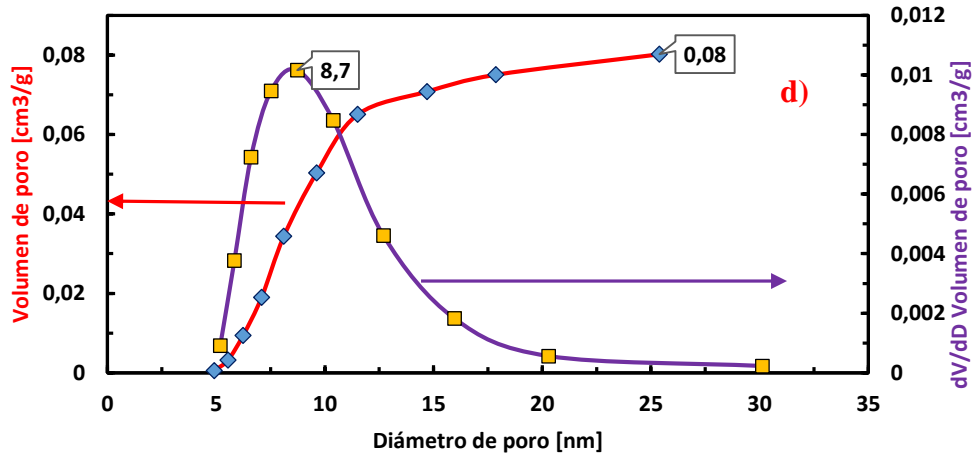
**Figura K.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> para catalizadores: a) Au(13) b) Au(21) , c) Au(17), d) Au(19), e) Au(31), f) Au(14)

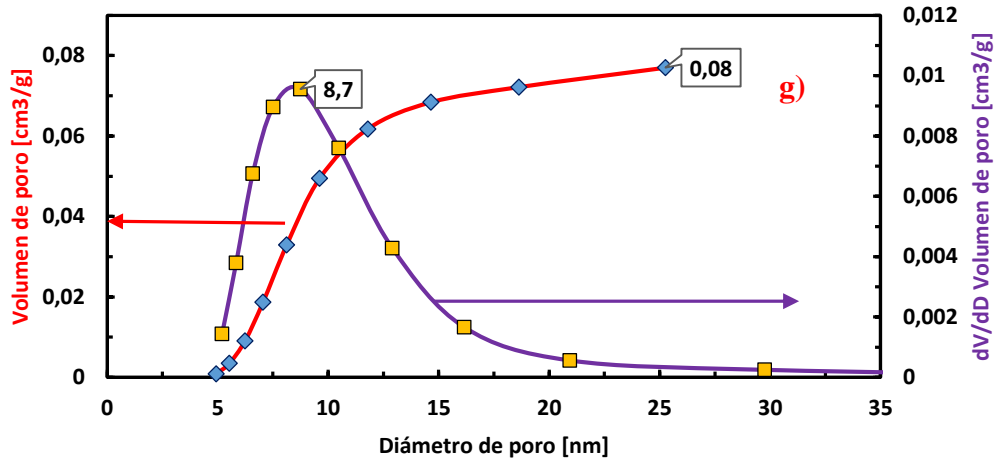
**Apéndice L. Resultados de Fisisorción de N<sub>2</sub> de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>****Tabla L.** *Resultados de fisisorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>.*

Catalizador	Área Superficial BET [m <sup>2</sup> /g]	Diámetro de poro [nm]	Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]
Au(120-10-5)	17,7	10,02	0,08
Au(120-15-5)	18,5	10,08	0,078
Au(130-10-5)	17,1	10,06	0,08
Au(130-15-5)	18,8	10,11	0,079
Au(140-10-5)	19,0	11,66	0,091
Au(140-15-5)	17,5	10,73	0,083
Sílice	19,0	9,81	0,082

Apéndice M. Volumen y Distribución de Tamaño de Poro de Catalizadores Au@SiO<sub>2</sub>







**Figura M.** Volumen y distribución de tamaño de poro para: a) sílice, b) Au(120-10-5) c) Au(120-15-5), d) Au(130-10-5), e) Au(130-15-5), f) Au(140-10-5), g) Au(140-15-5)

## Apéndice N. Caracterización de Catalizadores por XPS

## ESPECTROS XPS GENERALES

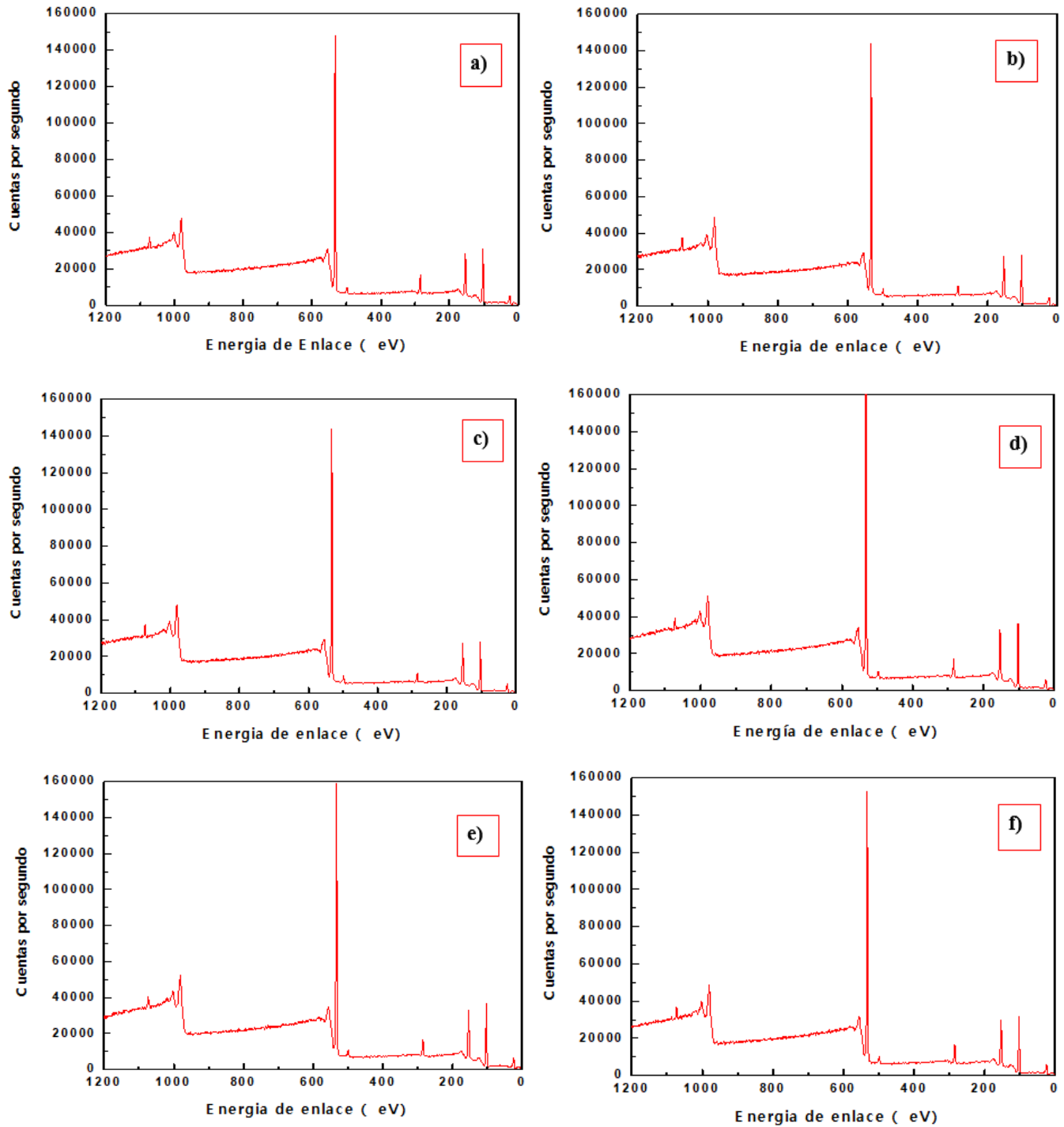


Figura N1. Espectros generales XPS obtenidos para catalizadores: a) Au(120-10-5) b) Au(120-15-5) , c) Au(130-10-5), d) Au(130-15-5), e) Au(140-10-5), f) Au(140-15-5)

ESPECTROS XPS DE Au DE ALTA RESOLUCIÓN

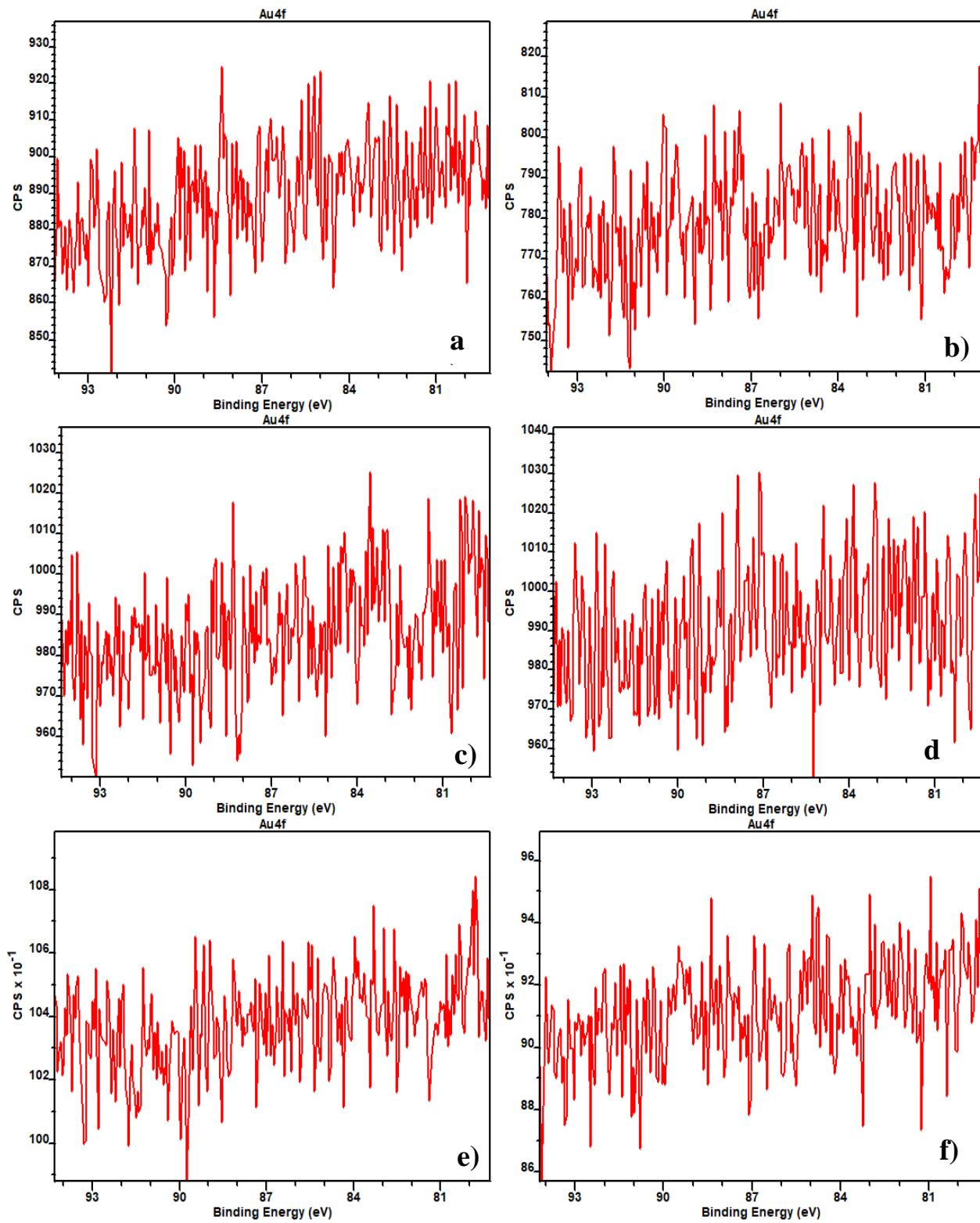


Figura N2. Espectros de oro de alta resolución para catalizadores: a) Au(13) b) Au(21) , c) Au(17), d) Au(19), e) Au(31), f) Au(14)

**Apéndice O. Resultados de Reacción a Través del Tiempo****Tabla O.** *Resultados de conversión de metano a través del tiempo*

Tiempo [min]	Conversión de CH <sub>4</sub>						
	SiO <sub>2</sub>	Au(120-10-5)	Au(120-15-5)	Au(130-10-5)	Au(130-15-5)	Au(140-10-5)	Au(140-15-5)
0	5%	9%	6%	2%	7%	6%	11%
20	8%	9%	6%	2%	8%	7%	12%
40	8%	10%	7%	3%	8%	6%	13%
60	8%	11%	7%	3%	9%	6%	13%
80	8%	11%	7%	5%	9%	6%	13%
100	9%	11%	7%	5%	9%	6%	14%
120	9%	11%	7%	5%	9%	6%	14%
140	9%	11%	7%	5%	9%	6%	14%
160	9%	11%	7%	5%	9%	6%	15%
180	9%	11%	7%	5%	9%	6%	15%
200	9%	11%	7%	5%	9%	6%	15%
220	9%	11%	7%	5%	9%	6%	15%
240	9%	11%	7%	5%	9%	6%	15%