



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

ESTUDIO DE CATALIZADOR TIPO NÚCLEO-CARCASA, $\text{Ca/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$,
APLICADO A LA REDUCCIÓN DE NO CON CO Y NAFTALENO EN PRESENCIA DE
OXÍGENO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION QUÍMICA

LUIS ALFREDO SÁNCHEZ CALDERÓN

PROFESOR GUÍA

PAULO ARAYA FIGUEROA

PROFESOR CO-GUÍA

SICHEM GUERRERO RUZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

JOAQUÍN CORTÉS GARRIDO

GONZALO ÁGUILA AVILÉS

SANTIAGO DE CHILE

2020

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL

GRADO DE: Magíster en Ciencias de la Ingeniería, mención Química.

POR: Luis Alfredo Sánchez Calderón

FECHA: 13/04/2020

PROFESOR GUÍA: Paulo Araya Figueroa

PROFESOR CO-GUÍA: Sichem Guerrero Ruz

ESTUDIO DE CATALIZADOR TIPO NÚCLEO-CARCASA, Ca/Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂, APLICADO A LA REDUCCIÓN DE NO CON CO Y NAFTALENO EN PRESENCIA DE OXÍGENO

En Chile, la contaminación intradomiciliaria es un problema producido principalmente por el uso de equipos a leña como estufas y cocinas. Este problema es más notorio en la Región de la Araucanía donde por razones culturales y económicas este combustible ha sido tradicionalmente ocupado. La contaminación consiste en emisión de gases y partículas nocivas para la salud humana. El origen de estos contaminantes se explica por las reacciones de combustión incompleta. Una combustión incompleta se da cuando los productos de combustión no son dióxido de carbono y agua y se producen, sobre todo, por combustionar leña húmeda en equipos de baja eficiencia.

Las reacciones de abatimiento de contaminantes generados en procesos de combustión han sido tradicionalmente catalizadas con metales nobles como el platino y paladio. Las ventajas de estos materiales son una alta actividad y gran estabilidad. Las desventajas están relacionadas con su escasez y alto valor comercial. Este trabajo estudió la síntesis y caracterización de catalizadores tipo núcleo-carcasa de titania-ceria. El objetivo fue producir compuestos inertes a partir de los contaminantes CO, NO y naftaleno en una atmósfera altamente oxidante.

Cinco soportes distintos fueron sintetizados por el método de micela inversa en los que se varió los espesores de ceria dopados con itria (estabilizador térmico). Los soportes fueron impregnados secuencialmente con distintas cantidades de cobre y calcio, y calcinados hasta los 500°C. En total se sintetizaron 15 catalizadores con distintas combinaciones de cargas de cerio, cobre y calcio. El catalizador con carga media de cerio, cobre y calcio (3Ca/2Cu/0.27YCeO₂@TiO₂) fue sintetizado 6 veces.

El catalizador se caracterizó mediante el área BET, Difracción de rayos X, reducción por temperatura programada, espectroscopía de infrarrojo con celda de gases, espectroscopía de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier (con esta técnica se propuso una vía de reacción aproximada), espectroscopía Raman y microscopia electrónica de barrido. Con el objetivo de determinar el mejor catalizador se utilizó el parámetro de T80 que es la temperatura a la que se alcanza una conversión de 80% de CO en la reacción con flujo de gases CO+NO+O₂.

La metodología estadística de superficie de respuesta encontró la composición ideal del catalizador: 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ de acuerdo al parámetro de la T80. En el caso de la reacción con naftaleno para el catalizador con cobre se obtuvo conversiones de CO y naftaleno totales y 63.88% de NO. El catalizador con cobre y calcio presenta las mismas conversiones de CO y naftaleno pero una conversión de 49.87% de NO, sin embargo produce menos NO₂. Se encontró que este catalizador de titanio, cerio, itrio, cobre y calcio es una alternativa a los catalizadores con metales nobles pues permitirían reducir la contaminación intradomiciliaria si se los usa en estufas, sin aumentar considerablemente el valor de comercialización.

Dedicatoria

A Dios.

A mi padre Armando, madre Tania, a Tian, Nico y Agus. A toda mi familia.

A mis amigos y a Andrea.

Agradecimientos

A Dios.

A mis padres Armando y Tania por apoyarme durante mis estudios con su amor, esfuerzo y tiempo. A Tian, Nico y Agus por estar pendientes de mí y visitarme. Al resto de la familia por hacerme sentir su cercanía.

A mis profesores y amigos de Ecuador, sobre todo a los del Colegio Intisana y la Universidad San Francisco de Quito que me formaron en el camino. A Andrea por su cariño a pesar de la distancia.

A mis amigos de Chile por hacerme sentir como uno más después de solo dos años de estar en este lindo país, sobre todo a María Eugenia Barros.

A los profesores y funcionarios de la Universidad de Chile por sus sabios consejo y palabras de aliento, sobre todo a mi profesor guía Dr. Paulo Araya, a los Doctores Francisco Gracia y Carlos Navas; a los Señores Sergio Quinteros y Francisco Díaz; y a la Señora Celinda Inda.

Al Green Technology Research Group de la Universidad de Los Andes por permitirme realizar los estudios experimentales de mi tesis, especialmente a mi profesor co-guía Dr. Sichem Guerrero por su incansable ayuda durante el trabajo de investigación.

Finalmente, al Proyecto Fondecyt Regular 1160721 y al FONDEF IDEA ID16I0358 por financiar el presente trabajo.

Tabla de contenido

Resumen.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Tabla de contenido.....	v
Índice de Tablas.....	vii
Índice de Figuras.....	viii
I. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes generales.....	1
1.2. Antecedentes específicos.....	3
1.2.1. Introducción a los catalizadores.....	3
1.2.2. Papel del soporte.....	4
1.2.3. Síntesis del soporte.....	5
1.2.4. Catalizador.....	7
1.2.5. Mecanismo de reacción.....	8
1.2.6. Técnicas analíticas.....	9
1.2.7. Métodos estadísticos de superficie de respuesta.....	11
1.3. Hipótesis y objetivos.....	13
1.3.1. Hipótesis.....	13
1.3.2. Objetivo general.....	13
1.3.3. Objetivos específicos.....	14
II. Materiales y metodología.....	15
2.1. Reactivos y equipos utilizados.....	15
2.1.1. Reactivos líquidos.....	15
2.1.2. Reactivos sólidos.....	15
2.1.3. Reactivos gaseosos.....	15
2.1.4. Equipos.....	15
2.1.5. Unidad de reacción.....	16
2.2. Preparación de catalizadores.....	17
2.2.1. Método de microemulsión inversa.....	17
2.2.2. Filtración al vacío para eliminación de compuestos orgánicos.....	18
2.2.3. Calcinación.....	18
2.2.4. Método de impregnación húmeda.....	19
2.3. Técnicas de caracterización.....	22
2.3.1. Área específica BET y distribución de tamaño de poro.....	22
2.3.2. Difracción de rayos X (XRD).....	23
2.3.3. Espectroscopia Raman.....	23
2.3.4. Reducción con temperatura programada.....	23
2.3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFTS).....	25
2.4. Actividad de catalizadores.....	26
2.4.1. Reducción de NO con CO en presencia de O ₂	26
2.4.2. Oxidación de naftaleno con O ₂	28
2.4.3. Oxidación de naftaleno y CO.....	28
2.4.4. Reducción de NO con CO y naftaleno.....	28
III. Resultados.....	29
3.1. Actividad catalítica de los catalizadores.....	29

3.1.1. Mejor serie de catalizadores Ca/Cu/Y ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ determinada por Metodología de superficie de respuesta.....	29
3.1.2. Actividad catalítica de 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ en una corriente de gases CO, O ₂ y NO balanceados en He.....	40
3.1.3. Oxidación de Naftaleno.....	42
3.2. Caracterización.....	45
3.2.1. Área específica BET y distribución de tamaño de poro.....	45
3.2.2. Difracción de rayos X (XRD).....	53
3.2.3. Espectroscopia Raman.....	55
3.2.4. Reducción con temperatura programada (TPR).....	57
3.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFTS).....	61
3.2.6. Microscopia electrónica SEM.....	72
3.3. Comparación con catalizador sintetizado en base a metales nobles.....	73
IV. Conclusiones.....	75
V. Bibliografía.....	76
ANEXOS.....	82

Índice de tablas

Tabla 1: Temperatura de la mufla en función del tiempo para la calcinación.....	18
Tabla 2: Límites de cada factor para la metodología de superficie de respuesta	19
Tabla 3: Diseño de 20 experimentos realizado por el Software Design Expert 11	20
Tabla 4: Combinaciones de distintas cantidades de ceria y cobre en el catalizador	21
Tabla 5: Combinaciones de espesores de ceria y porcentajes de cobre y calcio para sintetizar 15 catalizadores distintos	22
Tabla 6: Rampa de temperatura para la calcinación del catalizador antes de la TPR	24
Tabla 7: Rampa de temperatura para la reducción a temperatura programada	24
Tabla 8: Rampa de temperatura para la reducción previa a DRIFTS	25
Tabla 9: Rampa de temperatura para reducción previa la determinación de actividad	27
Tabla 10: Rampa de temperatura para la reacción	27
Tabla 11: Diseño de 20 experimentos realizado por el Software Design Expert 11.....	30
Tabla 12: Análisis de varianza.....	31
Tabla 13: Otros datos estadísticos.....	32
Tabla 14: Actividad catalítica de los 4 catalizadores de la serie 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	42
Tabla 15: Comparación de áreas y volúmenes de las 4 muestras analizadas.....	52
Tabla 16: Relación entre Área BET y actividad catalítica.....	53
Tabla 17: Relación entre temperatura de reducción y actividad catalítica.....	60
Tabla 18: Comparación de principales compuestos adsorbidos a los 4 materiales estudiados en la reacción con CO+NO+O ₂	62

Índice de figuras

Figura 1: Comparación de emisiones de MP según equipo de calefacción.....	1
Figura 2. Soporte tipo core-shell sobre el que se impregnará la fase activa.....	4
Figura 3: Iones nitrato y sulfato (más estable).....	5
Figura 4: Tipos de emulsiones. A muestra una micela con la fase acuosa fuera. B muestra una micela inversa con la fase acuosa dentro.....	6
Figura 5: Interacción entre monóxido de carbono, óxido nítrico, Cu^{2+} y vacancias de oxígeno para formar nitrógeno y dióxido de carbono en un soporte de ceria.....	9
Figura 6: De izquierda a derecha punto estacionario máximo, mínimo y de silla.	13
Figura 7: Diseño simplificado de la unidad de reacción. Todos los gases están almacenados en cilindros, salvo el naftaleno, el cual antes se acondiciona en un baño de agua. Los gases específicos de cada reacción se mezclan antes de entrar al reactor. Figura hecha con el Software SmartDraw.....	17
Figura 8: Rampa de temperatura para la mufla. Temperatura en función del tiempo transcurrido.....	19
Figura 9: Rampa de temperatura para la calcinación previa la TPR.....	24
Figura 10: Rampa de temperatura para la reducción a temperatura programada...	25
Figura 11: Rampa de temperatura para la reducción previa a DRIFTS.....	26
Figura 12: Rampa de temperatura para reducción previa la determinación de actividad.....	27
Figura 13: Rampa de temperatura para la reacción.....	28
Figura 14: Modelos posibles para la metodología de superficie de respuesta en el Software Expert Design.....	31
Figura 15: Valor predicho vs valor real.....	33
Figura 16: Relación entre T80 y cargas de calcio y cobre con una carga de ceria de 0.14 [nm], 0.28 [nm] y 0.41 [nm] respectivamente (de arriba a abajo). Los ejes horizontales muestran la carga en porcentaje de calcio y cobre. El eje vertical muestra la Temperatura a la que se convierte el 80% del CO (T80) y que se busca minimizar.....	34
Figura 17: Espacio de diseño para la optimización de cargas de cerio, cobre y calcio con respecto a la T80.....	35
Figura 18: Función de optimización de Design Expert para encontrar la T80 mínima.....	36
Figura 19: Mínimo global de la T80.....	37
Figura 20: Gráfico de 3 dimensiones de la T80 óptima en función de carga de calcio y cobre con una carga de cerio de 0.141214 [nm].....	37
Figura 21: Gráfico de contorno de la T80 en función de calcio y cobre y con una carga de cerio constante de 0.141214 [nm].....	38
Figura 22: Gráfico de contorno de la T80 en función de cerio y cobre y con una carga de calcio constante de 1.81079%.....	39
Figura 23: Gráfico de contorno de la T80 en función de las cargas de calcio y cerio, con una carga de cobre de 2.5946%.....	40
Figura 24: Actividad catalítica del CO, NO y O_2 en presencia del catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2/\text{TiO}_2$	41
Figura 25: Conversión de CO para la mejor serie con gases de combustión CO, NO, O_2 y naftaleno.....	42

Figura 26: Conversión de NO en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O ₂ y naftaleno.....	43
Figura 27: Conversión de naftaleno en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O ₂ y naftaleno.....	43
Figura 28: Formación de NO ₂ en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O ₂ y naftaleno.....	44
Figura 29: Isoterma de adsorción y desorción de 0.14YCeO ₂ @TiO ₂	45
Figura 30: Isoterma de adsorción y desorción de 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	46
Figura 31: Isoterma de adsorción y desorción de 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	47
Figura 32: Isoterma de adsorción y desorción de 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	47
Figura 33: Volumen de poro acumulado y distribución tamaño de poro para el soporte 0.14YCeO ₂ @TiO ₂	48
Figura 34: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro en función del radio del poro de muestra 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	49
Figura 35: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro para muestra 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	50
Figura 36: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro para muestra 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	51
Figura 37: Distribución de tamaño de poro en función del radio de poro para las 4 muestras analizadas.....	52
Figura 38: Difractograma de las 4 muestras analizadas.....	54
Figura 39: Espectros de Raman en reacción de CO+NO+O ₂ en 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ previa reducción.....	55
Figura 40: Espectros de Raman en reacción de CO+NO+O ₂ en 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ previa reducción.....	56
Figura 41: Espectros de Raman en reacción de CO+NO+O ₂ en 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ previa reducción.....	56
Figura 42: Reducción con temperatura programada con hidrógeno para las muestras de (abajo hacia arriba) 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	58
Figura 43: Deconvolución de la primera banda del TPR para el catalizador 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	59
Figura 44: Deconvolución de la primera banda del TPR para el catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	60
Figura 45: DRIFTS del abatimiento de CO y NO en presencia de A) 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ B) 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ C) 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ D) 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	61
Figura 46: DRIFTS para la reacción de CO+O ₂ en presencia de A) 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , B) 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , C) 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y D) 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	64
Figura 47: DRIFTS para la reacción de NO+O ₂ en presencia de A) 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , B) 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , C) 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y D) 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	65
Figura 48: DRIFTS para la reacción de CO+NO+O ₂ +naftaleno en presencia de A) 0.05YCeO ₂ @TiO ₂ , B) 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , C) 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y D) 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	66
Figura 49: DRIFTS para la reacción de O ₂ +naftaleno en presencia de A)	

0.05YCeO ₂ @TiO ₂ , B) 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , C) 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y D) 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	67
Figura 50: Adsorción del CO como carbonato.....	69
Figura 51: Adsorción del naftaleno como carbonato monodentado.....	70
Figura 52: Adsorción del NO como nitrato monodentado sobre calcio y cobre...	71
Figura 53: Reacción final de reducción de compuestos de nitrógeno y oxidación de compuestos de carbono.....	72
Figura 54: Microscopia SEM para el soporte 0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , 1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ , 2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂ y 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	73
Figura 55: Conversión de CO en función de la temperatura.....	82
Figura 56: Conversión de NO en función de la temperatura.....	83

I. Introducción

1.1. Antecedentes generales

La Inglaterra del siglo XIX inició una revolución industrial que cambió el mundo social, económica y ambientalmente. Durante decenas de milenios la humanidad había estado, fundamentalmente, dedicada a la agricultura y a la ganadería. De repente, el uso industrial de fuentes de energía fósiles y biomasa supuso una mejora considerable en la calidad de vida pero también nuevos desafíos que están aún por resolverse. Uno de ellos es la contaminación del aire causada por automóviles, plantas de energía, fuentes industriales y urbanas (Block & Hanrahan, 2009).

En Chile, un problema importante relacionado con la contaminación del aire es la combustión de leña húmeda en equipos de baja eficiencia (Venegas Llanos, 2018). Esta combustión empeora la calidad del aire y genera contaminantes potencialmente tóxicos para la salud humana (Figura 1). Se puede encontrar en cantidades excesivas los siguientes contaminantes: material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), benceno, butadieno, hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs). Estos compuestos pueden generar enfermedades respiratorias, cardiovasculares y muertes prematuras (J. Zhang & Smith, 2007).

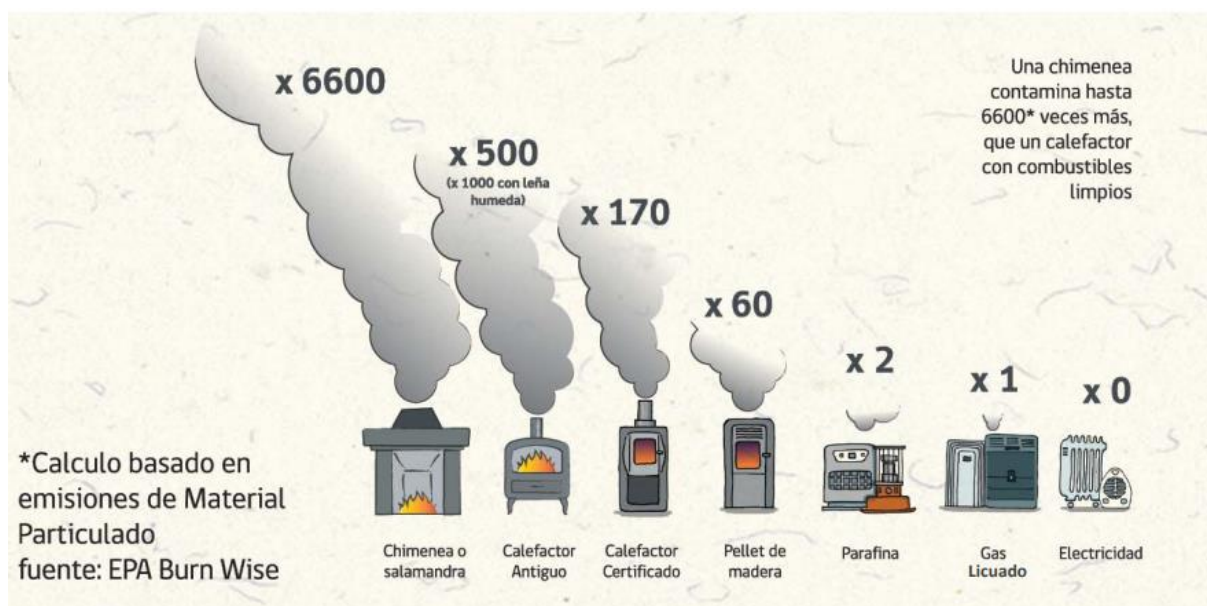


Figura 1: Comparación de emisiones de MP según equipo de calefacción (MMAC, 2016)

En la actualidad, de O'Higgins a Aysén, el 81% de la energía de calefacción proviene de leña. A pesar de esto, la leña no está reconocida como combustible en la legislación chilena, lo cual conlleva a un mercado desregulado. Esto conduce a que la leña disponible a la venta, no tenga restricciones en su calidad, inclusive comercializándose de forma húmeda. No obstante lo anterior, existen iniciativas para reducir las emisiones por combustión de biomasa. El Ministerio

del Medio Ambiente de Chile estableció normas para regular las emisiones de material particulado provenientes de calefactores de potencia igual o menor a 25 kW que utilicen como combustible leña o sus derivados (Ministerio de Medio Ambiente de Chile, 2014). Asimismo, el Programa de fomento productivo o *Programa más leña seca* considera un subsidio a productores y comerciantes de leña seca residencial. Además, en la Araucanía opera la Guía de calefacción sustentable que permite canjear un calefactor viejo por uno nuevo de alta eficiencia. Finalmente, también se ha trabajado en aislamiento térmico de hogares.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son compuestos tóxicos y contaminantes en reacciones de combustión. Se cree que tienen un rol relevante en afecciones broncopulmonares. Además, ambientalmente participan en la generación de lluvia ácida y en su consecuente degradación de bosques, cosechas y construcciones. A nivel mundial, los países con más emisiones de NO_x son China, Estados Unidos y Brasil. En Chile, específicamente en la Región Metropolitana, las emisiones de NO_x han estado al alza en los últimos años.

Existen tres principales mecanismos por los cuales se originan los NO_x : Prompt, combustible y térmico. El NO_x Prompt es el resultado de la reacción entre nitrógenos atmosféricos y radicales de hidrocarburo mediante compuestos intermedios como HCN y H_2CN . El NO_x Combustible se origina del nitrógeno en las moléculas del combustible. Al combustionar, parte de estos átomos forman nitrógeno molecular inerte y otra parte NO_x mediante compuestos intermedios como CN, HCN, NH y NH_2 . Finalmente, el último mecanismo de formación de NO_x es el Térmico, en el que nitrógeno y oxígeno de la atmósfera reaccionan a temperaturas superiores a 1000°C formando NO_x (Bormann, 2015).

Algunas soluciones para reducir la contaminación por NO_x son: filtros antipartículas (DPF por sus siglas en inglés), la reducción catalítica selectiva (SCR por sus siglas en inglés), los convertidores de oxidación catalítica, los catalizadores de tres vías, y los catalizadores de oxidación de diésel (DOC por sus siglas en inglés). Otra solución alternativa es el uso de un catalizador sólido para una reacción de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR). La reacción NSR tiene dos etapas. Durante la primera, con exceso de oxígeno, los NO_x son adsorbidos en la superficie del catalizador. Luego, en la segunda etapa, con ausencia de oxígeno, los compuestos adsorbidos se reducen para formar N_2 (Guerrero, Guzmán Olivares, Aguila, & Araya, 2009).

La catálisis de contaminantes de combustión está mayormente reportada en la bibliografía con metales nobles. Asimismo, industrialmente, los metales nobles se emplean de forma preferente. Por ejemplo, en Estados Unidos y Europa se usan catalizadores de paladio, platino y rubidio soportados en cerámicas y aplicados para la eliminación de contaminantes desde estufas. El mayor inconveniente del uso de metales nobles es su costo, ya que una estufa con estos materiales puede costar hasta USD 2500 (López, 2017). Por este motivo, el estudio de una alternativa a los metales nobles es importante.

En los últimos años también se han empezado a estudiar metales de transición y óxidos metálicos (Ferrandon, Carnö, Järås, & Björnbom, 1999). Se han obtenido buenos resultados con estos catalizadores para la oxidación de CO, hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles. Para esto se han probado metales como cobre, cerio y titanio.

El presente estudio propone la utilización de un catalizador del tipo núcleo-coraza (core-shell). Inicialmente, los investigadores se interesaron en nanopartículas porque tenían mejores propiedades que materiales bulk. A finales de la década de los 80's, se descubrió que compuestos heterogéneos tenían mayor eficiencia que materiales homogéneos. De hecho, muchas veces los materiales heterogéneos tenían nuevas propiedades. Finalmente, en la década de los 90's, al

sintetizar estos materiales de forma concéntrica se adopta el nombre de nanopartículas núcleo-coraza (core-shell) (Ghosh Chaudhuri & Paria, 2012).

La composición del catalizador del trabajo será dióxido de titanio en el núcleo o core, mientras que la coraza o shell será una combinación de dióxido de cerio y trióxido de diitrio (este último otorga alta estabilidad térmica a la mezcla). Finalmente, esta estructura core-shell estará impregnada con cobre y con calcio (Bormann, Rodríguez, Araya, & Guerrero, 2016). Se usa este tipo de nanopartícula porque tiene alta estabilidad térmica/química y por su reciclabilidad (B. Huang, Yu, Sheng, & Yang, 2017). Además, al ser el calcio un metal alcalinotérreo con gran electroafinidad, facilita la reducción de los óxidos de nitrógeno (Monticelli, Loenders, Jacobs, & Martens, 1999).

Las reacciones que busca catalizar este material core-shell de forma simultánea, son la oxidación de CO y la reducción de NO en una atmósfera altamente oxidante (en presencia de moléculas de oxígeno). Los productos finales de estas reacciones serán CO₂ (por la oxidación de CO) y N₂ (por la reducción de NO). Durante estas reacciones simultáneas se utilizan condiciones altamente oxidantes para recrear las condiciones reales de combustión en una estufa de una vivienda expuesta al aire. El gran reto que plantea el estudio es utilizar al NO como agente oxidante del CO y al CO como agente reductor del NO, lo cual es no trivial pues el CO tiende a oxidarse de forma natural en presencia de oxígeno (perdiéndose el rol reductor del NO). En resumen, se busca sintetizar un soporte core-shell impregnado con cobre y calcio que incorpore simultáneamente la capacidad de oxidar el CO y reducir el NO en presencia de oxígeno.

1.2. Antecedentes específicos

1.2.1. Introducción a los catalizadores

Un catalizador es un material presente en una reacción pero que no participa como reactivo ni como producto. Tiene la función de acelerar un proceso termodinámicamente favorable, manteniendo la misma reacción global pero con un mecanismo de reacción que puede ser distinto al que había antes de emplear el catalizador. El catalizador tiene dos componentes principales: el soporte sólido y la fase activa. El soporte sólido es una matriz en la que se deposita la fase activa. Por lo tanto, se busca que tenga una alta área superficial. Para tener un alta área superficial puede ser un material altamente poroso como la alúmina o la zeolita, o ser un sólido no poroso con partículas muy pequeñas (nanopartículas). En el segundo caso, se puede hablar de una pseudoporosidad intersticial en la que los intersticios entre las nanopartículas juegan el papel de poros, si bien estrictamente no lo son. La fase activa es la responsable de la actividad catalítica del material. Generalmente está compuesta por metales u óxidos o una mezcla de ellos. Los metales más comunes son el platino, oro, rubidio y cobre. Los óxidos más comunes son la titania, ceria y sílice. La ceria (CeO₂) es un óxido interesante porque tiene una alta área superficial y buenas propiedades redox (García, Solsona, & Taylor, 2006). Otro óxido mixto con comportamiento similar es el CeO₂- ZrO₂ (Bampenrat, Meeyoo, Kitiyanan, Rangsunvigit, & Rirkosomboon, 2008).

En la industria de la combustión, los primeros catalizadores utilizados fueron los de Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR) en 1994 por Toyota y están basados en catalizadores

de 3 vías (TWC). Un TWC está constituido por un metal noble soportado en algún material de alta área superficial como alúmina, zirconia y titania, y un componente capaz de almacenar NO_x como bario, potasio, calcio y magnesio (Dziembaj et al., 2010). El nombre de catalizadores de tres vías se debe a que la oxidación y reducción ocurren en tres ciclos. Durante la primera etapa el NO se oxida a NO_2 y este a su vez se adsorbe en el bario en forma de nitratos y nitritos. Luego, los nitratos y nitritos se reducen a nitrógeno molecular inerte. El segundo ciclo se refiere a la oxidación de monóxido de carbono. Finalmente, el tercer ciclo se refiere a la oxidación de hidrocarburos remanentes. El catalizador NSR más estudiado es el $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ y fue propuesto por Toyota. Este catalizador tiene un buen desempeño pero tiene un costo muy alto por el uso de platino. Como se explicó previamente, los óxidos también tienen una actividad catalítica considerable, por lo que se podría reemplazar el platino por un material más barato, por ejemplo un óxido de metal de transición como cobre. El óxido de cobre ha mostrado buenos resultados en la incineración de compuestos orgánicos volátiles. Se ha demostrado que la actividad catalítica para este material depende en gran medida de su síntesis y activación (Guzmán Olivares, 2010).

Como se mencionó anteriormente, en el presente trabajo se sintetizará un catalizador del tipo núcleo-coraza (core-shell) por el método de la micela inversa. El core será dióxido de titanio, mientras que el shell, por su parte, estará formado por dióxido de cerio estabilizado con trióxido de diitrio (Figura 2). La inclusión de itria favorece la estabilidad térmica del material y facilita la movilidad de especies de oxígeno superficial. Esta configuración núcleo-coraza puede favorecer la formación de especies activas de oxígeno, las que en nuestro caso pueden favorecer a los procesos redox durante la reducción de NO con CO (Trovarelli et al., 1997).

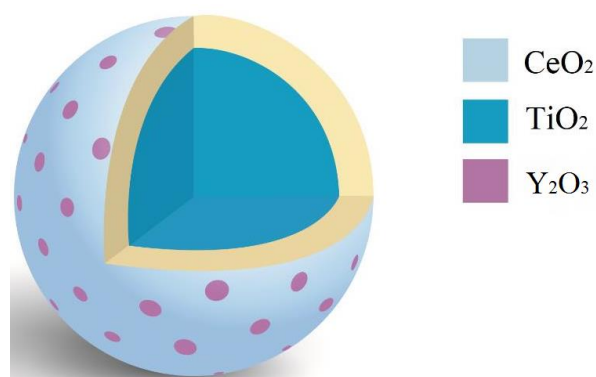


Figura 2: Soporte tipo core-shell sobre el que se impregnará la fase activa (Venegas Llanos, 2018)

1.2.2. Papel del soporte

Un soporte debe tener un alta área superficial por unidad de masa para que la fase activa pueda estar lo más dispersa posible. Otra característica importante de un soporte es la estabilidad. Esto se debe a las condiciones de reacción que pueden tener temperaturas y presiones altas o bajas, lo cual puede llevar al colapso del área superficial por estrés térmico. Además de este tipo de estabilidad, se espera que un soporte sea resistente a todos los compuestos intermedios de la reacción que pretende catalizar.

La reacción particular de este estudio busca catalizar gases de combustión. Un factor a considerar en las reacciones de combustión son los gases que se generan. Por una parte se espera que se generen gases propios de una combustión completa de material orgánico, es decir, agua y dióxido de carbono. Por otra parte también se generan gases como sulfuros, sulfatos y nitratos.

En el caso que el material combustible tenga átomos de azufre, se formarán sulfuros. Los sulfuros se oxidarán con el oxígeno del aire para formar sulfatos. Los sulfatos se adsorben en los espacios que habían sido pensados para los nitratos (Hirata, Hachisuka, Ikeda, Tsuji, & Matsumoto, 2001). Esto se debe a que los sulfatos tienen más estabilidad que los nitratos (Figura 3).

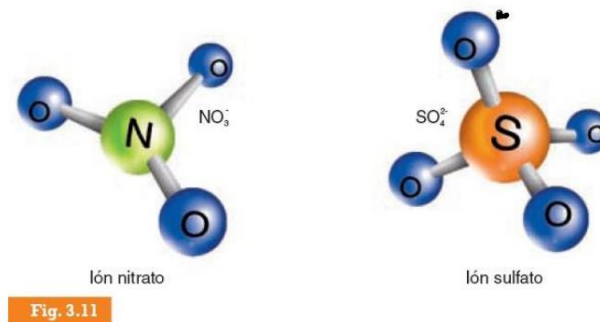


Figura 3: Iones nitrato y sulfato (más estable) (Colegio Balder, 2019)

Hay dos tipos de reacciones de acuerdo a las condiciones oxidantes. Se dice que hay condiciones pobres cuando el oxígeno es abundante. En este caso, los sulfatos tienden a formar un bulk (bulto) alrededor de los sitios de adsorción. El bulk es difícil de eliminar y limita considerablemente la capacidad de almacenamiento (Sedlmair, Seshan, Jentys, & Lercher, 2002).

Se dice que hay condiciones ricas cuando el oxígeno es escaso. En este caso, el azufre del combustible se transforma en sulfuro. El sulfuro rodea la fase activa encargada de la oxidación, bloqueando así la reacción redox. Esto se explica porque al haber escasez de oxígeno, los sulfuros no se pueden oxidar a sulfatos (Fridell et al., 2001).

La titania TiO_2 es de gran interés con relación a los compuestos sulfurados. Se ha demostrado en un catalizador con soporte alúmina que su resistencia a los sulfatos aumenta al agregar TiO_2 . La titania reduce el sulfato almacenado, tanto en cantidad como en tamaño. Al mismo tiempo, el rendimiento en la adsorción de NO_x se mantiene constante. Las partículas de sulfato son fácilmente descompuestas en condiciones reductoras, siempre y cuando tengan un tamaño menor (Takeuchi & Matsumoto, 2004).

1.2.3. Síntesis del soporte

Cuando una fase acuosa entra en contacto con una fase orgánica y en presencia de un tensoactivo se forman tres tipos de mezcla. Cuando las dos fases están en alta concentración hay una fase bicontinua con forma indefinida. Cuando la fase acuosa tiene concentración alta se trata de una

micela con fase continua de agua y gotas de fase orgánica. Finalmente, cuando la fase orgánica tiene alta concentración se obtendrá una micela inversa con fase continua orgánica y gotas de fase acuosa (Tadros, 2013). Esta última emulsión es la deseada en la síntesis de soportes sólidos, donde la fase acuosa se puede utilizar como un reactor donde se forman las partículas de soporte o catalizador. La micela y micela inversa se muestran en la Figura 4.

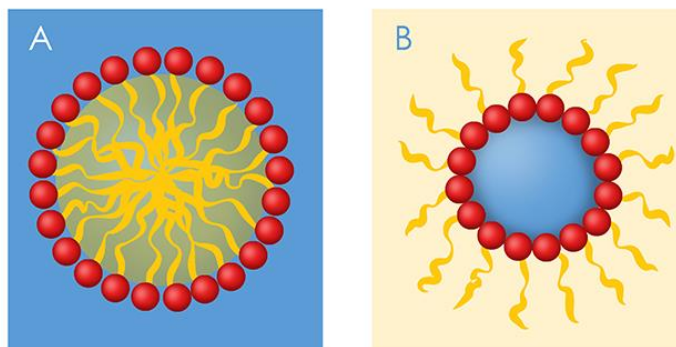


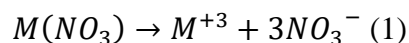
Figura 4: Tipos de emulsiones. A muestra una micela con la fase acuosa fuera. B muestra una micela inversa con la fase acuosa dentro (Ramos Martínez, 2015).

En la micela inversa, la cantidad de gotas depende de la cantidad de agua y el tamaño de las gotas está determinado por la fase orgánica y el tensoactivo. La concentración del tensoactivo está relacionada con la concentración micelar crítica, que es la concentración del tensoactivo en que se forma la micela (Muller, 1994). Experimentalmente hay varias formas de saber que se ha llegado a este punto como un cambio brusco de tensión superficial, conductividad, viscosidad del sistema, pH del sistema y tamaño e interacción de las micelas. La microestructura de las micelas depende de la naturaleza del tensoactivo, las concentraciones, la temperatura y la estructura molecular de la fase orgánica.

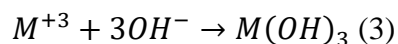
En esta investigación se utilizará como fase acuosa los precursores disueltos y como fase orgánica isooctano. El tensoactivo a utilizar es Tomadol 91-6 que es un surfactante comercial. Los tensoactivos se caracterizan por tener una estructura polar y una no-polar en la misma molécula (Nakama, 2017). Esta afinidad dual se explica por el gran tamaño de estas moléculas con zonas polares y apolares separadas. El tensoactivo se encarga de impedir el movimiento de moléculas entre fases, lo que genera una disminución en la tensión superficial. El Tomadol 91-6 es un alcohol polietoxilado con 6 unidades de óxido de etileno por mol de alcohol y tiene una cadena media de 10 carbonos. Pentanol se agrega para darle estabilidad a la micela (Zarur, Mehenti, Heibel, & Ying, 2000).

La apariencia de la micela a simple vista es homogénea porque es macroscópicamente estable, sin embargo, molecularmente es heterogénea y ópticamente isotrópica y estable (Eriksson, Nylén, Rojas, & Boutonnet, 2004).

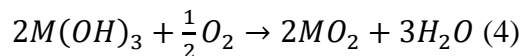
El mecanismo de reacción de la síntesis comienza con la disociación de los precursores en agua.



Los cationes metálicos reaccionan debido al medio alcalino formado por el amoníaco.



Finalmente en la calcinación se forma el producto requerido.



1.2.4. Catalizador

El cobre se caracteriza por ser un catalizador metálico activo y estable. Específicamente, el óxido de cobre soportado en óxido de cerio tiene una buena actividad catalítica para la oxidación de CO. El rendimiento de esta mezcla de óxidos es sobresaliente y comparable con el de metales preciosos. El óxido de cobre está frecuentemente soportado en óxidos de cerio, aluminio, zirconio y titanio. La actividad catalítica se asocia a la formación de sitios activos en la interfase donde el monóxido de carbono puede obtener fácilmente un oxígeno superficial. Luego, la vacante de oxígeno generada es ocupada por oxígeno de la fase gaseosa. El movimiento de oxígeno ocurre desde el cerio hasta el cobre. La alta actividad también se explica por los bajos estados de oxidación del cobre (Yao et al., 2013).

En cuanto a la eliminación de los óxidos de nitrógeno, primero se busca la oxidación del NO a NO₂. Este proceso tradicionalmente ocurre con metales nobles como el platino. Los metales nobles participan en el proceso durante la adsorción y desorción por su proximidad al material de almacenamiento. Los metales nobles oxidan nitritos y adsorben nitratos. Los siguientes metales nobles tienen una buena actividad catalítica paralela reacción (de menor a mayor actividad): paladio, platino, rodio (H. Y. Huang, Long, & Yang, 2001).

El cobre también es un buen catalizador de la reacción permitiendo la reducción de NO en paralelo con la oxidación de CO. Está reportado que el cobre exhibe sitios activos cuando está bien disperso y en contacto con el soporte. Para la reducción de NO es necesario que esta especie primero se oxide a NO₂ y justamente el cobre cataliza esta reacción. Una vez que el cobre oxida NO, el NO₂ forma complejos nitro/nitrito y nitrato superficiales. Esto está reportado en la literatura para el Cu-ZSM-5 como se muestra a continuación:



Esto significa que a mayor carga de cobre habrá más oxidación de NO hasta cierto límite (López-Suárez, Bueno-López, & Illán-Gómez., 2008).

El soporte puede ser impregnado con una o más fases activas. En el caso de la reducción de NO y oxidación de CO es conveniente tener a dos fases activas. Una, como ya se explicó, es el cobre. La otra es un metal alcalino (o alcalinotérreo). El metal alcalino cumple el rol de material de almacenamiento de los NO_x en forma de nitritos y nitratos con el fin de reducirse a compuestos inertes. El Tb₄O₇/Al₂O₃ y el La₂O₃/Al₂O₃ también se han probado como materiales de almacenamiento para especies nitrito, sin embargo, los metales del grupo I y II de la tabla periódica exhiben mejores resultados (Chi & Chuang, 2000).

El almacenamiento de NO₂ aumenta con la basicidad del alcalinotérreo. La basicidad de estos metales de menor a mayor es: MgO, CaO y SrO similar a BaO. Esta relación de mayor adsorción con mayor basicidad se explica porque a mayor basicidad las especies están más ligadas a la

superficie, que a su vez ocasiona que haya presencia de nitratos superficiales y de tipo bulk. La mejor adsorción se alcanza con una carga de bario máxima. Si se agrega más bario después de la carga máxima, las propiedades morfológicas empeoran, la dispersión del metal noble (u otra fase activa) disminuye y la adsorción de NO disminuye (Castoldi, Nova, Lietti, & Forzatti, 2004).

1.2.5. Mecanismo de reacción

La fase activa del catalizador es CuO, el cual es capaz de oxidar a los contaminantes CO y NO. Cuando la fase activa de cobre está soportada en ZrO₂ tiene buena actividad para la oxidación de CH₄ y CO. Se ha reportado buenos resultados para la oxidación de COV's usando soportes como Al₂O₃, TiO₂ y CeO₂ (S. C. Kim & Shim, 2008). La reducción de NO se consigue agregando un metal alcalino/alcalinotérreo de alta basicidad.

La reducción del óxido nítrico puede estar catalizada por catalizadores NSR. Estos catalizadores tienen tres etapas principales. La oxidación de NO a NO₂, el almacenamiento de NO_x y finalmente la reducción de NO_x a N₂. La oxidación de NO transforma el gas a NO₂, lo cual es fundamental pues esta molécula es más reactiva y se adsorbe al catalizador más fácilmente.

El almacenamiento de NO_x es la segunda etapa e involucra un componente alcalino o alcalinotérreo. El metal almacena NO_x en forma de nitratos y nitritos. El almacenamiento ocurre por dos rutas: nitrato y nitrito. En el caso de catalizadores conteniendo platino, estas rutas son simultáneas y su ocurrencia se debe a la ubicación del metal alcalino con respecto al platino. Cuando el metal alcalino está aislado se estimula la ruta nitrato. Por otra parte, el metal alcalino adyacente al platino estimula la ruta nitrito. Estas especies quedan adheridas al catalizador y listas para ser reducidas (Fridell, Persson, Westerberg, Olsson, & Skoglundh, 2000).

La reducción necesita descomponer los NO_x a altas temperaturas o usar un agente reductor. Por ejemplo, algunos agentes reductores ordenados de forma descendente de acuerdo a su actividad son: hidrógeno, monóxido de carbono y propano. En el estudio del catalizador Pt-Ba/Al₂O₃, la reducción se debe al metal noble y no a la descomposición térmica. En la reducción ocurre un efecto spillover de átomos de hidrógeno desde el platino y otro efecto spillover de las especies NO_x hacia el hidrógeno disociado en átomos de platino (Forzatti, Castoldi, Nova, Lietti, & Tronconi, 2006).

El abatimiento de los contaminantes involucra una etapa llamada adsorción disociativa donde se forma Cu⁺NCO⁻ (Bocuzzi, Chiorino, Gargano, & Ravasio, 1997). Las vacancias de oxígeno y el aumento de temperatura benefician su formación. El intermediario Cu⁺NCO⁻ forma dióxido de carbono, N₂O y reduce los sitios activos liberando vacancias de O y Cu⁺. El Cu⁺ adsorbe más moléculas de CO que reaccionan con radicales de oxígeno de las especies NO. El N₂O se reduce y forma moléculas de N₂. La Figura 5 muestra la interacción entre especies, catalizador y vacancias de oxígeno.

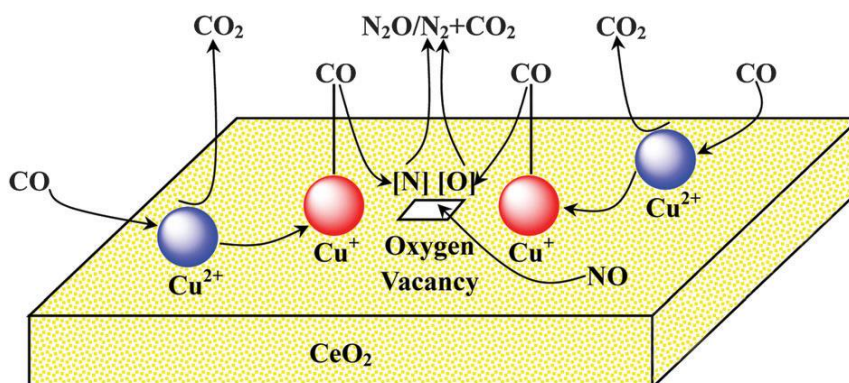


Figura 5: Interacción entre monóxido de carbono, óxido nítrico, Cu^{2+} y vacancias de oxígeno para formar nitrógeno y dióxido de carbono en un soporte de ceria (López, 2017)

El presente trabajo se enfoca en el estudio de soportes con fases activas de cobre y calcio y con un soporte complejo. El soporte utilizado son nanopartículas del tipo core-shell compuestas por un núcleo de titanía con una coraza de ceria dopada con itria. Estos catalizadores serán utilizados en el abatimiento de contaminantes desde estufas a leña, los cuales son una compleja mezcla de NO_x , compuestos orgánicos volátiles (COV's), compuestos de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA's), CO, CO_2 , y agua, entre otros. Con el fin de facilitar el entendimiento de los fenómenos de superficie en los catalizadores desarrollados en esta tesis, se seleccionará una mezcla idealizada de naftaleno, CO y NO, en presencia de oxígeno. Al ser el naftaleno la menor de las moléculas de compuestos HPA's y a la vez es un COV, se utiliza frecuentemente como una molécula representativa de ambas familias de compuestos (HPA's y COV's). Aunque la reducción de NO con CO se reporta frecuentemente en literatura, la inclusión de oxígeno es más representativa de sistemas reales de combustión. En este sentido, el reto de incluir oxígeno es que en el abatimiento de NO y CO, el O_2 actúa como inhibidor pues compite con el NO por los sitios de adsorción (Shelef, 1975) y suele ocurrir que procede la oxidación directa de CO. Lo anterior es indeseado pues al consumirse el reductor (CO), no reacciona el NO. Es por ello que el catalizador desarrollado en esta tesis, debe ser capaz de llevar a cabo la reducción de NO con CO, limitando la combustión de CO hacia CO_2 .

1.2.6. Técnicas analíticas

En esta tesis se utilizan varias técnicas analíticas como la reducción programada por temperatura con hidrógeno, la espectroscopia por reflexión difusa de infrarrojo con transformada de Fourier, la determinación de área superficial por adsorción de nitrógeno, la difracción de rayos X, entre otros. A continuación se las detalla brevemente.

La reducción programada por temperatura con hidrógeno es útil en el estudio de óxidos metálicos que no son detectados por difracción de rayos X, pero que tienen suficiente reactividad con ciertos gases (Laboratorio de técnicas espectroscópicas, 2013). La técnica consiste en poner en contacto una corriente de gas, adsorbato, con una muestra con sitios activos, adsorbente. La temperatura incrementa controladamente y en el trayecto cada especie se adsorbe a una temperatura específica. La información de esta técnica se presenta en un perfil de reducción que es un gráfico de conversión del agente reductor en función de la temperatura. Además de revelar

las especies del catalizador, este método esclarece la interacción metal-soporte, la necesidad de pretratamiento de activación y el efecto de aditivos metálicos como promotores de reducción. Esta técnica es independiente de las propiedades físicas del catalizador pero dependiente del cambio de estado de oxidación en las especies.

La reflexión difusa de infrarrojo es una técnica para analizar la reflexión infrarroja en muestras opacas y no absorbentes. La radiación produce un espectro característico debido a un cambio rotacional y vibracional específico para cada átomo y molécula (Duque Osorio, 2010). La muestra debe estar bien molida y así componerse de partículas lo más pequeñas y homogéneas posible. Otro factor a considerar es que la alta concentración de un analito ocasiona absorción molar elevada y en este caso la muestra debe ser diluida en KBr. Este fenómeno ocurre en polvos y sólidos con superficies rugosas y está regido por las ecuaciones de Fresnel para los coeficientes de reflexión:

$$r_{||} = \frac{\text{tag}(\theta_i - \theta_t)}{\text{tag}(\theta_i + \theta_t)} \text{ E. 1}$$

$$r_{\perp} = \frac{\text{sen}(\theta_i - \theta_t)}{\text{sen}(\theta_i + \theta_t)} \text{ E. 2}$$

Donde θ_i es el ángulo incidente y θ_t el ángulo de transmisión. La relación entre intensidad reflejada e incidente depende de los índices de refracción de las muestras y del aire.

El área superficial determinada por adsorción de nitrógeno (BET) es una técnica basada en la adsorción y desorción de multicapas de N_2 sobre el área superficial de partículas. El nombre BET se debe a los desarrolladores de esta técnica (Brunauer, Emmet y Teller) y es una extensión del modelo de adsorción de Langmuir. Inicialmente, nitrógeno gas pasa por el material. Después la muestra se somete a nitrógeno líquido a una temperatura de 77.5 K o 195.6°C. El nitrógeno gaseoso se adsorbe hasta alcanzar el equilibrio y esto provoca que la conductividad térmica del gas cambie y se registre esta señal. Enseguida la muestra se retira del nitrógeno y se desorbe con calentamiento. Para determinar el área es necesario conocer el volumen de la monocapa. El volumen de la monocapa se determina usando la ecuación linealizada propuesta por los desarrolladores:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C} \frac{P}{P_0} \text{ E. 3}$$

Donde P es la presión, P_0 es la presión de saturación del gas v_m es el volumen de gas adsorbido cuando la superficie del adsorbente está cubierta por una monocapa y C es una constante que depende de la energía de adsorción de la monocapa y el calor de licuefacción del gas (N_2 en este caso) (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938). Esta técnica alcanza una precisión de hasta 0.025 m²/g de área superficial. La isoterma se puede obtener operando con variación de presión a temperatura constante. El tipo de isoterma producida clasifica los poros de la muestra en macroporos, mesoporos y microporos (Sing et al., 1985).

La determinación de la distribución de tamaño de poro se hace por el método BJH (Barret, Joyner y Halenda) analizando las isotermas de desorción mediante la teoría de Wheeler de adsorción física combinada y condensación capilar (Barrett, Joyner, & Halenda, 1951)

La espectroscopia con transformada de Fourier es una técnica que hace simultáneamente un barrido de todas las longitudes de onda sobre una muestra y su nombre se debe a la aplicación de la transformada de Fourier a la señal obtenida con el espectrómetro. Este método de análisis se fundamenta en que cada especie de la muestra absorbe energía infrarroja y se producen

vibraciones específicas para cada una (Serrano Martínez, 2009). Las absorciones de energía registradas en el espectro permiten diferenciar distintos grupos funcionales adsorbidos en la superficie del catalizador. La energía para esta técnica proviene de un haz de luz que se divide en dos haces de igual potencia que se reflejan en espejo semipermeable y se recombinan en interferencia. El espejo, si se desplaza, cambia el camino óptico en el brazo del interferómetro y así se origina una diferencia de fase entre los haces y consecuentemente aparece un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de la señal tras atravesar la muestra se llama interferograma.

Otra técnica relacionada a esta tesis es la difracción de rayos X o XRD por sus siglas en inglés. Esta técnica es útil en cristalografía porque revela el ordenamiento espacial y tamaño en estado sólido para muestras cristalinas de compuestos metálicos, orgánicos e inorgánicos. La longitud de onda emitida es convenientemente similar a la distancia entre los átomos en la red cristalina. El haz de radiación X se absorbe con una intensidad I_0 y con una longitud de onda λ_0 sobre la materia. La materia emite parte de la radiación con la misma longitud de onda, esta se llama radiación dispersa coherente y ocurre en el caso particular de los rayos X. La difracción de rayos X son interferencias constructivas de ondas electromagnéticas producidas en determinadas direcciones del espacio. La XRD para un cristal perfectamente ordenado tiene el foco de emisión de ondas con idénticas frecuencias. Una interferencia constructiva ocurre cuando en un punto se tiene amplitudes en la misma dirección y de la misma magnitud (Perez, 2012).

Por último, la Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que identifica compuestos orgánicos e inorgánicos mediante información de la composición y estructura química. El efecto Raman es una dispersión de luz que ocurre por la interacción de radiación electromagnética con una nube electrónica polarizable. La interacción se produce solo si la polarizabilidad cambia con el movimiento vibracional. La región espectroscópica depende tanto de la radiación incidente como de los niveles moleculares pero para Raman la mayoría de veces se encuentra en la región visible. Existen 3 tipos de interacciones entre los fotones y las moléculas. La primera es la interacción elástica o de Rayleigh cuando el fotón emitido por la molécula tiene la misma longitud de onda, frecuencia y consecuentemente energía que el fotón incidente. Las otras dos son interacciones inelásticas cuando hay un cambio en la longitud de onda, frecuencia y energía entre el fotón incidente y el emitido (Pérez Pueyo, 2005).

1.2.7. Métodos estadísticos de superficie de respuesta

En la investigación científica existen variables de respuesta “y” que dependen de variables predictores x_1, x_2, \dots, x_k . Muchas veces un modelo mecanístico explica muy bien la relación entre las variables x e y, por deducciones a partir de principios físicos, químicos o ingenieriles: $y=g(x_1, x_2, \dots, x_k)+\varepsilon$, donde ε es el error del sistema. Sin embargo, lo más común es explicar la relación entre variables mediante un modelo empírico. Este último modelo pretende acercarse a la función g con una función f: $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)+\varepsilon$, donde f puede ser un polinomio de primer o segundo grado. El ajuste de este modelo requiere conocimientos sobre fundamentos de diseño fundamental estadístico, técnicas de modelado por regresión y métodos de optimización elementales. El modelo empírico se conoce también como metodología de superficie de respuesta.

La metodología de superficie de respuesta, o MSR, son técnicas estadísticas y matemáticas útiles en el desarrollo, mejora y optimización de procesos (Bas & Boyaci, 2007). Particularmente, es de

gran interés en este trabajo por sus aplicaciones en el diseño, desarrollo, formulación de nuevos materiales o la mejora de productos ya existentes. El método se utiliza en situaciones donde hay diversas variables de entrada con influencia sobre un rendimiento o calidad del material. El nombre del método se debe a que el rendimiento o calidad del material se llama respuesta. La respuesta típicamente se mide en una escala continua. Las variables de entrada también se conocen como variables independientes y deben estar bajo el control del científico o ingeniero.

La MSR optimiza, con modelos empíricos de ecuaciones, la respuesta de interés en función de las variables del ensayo. En otras palabras, es una herramienta que permite diseñar un número mínimo de experimentos a fin de determinar la importancia de distintos factores cuando intervienen muchas variables. A continuación, a modo de ejemplo, se presentan las ecuaciones para modelos de primero y segundo orden y de variables dependientes, respectivamente.

$$y = \beta_0 + \beta_a A + \beta_b B \quad \text{E. 4}$$

$$y = \beta_0 + \beta_a A + \beta_b B + \beta_a A^2 + \beta_b B^2 \quad \text{E. 5}$$

$$y = \beta_0 + \beta_a A + \beta_b B + \beta_{ab} AB \quad \text{E. 6}$$

Donde y es la respuesta del modelo. A y B son factores a medir, mientras que β_0 , β_a y β_b son parámetros determinados por regresión lineal. Como distintos factores pueden estar correlacionados, por ejemplo, AB representa en la tercera ecuación a la interacción de los factores A y B . Asimismo, β_{ab} es el parámetro de la interacción de los factores (Palasota & Deming, 1992).

Como restricción, el modelo obtenido tiene un rango limitado que no puede extenderse a partes inexploradas. El modelo empírico se construye a partir de diseños factoriales (varios factores o múltiples variables independientes). El diseño factorial necesita de dos niveles para cada factor, uno alto y otro bajo. La nomenclatura utilizada es H_f para el nivel alto y L_f para el nivel bajo, donde f es el factor A , B , C , etc. (Harvey, 2008).

El método de superficie de respuesta requiere combinar los niveles bajos y altos de todos los factores en los experimentos. En total, si una respuesta depende de k factores se deberá realizar un total de 2^k experimentos. Adicional a estas combinaciones se debe hacer mediciones del centro esperado (o promedio esperado de la respuesta del factor) y mediciones del número α que es el límite de las mediciones (número α es $2^{k/4}$). El centro de la medición se escoge a partir del conocimiento previo del proceso a optimizar basado en la experiencia o resultados previos. En el caso de tener muchos factores, el método permite conocer la cantidad mínima de combinaciones que se debe tener para formar una superficie de respuesta certera capaz de determinar el máximo global y mínimo global (Myers, Montgomery, & Anderson-Cook, 1966).

Un ejemplo fácil de visualizar es el caso de dos factores. El número de experimentos a realizar será 9, de los cuales: 4 corresponden a las combinaciones de los valores altos y bajos de los dos factores, 4 son los números α y 1 corresponde al centro. Los valores se pueden codificar asignando $(0x_1, 0x_2)$ al centro de la medición. Por lo tanto, los cuatro experimentos son $(-1x_1, -1x_2)$, $(-1x_1, 1x_2)$, $(1x_1, -1x_2)$ y $(1x_1, 1x_2)$. Adicionalmente, calculando α , este tiene un valor de 1.414 y determina los siguientes 4 experimentos adicionales a realizar $(-1.414x_1, 0x_2)$, $(1.414x_1, 0x_2)$, $(0x_1, -1.414x_2)$ y $(0x_1, 1.414x_2)$.

La MSR es un procedimiento secuencial que parte con una ecuación de primer orden para encontrar la vecindad del óptimo (puede ser de segundo orden si el de primer orden no se ajusta correctamente a los datos). Se busca la convergencia a un punto estacionario, Figura 6, que puede

ser respuesta máxima, mínima o punto de silla. El máximo se encuentra con el método de ascenso más pronunciado y el mínimo con el método de descenso más pronunciado. El modelo ajustado se define con la ecuación:

$$y^* = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i \quad \text{E. 7}$$

y^* son contornos o una serie de líneas más o menos paralelas entre sí. El ascenso/descenso más pronunciado es una línea en dirección al incremento de y^* que pasa por el centro de la región de interés y es normal a la superficie ajustada. La determinación del tipo de punto estacionario se hace con gráficas de contorno y puede ser una respuesta máxima, respuesta mínima o punto silla como se muestra en la Figura 6, más abajo (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escaleira, 2008).

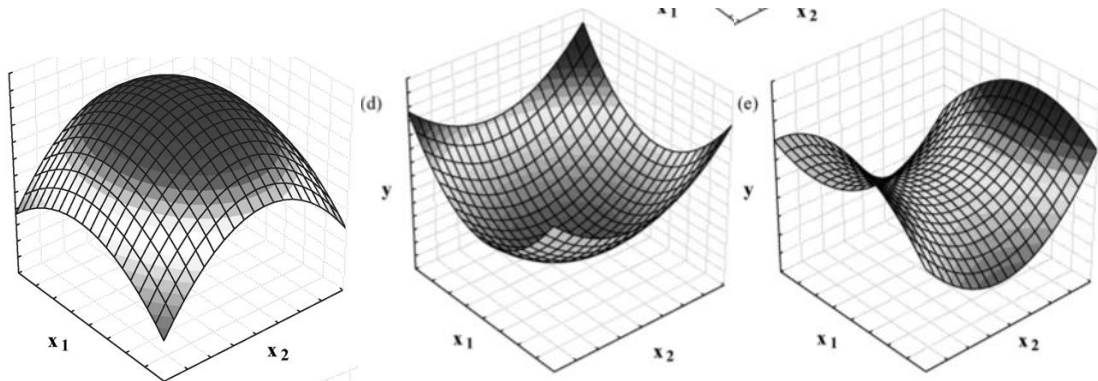


Figura 6: De izquierda a derecha punto estacionario máximo, mínimo y de silla (Bezerra et al., 2008)

1.3. Hipótesis y objetivos

1.3.1. Hipótesis

Catalizadores de cobre y calcio impregnados en un soporte tipo núcleo-coraza de $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ (núcleo de titania y coraza de ceria dopada con itria) son capaces de eliminar simultáneamente monóxido de carbono, óxido de nitrógeno (II) y naftaleno en ambientes altamente oxidante (alta presencia de oxígeno).

1.3.2. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar un catalizador de calcio y cobre en un soporte de titania, ceria e itria de tipo núcleo-coraza, $\text{Ca/Cu/Y}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, para luego emplearlo en la reducción de óxido de nitrógeno (II) (NO) con monóxido de carbono (CO) y naftaleno en presencia de oxígeno en un reactor de flujo pistón.

1.3.3. Objetivos específicos

- a. Preparar catalizadores de calcio y cobre depositados en nanopartículas de titania recubiertas con corazas de ceria dopada con itria.
- b. Determinar la carga óptima del calcio, cobre y el espesor de la capa de ceria, mediante la metodología de superficie de respuesta con cantidades definidas previamente con diseño central compuesto.
- c. Evaluar la actividad catalítica del catalizador en el abatimiento del monóxido de carbono, óxido de nitrógeno (II) y naftaleno en un reactor de flujo pistón con control de temperatura.
- d. Aplicar técnicas de caracterización para entender los fenómenos en la superficie del catalizador. Evaluar el área superficial con porosimetría BET, las características cristalinas con difracción de rayos X, la reducción por temperatura programada (H_2 -TPR), y las especies adsorbidas y comportamiento de la estructura del catalizador con espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier y espectroscopia Raman.

II. Materiales y metodología

2.1. Reactivos y equipos utilizados

2.1.1. Reactivos líquidos

- a. 91-6 Tomadol 100% (surfactante), Air Products
- b. 1-Pentanol 98.5% (C₅H₁₂O), Merck
- c. Isooctano 99.5% (C₈H₁₈), Merck
- d. Amoniac 25% (NH₃), Merck
- e. Etanol 99.5% (C₂H₆O), Merck
- f. Acetona 99.8% (C₃H₆O), Merck
- g. Agua destilada

2.1.2. Reactivos sólidos

- a. Nitrato de cerio (III) hexahidratado (Ce(NO₃)₃.6H₂O), Sigma-Aldrich
- b. Nitrato de itrio (III) hexahidratado (Y(NO₃)₃.6H₂O), Sigma-Aldrich
- c. Hidróxido de calcio (Ca(OH)₂), Merck
- d. Nitrato de cobre (II) monohidratado (Cu(NO₃)₂.H₂O), Sigma-Aldrich
- e. Bromuro de potasio (KBr), Pike Technologies
- f. Óxido de titanio (IV) anatasa (TiO₂)<25nm, Sigma-Aldrich
- g. Naftaleno (C₁₀H₈), Sigma-Aldrich

2.1.3. Reactivos gaseosos

- a. Argón (Ar), Linde
- b. Oxígeno (O₂), Linde
- c. Helio (He), Linde
- d. Monóxido de carbono 5% CO/He (CO), Linde
- e. Hidrógeno 5% H₂/Ar (H₂), Linde
- f. Óxido de nitrógeno (II) 500ppm NO/He (NO), Linde

2.1.4. Equipos

- a. Difractómetro de rayos X (D8 Advance, Bruker)
- b. Espectrómetro Raman (XploraOne, Horiba) con celda de reacción (LINKAM)

- c. Espectrómetro de masas cuadrupolar de alto vacío (OmniStar GSD 320 O Series, Pfeiffer Vacuum)
- d. Espectrómetro de infrarrojo de rango medio (IRPristige21, Shimadzu) que puede ser equipado con celda de gases e 2.4 m de largo equivalente (Pike) o con una celda de reflexión difusa (Pike)
- e. Horno (Split)
- f. Placa calefactora (JK-DMS-HS, JKI)
- g. Balanza analítica (AUX220, Shimadzu)
- h. Mufla (Lindberg/Blue M Moldatherm, Thermo Scientific)
- i. Estufa (SNB 100, Memmert)
- j. Equipo de adsorción/desorción de N₂ (Nova 1000e, Quantachrome Instruments)

2.1.5. Unidad de reacción

La unidad de reacción permite el flujo de los gases, CO, NO, He, O₂ y naftaleno, de acuerdo al requerimiento a través de tuberías de 1/8 de pulgada de acero inoxidable. Después de su mezcla y mediante válvulas de paso de flujo, los gases son dirigidos a un horno (Split 1 500 [W], ATS). Dentro del horno hay un reactor de flujo pistón de material de cuarzo con 56 cm de longitud y 1cm de diámetro que cuenta con una termocupla que está conectada a un controlador de temperatura. El flujo de los gases se ajusta con controladores de masa (Horiba-Stec). La salida del reactor está conectada al espectrómetro de infrarrojo que tiene dos accesorios. El primer accesorio se utiliza para determinar la concentraciones de contaminantes y es una celda de gases de acero inoxidable de 2.4 m largo equivalente (Pike). El segundo accesorio se utiliza para hacer análisis DRIFTS con control de temperatura (Pike).

El naftaleno se utiliza en algunas mediciones para modelar contaminantes COVs/HPAs. Para esto fue necesario hacer una extensión de la línea de flujo. El naftaleno sólido a temperatura ambiente se deposita en un evaporador, el cual es sumergido en un baño de agua (JK-WB-2A Water Bath, JKI) con el fin de que el naftaleno tenga una presión de vapor que permita la formación de suficiente fase gaseosa, la cual es arrastrada hacia el reactor por los gases de reacción. Dado que el naftaleno se solidifica fácilmente, es necesario mantener las líneas de reacción a alta temperatura usando lámparas infrarrojas y fundas térmicas. Finalmente, a la salida de la celda de gases se captura el naftaleno en un condensador antes de liberar la corriente de gas a la campana de extracción de gases.

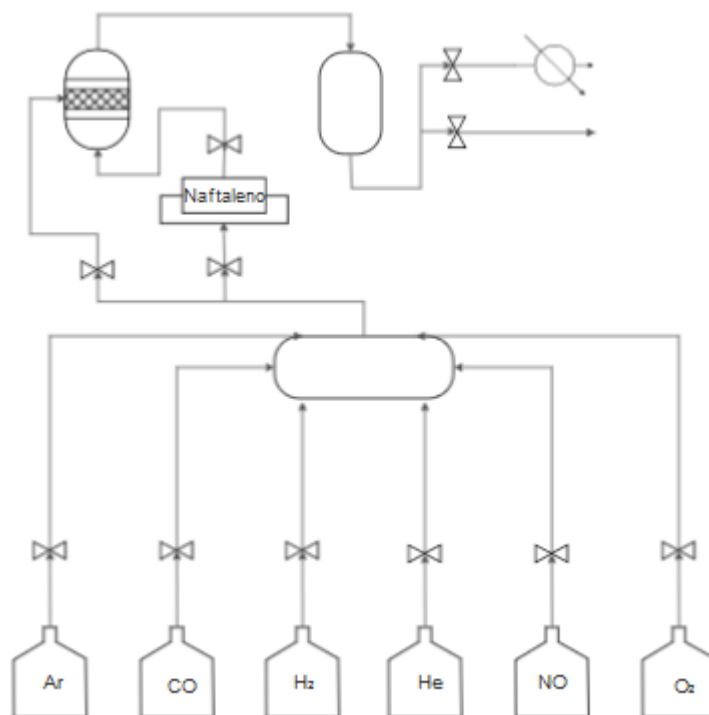


Figura 7: Diseño simplificado de la unidad de reacción. Todos los gases están almacenados en cilindros, salvo el naftaleno, el cual antes se acondiciona en un baño de agua. Los gases específicos de cada reacción se mezclan antes de entrar al reactor. Figura hecha con el Software SmartDraw.

2.2.Preparación de catalizadores

2.2.1. Método de microemulsión inversa

En este trabajo se estudian 20 catalizadores distintos sintetizados a partir de 5 soportes del tipo núcleo-coraza. Los soportes se diferencian en el espesor de la capa de ceria: 0.05, 0.1412, 0.275, 0.4088 y 0.5 [nm] (estas cantidades se obtienen del modelo de diseño central compuesto con $\alpha=1.68179$). El método de microemulsión inversa fue utilizado para la síntesis del soporte del catalizador, cuya composición es de titanía en el núcleo y ceria dopada con itria en la coraza.

La síntesis del soporte comienza con la preparación de una solución madre consistente en surfactante (Tomadol 91-6) y Pentanol 98.5%, la cual se agita de forma constante hasta obtener una mezcla transparente. Luego se preparan separadamente dos soluciones, que se denota Solución 1 y Solución 2. La Solución 1 se prepara en un matraz de fondo redondo de 500 mL agregando solución madre, isooctano 99.5% y agua destilada con amoníaco al 25% con agitación por un tiempo. Cuando la mezcla está homogénea, la Solución 1 se traspara a un embudo de adición. Enseguida se prepara la Solución 2 en un matraz de fondo redondo de 500 mL agregando

Solución Madre, isooctano 99.5% y una solución de sales de nitrato de cerio, nitrato de itrio y óxido de titanio.

Una vez que las soluciones 1 y 2 están preparadas se procede a mezclarlas haciendo gotear la solución 1 sobre la solución 2 a una tasa de 1 gota por segundo con agitación intensa a temperatura ambiente. Cuando se mezclan totalmente las dos soluciones se baja la agitación de intensa a moderada y se deja reposar a la mezcla toda la noche. Al día siguiente, acetona se agrega y es agitada intensamente por 1 hora. Durante dos días se deja reposar la mezcla para que termine de ocurrir la formación del soporte. El procedimiento es el mismo para los 5 soportes.

2.2.2. Filtración al vacío para eliminación de compuestos orgánicos

Después de los dos días, el sobrenadante conformado por compuestos orgánicos como tensioactivo (Tomadol 91-6), Pentanol, isooctano y acetona se extrae del matraz de fondo redondo. Para esto se utiliza una pipeta y propipeta evitando arrastrar sólidos durante la extracción. El precipitado corresponde al soporte, denotado en adelante $Y_2O_3CeO_2@TiO_2$, con algo de sobrenadante residual. Con el objetivo de separar el sobrenadante remanente del soporte, se filtra al vacío con un matraz Kitasato y se lava con etanol. Se deja secar al soporte filtrado por una noche.

2.2.3. Calcinación

Después de la filtración, los soportes se colocan durante 24 horas en una estufa a 100°C. Enseguida se procede a calcinar los soportes hasta 500°C. Los detalles de la calcinación están en la Tabla 1 y en la Figura 8. La calcinación se lleva a cabo en una mufla (Lindberg/Blue M Moldatherm, Thermo Scientific).

Tabla 1: Temperatura de la mufla en función del tiempo para la calcinación

Tiempo [min]	Temperatura [°C]
0	0
30	100
60	100
120	500
180	500

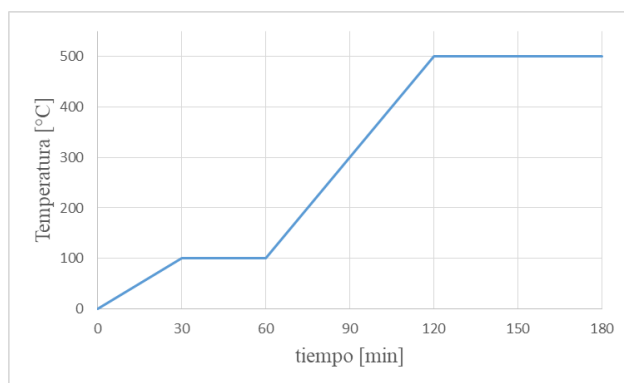


Figura 8: Rampa de temperatura para la mufla. Temperatura en función del tiempo transcurrido.

El proceso de calcinación en la mufla tiene como objetivo la estabilización térmica de la estructura cristalina del soporte y de aquellas especies formadas a partir de la impregnación de las fases activas, además de ayudar a la eliminación de impurezas, tales como grupos nitratos provenientes de las sales precursoras. En adelante, la nomenclatura simplificada de los soportes calcinados es $YCeO_2@TiO_2$, siendo Y en realidad óxido de itrio.

2.2.4. Método de impregnación húmeda

La determinación de la mejor serie de catalizadores considera 3 factores: calcio, cobre y ceria. En el caso de tener un solo factor es fácil determinar el mejor punto. En el caso de tener más de un factor es conveniente utilizar la metodología de superficie de respuesta. Si se hace un análisis aproximado a cada factor es posible que se encuentre mínimos locales y no globales. Incluso si se hacen más experimentos para comprobar que los mínimos sean globales, estadísticamente no se garantiza necesariamente que este sea el caso. El método de superficie de respuesta garantiza estadísticamente que los mínimos son globales con la cantidad mínima de experimentos, como se detalla en el punto 1.2.7.

La metodología de superficie de respuesta modela un espacio en un límite determinado para cada parámetro. Para esto el método codifica las variables independientes alrededor del valor esperado codificado como $(0x_1, 0x_2)$ y los límites de las mediciones en $\alpha=2^{k/4}$, donde k es el número de factores. En la Tabla 2 se detalla los límites para cada factor.

Tabla 2: Límites de cada factor para la metodología de superficie de respuesta

Factor	[nm Ceria]	[%Cu]	[%Ca]
Límite inferior	0.05	1	1
Límite superior	0.5	3	5

Para la Metodología de superficie de respuesta se utiliza el Software Design Expert 11 que genera una lista de experimentos a partir del número de factores a utilizar con sus respectivos límites inferiores y superiores. En la Tabla 3 se muestran 15 combinaciones distintas de carga de ceria, cobre y calcio para el diseño de la Metodología de superficie de respuesta. En principio, se

pensaría que la combinación de 5 soportes con 5 cargas de cobre y 5 cargas de calcio debería generar 125 (5 x 5 x 5) materiales distintos, sin embargo, recordemos la sección 1.2.7. En ella se detalla que al usar k factores, en este caso 3: ceria, cobre y calcio, se necesitará un total de 2^k+1+2k . El primer término corresponde a todas las combinaciones de puntos extremos (8), el segundo al centro del experimento (1) y el tercero a los puntos α (6). La sumatoria de los tres términos es 15.

Además de estos 15 experimentos, el experimento del centro se repite como sugiere el Software Design Expert 11 por 5 veces adicionales por lo que en total se tienen 20 experimentos. El Software utiliza las repeticiones del centro para calcular errores experimentales y otros valores estadísticos que se muestran más adelante en este trabajo.

Tabla 3: Diseño de 20 experimentos realizado por el Software Design Expert 11

Experimento	[nm Ceria]	[%Cu]	[%Ca]
1	0.05	2	3
2	0.14	1.4	1.8
3	0.14	1.4	4.2
4	0.14	2.6	4.2
5	0.14	2.6	1.8
6	0.27	1	3
7	0.27	2	3
8	0.27	2	5
9	0.27	2	3
10	0.27	2	3
11	0.27	3	3
12	0.27	2	1
13	0.27	2	3
14	0.27	2	3
15	0.27	2	3
16	0.41	1.4	1.8
17	0.41	1.4	4.2
18	0.41	2.6	4.2
19	0.41	2.6	1.8
20	0.5	2	3

El método de impregnación es un proceso secuencial de impregnación de cobre y después de calcio sobre el soporte. El detalle de la síntesis de los 20 catalizadores se explica a continuación.

El método de impregnación húmeda permite agregar la fase activa al soporte mediante la mezcla de una solución conteniendo el precursor de la fase activa con el soporte. En este caso particular se utiliza nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), e hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merck).

En una primera etapa, el nitrato de cobre se disuelve en agua destilada en un vaso de 100 mL. Cuando ya se ha diluido se agrega rápidamente el soporte y se pone la solución bajo agitación

constante con una varilla de vidrio. El sólido húmedo se calienta en una placa calefactora a una temperatura de 55°C hasta evaporar todo el líquido y obtener un polvo seco.

Los 5 soportes preparados previamente de tipo núcleo-coraza con núcleo de titania y coraza de ceria dopada con itria se combinan con 5 distintos porcentajes de cobre. Esto da lugar a 9 catalizadores distintos. Los soportes impregnados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Combinaciones de distintas cantidades de ceria y cobre en el catalizador

Soporte [nm Ce]	Cobre [%]
0.05	2
0.1412	1.405
	2.595
0.275	1
	2
	3
0.4088	1.405
	2.595
0.5	2

Una vez que el catalizador está seco se introduce en una Estufa (SNB 100, Memmert) a 105°C por una noche. Al siguiente día, el soporte impregnado y secado durante una noche, se traspa a un crisol y se somete al proceso de calcinación previamente descrito en 2.2.3. Finalmente el catalizador se guarda en un vial. A partir de ese momento se utiliza la nomenclatura Cu/YCeO₂@TiO₂ para referirse al soporte impregnado con cobre.

En la segunda etapa, el hidróxido de calcio se disuelve en agua destilada en un vaso de 100 mL. Cuando está bien diluido se agrega rápidamente el soporte impregnado con cobre y se agita con una varilla de vidrio. Se coloca el vaso sobre una placa calefactora a una temperatura de 55°C hasta evaporar todo el líquido. Luego de esto se obtiene un polvo seco.

La impregnación con calcio se hace con 5 distintos porcentajes sobre los 9 distintos soportes impregnados con cobre. Las distintas combinaciones se muestran en la Tabla 5. Lo que por la metodología de superficie de respuesta sabremos que serán 15 catalizadores distintos.

Tabla 5: Combinaciones de espesores de ceria y porcentajes de cobre y calcio para sintetizar 15 catalizadores distintos

Soporte [nm Ce]	Cobre [%]	Calcio [%]
0.0500	2.000	3.000
0.1412	1.405	1.811
		4.189
	2.595	4.189
		1.811
0.2750	1.000	3.000
	2.000	3.000
		5.000
		1.000
	3.000	3.000
0.4088	1.405	1.811
		4.189
	2.595	4.189
		1.811
0.5000	2.000	3.000

Cuando el catalizador está seco se introduce en una estufa (SNB 100, Memmert) a 105°C por una noche. Al siguiente día, el soporte impregnado, secado durante una noche y traspasado a un crisol se somete al proceso de calcinación previamente descrito en 2.2.3. Finalmente el catalizador se guarda en un vial. A partir de ese momento se utiliza la nomenclatura Ca/Cu/YCeO₂@TiO₂ para referirse al soporte impregnado con cobre y calcio, es decir, el catalizador.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Área específica BET y distribución de tamaño de poro

Para esta técnica se utiliza un equipo de adsorción (Nova 1000e, Quantachrome Instruments) del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Antes de determinar las isotermas de adsorción, la muestra pasa por una desgasificación a 200°C por 1 hora con el fin de eliminar contaminantes, especialmente humedad adsorbida sobre la superficie de la muestra.

Los experimentos se realizan cerca del punto de licuefacción del nitrógeno, es decir -196°C. La isoterma de adsorción permite calcular el área BET de la muestra. Por otra parte, la isoterma de desorción permite determinar la distribución de tamaño de poros por el método BJH. El alcance de esta técnica es de hasta 0.025 m²/g de área específica y un 10% de error máximo. El fundamento de esta técnica se detalla en el punto 1.2.6.

Las mediciones con esta técnica se hicieron para las muestras $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Ca}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Ca}/\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica, como se mostrará más adelante.

2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que determina tanto la estructura cristalina como la presencia de distintas fases o el tamaño de los cristales. Para esto se utilizó el equipo de difracción de rayos X (D8 Advance, Bruker) en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El equipo emite radiación $\text{Cu K } \alpha$ con una velocidad de barrido $0.02^\circ/\text{min}$ en un rango entre 20° y 80° en 2θ . El fundamento de esta técnica se detalla en el punto 1.2.6.

Las mediciones con esta técnica se hicieron para las muestras $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Ca}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Ca}/\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica. Para esto las muestras fueron previamente molidas y calcinadas.

2.3.3. Espectroscopia Raman

En esta técnica se utilizó un Microscopio Raman (Xplora Plus, Horiba Scientific) equipado con una celda de reacción de acero inoxidable (Linkam). El catalizador en la celda fue oxidado a 500°C con un flujo de $10 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$. Las condiciones de reacción fueron de flujo y temperatura constante a 350°C . La mezcla de gases de reacción fue CO , NO y O_2 y se hicieron mediciones cada 5 minutos durante 1 hora bajo una radiación monocromática de 532 nm de longitud de onda.

Las mediciones con esta técnica se hicieron para las muestras $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Ca}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Ca}/\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica. Para esto las muestras fueron previamente diluidas con KBr en una relación 1:6 (muestra: KBr).

2.3.4. Reducción con temperatura programada

La reducción con temperatura programada, o TPR, estudia la reducibilidad de especies metálicas. En este caso se estudia un catalizador sintetizado con óxidos metálicos. La información del TPR se correlaciona con la actividad del catalizador. El fundamento teórico de esta técnica se detalla en 1.2.6.

La preparación comienza con la carga de 0.1 g de catalizador sobre lana mineral dentro del reactor tubular de cuarzo. El reactor de cuarzo se encuentra dentro de un horno (Split). Enseguida, se calcina haciendo pasar $10 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{min}$ hasta 500°C siguiendo la rampa de temperatura de la Tabla 6 y la Figura 9.

Tabla 6: Rampa de temperatura para la calcinación del catalizador antes de la TPR

tiempo [hh:mm]	Temperatura [°C]
00:00	0
00:30	100
00:40	100
01:40	500
02:10	500

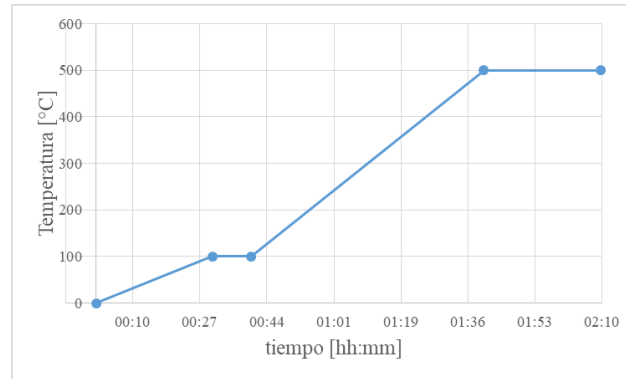


Figura 9: Rampa de temperatura para la calcinación previa la TPR

Después del calcinado, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente mientras $10 \text{ cm}^3 \text{ Ar/min}$ fluyen por el reactor estabilizando la temperatura. Además, esta corriente de aire purga el catalizador y elimina oxígenos lábiles de la superficie. Una vez que el reactor está a temperatura ambiente se fluyen $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla 5% H_2/Ar para reducir el catalizador.

La reducción inicia abriendo la llave de paso del reactor y poniendo en contacto la corriente de hidrógeno con el catalizador. La TPR ocurre con un incremento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a los 650°C como se muestra en la Tabla 5 y en la Figura 10.

Tabla 7: Rampa de temperatura para la reducción a temperatura programada

tiempo [hh:mm]	Temperatura [°C]
00:00	0
01:05	650

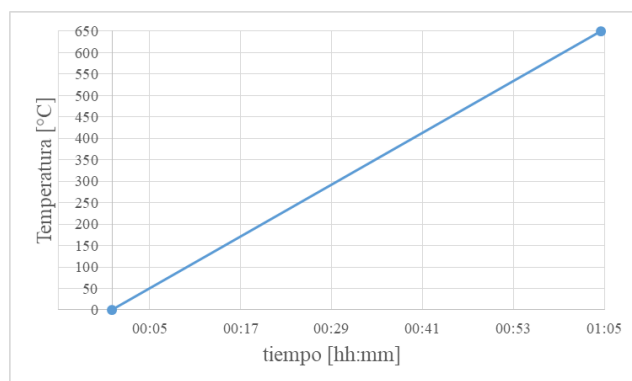


Figura 10: Rampa de temperatura para la reducción a temperatura programada

La mezcla de argón e hidrógeno que sale del reactor es enviada a un espectrómetro de masas que permite determinar el consumo de hidrógeno mediante el análisis de los espectros de reducción.

Las mediciones con esta técnica se hicieron para las muestras $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Ca}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Ca}/\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica.

2.3.5. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFTS)

El primer paso es preparar la muestra. Para esto se mezclan las nanopartículas con bromuro de potasio (KBr) en una relación 1:10 (muestra:KBr). La preparación se hace con un 0.01 [g] de muestra y 0.1 [g] de KBr. Para lograr una mezcla homogénea es importante molerla hasta formar un polvo fino.

Cuando la muestra está preparada se procede a cargarla en una celda de reflectancia difusa de acero inoxidable (DiffusIR, Pike) con control de temperatura. La celda cargada se instala dentro del espectrofotómetro de infrarrojo. A continuación, se inicia la reducción con $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Ar}/\text{min}$ con una rampa de temperatura que se muestra en la Tabla 8 y en la Figura 11.

Tabla 8: Rampa de temperatura para la reducción previa a DRIFTS

tiempo [hh:mm]	Temperatura [°C]
00:00	0
00:30	500
01:00	500

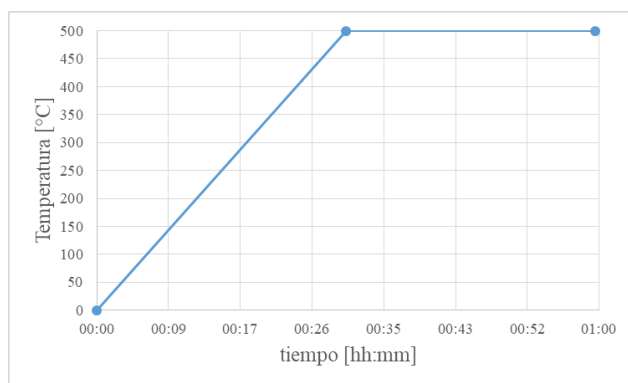


Figura 11: Rampa de temperatura para la reducción previa a DRIFTS

Después de la reducción, argón y helio se fluyen por la unidad de reacción durante 5 minutos. Con objetivo de ambientar las líneas, los gases de reacción se fluyen a $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ con una composición de 500 ppm NO, 10% O_2 y 1% CO balanceados en helio.

La reacción inicia cuando los gases de reacción pasan por la celda de reflectancia difusa a 250°C . Para la reacción de naftaleno se sigue el mismo procedimiento, salvo que se utiliza un baño de agua a 40°C para mantener la presión de vapor adecuada. Además, con el objetivo de que el naftaleno no condense en las líneas se recubre las tuberías con fundas térmicas y se utiliza lámparas de luz infrarroja. La línea de gases pasa por el evaporador arrastrando naftaleno. El flujo total de los gases es $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ con una composición de 500 ppm NO, 10% O_2 , 1% CO y 500 ppm de naftaleno balanceados en helio. Un espectrómetro infrarrojo registra las mediciones cada 5 minutos durante 1 hora.

Las mediciones con esta técnica se hicieron para las muestras $\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Ca}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{Ca}/\text{Cu}/\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica; tanto para las pruebas sin naftaleno y con naftaleno.

El fundamento de esta técnica se detalla en 1.2.6.

2.4. Actividad de catalizadores

2.4.1. Reducción de NO con CO en presencia de O_2

Para las pruebas de actividad se carga una masa de catalizador de 0.42 [g], la cual se deposita en un lecho de lana mineral en el interior de un reactor tubular de cuarzo. El reactor luego se sitúa dentro de un horno split. La preparación del material antes de la reacción consiste en una reducción a 500°C por 3 horas con el fin, aparte de reducir el catalizador, de eliminar impurezas y humedad. El detalle de la rampa de temperatura para la reducción se muestra en la Tabla 9 y en la Figura 12.

Tabla 9: Rampa de temperatura para reducción previa la determinación de actividad

tiempo [hh:mm]	Temperatura [°C]
00:00	0
00:30	100
01:00	100
02:00	500
03:00	500

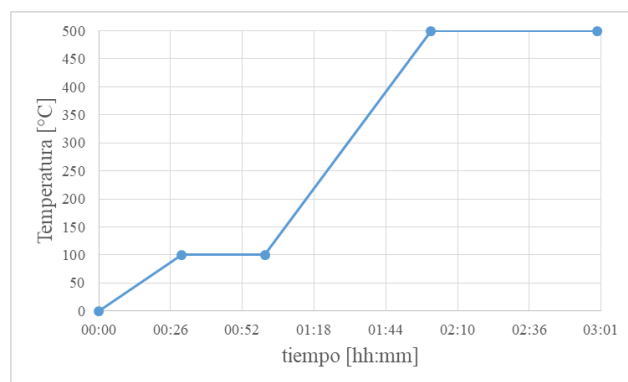


Figura 12: Rampa de temperatura para reducción previa la determinación de actividad

Después de la reducción se enfría el reactor hasta 40°C fluyendo argón por línea de flujo durante 10 minutos para eliminar las trazas de hidrógeno. Cuando llega a esta temperatura el horno del reactor se cierra para estabilizar la temperatura y helio fluye por la línea de flujo.

En seguida la línea de flujo se ambienta con los gases de reacción fluyendo a 50 cm³/min. La composición de la mezcla de gases es 500 ppm de NO, 10% O₂ y 1% CO balanceados en helio. La reacción se lleva a cabo apenas los gases de reacción fluyen por el reactor y entran en contacto con el catalizador. El horno calienta el reactor a un ritmo de 1°C/min hasta los 350°C. La salida del reactor se conecta hacia el espectrómetro de infrarrojo con la celda de gases (Pike) de 2.4 m de largo equivalente. El infrarrojo determina la composición de gases en la salida y realiza un análisis cada 5°C. La rampa de temperatura para la reacción se muestra en la Tabla 10 y Figura 13.

Tabla 10: Rampa de temperatura para la reacción

tiempo [hh:mm]	Temperatura [°C]
00:00	110
04:00	350

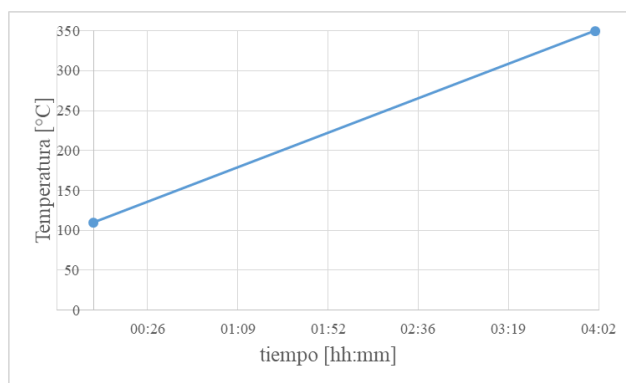


Figura 13: Rampa de temperatura para la reacción

2.4.2. Oxidación de naftaleno con O₂

El proceso de carga consiste en pesar 0.42 [g] de catalizador, el cual se sitúa sobre lana mineral dentro de un reactor tubular de cuarzo. Al igual que antes, el reactor se introduce en un horno para controlar el incremento de temperatura. Pevio a la reacción, el catalizador se reduce en un flujo de 10 cm³/min de 5% H₂/Ar hasta 500°C según el protocolo detallado en la Tabla 7 y la Figura 12. Enseguida se enfría el reactor mientras se fluye argón por la línea de flujo y helio por la celda de reacción del Espectrómetro Infrarrojo.

La reacción inicia fluyendo 50 cm³/min compuesto de 10%O₂ y 500 ppm de naftaleno balanceados en helio. La reacción tiene una rampa de temperatura de 1°C/min y finaliza a los 350°C. El detalle de la rampa de temperatura se muestra en la Tabla 10 y la Figura 13. La salida de los gases está conectada a una celda de reacción (Pike) de 2.4 m de largo equivalente. Los análisis de infrarrojo se hacen cada 5 minutos.

2.4.3. Oxidación de naftaleno y CO

Para determinar la actividad del catalizador en función de la capacidad de oxidación del naftaleno y CO se siguió con el mismo procedimiento de las otras actividades. La diferencia con respecto a los otros experimentos fue la composición del flujo de aire: 10% O₂, 1% CO y 500 ppm de naftaleno balanceados en helio.

2.4.4. Reducción de NO con CO y naftaleno

Para este caso se sigue el mismo procedimiento. La mezcla de gases fluye a través del catalizador con un caudal de 50 cm³/min y está compuesto de 1% CO, 10% O₂, 500 ppm NO y 500 ppm de naftaleno balanceados en oxígeno.

III. Resultados

3.1. Actividad catalítica de los catalizadores

3.1.1. Mejor serie de catalizadores Ca/Cu/Y₂O₃CeO₂@TiO₂ determinada por Metodología de superficie de respuesta

La mejor actividad catalítica se determina con la mejor T80. La T80 es la temperatura a la que la conversión de CO alcanza el 80%, por lo tanto, mientras más baja sea esta temperatura, mejor será la actividad del catalizador. El catalizador óptimo se determina a partir de la conversión del CO porque es el contaminante con mayor concentración: 1% frente al 0.05% de NO y el 0.05% de naftaleno. Además, las conversiones del CO y el NO están vinculadas, ya que en teoría el NO se reduce con el CO. Por otra parte, mientras que el NO puede reducirse u oxidarse (efecto no deseado), el CO solo se oxidará porque la atmósfera es altamente oxidante. Por último, la conversión máxima de NO del mejor catalizador, según T80, es una de las conversiones más altas de los 20 experimentos.

En la Tabla 11 se muestran 20 combinaciones de carga de ceria, cobre y calcio obtenidas por el diseño de la Metodología de superficie de respuesta y la última columna muestra los T80 experimentales.

Tabla 11: Diseño de 20 experimentos realizado por el Software Design Expert 11

Experimento	[nm Ceria]	[%Cu]	[%Ca]	T80 [°C]	Máxima conversión NO [%]
5	0.14	2.6	1.8	152	60
12	0.27	2.0	1.0	155	60
16	0.41	1.4	1.8	155	60
19	0.41	2.6	1.8	163	63
4	0.14	2.6	4.2	163	60
18	0.41	2.6	4.2	163	65
9	0.27	2.0	3.0	165	63
11	0.27	3.0	3.0	166	61
14	0.27	2.0	3.0	168	57
20	0.5	2.0	3.0	170	62
15	0.27	2.0	3.0	171	58
13	0.27	2.0	3.0	171	55
2	0.14	1.4	1.8	172	52
10	0.27	2.0	3.0	173	60
7	0.27	2.0	3.0	173	58
8	0.27	2.0	5.0	176	62
17	0.41	1.4	4.2	177	59
6	0.27	1.0	3.0	184	54
1	0.05	2.0	3.0	185	40
3	0.14	1.4	4.2	195	37

A simple vista, la T80 del experimento 5 es la más baja y por lo tanto la mejor. Sin embargo, antes de asegurar esto se sigue la metodología de superficie de respuesta con la ayuda del programa Expert Design 11. Lo primero es escoger un modelo que se ajuste más a los datos, es decir que tenga el mayor coeficiente de correlación. Como se explicó en la introducción se busca un modelo empírico que se aproxime al modelo mecanístico y el coeficiente de relación permite establecer la similitud entre los dos modelos. El Software permite utilizar 9 modelos empíricos, como se muestran en la captura de pantalla: None (default), Square Root (raíz cuadrada), Natural Log (logaritmo natural), Base 10 Log (logaritmo base 10), Inverse Square Root (raíz cuadrada inversa), Power (potencia), Logit (logit), ArcSine Square Root (transformación arcoseno).

Se encuentra que el de potencia se adecúa mejor. Una captura de pantalla de esta etapa se muestra en la Figura 14.

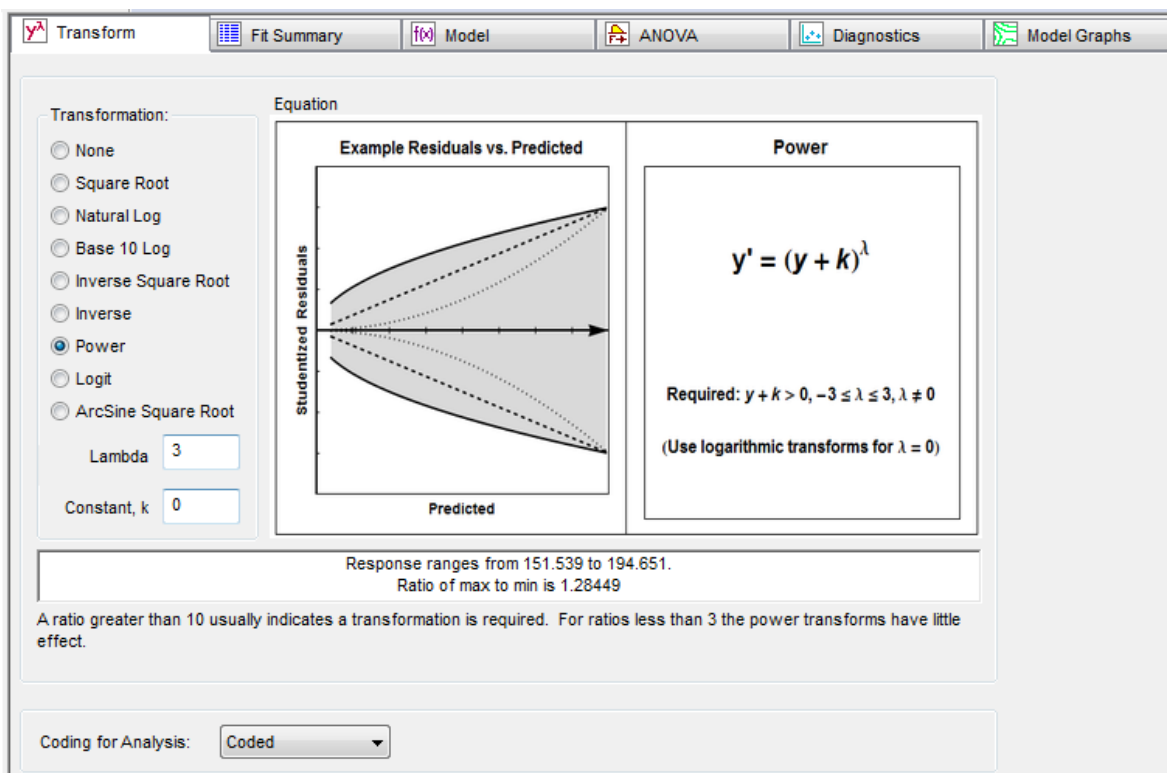


Figura 14: Modelos posibles para la metodología de superficie de respuesta en el Software Expert Design

Después de seleccionar el modelo, el software muestra la tabla de análisis de varianza que se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12: Análisis de varianza

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	1.543E+013	7	2.204E+012	16.37	< 0.0001	significant
<i>A-Cobre</i>	4.881E+012	1	4.881E+012	36.25	< 0.0001	
<i>B-Calcio</i>	4.578E+012	1	4.578E+012	34.00	< 0.0001	
<i>C-Cerio</i>	1.638E+012	1	1.638E+012	12.16	0.0045	
<i>AB</i>	1.324E+012	1	1.324E+012	9.83	0.0086	
<i>AC</i>	1.983E+012	1	1.983E+012	14.73	0.0024	
<i>BC</i>	2.229E+011	1	2.229E+011	1.66	0.2225	
<i>B²</i>	8.030E+011	1	8.030E+011	5.96	0.0310	
Residual	1.616E+012	12	1.347E+011			
<i>Lack of Fit</i>	1.243E+012	7	1.776E+011	2.38	0.1783	not significant
<i>Pure Error</i>	3.729E+011	5	7.457E+010			
Cor Total	1.705E+013	19				

El valor F es un valor de la distribución F y determina si un modelo es estadísticamente significativo. En este caso, el valor F del modelo es 16.37 e implica que el modelo es significativo. El valor-p o valor probabilidad indica la probabilidad de obtener resultados de prueba al menos tan extremos como los resultados realmente observados durante la prueba, asumiendo la hipótesis nula. El valor-p para este caso es de 0.01% e indica que esta es la probabilidad de que el modelo responda solamente a ruido. Los valores de Prob>F menores a 0.05 indican que los términos del modelo son significantes, en este caso los términos A (cobre), B (calcio), C (cerio), AB (relación cobre-calcio), AC (relación cobre-cerio) y B² (calcio). Los valores p mayores a 0.1 indican que los términos del modelo son despreciables, en este caso el término BC (relación calcio-cerio). Si varios términos tienen valores p mayores a 0.1, esos términos se deben eliminar para mejorar el modelo. En este caso solo hay un término despreciable y no es necesario eliminarlo. Se busca que el valor “Lack of fit” (Falta de ajuste) no sea significativo porque así el modelo se ajusta a los datos. Para este trabajo, el valor p de Falta de ajuste es 0.1783 que no es significativo. En resumen, los datos del análisis de varianza indican que los términos del modelo son significantes y que la probabilidad de falta de ajuste no es significativa, lo que significa que el modelo empírico escogido para representar la respuesta es preciso.

En la Tabla 13 se incluyen otros datos estadísticos.

Tabla 13: Otros datos estadísticos

Std. Dev.	3.670E+005	R-Squared	0.9052
Mean	4.940E+006	Adj R-Squared	0.8499
C.V. %	7.43	Pred R-Square	0.7663
PRESS	3.983E+012	Adeq Precisor	17.218

El coeficiente de correlación predicho (Pred R-Squared) tiene una diferencia menor a 0.2 con el coeficiente de correlación ajustado (Adj R-Squared), lo que les hace tener una concordancia razonable. El valor “Adeq Precision” es la razón entre la señal y el ruido. Un valor mayor a 4 es deseable por lo que un valor de 17.218 indica una señal adecuada y se puede decir que el modelo es adecuado describiendo el espacio de diseño. El espacio de diseño está limitado para calcio (1.8-4.2%), cobre (1.4 a 2.6%) y cerio (0.14-0.41 nm).

El Software Design Expert 11 muestra los parámetros de la ecuación obtenida. Los parámetros obtenidos para esta optimización se muestran en la ecuación que se muestra a continuación:

$$T80^3 = 3.99 \cdot 10^6 - 1.00 \cdot 10^6 \cdot \text{cobre} + 2.92 \cdot 10^6 \cdot \text{calcio} - 1.20 \cdot 10^7 \cdot \text{cerio} - 5.75 \cdot 10^5 \cdot \text{cobre} \cdot \text{calcio} + 6.26 \cdot 10^6 \cdot \text{cobre} \cdot \text{cerio} - 1.05 \cdot 10^6 \cdot \text{calcio} \cdot \text{cerio} - 1.65 \cdot 10^5 \cdot \text{calcio}^2$$

E. 8

La ecuación permite comparar los resultados predichos con los reales, como se muestra en la Figura 15.

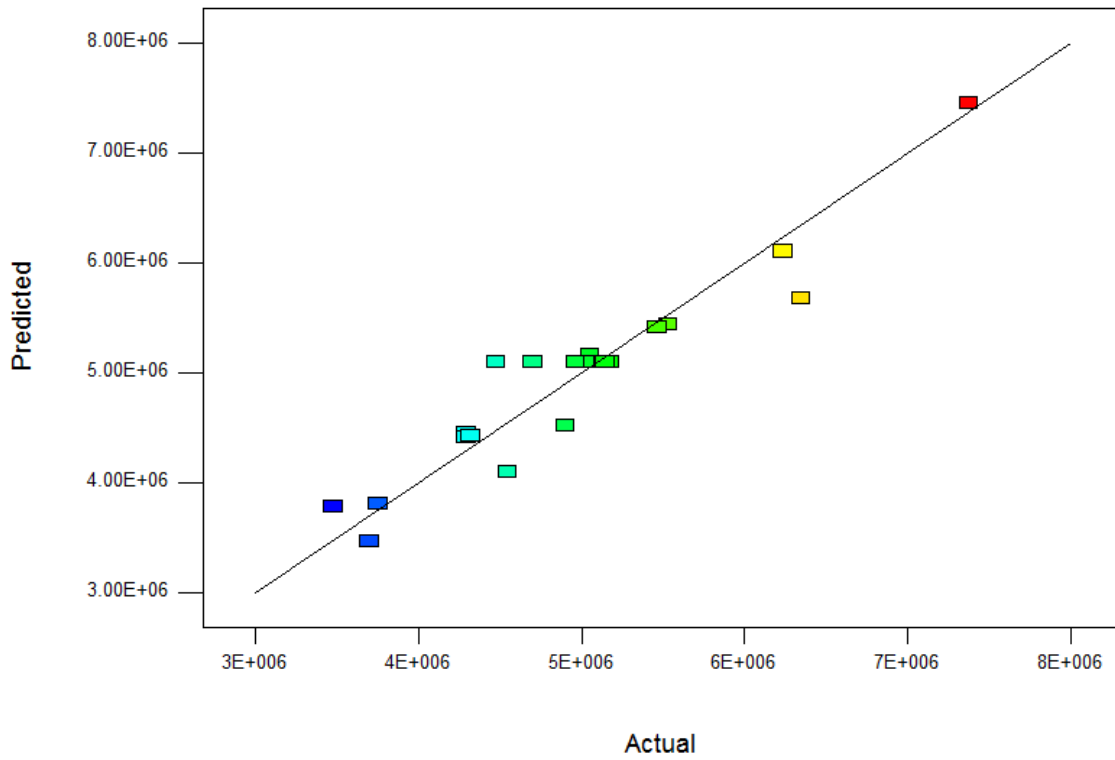


Figura 15: Valor predicho vs valor real

Los resultados de la Figura 15 coinciden con los del Análisis de varianza porque los datos predichos están muy cerca de los datos reales.

En la Figura 16 se muestran gráficas en 3 dimensiones relacionando la T80 con las cargas de cerio, cobre y calcio dentro del espacio de diseño.

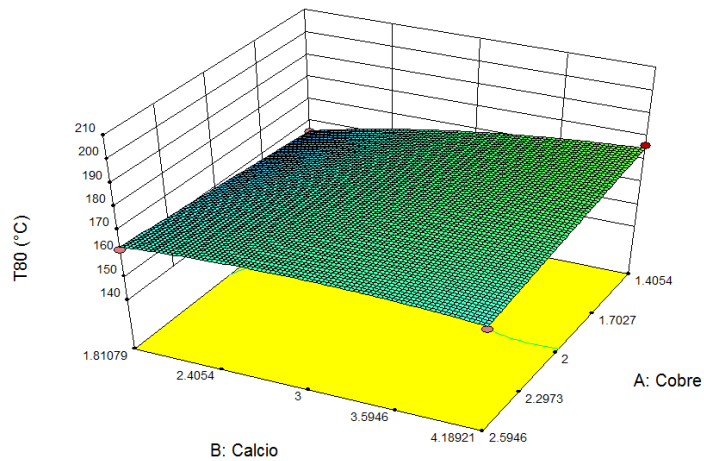
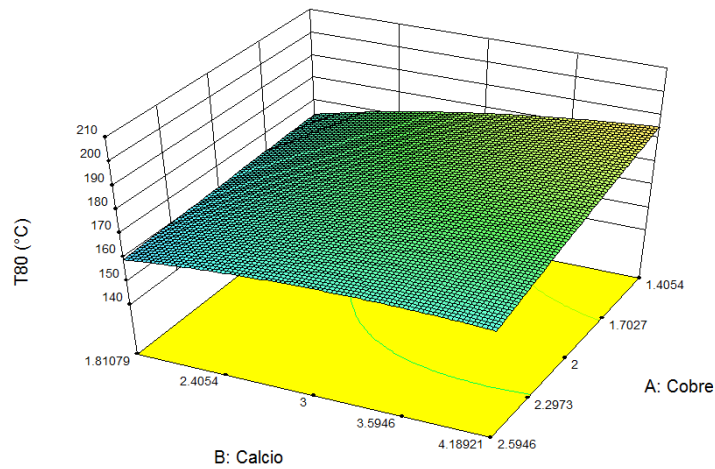
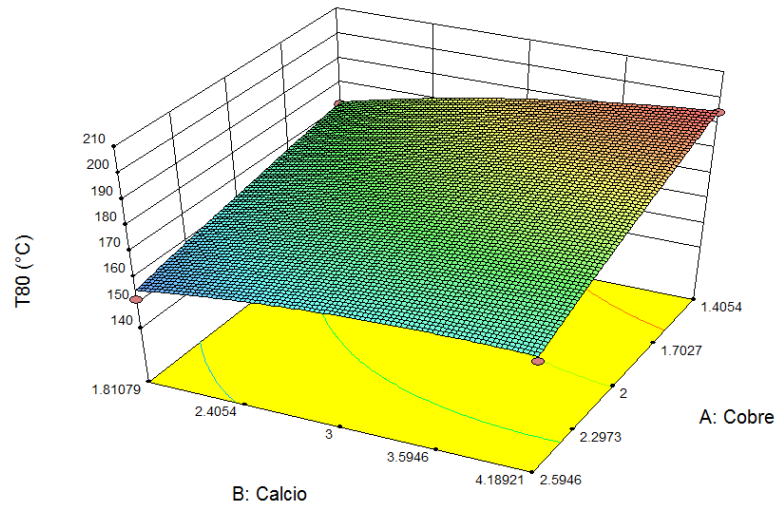


Figura 16: Relación entre T80 y cargas de calcio y cobre con una carga de ceria de 0.14 [nm], 0.28 [nm] y 0.41 [nm] respectivamente (de arriba a abajo). Los ejes horizontales muestran la carga en porcentaje de calcio y cobre. El eje vertical muestra la Temperatura a la que se convierte el 80% del CO (T80) y que se busca minimizar

El espacio de diseño se muestra en la Figura 17 con los valores de T80 en los límites.

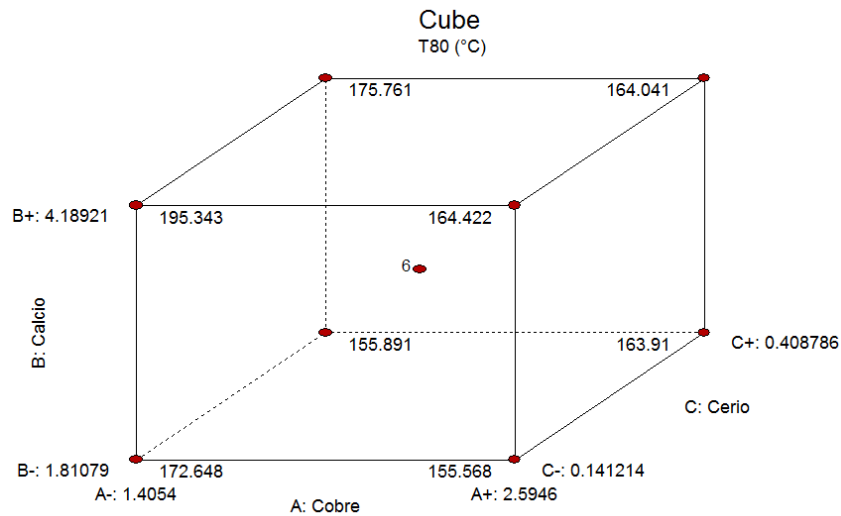


Figura 17: Espacio de diseño para la optimización de cargas de cerio, cobre y calcio con respecto a la T80

El espacio de diseño nos indica que la tendencia de la T80 para cargas máximas de cobre y mínimas de calcio y cerio es minimizarse, ya que se obtiene un valor de 155.568°C en la esquina correspondiente que es menor respecto a los otros valores de T80 en las 7 otras esquinas. Sin embargo, para encontrar el mínimo global de la T80 con certeza estadística se utiliza la función de optimización del software como se muestra en la Figura 18.

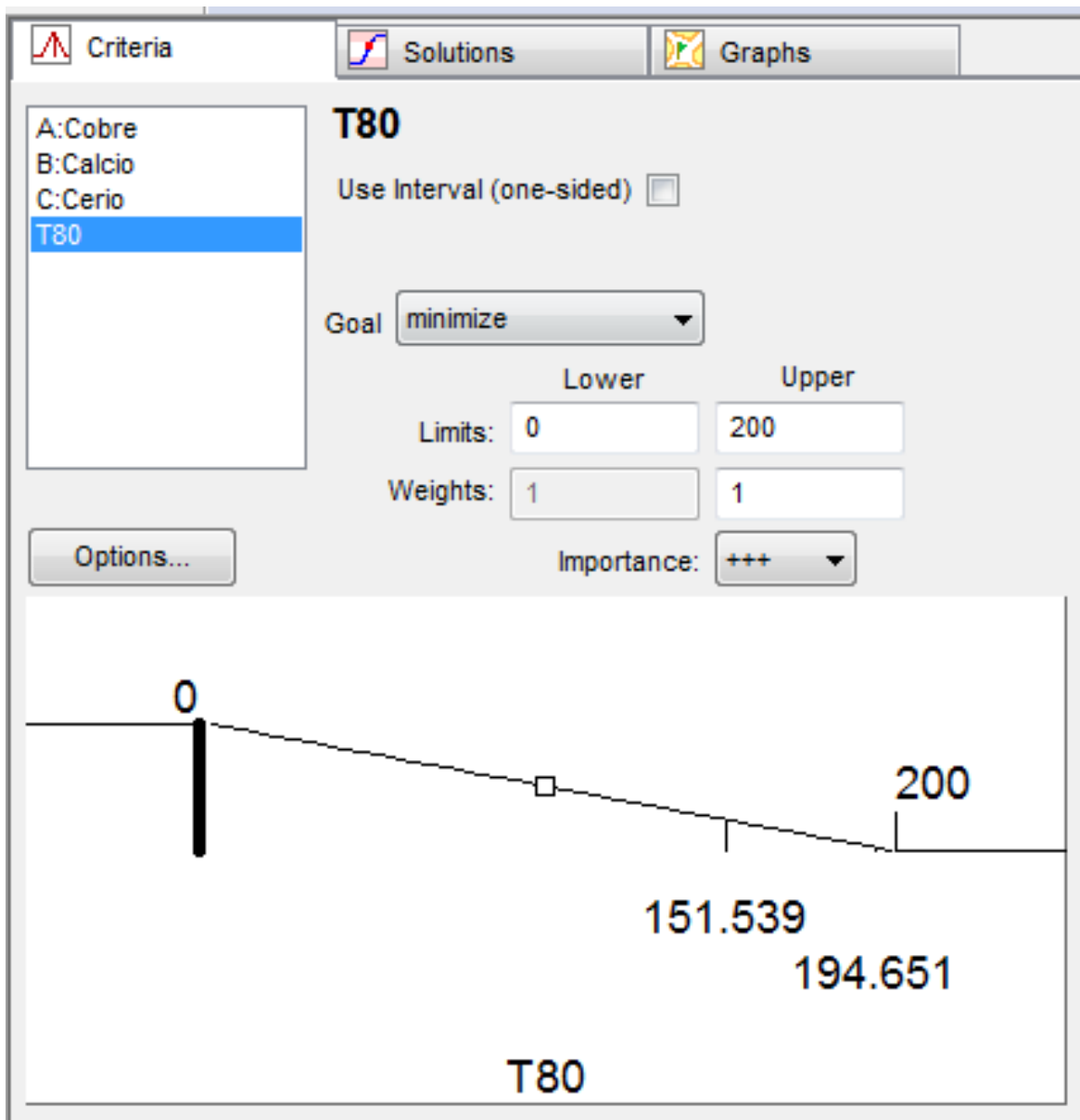


Figura 18: Función de optimización de Design Expert para encontrar la T80 mínima

Con la función de optimización se determina como objetivo minimizar la T80 en el espacio de diseño (cobre: 1.4054-2.5946%, calcio: 1.81079-4.18921% y ceria: 0.141214-0.408786 nm). Como se observa en la Figura 19, dicha selección arroja que la T80 mínima es 155.568°C y se alcanza para una carga de cobre de 2.5946%, de calcio de 1.81079% y un espesor de la capa de ceria de 0.141214 nm.

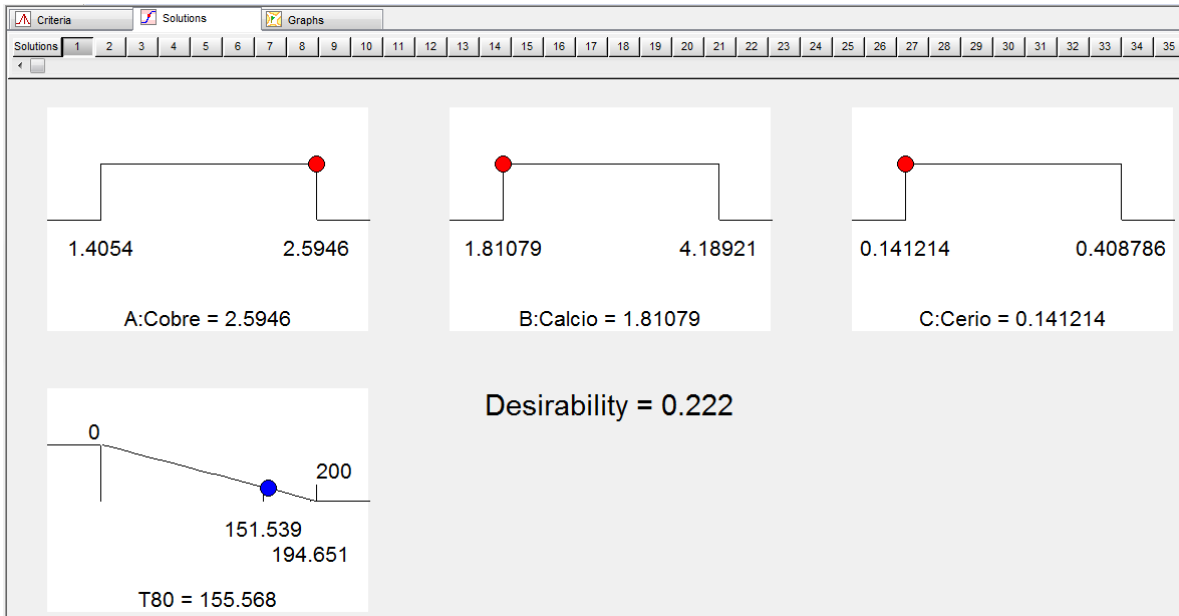


Figura 19: Mínimo global de la T80

En la Figura 20 se muestra la carga óptima en un gráfico de 3 dimensiones. Los ejes horizontales muestran la carga de cobre y de calcio. El eje vertical muestra la superficie de respuesta del T80. Hay una limitación espacial para graficar en una sola figura la superficie de respuesta, la carga de cobre, calcio y ceria, por lo que se muestra la superficie de respuesta para una carga fija de ceria de espesor 0.141214 [nm].

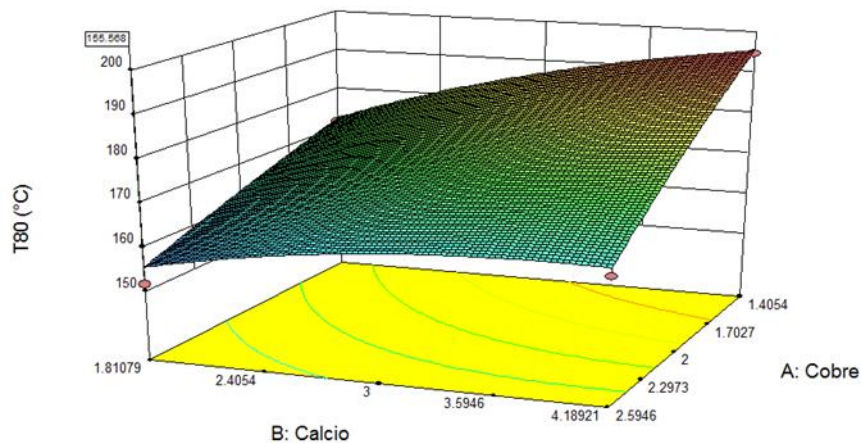


Figura 20: Gráfico de 3 dimensiones de la T80 óptima en función de carga de calcio y cobre con una carga de ceria de 0.141214 [nm]

Además del gráfico de 3 dimensiones, se muestran gráficas de contorno que se adjuntan y explican a continuación en la Figura 21, Figura 22 y Figura 23.

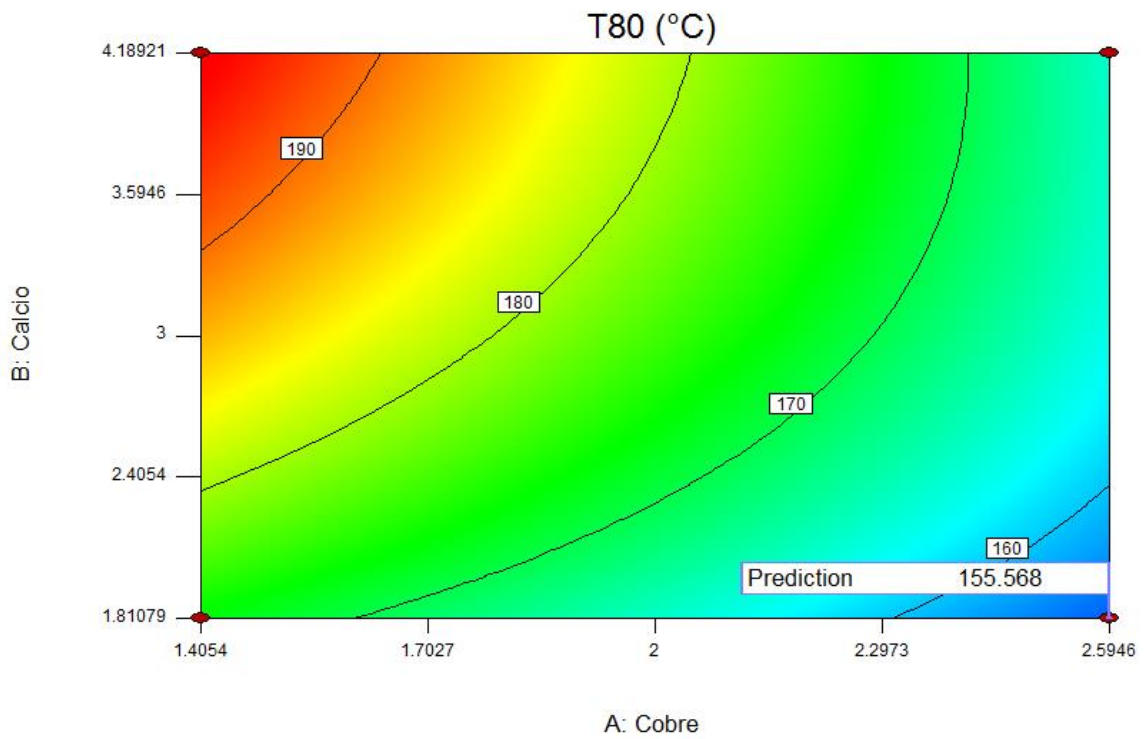


Figura 21: Gráfico de contorno de la T80 en función de calcio y cobre y con una carga de cerio constante de 0.141214 [nm]

En la Figura 21 se ve que a medida que la carga de cobre aumenta y la de calcio disminuye, la T80 se minimiza hasta un valor de 155.568°C. El valor más alto y menos deseado de la T80 es mayor a 190°C.

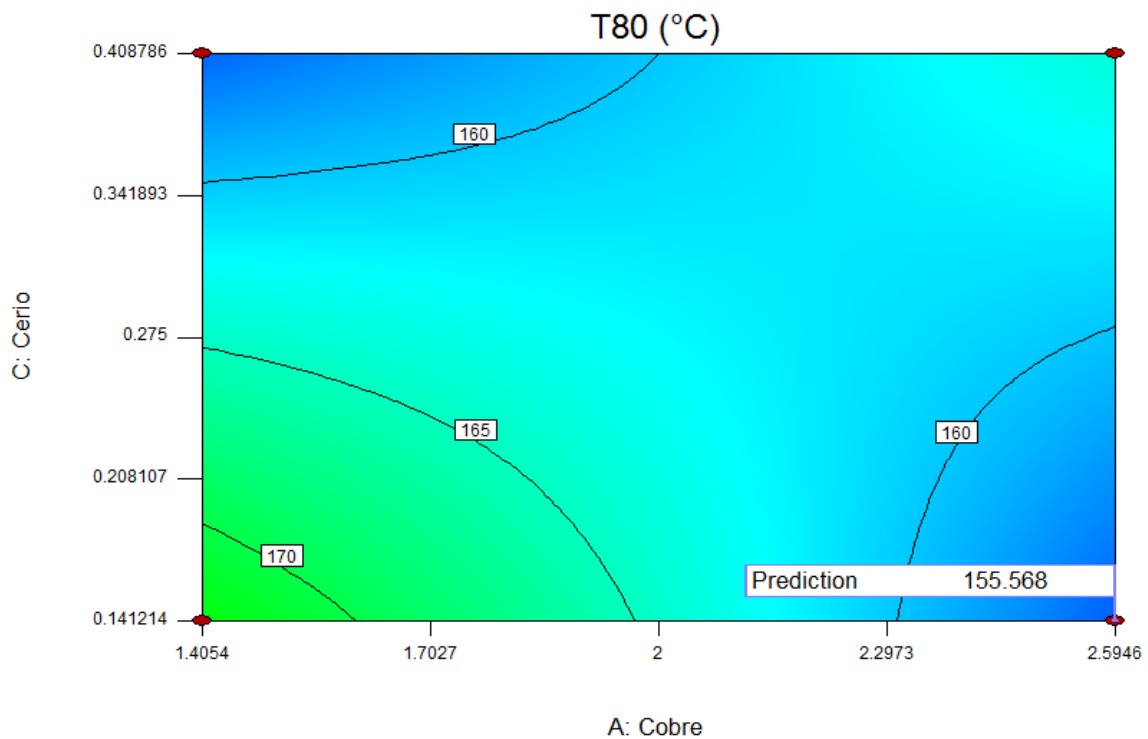


Figura 22: Gráfico de contorno de la T80 en función de cerio y cobre y con una carga de calcio constante de 1.81079%

En la Figura 22 se ve que a medida que la carga de cobre aumenta mejora la T80. El gráfico también es interesante porque exhibe dos mínimos locales. El primer mínimo local tiene un valor menor a 160°C para cargas de cobre de 1.4054% (mínima) y de ceria de 0.408786 nm (máxima). El segundo mínimo local tiene un valor de 155.568°C para cargas de cobre de 2.5946% (máxima) y de ceria de 0.141214 nm (mínima) carga mínima de cobre y una máxima de calcio, y viceversa. Los resultados muestran que tanto el cobre como el cerio benefician a la oxidación de CO, sin embargo, los sitios activos de cada uno se satura con el otro cuando las dos cargas son máximas, siendo ligeramente mejor el cobre que el cerio para la conversión de monóxido de carbono. Vale la pena aclarar que no se está discutiendo que alguno de los dos elementos cataliza la reacción por sí mismo. Por el contrario, siempre se incluye cobre y cerio en los experimentos ya que está reportado en la bibliografía que la interfase de los dos metales es un importante sitio activo. La alta actividad catalítica se explica por pares rédox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ reversibles de las especies de cobre disperso, y la capacidad de la ceria de asistir a los pares de cobre a través de sus ciclos $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (Zhou et al., 2005).

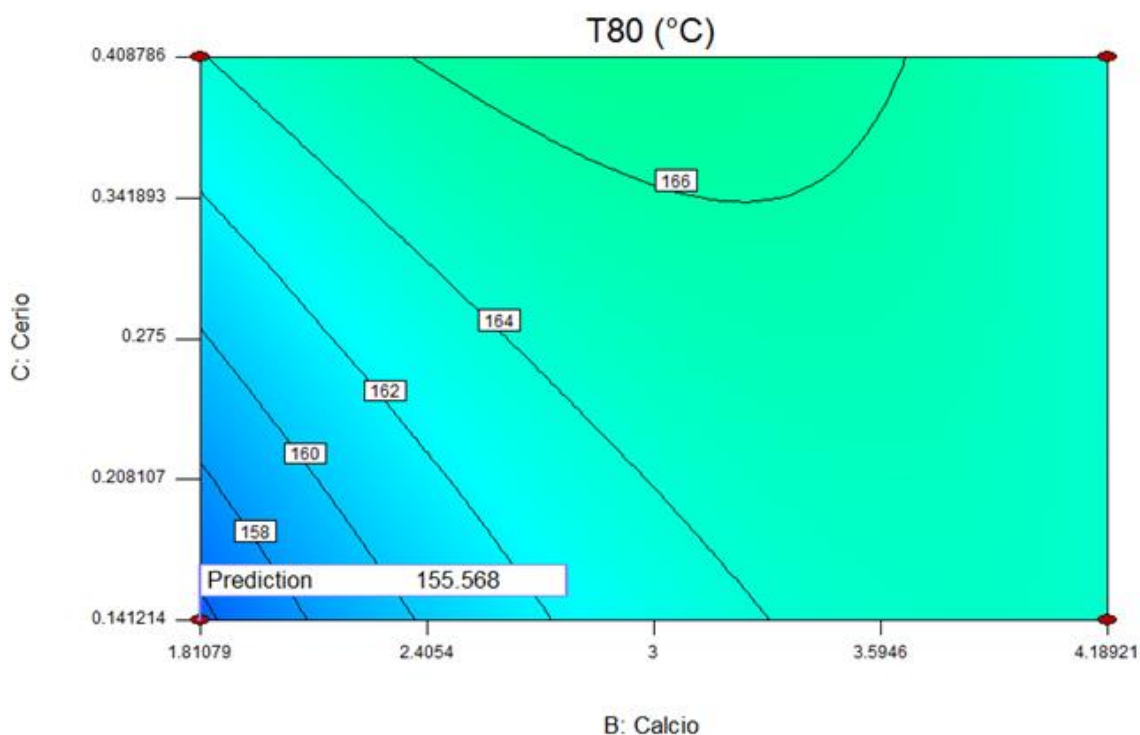


Figura 23: Gráfico de contorno de la T80 en función de las cargas de calcio y cerio, con una carga de cobre de 2.5946%

En la Figura 23 se puede ver que altas cargas de cerio y de calcio afectan negativamente la actividad catalítica del catalizador por lo que el valor óptimo de la T80 se alcanza cuando ambas tienen cargas bajas. Esto se podría explicar porque el calcio en alta concentración ocupa sitios activos de cobre. Por otra parte un gran espesor de la coraza de ceria probablemente disminuye cualquier efecto positivo del núcleo de titanía en la reacción, se ha reportado buen rendimiento de catalizadores de cobre y titanía para la conversión de CO (Khan et al., 2020).

En resumen, de los 20 catalizadores evaluados el que mejor desempeño tiene es el $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$. En adelante, este catalizador será sometido a distintas caracterizaciones con el fin de entender los fenómenos de superficie que ocurren en el mismo y que explicarían su comportamiento catalítico.

3.1.2. Actividad catalítica de $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$ (catalizador óptimo) en una corriente de gases CO, O₂ y NO balanceados en He

Aun cuando se encontró la actividad catalítica de los 20 catalizadores, por simplicidad se reporta solamente la del $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$, el cual muestra la menor T80 en el espacio de diseño según el software Expert Design 11 que utiliza la técnica de metodología de superficie de respuesta. El valor de la T80 para este catalizador en la reacción con corrientes de gases CO, O₂ y NO es 152°C y la máxima conversión de NO alcanzada es 60% a una temperatura cercana a

330°C. Este catalizador también permite alcanzar una conversión cercana a 100% para temperaturas mayores a 170°C.

El calcio se usa porque los metales alcalinos y alcalinotérreos mejoran la conversión del contaminante NO. Esto ocurre porque el NO se oxida hacia NO₂ en la fase cobre y luego, al ser el NO₂ una molécula muy reactiva, se adsorbe en forma de nitritos y nitratos sobre sitios básicos (Guerrero, Águila, & Araya, 2012). En este sentido, la presencia de calcio aumenta la posibilidad de adsorción del NO₂, generándose especies que luego serían reducidas por el CO.

La adición de un soporte de cerio con titanio mejora la conversión del CO porque el elemento almacena y libera oxígeno en condiciones de reacción. Ello debido a su capacidad dual de estado: reducido u oxidado (Ce⁺⁴ y Ce⁺³). Esto facilita la formación de CO₂ (Trovarelli, Boaro, Rocchini, De Leitenburg, & Dolcetti, 2001).

El principal responsable de esta actividad catalítica óptima es el cobre y está en fase metálica porque el catalizador es reducido previamente con hidrógeno. Apenas entra en contacto con los gases de reacción, el cobre pasa a un estado de oxidación de Cu²⁺. Se espera que en el proceso de oxidación se forme un intermediario: Cu⁺. El Cu⁺ es relevante porque es el principal sitio de oxidación del CO (Xie, Yin, Zeng, Gao, & Su, 2017).

En la Figura 24 se muestra la actividad catalítica del CO y NO en función de la temperatura.

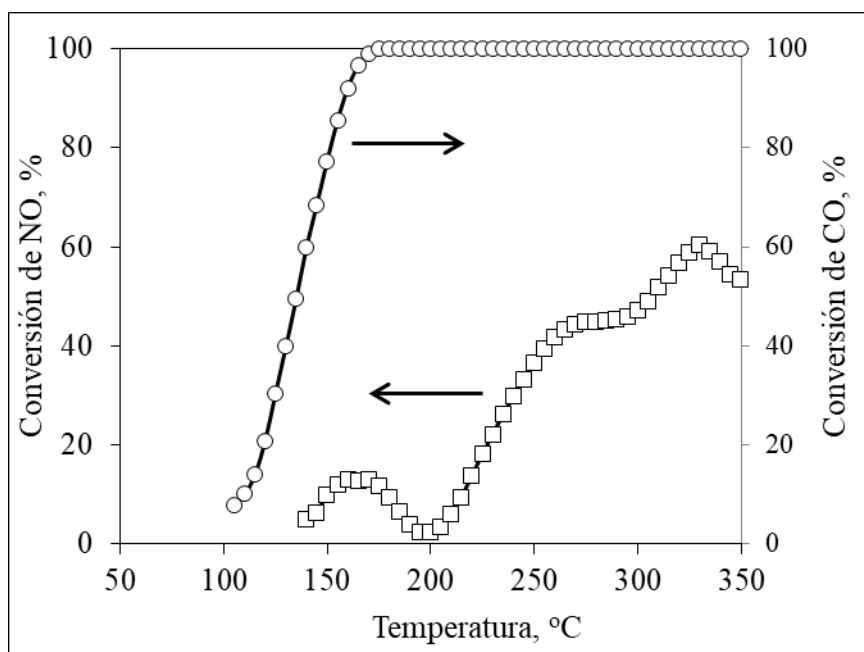


Figura 24: Actividad catalítica del CO, NO y O₂ en presencia del catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ en un flujo 50 cm³/min de 500 ppm NO, 10% O₂ y 1% CO balanceados en helio

3.1.3. Oxidación de Naftaleno

Una aproximación más cercana a la realidad de una corriente de gases de combustión es agregar un representante de los COVs, el naftaleno. Para esto, se hacen pruebas de actividad catalítica en los catalizadores con mejor rendimiento en la reacción sin naftaleno, estos son: $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$. En la Tabla 14 se muestra la conversión de NO y CO de estos catalizadores en la reacción con CO, naftaleno, NO y O_2 .

Tabla 14: Actividad catalítica de los 4 catalizadores de la serie $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

Conversión	máximo %CO	T80CO °C	máximo %NO	máximo %naftaleno
$0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$	0	-	21	100
$1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$	31	-	25	100
$2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$	100	154	64	100
$1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$	100	208	50	100

La Figura 25 muestra la actividad de las cuatro muestras reportadas en la Tabla 13.

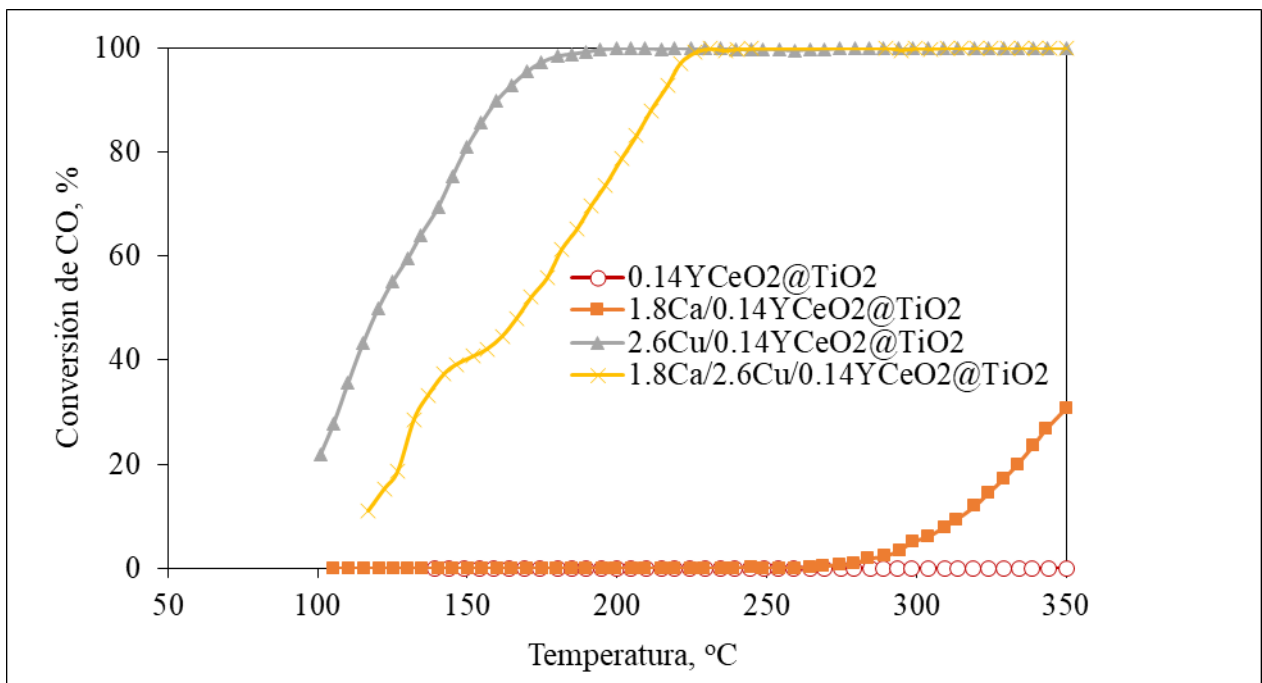


Figura 25: Conversión de CO para la mejor serie con gases de combustión CO, NO, O_2 y naftaleno

En la Figura 26 se muestran los resultados para la conversión de NO.

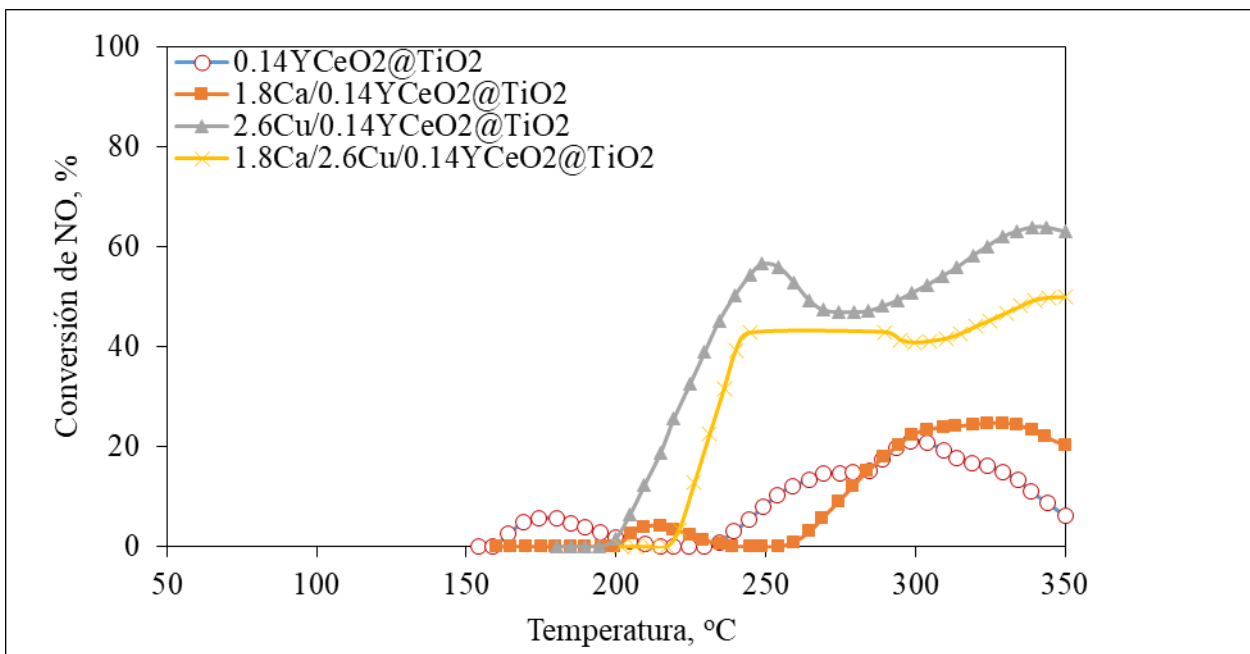


Figura 26: Conversión de NO en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O₂ y naftaleno

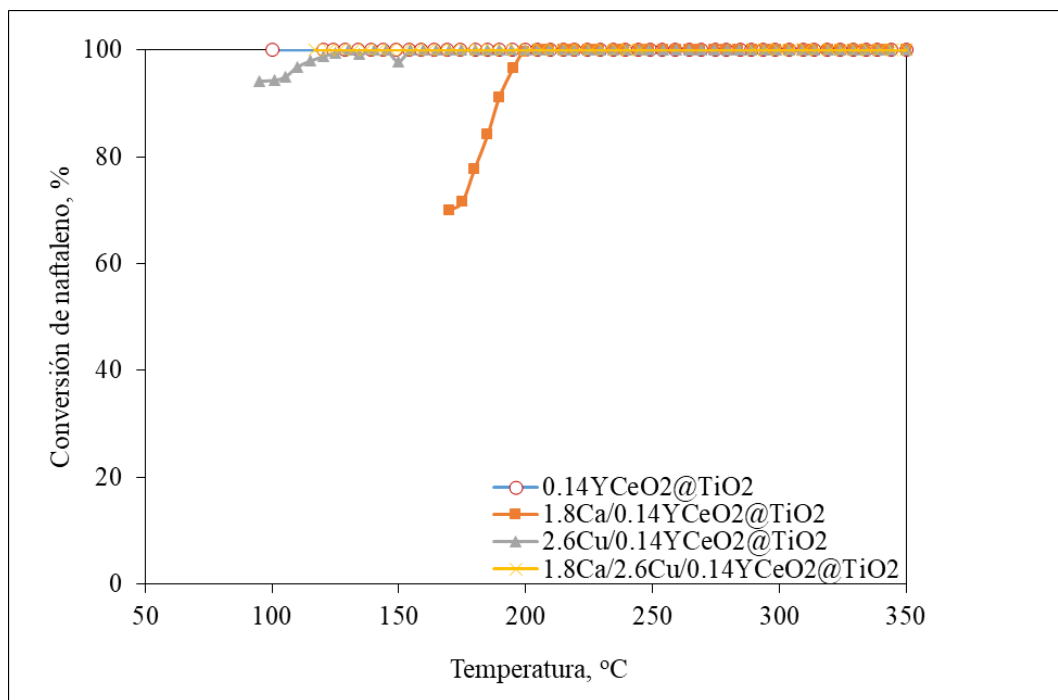


Figura 27: Conversión de naftaleno en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O₂ y naftaleno

Como se puede ver en la Figura 25, Figura 26 y en la Tabla 13 la muestra $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ no tiene ningún efecto sobre la reacción de oxidación y un efecto mínimo para la reducción de NO. Esto se explica porque esta muestra es solo el soporte del catalizador. Si bien el cerio puede liberar y almacenar oxígeno por su estado de oxidación dual, es probable que no haya especies adsorbidas en la superficie. La Figura 27 muestra que el soporte tiene la capacidad de oxidar completamente el naftaleno.

La muestra $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ tiene un mejor efecto sobre la conversión de CO y la reducción del NO, pero todavía es insuficiente. El calcio tiene la capacidad de almacenar especies de nitrógeno por lo que su baja conversión de NO se explica porque las especies de nitrógeno que mejor se adsorben deben estar previamente oxidadas. Este material también oxida el naftaleno, sin embargo, hay un intervalo de temperatura aproximadamente entre 150°C y 200°C en el que la conversión no es completa. Esto se explicaría porque el naftaleno estaba adsorbido y a una temperatura de alrededor de 175°C se empezó a desorber y a oxidar completamente.

Las muestras $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ tienen un comportamiento similar. Sin embargo, el catalizador cargado solo con cobre tiene mejor comportamiento que el catalizador cargado con cobre y calcio para la eliminación de NO y CO. Esto se podría explicar porque el cobre en estado metálico se oxida y forma más rápido intermedios de cobre Cu^+ cuando no está acompañado de calcio. El calcio podría interferir con los sitios activos del cobre evitando la oxidación de CO y NO (paso previo a reducción). Sin embargo, se debe considerar la formación de NO_2 con los dos catalizadores que se muestra en la Figura 28. En la Figura 28 se puede ver que con el catalizador sin calcio se genera más NO_2 , lo que no es bueno porque es un contaminante que se busca eliminar. Por este motivo, el catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ es el catalizador con mejor rendimiento sintetizado en este trabajo. Por último, la oxidación es completa para el naftaleno con los dos materiales.

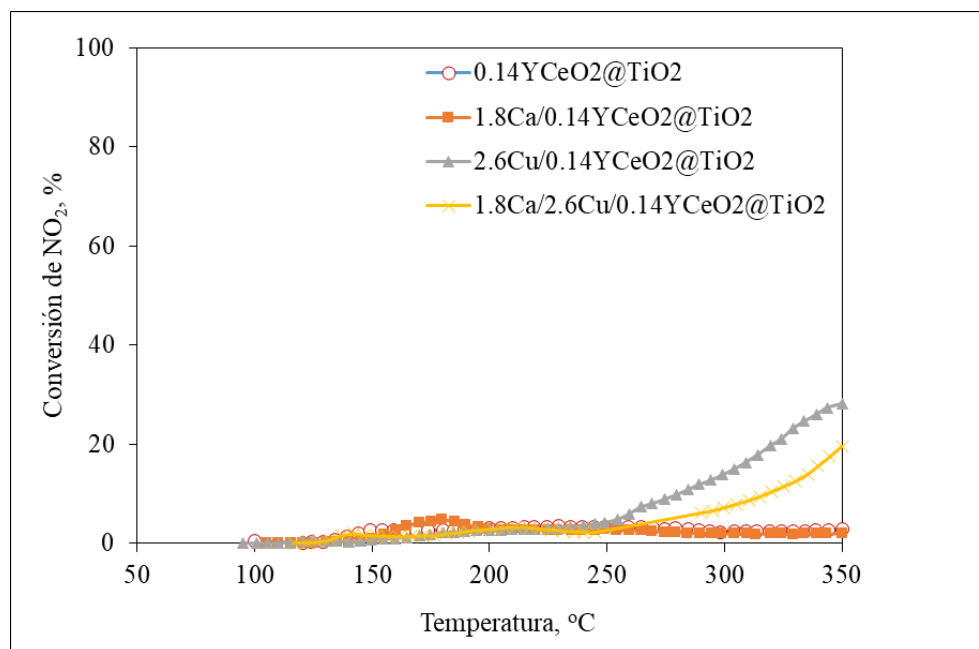


Figura 28: Formación de NO_2 en función de la temperatura para la mejor serie de catalizadores en una corriente de combustión de CO, NO, O_2 y naftaleno

3.2. Caracterización

3.2.1. Área específica BET y distribución de tamaño de poro

Con el método BET se determina las isotermas de adsorción y desorción, y la histéresis siguiendo las definiciones de la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Las isotermas de la serie con mejor actividad catalítica se muestran en la Figura 29, Figura 30, Figura 31 y Figura 32. Estas muestras son $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$.

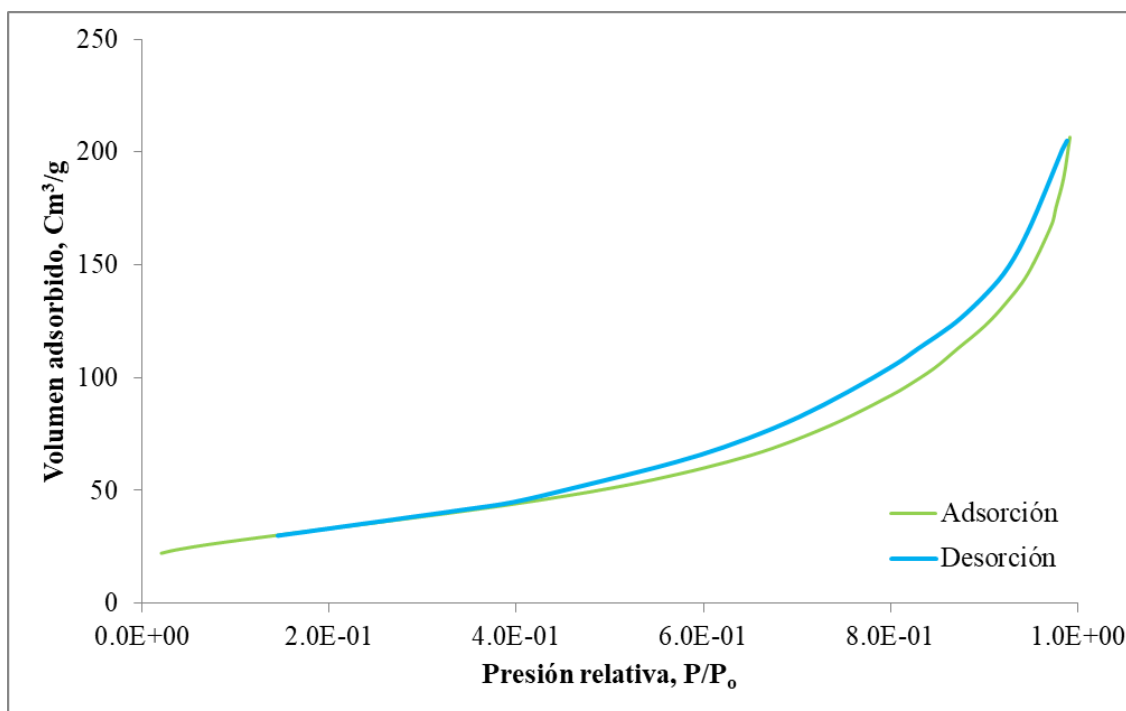


Figura 29: Isotherma de adsorción y desorción de $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

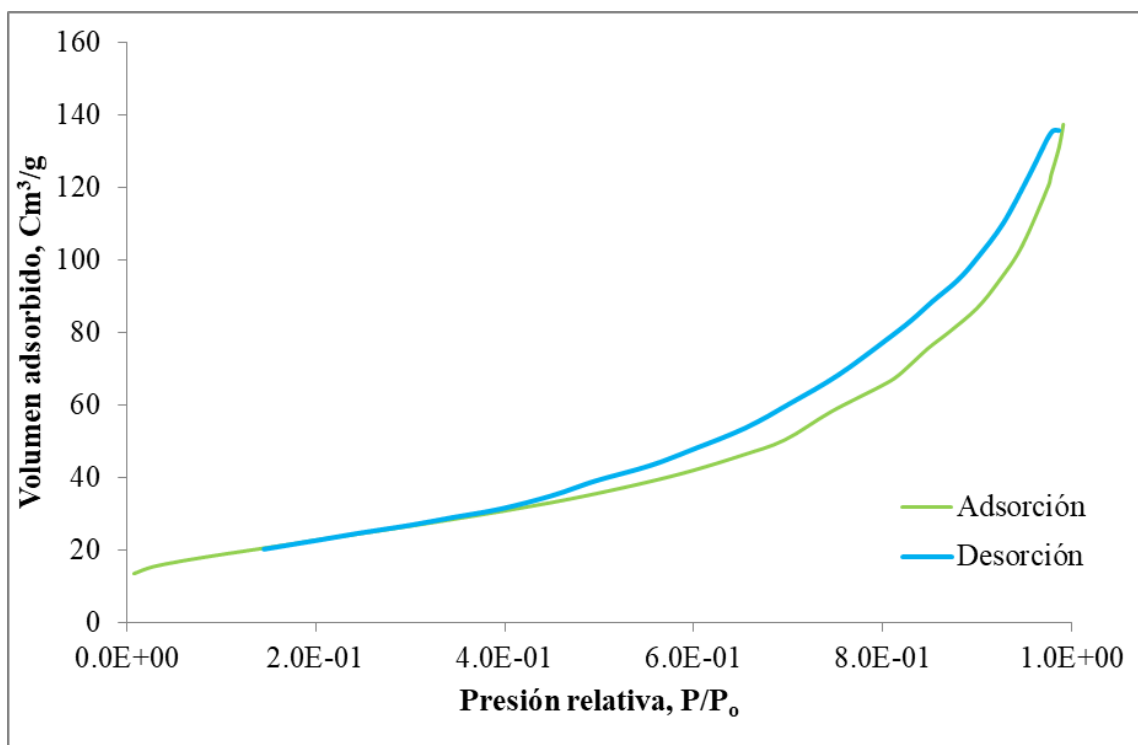


Figura 30: Isotherma de adsorción y desorción de 1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂

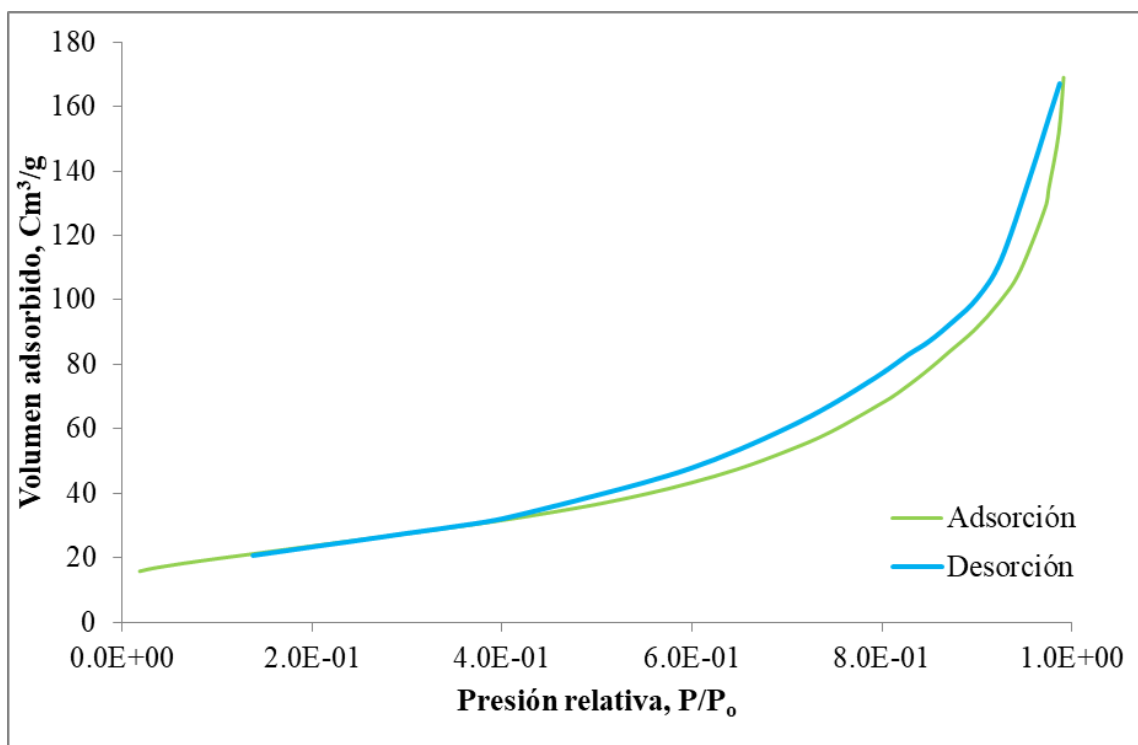


Figura 31: Isotherma de adsorción y desorción de 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂

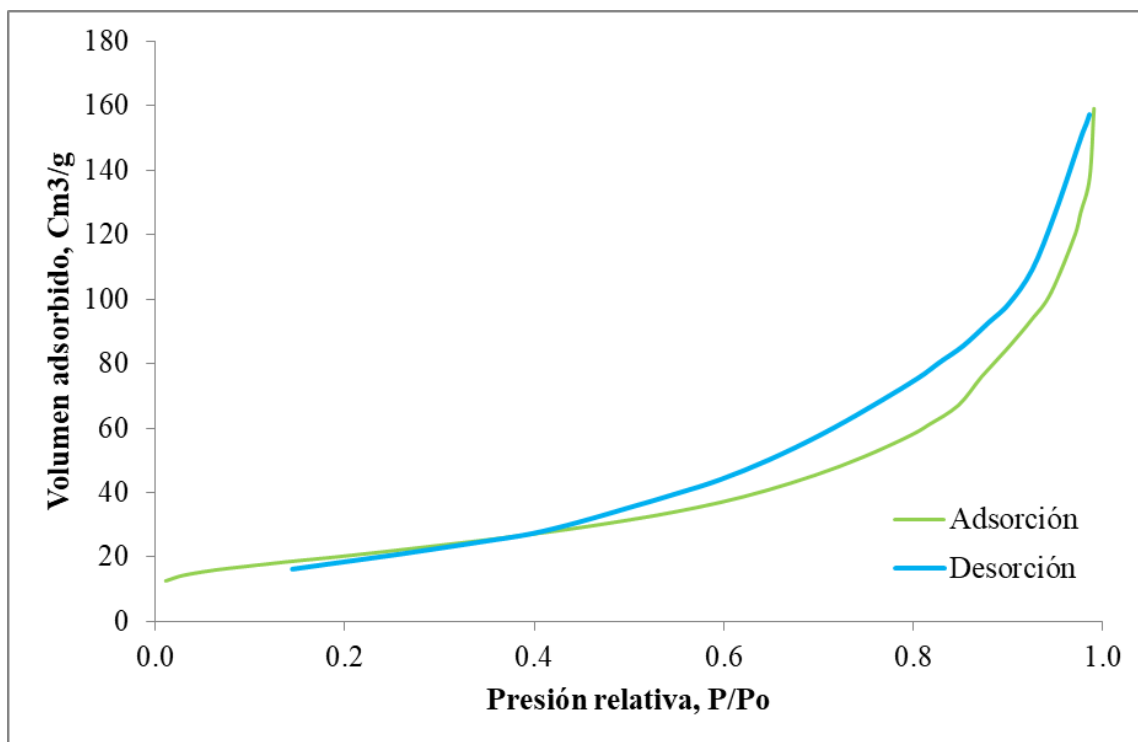


Figura 32: Isotherma de adsorción y desorción de 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂

Las cuatro Figuras muestran una isoterma Tipo II porque representa una adsorción monocapa-multicapa irrestricta (P. Zhang, 2016). Esto quiere decir que el punto de inflexión de la isoterma ocurre después de la primera monocapa adsorbida y con el incremento de presión relativa se completan la segunda y siguientes capas hasta que en el punto de saturación el número de capas adsorbidas es infinito. Este tipo de isoterma ocurre más frecuentemente con polvos no porosos o con polvos con radios de poro más grandes que microporos, o sea 50 nm (Lowell & Shields, 1984). Este resultado es coherente con el tipo de material porque hay óxidos como la sílice que tienen isotermas de tipo II (Kenvin, 2008). La isoterma también da información de la histéresis que en este caso es de tipo H3. La histéresis H3 tiene punto de cierre más bajo que el resto de histéresis. En el caso del N₂ a 77 K, el punto de cierre está en la región de 0.42 P₀. Además, a diferencia del resto de tipos de histéresis, la H3 no tiene una meseta a altas presiones relativas (Sing & Williams, 2004). La histéresis H3 está típicamente asociada a la adsorción de gases no-polares sobre agregados no-rígidos de poros en forma de platos porque no exhiben una adsorción limitante a presiones relativas altas (Thommes, 2010). Vale la pena recordar que los poros que se describen por esta técnica pueden ser intersticios entre nanopartículas sólidas, y probablemente este es el caso.

La Figura 33, Figura 34, Figura 35 y Figura 36 muestran la distribución de tamaño de poro para los mismos soportes y catalizadores: 0.14YCeO₂@TiO₂, 1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂, 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ y 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂, respectivamente. Para todas las muestras (Figura 35, Figura 36, Figura 37 y Figura 38), el volumen de poro acumulado aumenta continuamente exhibiendo que los poros de mayor tamaño son más predominantes porque tienen mayor influencia sobre el volumen de poro acumulado.

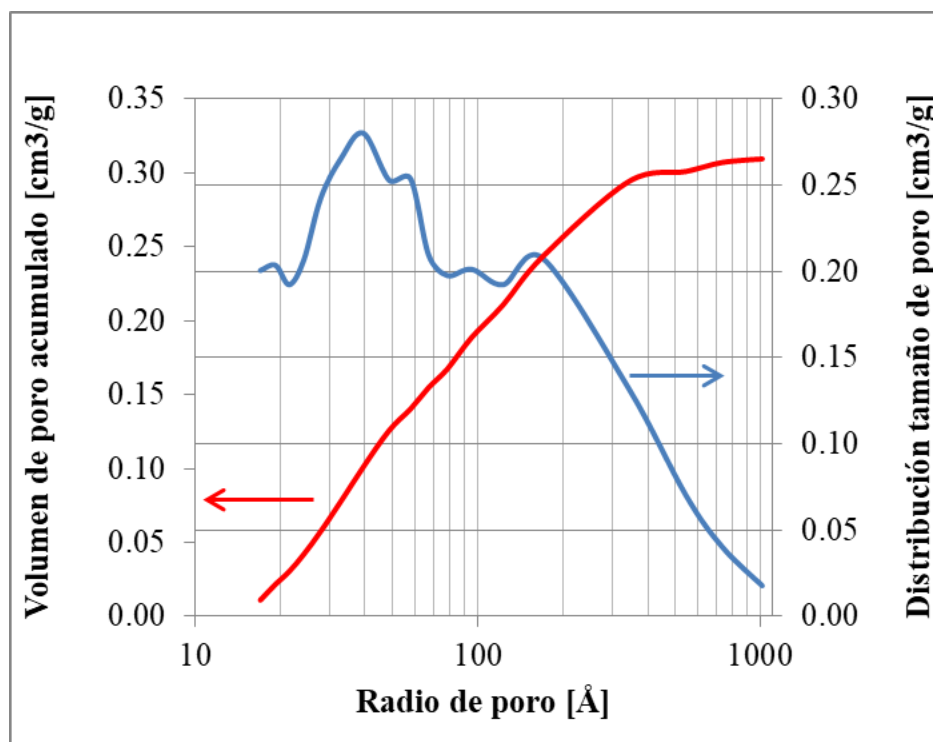


Figura 33: Volumen de poro acumulado y distribución tamaño de poro para el soporte 0.14YCeO₂@TiO₂

El soporte $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ tiene una amplia distribución de tamaño de poro. El radio más predominante está entre 25 y 65 [Å]. El segundo radio más predominante está entre 100 y 200 [Å]. Hay una baja contribución de los radios mayores a 450 [Å]. Hay una contribución de distintos tamaños de poro en todo el rango del radio de poro.

El área superficial BET para este catalizador es $115 \text{ [m}^2/\text{g}]$ y su volumen de poro es $0.31 \text{ [cm}^3/\text{g}]$.

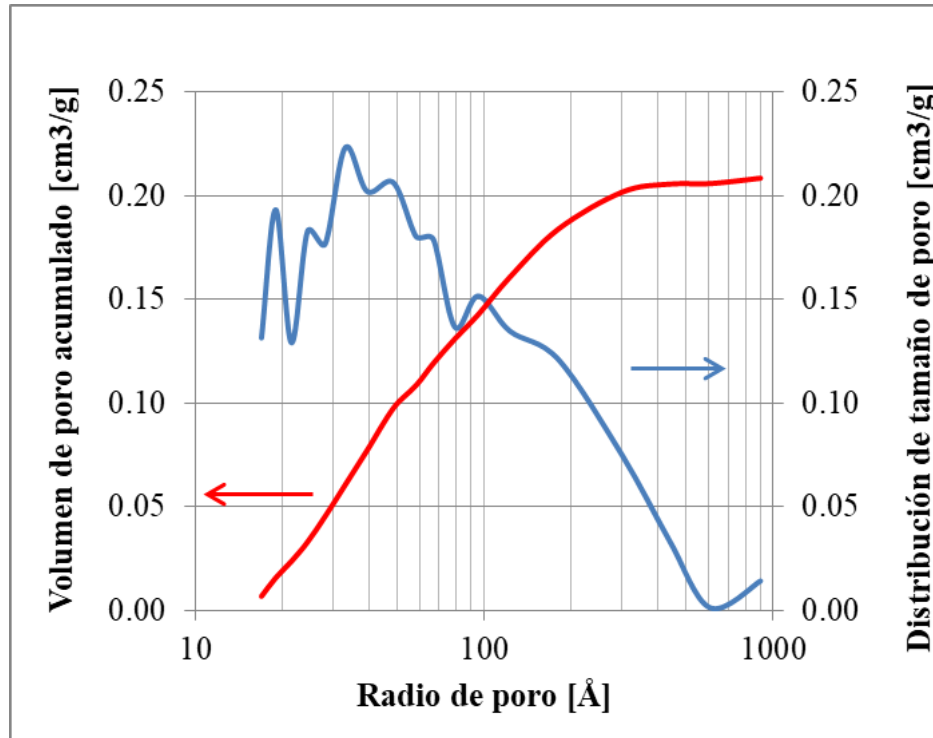


Figura 34: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro en función del radio del poro de muestra $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La muestra $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ tiene una amplia distribución de tamaño de poro. El radio más predominante está entre 15 y 80 [Å]. El segundo radio más predominante está entre 80 y 200 [Å]. Existe una baja contribución de los radios mayores a 250 [Å] y una contribución insignificante para radios mayores a 400 [Å]. Hay una contribución de distintos tamaños de poro en todo el rango del radio de poro. Como para el anterior catalizador, el volumen.

El área superficial BET para este catalizador es $87 \text{ [m}^2/\text{g}]$ y su volumen de poro es $0.21 \text{ [cm}^3/\text{g}]$. El área y el volumen disminuyeron en 24.7% y 32.9%, respectivamente. Esto indica que el calcio adicionado probablemente se dispersa tan bien que ocluye los poros, o intersticios, de todos los tamaños y por eso las gráficas de distribución del tamaño de poro se parecen entre sí: tienen un máximo entre 10 y 100 [Å] y una disminución continua hasta casi desaparecer en 1000 [Å].

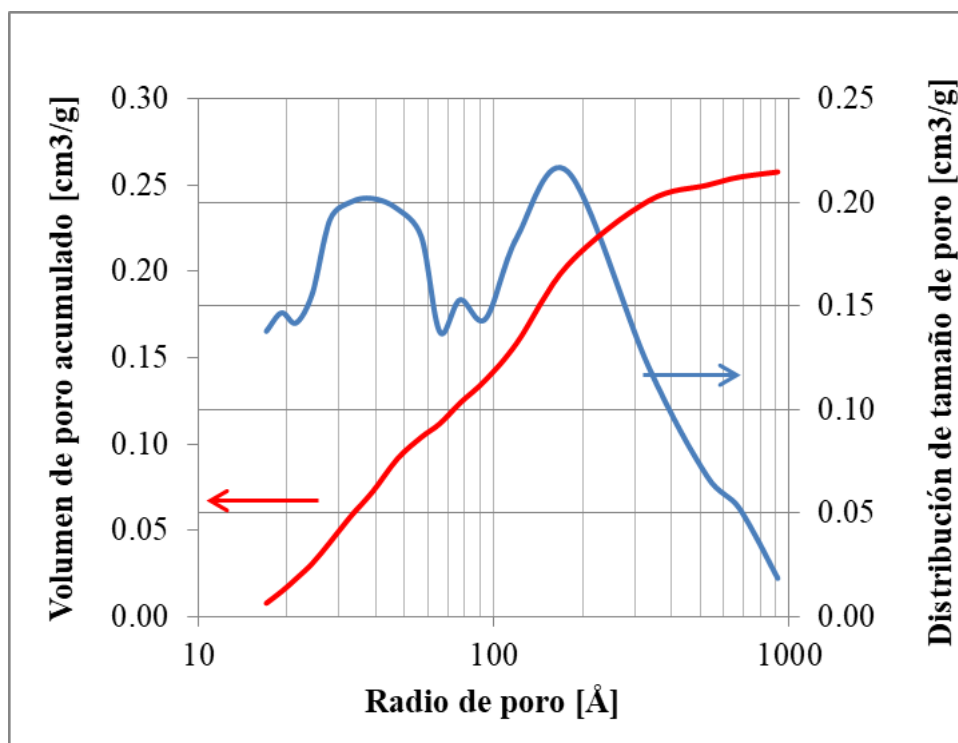


Figura 35: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro para muestra $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$

La muestra $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ tiene una amplia distribución de tamaño de poro. El radio más predominante está entre 100 y 300 [Å]. El segundo radio más predominante está entre 20 y 75 [Å]. Existe una baja contribución de los radios mayores a 400 [Å] y una contribución insignificante para radios mayores a 700 [Å]. Hay una contribución de distintos tamaños de poro en todo el rango del radio de poro.

El área superficial BET para este catalizador es $88 \text{ [m}^2/\text{g}]$ y su volumen de poro es $0.26 \text{ [cm}^3/\text{g}]$. El área y volumen de poro disminuyen su valor en 23.6% y 16.8%, respectivamente. Al ver las distribuciones de poros de este catalizador y del soporte se puede notar un parecido ya que tienen alta concentración cerca de 50 [Å] pero disminuyen casi en su totalidad cerca de 1000 [Å]. Este parecido entre soporte y catalizador indica que no hay interferencia por parte del cobre, es decir, el cobre adicionado se dispersa sobre el soporte durante la síntesis y este metal tiene un pequeño efecto de oclusión en los poros, o intersticios, de todos los tamaños. Además, es notorio que el cobre tiene un efecto de oclusión menor al del calcio.

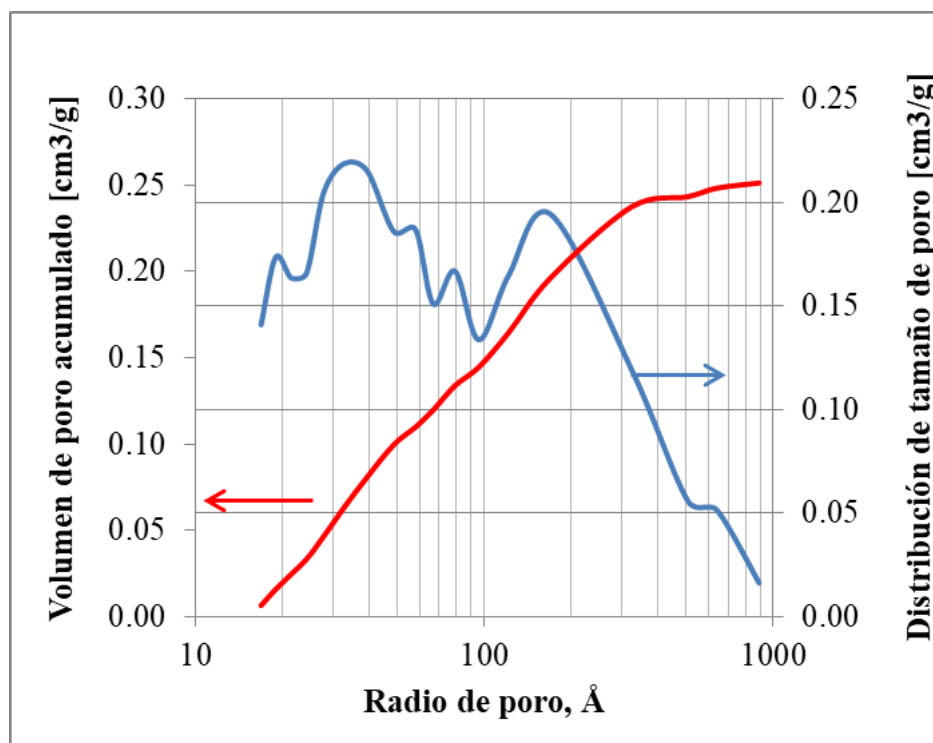


Figura 36: Volumen de poro acumulado y distribución de tamaño de poro para muestra $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$

La muestra $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$ tiene una amplia distribución de tamaño de poro. El radio más predominante está entre 20 y 100 [Å]. El segundo radio más predominante está entre 100 y 300 [Å]. Existe una baja contribución de los radios mayores a 400 [Å] y una contribución insignificante para radios mayores a 700 [Å]. Hay una contribución de distintos tamaños de poro en todo el rango del radio de poro.

El área superficial BET para este catalizador es 92 [m²/g] y su volumen de poro es 0.25 [cm³/g]. El área y volumen de poro disminuyen en 20.4% y 19.0% con respecto al soporte. La Figura 36 es muy parecida a la Figura 33 (soporte) pero con una distribución ligeramente menor para todos los tamaños de poro. Esto indica que el cobre y calcio adicionados se dispersan sobre el soporte durante la síntesis y estos metales tienen un efecto mínimo de oclusión en los poros, o intersticios. Además, esta muestra tiene un área y volumen mayores a los del soporte impregnado solo con calcio.

La Tabla 15 muestra las áreas y volúmenes de las cuatro muestras junto con la variación con respecto al área y volumen del soporte.

Tabla 15: Comparación de áreas y volúmenes de las 4 muestras analizadas

Muestra	Área [m ² /g]	Disminución con respecto al soporte [%]	Volumen [cm ³ /g]	Disminución con respecto al soporte [%]
0.14YCeO ₂ @TiO ₂ (soporte)	115	0.0%	0.31	0.0%
1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	87	24.7%	0.21	32.9%
2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	88	23.6%	0.26	16.8%
1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	92	20.4%	0.25	19.0%

La Figura 36 muestra en un solo gráfico la distribución de tamaño de poro en función del radio para las cuatro muestras.

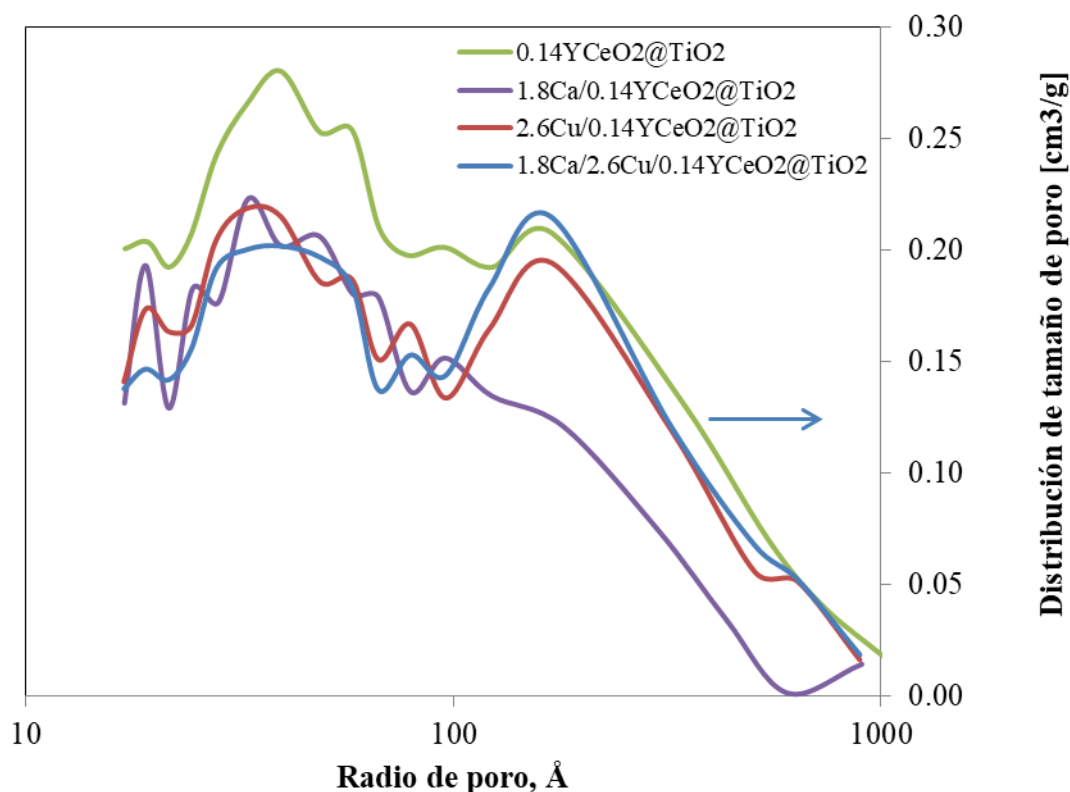


Figura 37: Distribución de tamaño de poro en función del radio de poro para las 4 muestras analizadas

En términos generales, se puede ver que la impregnación de calcio y cobre disminuye la distribución de tamaño de poro para todo el radio de poro. La curva del catalizador impregnado con calcio presenta una reducción en todo el rango del radio de poro, sobre todo para poros, o intersticios, mayores a 100 [Å]. La curva de todos los catalizadores impregnados presenta una reducción para poros menores a 100 [Å]. Por último, si después de impregnar el soporte con

cobre se impregna con calcio, la distribución de tamaño de poro para poros mayores a 100 [Å] no baja tanto como la que tiene solo calcio. Esto porque de alguna forma el cobre evita que el calcio haga oclusión sobre los sitios del soporte o porque el calcio se adhiere preferentemente sobre el cobre y así no disminuye el área superficial del material ni el volumen de poro. Por lo tanto, la inclusión de cobre impidió la caída en la distribución de tamaño de poro grande. Esto último explica una disminución de área superficial y de volumen del poro muy baja con respecto al soporte.

El área BET es importante porque indica la cantidad de superficie que tiene el material por unidad de masa. La superficie del catalizador está llena de sitios activos. Los sitios activos son responsables de la actividad catalítica. Por lo tanto, un material con alta área superficial por unidad de masa tendrá alta actividad. La actividad, por supuesto, no solo depende del Área BET, sino también de otras características como los materiales presentes en el soporte y fase activa, cristalinidad, temperatura, presión, entre otras. Pero en teoría, para dos materiales iguales, la mejor actividad se alcanzará con el material de mayor Área BET. En este caso, conociendo que el área no es la única característica determinante para la actividad y sobre todo para materiales con distintos elementos, se compara las conversiones de NO de la Tabla 14 con las áreas obtenidas. La comparación se hace en la Tabla 16 y se utiliza NO porque todas las muestras exhibieron cierta conversión de este contaminante.

Tabla 16: Relación entre Área BET y actividad catalítica

Material	Área BET	Conversión máxima NO
0.14YCeO₂@TiO₂	155 m ² /g	21%
1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂	87 m ² /g	25%
2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂	88 m ² /g	64%
1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂	92 m ² /g	50%

Es probable que la porosidad se tratase en realidad de pseudoporosidad. Esto quiere decir que la porosidad reportada no se deba a poros sino que, como sugiere la histéresis, se tratase de nanopartículas sólidas no porosas. En tal caso, la distribución de tamaño de poro se debe a que la distinta forma y tamaño entre partículas genera intersticios de distinto tamaño que se reportan en la Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36 y Figura 37.

3.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 38 muestra un difractograma del soporte 0.14YCeO₂@TiO₂, de los soportes impregnados 1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂ y 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂, y del catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂.

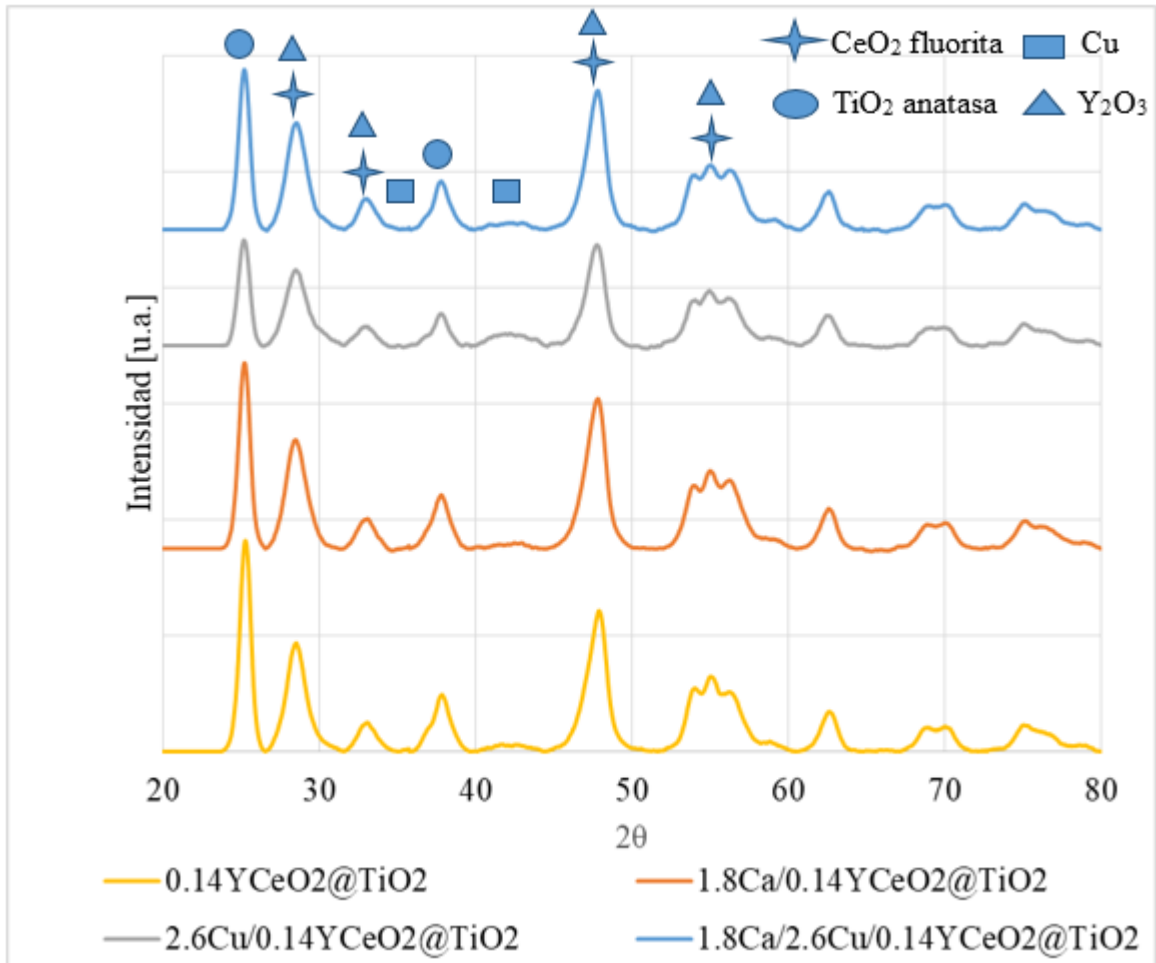


Figura 38: Difractograma de las 4 muestras analizadas

El soporte $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ tiene una contribución de la estructura fluorita del CeO_2 en las difracciones 29.5° , 33.3° , 49° y 56° correspondientes a los planos cristalinos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) respectivamente. La fase anatasa del TiO_2 también se presenta en el difractograma en 25.5° y 38° correspondientes a los planos cristalinos (1 0 1) y (0 0 4). En la Figura 38 se muestra las señales de la fluorita con una estrella y la anatasa con un círculo (A. Kim et al., 2018). La fluorita tiene una señal más débil que la anatasa. La mayor señal de la anatasa se puede explicar porque está en mayor proporción que la fluorita ya que el espesor de la capa para esta muestra es de 0.14 [nm]. Pese a tener una proporción muy baja genera una gran señal porque forma parte de la coraza de la nanopartícula.

Las muestras $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ muestran difractogramas con contribuciones de señales de TiO_2 anatasa y CeO_2 fluorita. La ubicación de la señal de las especies de CuO se representa con un cuadrado en el difractograma. Se puede ver que la señal de CuO para los catalizadores con este metal es insignificante. Esto indica que hay una baja formación de cristales y que por lo tanto las fases de cobre están altamente dispersas.

Como se ha mencionado anteriormente, la itria, junto con la ceria, está en el catalizador para facilitar la presencia y movilidad de las vacancias de oxígeno. Las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ muestran una señal de Y_2O_3 que se confunde con la señal de CeO_2 (Mao et al., 2017), lo que dificulta su identificación.

Aunque las fases de cobre y especialmente de calcio no se ven nítidamente en esta técnica es seguro que están impregnadas con alta dispersión sobre el soporte. Esto debe ser así por varias razones. Primero porque la literatura coincide en que son sitios activos importantes para las reacciones que se pretenden catalizar en esta tesis y que sin los cuales las conversiones del soporte con cobre y calcio serían iguales a las conversiones del soporte. Específicamente, se describe en la literatura que las especies de cobre altamente dispersas son los centros activos de la reducción de NO (Xiaoyuan, Guanghui, Liping, Yingxu, & Xiaoming, 2004). Segundo porque por el análisis BET hay un decremento significativo del área superficial y volumen de poro. Los resultados de la Reducción por temperatura programada comprobarán su impregnación.

3.2.3. Espectroscopia Raman

A fin verificar los resultados obtenidos con difracción de rayos X (XRD), se realizó espectroscopía Raman sobre muestra seleccionadas. Los resultados se muestran en la Figura 39, Figura 40 y Figura 41, y corresponden a las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, respectivamente.

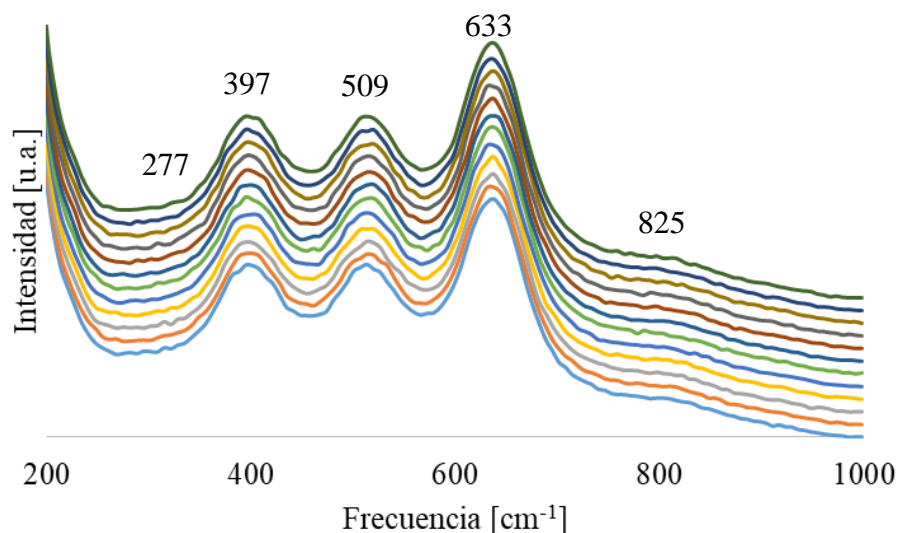


Figura 39: Espectros de Raman en reacción de $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2$ en $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ previa reducción

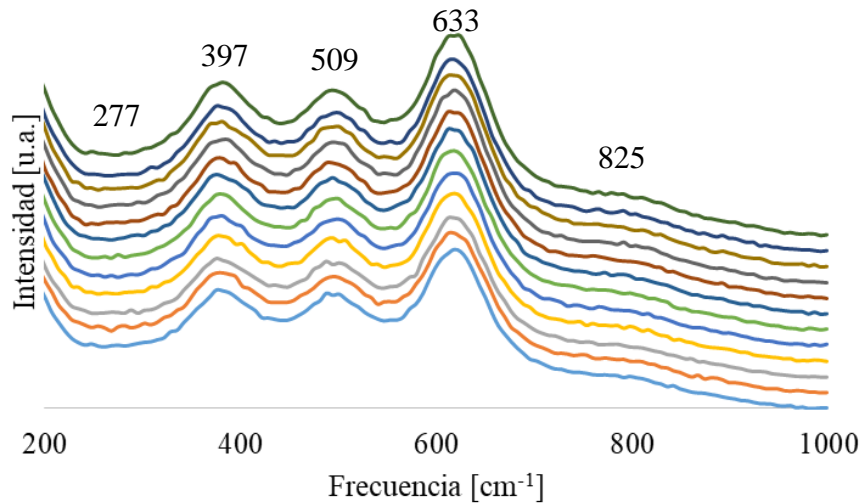


Figura 40: Espectros de Raman en reacción de CO+NO+O₂ en 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ previa reducción

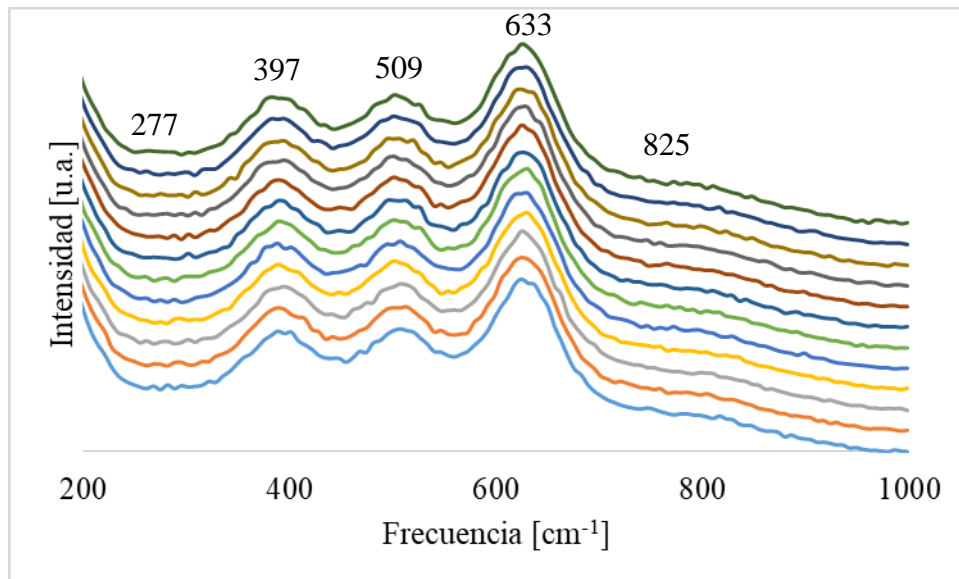


Figura 41: Espectros de Raman en reacción de CO+NO+O₂ en 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ previa reducción

Los picos principales para las tres muestras de la Figuras 39, Figura 40 y Figura 41 están en 397, 509 y 633 [cm⁻¹] y corresponden a modos vibracionales B_{1g}, A_{1g} y E_g, respectivamente. Estos modos vibracionales están asociados a titanata de tipo anatasa. Al adicionar cobre, la intensidad de la señales de anatasa baja. Al adicionar calcio a la muestra con cobre, la banda de anatasa disminuye aún más.

El pico con frecuencia 825 [cm⁻¹] también se observa, aunque con una señal muy tenue. Esta señal se asocia a defectos superficiales de CeO₂. Los defectos son vacancias de oxígeno que

pueden provocar una adsorción de especies peróxido. La señal no disminuye al agregar cobre y calcio y se podría deber a un efecto sinérgico de la ceria con CuO.

La última banda distinguible está en $277 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$ en las tres muestras y se asocia a un defecto en la CeO_2 con estructura de tipo fluorita. Su señal tenue se puede explicar porque el espesor de la ceria cubriendo el titanio es de apenas 0.14 [nm] . Al igual que el pico $825 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$, esta banda no disminuye sino que se mantiene en la misma intensidad y también se podría explicar por un efecto sinérgico con CuO para formar más vacancias de oxígeno y así tener una mejor actividad catalítica.

El análisis Raman respalda los resultados de la Difracción de Rayos X porque muestra que la estructura del catalizador tiene aportes de TiO_2 y CeO_2 claramente visibles. Por otra parte, el aporte del calcio y el cobre no se puede apreciar con claridad probablemente por su alta dispersión o por la formación de clústeres muy dispersos. Esto último afecta la actividad catalítica positivamente como ya se discutió en los resultados de la Difracción de rayos X. Aunque también hay otras investigaciones que atribuyen la falta de picos a que la reflexión difusa Raman del CuO es muy débil para ser distinguida (Sun, Mao, & Yu, 2015).

3.2.4. Reducción con temperatura programada (TPR)

La reducibilidad de las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ se estudió con el método de reducción con temperatura programada mediante exposición a hidrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 42.

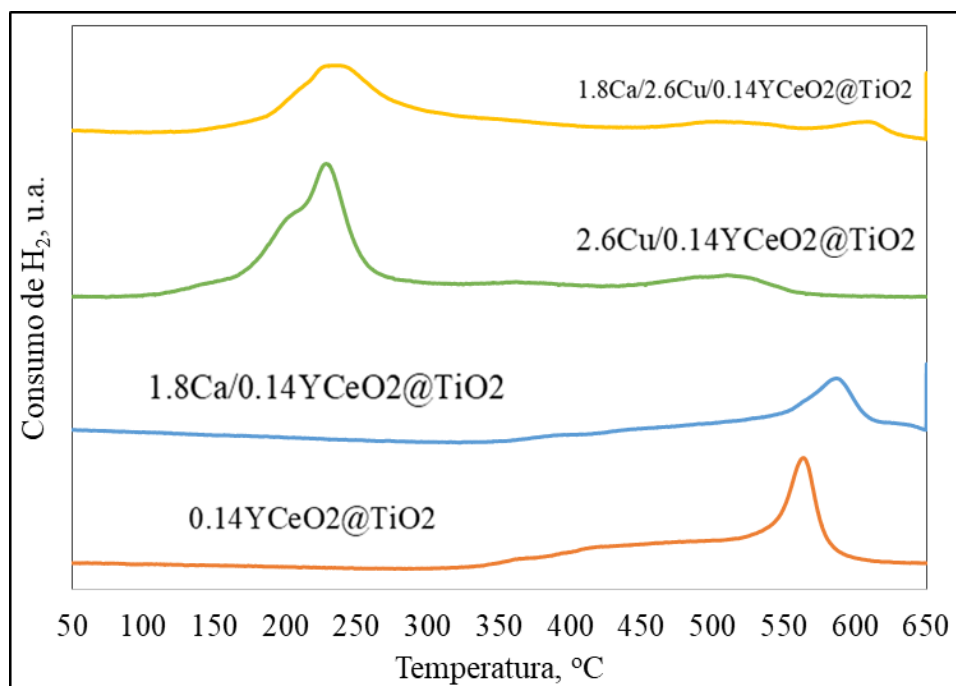


Figura 42: Reducción con temperatura programada con hidrógeno para las muestras de (abajo hacia arriba) $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

Para el soporte y la muestra con calcio la reducción con hidrógeno ocurre a temperaturas superiores a 500°C , que es un valor alto comparado con las temperaturas de reducción de los otros dos catalizadores. Esto ocurre porque los oxígenos superficiales de la ceria requieren de temperaturas altas entre 520°C y 570°C para reducirse (Águila, Gracia, & Araya, 2008). Para los dos catalizadores de cobre, la reducción con hidrógeno ocurre a una temperatura entre 150 y 250°C . Esto es 300°C más bajo que para el soporte y el catalizador que solo tiene calcio. Además, la señal es más amplia y más intensa lo que indica una mayor reducción de especies en el catalizador.

La Figura 43 muestra una deconvolución de la primera banda del TPR para el catalizador con cobre, hecha con el Software Fityk. La deconvolución indicaría que el proceso de reducción de las especies de cobre es gradual en la superficie del catalizador. La gradualidad se refiere a que primero ocurre una reducción de Cu^{2+} a Cu^+ y solo después de esto ocurre una reducción de Cu^+ a Cu^0 (Rong, Yuhan, & Shaoyi, 2000). La gradualidad debería implicar que las dos áreas son iguales, sin embargo, en este caso, la reducción con temperatura programa reducirán más especies a una temperatura mayor, por lo que la diferencia de las áreas corresponde a estos compuestos distintos al Cu^+ . En la Figura 43 se muestra la deconvolución en dos picos de 201 y 229°C . El de 201°C podría deberse a especies de CuO más fáciles de reducir, como por ejemplo las que tienen una alta dispersión. El de 229°C podría explicarse con especies más difíciles de reducir como clústeres dispersos o pequeños cristales dispersos. Las especies bulk de CuO son inexistentes porque deberían aparecer a temperaturas entre 250 y 300°C (Ma, Yang, Wei, Li, & Sun, 2005).

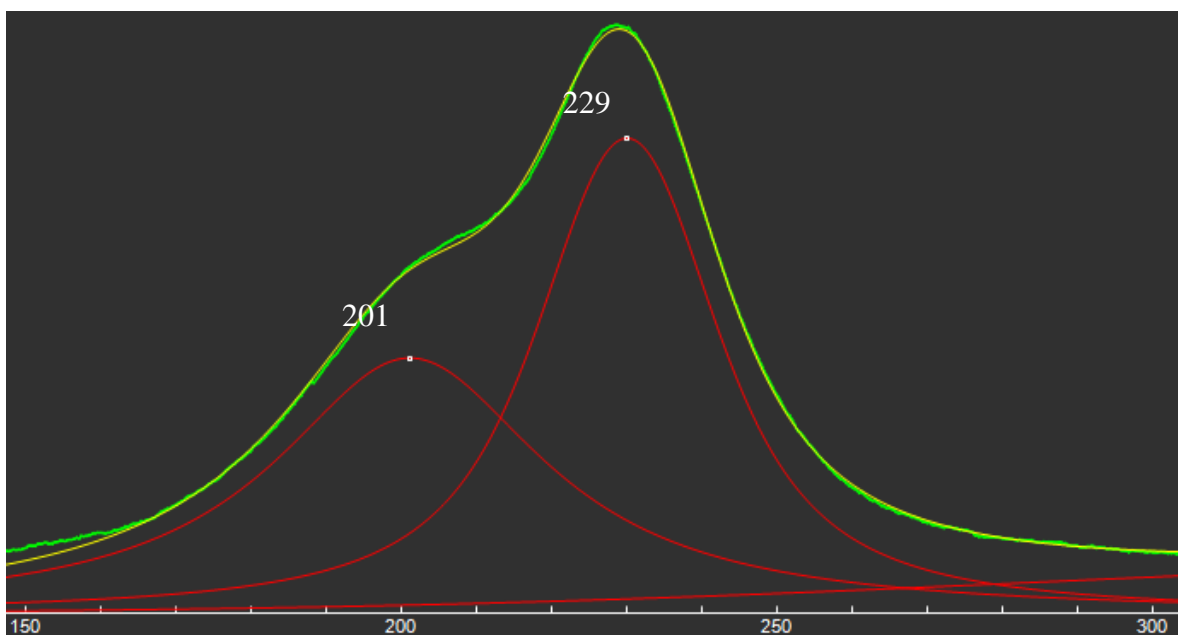


Figura 43: Deconvolución de la primera banda del TPR para el catalizador $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$

El catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ tiene una reducción con temperatura programada ligeramente mayor a la de $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ y además la intensidad de la banda es significativamente menor. La deconvolución de este catalizador se muestra en la Figura 44. Las tres bandas que se muestran en 223, 244 y 315°C es posible atribuirles a especies de CuO altamente dispersas, clústeres dispersos y pequeños cristales dispersos, respectivamente. La diferencia de temperaturas de reducción con respecto al catalizador $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ se debe a que la adición de metales alcalino/alcalinotérreos sobre catalizadores de cobre resulta en la aparición de especies de cobre más estables y por lo tanto más difíciles de reducir, lo que explicaría la aparición de un tercer pico en la temperatura de 315°C (Guerrero et al., 2009).

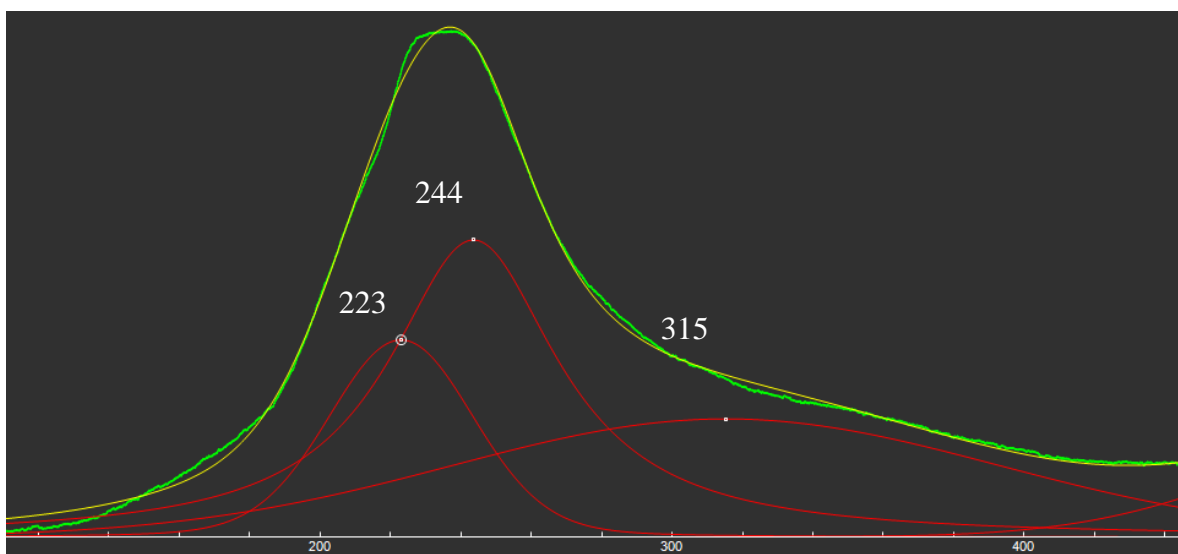


Figura 44: Deconvolución de la primera banda del TPR para el catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La reducibilidad se relaciona con la actividad catalítica. Esto porque describe cómo cambian las especies al ser expuestas a un agente reductor. En el caso particular de este experimento, como las muestras son previamente calcinadas estas probablemente se oxidarán con el oxígeno de aire. Así por ejemplo, el cobre estará presente como óxido de cobre, Cu^{2+} . Con la reducción aparecerán otras especies como Cu^+ y Cu^0 . El Cu^+ está reportado como un importante sitio activo para las reacciones de esta tesis. También el cerio tiene un cambio de estado de oxidación que es importante porque está asociado a las vacancias de oxígeno y por ende a la actividad. La temperatura a la que ocurre la reducción es importante porque da información de qué tan fácilmente se forman estas especies. Por lo tanto, en general, mientras menor sea la temperatura de reducción, más fácilmente se forman estas especies y por lo tanto mejor actividad deberá tener el material. En la Tabla 17 se muestra la temperatura del pico de reducción comparándose con la conversión del NO para las cuatro muestras. Se puede ver que hay una tendencia de que a mayor reducibilidad habrá mayor actividad, lo que ha sido reportado en otras investigaciones con materiales parecidos (She et al., 2009).

Tabla 17: Relación entre temperatura de reducción y actividad catalítica

Material	Temperatura de reducción	Conversión máxima NO
0.14YCeO₂@TiO₂	564°C	21%
1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂	587°C	25%
2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂	228°C	64%
1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂	239°C	50%

3.2.5. Espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFTS)

Esta espectroscopia se hizo con temperatura fija. Por lo que los espectros de colores representan el avance en el tiempo. Las gráficas azules están en el tiempo 0 y al transcurrir el tiempo se van formando los siguientes espectros. En general, el tiempo aumenta la absorbancia de los espectros.

La Figura 45 muestra el análisis DRIFTS para las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ en una corriente de aire de $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2$.

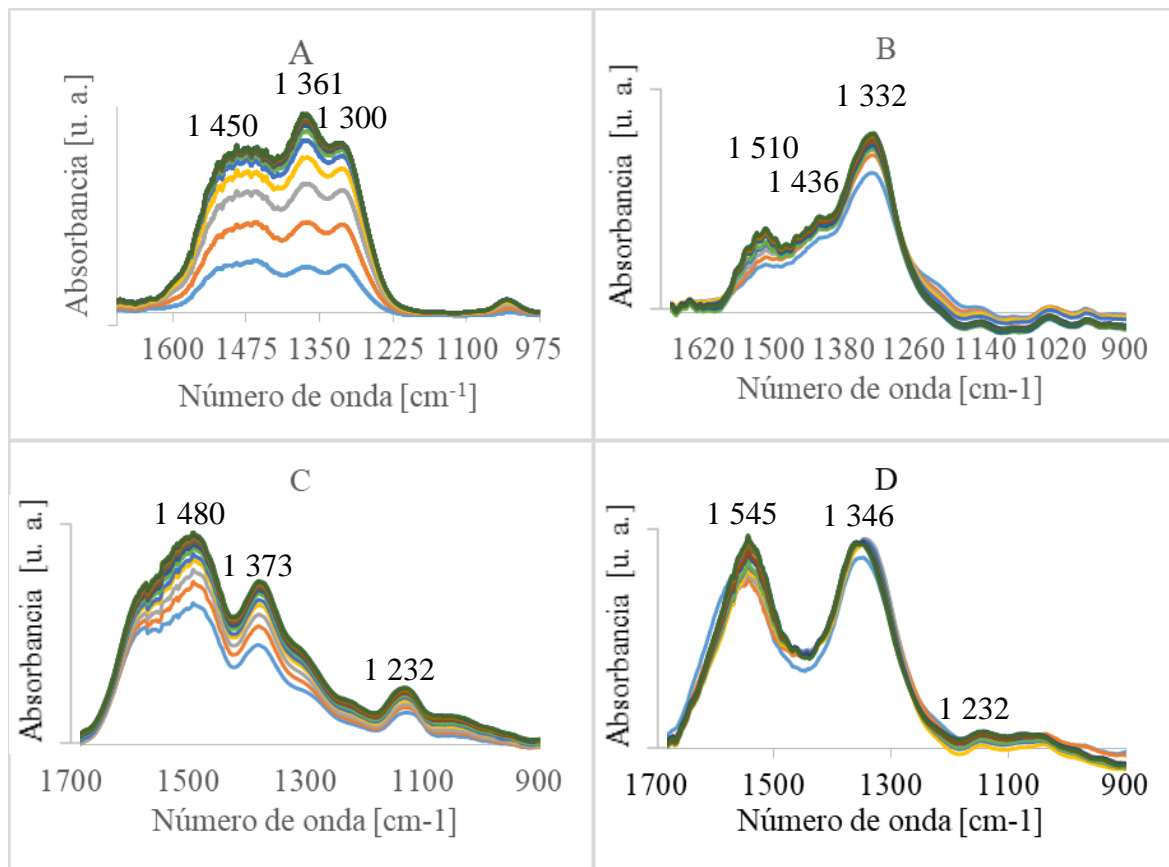


Figura 45: DRIFTS del abatimiento de CO y NO en presencia de O_2 con A) $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ B) $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ C) $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ D) $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La Figura 45(A), que representa a $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal de $1361\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ asociada al hiponitrito. También se observa la banda de $1300\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ que según la literatura corresponde a la formación de especies nitrito. Por último, otra banda fácilmente observable es la de especies de nitrato monodentado en $1450\text{ [cm}^{-1}\text{]}$. Las especies de carbonato deberían observarse en $923, 1020, 1298, 1317, 1346, 1357$ (carboxilatos), $1390, 1400, 1454, 1558$ y 1560 (carboxilato y formiato) pero en este caso no se ve ninguna banda con ese número de onda. No se observan especies de carbonato sobre el catalizador posiblemente porque se desorben rápidamente al reaccionar con NO y sus sitios son ocupados con especies nitrato que demoran más en reaccionar y ser desorbidas. La Figura 25 y la Figura 26 muestran que las conversiones

del CO y el NO para el soporte son despreciables. La baja conversión coincide con la falta de bandas de carbonatos y la abundancia de bandas de hiponitritos, nitritos y nitratos monodentados en la Figura 45. Estos compuestos de nitrógeno no se reducen. Al no reducirse ocupan inútilmente la superficie activa del catalizador y así bajan su actividad catalítica.

La Figura 45(B), del catalizador $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en $1332\text{ [cm}^{-1}]$ asociada a nitratos monodentados. Hay una banda solapada en $1436\text{ [cm}^{-1}]$ correspondiente a transhiponitrito. La última señal notable está en $1510\text{ [cm}^{-1}]$ y según la literatura se debe a nitratos bidentados. Al igual que en el caso del soporte tampoco se observa presencia significativa de compuestos de carbón, lo que se explica por la misma razón: rápida desorción de compuestos de carbón después de reaccionar con NO y lenta reacción de compuestos de nitrógeno que cubren todos los sitios activos del catalizador. Para este catalizador las conversiones de CO y NO tienen valores de 30.69% y 24.74% respectivamente a temperaturas cercanas a 350°C (Tabla 13, Figura 25 y Figura 26), que son mayores a las conversiones del soporte. La baja conversión se puede explicar en parte también por la ausencia de carbonatos y abundancia de nitratos monodentados, transhiponitrito y nitratos bidentados. La leve mejora en la conversión podría explicarse porque los compuestos de nitrógeno sobre la superficie del material se reducen mejor que los compuestos de nitrógeno sobre la superficie del soporte.

La Figura 45(C), del catalizador $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en $1480\text{ [cm}^{-1}]$ asociada a nitratos monodentados. La segunda banda está en $1379\text{ [cm}^{-1}]$ y corresponde a nitratos iónicos. Finalmente, en $1232\text{ [cm}^{-1}]$ se encuentra la tercera señal más distinguible y corresponde a nitratos bidentados. Este catalizador es el que mejor conversiones de CO y NO tiene de las cuatro muestras con valores de 100% y 63.88% respectivamente. La alta conversión indica que cuando el catalizador adsorbe nitratos monodentados, nitratos iónicos y nitratos bidentados ocurre una significativa reducción de los compuestos de nitrógeno y una oxidación de los compuestos de carbono. Aunque también se debe tener en cuenta que es el catalizador que más NO_2 emite.

Por último, la Figura 45(D), del catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@/\text{TiO}_2$ tiene dos bandas de una intensidad parecida. Estas son $1545\text{ [cm}^{-1}]$ y $1346\text{ [cm}^{-1}]$ correspondientes a nitratos monodentados y carbonatos monodentados respectivamente. Además hay una serie de bandas con una señal muy difusa de las cuales la que más resalta es la de $1232\text{ [cm}^{-1}]$ correspondiente a nitratos bidentados. Este catalizador también tiene buenas conversiones de CO y NO con valores de 100% y 49.87%. Este catalizador adsorbe nitratos monodentados, carbonatos monodentados y nitratos bidentados. A continuación se resume los compuestos presentes en cada catalizador en la Tabla 18.

Tabla 18: Comparación de principales compuestos adsorbidos a los 4 materiales estudiados en la reacción con CO+NO+O₂

Catalizador	Compuesto
0.14YCeO ₂ @TiO ₂	Hiponitritos
	Nitritos
	Nitratos monodentados
1.8Ca/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	Nitratos monodentados
	Transhiponitritos
	Nitratos bidentados
2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	Nitratos monodentados
	Nitratos iónicos
	Nitratos bidentados
1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO ₂ @TiO ₂	Nitratos monodentados
	Carbonatos monodentados
	Nitratos bidentados

Los nitratos monodentados están adsorbidos en los cuatro materiales. El nitrato bidentado está presente para los últimos tres materiales, aunque en todos es el menos abundante. Las altas conversiones de los materiales 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ y del 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ se deben únicamente a los nitratos iónicos y a los carbonatos monodentados, respectivamente; ya que los otros compuestos están también presentes en materiales con actividades despreciables.

La Figura 46 muestra el análisis DRIFTS para las muestras 0.14YCeO₂@TiO₂, 1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂, 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ y 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ en una corriente de aire de CO+O₂.

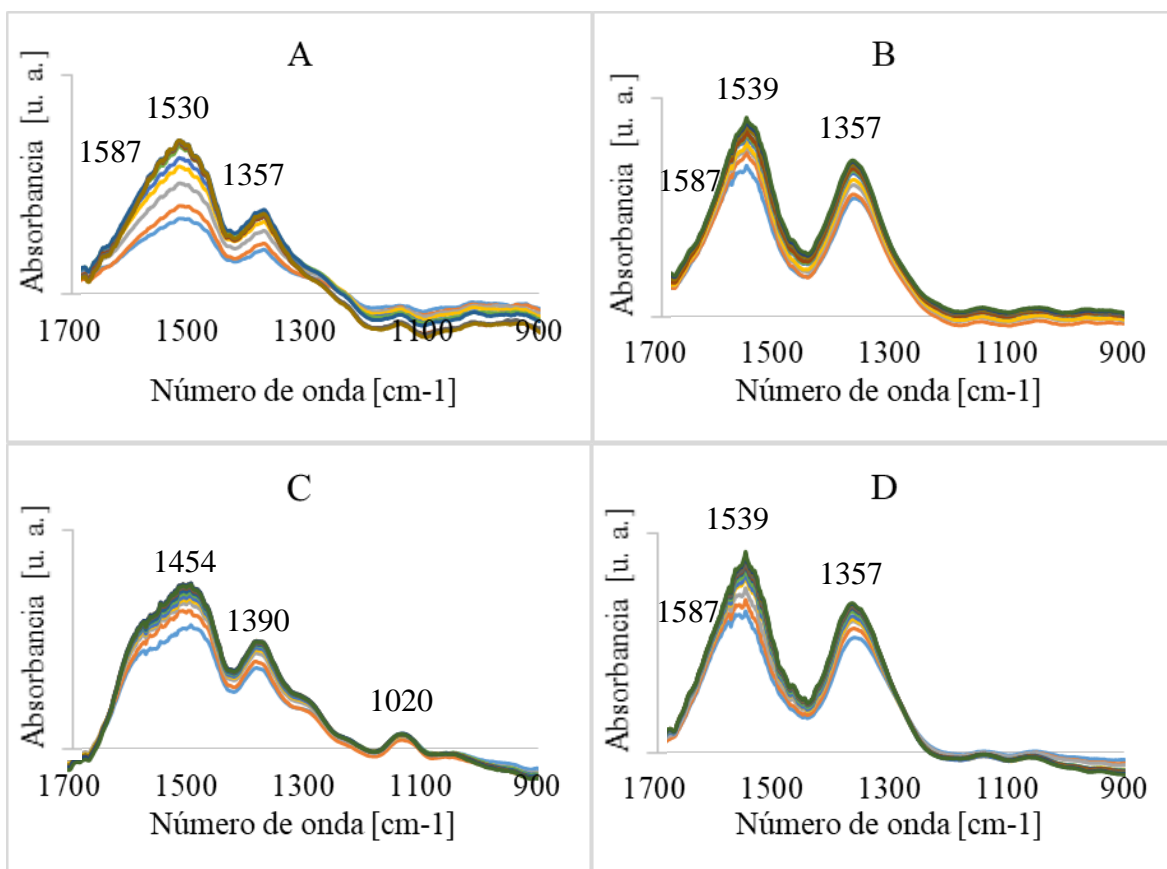


Figura 46: DRIFTs para la reacción de $\text{CO}+\text{O}_2$ en presencia de A) $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La Figura 46A, que representa a $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal de 1530 cm^{-1} asociada a carbonatos monodentados. También se observa la banda de 1357 cm^{-1} que según la literatura corresponde a carboxilatos. Por último, otra banda observable es la de especies de carbonatos bidentados en 1587 cm^{-1} .

La Figura 46B, del catalizador $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene dos bandas principales, la primera en 1539 cm^{-1} asociada a carbonatos monodentados y la segunda, por intensidad, en 1357 cm^{-1} correspondiente a carboxilatos. La tercera señal más notable está en 1587 cm^{-1} y según la literatura se debe a carbonatos bidentados, al igual que la Figura 46A. Entre la Figura 46A y Figura 46B existen los mismos compuestos pero la proporción de carboxilatos aumenta para la muestra que tiene calcio. Esto probablemente se debe a la formación de carboxilatos sobre la fase de calcio.

La Figura 46C, del catalizador $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en 1454 cm^{-1} asociada a carbonatos monodentados o polidentados, que también tienen la banda 1020 cm^{-1} asociada. Otra banda muy distinguible está en 1390 cm^{-1} y corresponde a carbonatos de hidrógeno. Esta muestra, al igual que las dos anteriores, tiene carbonatos polidentados en su superficie pero además tiene carbonatos de hidrógeno (bicarbonato) que con el metal de la muestra podrían formar bicarbonato de cobre.

Por último, la Figura 46D, del catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene dos bandas de una intensidad parecida. Estas son 1357 cm^{-1} y 1539 cm^{-1} correspondientes a carboxilatos y

carbonatos monodentados respectivamente. También hay una banda con una señal difusa en 1587 $[\text{cm}^{-1}]$ correspondiente a carbonatos bidentados. Se puede confirmar con esta muestra que la formación de carboxilatos se debe al calcio.

La Figura 47 muestra el análisis DRIFTS para las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ en una corriente de aire de $\text{NO}+\text{O}_2$.

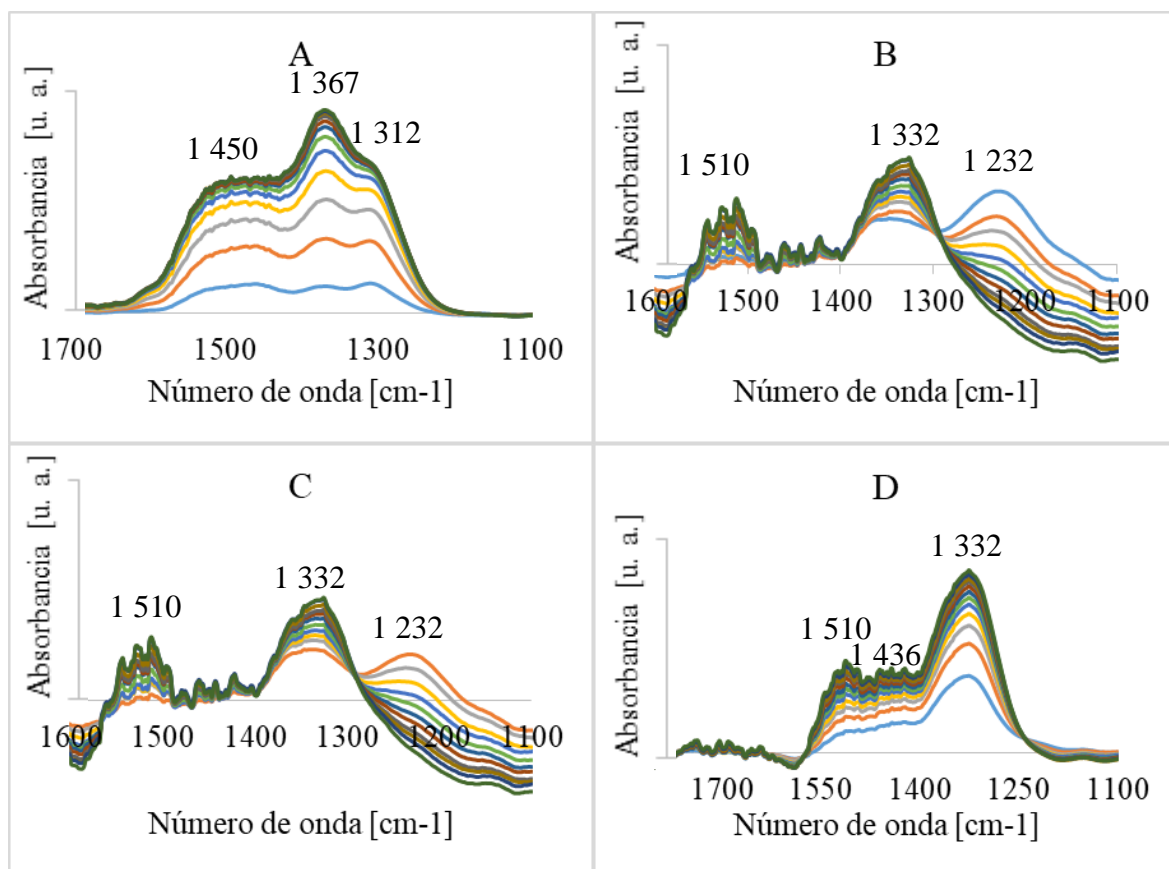


Figura 47: DRIFTS para la reacción de $\text{NO}+\text{O}_2$ en presencia de A) $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La Figura 47A, que representa a $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal de $1312 [\text{cm}^{-1}]$ asociada a nitratos bidentados puentes. También se observa la banda de $1367 [\text{cm}^{-1}]$ que según la literatura corresponde a nitratos monodentados. Por último, otra banda observable es la de especies nitromonodentadas en $1450 [\text{cm}^{-1}]$.

La Figura 47B y Figura 47C correspondientes a los catalizadores $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, respectivamente. Las Figuras tienen una banda principal inicial en $1232 [\text{cm}^{-1}]$ asociada a nitratos bidentados que disminuye con el tiempo hasta desaparecer. A medida que los nitratos bidentados disminuyen, la señal en $1332 [\text{cm}^{-1}]$ correspondiente a nitratos monodentados aumenta. La tercera señal inicialmente inexistente aparece con la disminución de los nitratos bidentados y está en $1510 [\text{cm}^{-1}]$ que según la literatura se debe a nitratos bidentados. De estos tres picos se ve que si bien siempre hay nitratos bidentados, estos disminuyen en proporción frente a los nitratos monodentados.

Por último, la Figura 47D, del catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en $1332\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ correspondiente a nitratos monodentados. La segunda señal más visible está en $1510\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ y se asocia a nitratos bidentados. También hay una banda con una señal más leve en $1436\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ correspondiente a transhiponitrato.

La Figura 48 muestra el análisis DRIFTS para las muestras $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ en una corriente de aire de $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2+\text{naftaleno}$.

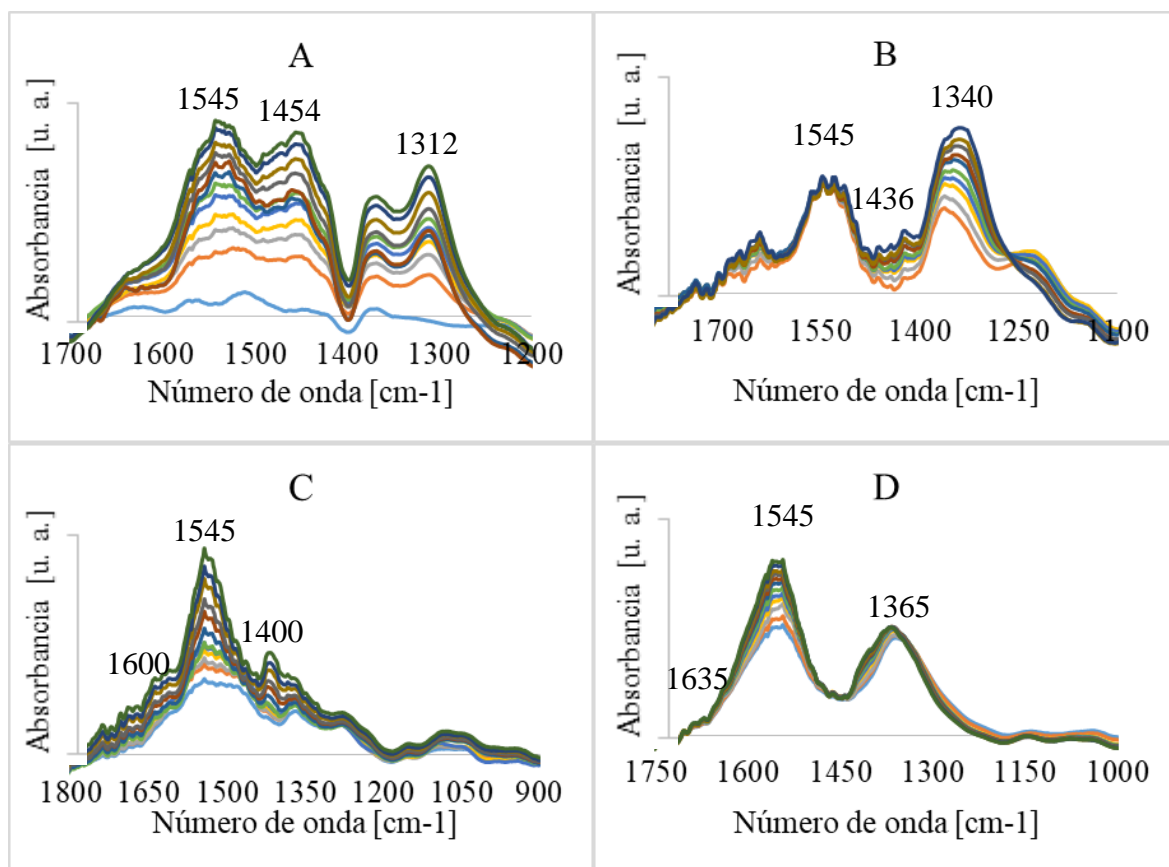


Figura 48: DRIFTS para la reacción de $\text{CO}+\text{NO}+\text{O}_2+\text{naftaleno}$ en presencia de A) $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

La Figura 48A, que representa a $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal de $1545\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ asociada a nitratos monodentados. También se observa la banda de $1454\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ que según la literatura corresponde a carbonatos polidentados. Por último, otra banda observable es la de especies de nitratos bidentados puentes en $1312\text{ [cm}^{-1}\text{]}$.

La Figura 48B, del catalizador $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en $1340\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ asociada a grupos nitro. La segunda banda con más intensidad, en $1545\text{ [cm}^{-1}\text{]}$, correspondiente a nitratos monodentados aparece al igual que en la Figura 48A. La tercera señal más notable está en $1436\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ y según la literatura se debe a transhiponitrato. Entre la Figura 48A y Figura 48B los compuestos de carbono desaparecen, lo que indica una alta preferencia del calcio por los compuestos de nitrógeno.

La Figura 48C, del catalizador $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal en $1545\text{ [cm}^{-1}]$ asociada a nitratos monodentados. La segunda señal más visible está en $1400\text{ [cm}^{-1}]$ asociada a especies nitro. Otra banda, un poco menos distinguible, está en $1600\text{ [cm}^{-1}]$ y corresponde a nitratos bidentados. Esta muestra, al igual que las dos anteriores, tiene nitratos monodentados en su superficie pero además tiene grupos nitro y nitratos bidentados que podrían adsorberse preferentemente en el cobre.

Por último, la Figura 48D, del catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene dos bandas de una intensidad parecida. Estas son $1545\text{ [cm}^{-1}]$ y $1365\text{ [cm}^{-1}]$ correspondientes a nitratos monodentados y nitratos de cobre respectivamente. También hay una señal difusa en $1635\text{ [cm}^{-1}]$ correspondiente a hidroxilos desorbidos probablemente resultado de la oxidación del naftaleno.

La Figura 49 muestra el análisis DRIFTS para las muestras $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ en una corriente de aire de O_2 +naftaleno.

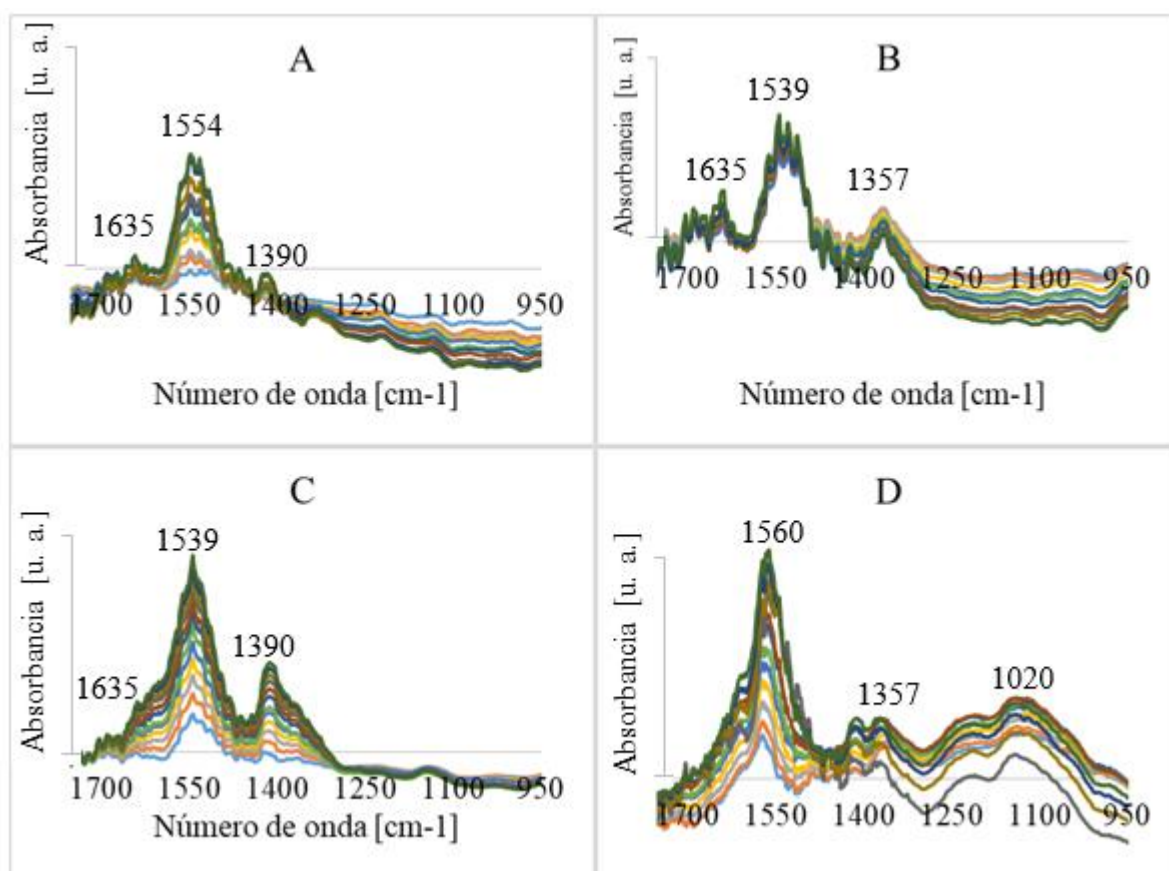


Figura 49: DRIFTS para la reacción de O_2 +naftaleno en presencia de A) $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, B) $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, C) $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y D) $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$

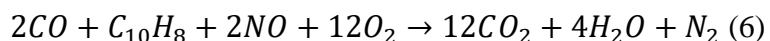
La Figura 49A, que representa a $0.05\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, tiene una banda principal de $1554\text{ [cm}^{-1}]$ asociada a carbonatos bidentados. También se observa la banda de $1635\text{ [cm}^{-1}]$ que según la literatura corresponde a hidroxilos desorbidos. Por último, otra banda observable es la de especies de carbonatos de hidrógeno en $1390\text{ [cm}^{-1}]$.

La Figura 49B, del catalizador 1.8Ca/0.14YCeO₂@TiO₂, tiene una banda principal en 1539 [cm⁻¹] asociada a carbonatos monodentados. La segunda banda con más intensidad, en 1635 [cm⁻¹], corresponde a hidroxilos desorbidos y aparece al igual que en la Figura 48A aunque con más intensidad. La tercera señal notable está en 1357 [cm⁻¹] y según la literatura se debe a carboxilatos. Entre la Figura 49A y Figura 49B los carbonatos bidentados desaparecen y aparecen carbonatos monodentados, lo que indica una preferencia del cerio por carbonatos bidentados y del calcio por los carbonatos monodentados. Otro compuesto que disminuye su proporción al aumentar calcio son los carbonatos de hidrógeno y en su lugar aumenta la concentración de hidroxilos desorbidos.

La Figura 49C, del catalizador 2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂, tiene una banda principal en 1539 [cm⁻¹] asociada a carbonatos monodentados. La segunda señal más visible está en 1390 [cm⁻¹] asociada a carbonatos de hidrógeno. Otra banda, un poco menos distinguible, está en 1635 [cm⁻¹] y corresponde a hidroxilos desorbidos desde la superficie del catalizador (Yunbing & Hongbing, 2010). Esta muestra, al igual que las dos anteriores, tiene hidroxilos desorbidos en su superficie pero además tiene carbonatos monodentados como la Figura 49B y carbonatos de hidrógeno como la Figura 49A. Esto podría explicarse porque los carbonatos de hidrógeno se adsorben bien sobre cerio, itrio o titanio (soporte).

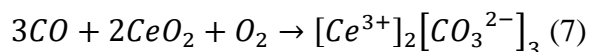
Por último, la Figura 49D, del catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂, tiene una banda de mayor intensidad en 1560 [cm⁻¹] correspondiente a carboxilatos y formiatos. La segunda señal con más intensidad está en 1020 [cm⁻¹] asociada a carbonatos polidentados o monodentados. También hay un pico más pequeño en 1357 [cm⁻¹] propio de carboxilatos. El pico de carboxilatos se repite para la muestra con calcio por lo que su adsorción se podría deber a este metal. Los carbonatos aparecen, además, en la Figura 48A (bidentado), Figura 48B (monodentados) y Figura 48C (monodentados). Es decir, lo más probable es que la banda de 1020 [cm⁻¹] se deba a carbonatos monodentados adsorbidos sobre cobre y calcio. Finalmente, la señal de 1560 cm⁻¹ se deba solo a carboxilatos ya que los formiatos no aparecen ni en la muestra de cobre ni en la de calcio.

La reacción más representativa de la realidad es la que tiene una corriente de gases de CO+NO+O₂+naftaleno. La reacción global propuesta para esta corriente de gases se muestra a continuación:



A continuación proponemos un esbozo aproximado de una vía de reacción a partir de las especies observadas con el DRIFT's:

Adsorción del CO como carbonato: En la Figura 46, el carbonato aparece para los cuatro materiales. Esto hace pensar que la adsorción ocurre sobre cerio del soporte. La conversión del CO para el soporte solo es de 0% por lo que es posible que el carbonato se forme en pequeñas cantidades sobre el soporte solo y para que esta formación ocurra de forma masiva sería necesaria la presencia de cobre. De hecho, está reportado que agregar cobre a ceria genera una mayor concentración de vacancias de oxígeno y sitios de quimisorción del CO (H. J. Kim, Jang, Shin, & Woo, 2020).



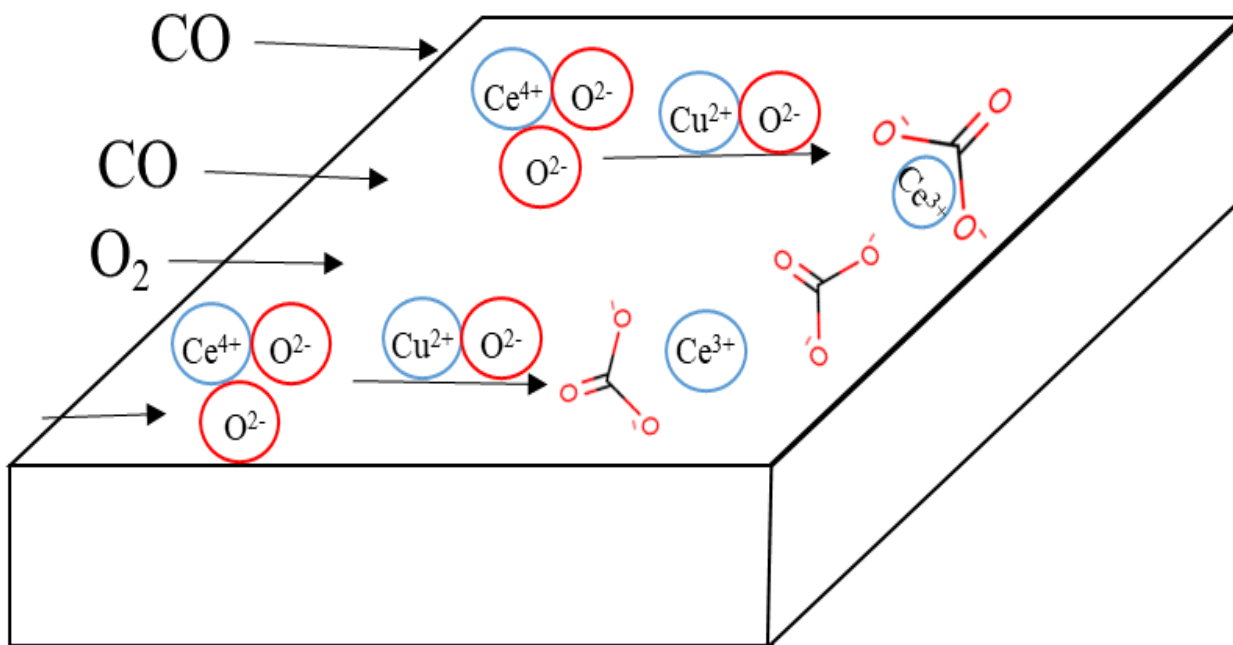
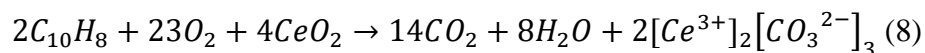


Figura 50: Adsorción del CO como carbonato sobre cerio del soporte

Las conversiones del naftaleno se presentan en la Figura 27. Los compuestos adsorbidos por la oxidación del naftaleno se muestran en la Figura 49. La conversión de este compuesto llega al 100% con los cuatro materiales, incluso también el soporte. El proceso de oxidación debe darse por el soporte, específicamente por el óxido de cerio. El proceso de combustión de un compuesto tan complejo como el naftaleno se desconoce de una forma precisa y debe tomar muchas etapas, pero de acuerdo a la Figura 27 y Figura 49 hay indicios de que la ceria influye en él adsorbiendo carbonatos. De hecho, está reportado que la oxidación del naftaleno genera muchos intermedios como hidrocarburos policíclicos aromáticos polimerizados, compuestos aromáticos oxigenados y compuestos derivados del benceno. Sin embargo, al utilizar ceria como catalizador de la reacción, el naftaleno alcanza una alta selectividad hacia CO_2 (Aranda et al., 2009).



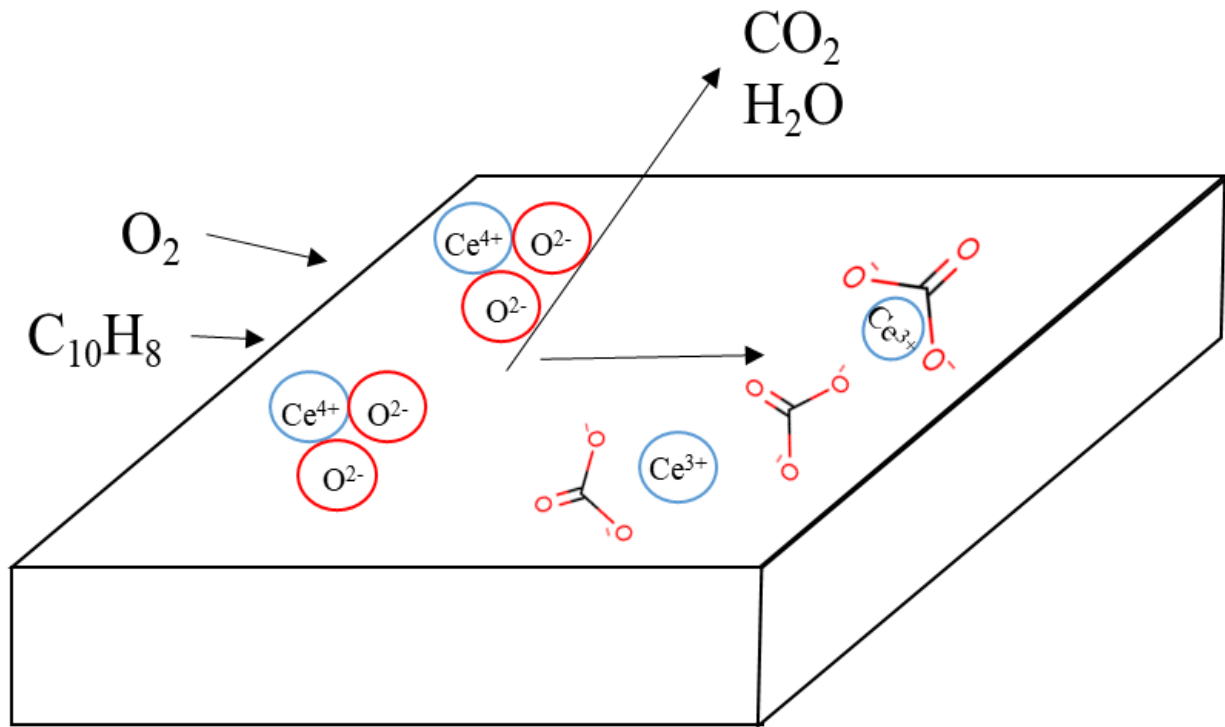
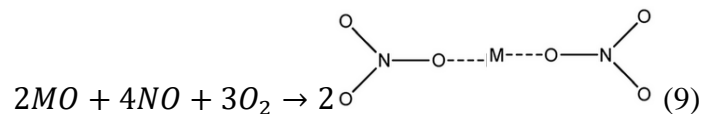


Figura 51: Adsorción del naftaleno como carbonato

Adsorción del NO como nitrato monodentado: donde M puede ser cobre o calcio. Está reportado en la bibliografía que compuestos de nitrógeno se adsorben sobre cobre para formar nitratos (Frache et al., 2002). También se conoce que el potasio, un metal alcalino con comportamiento similar al del alcalinotérreo calcio, mejora la conversión del NO porque probablemente sirve como un sitio de adsorción para nitratos (Morales Undurraga, 2018).



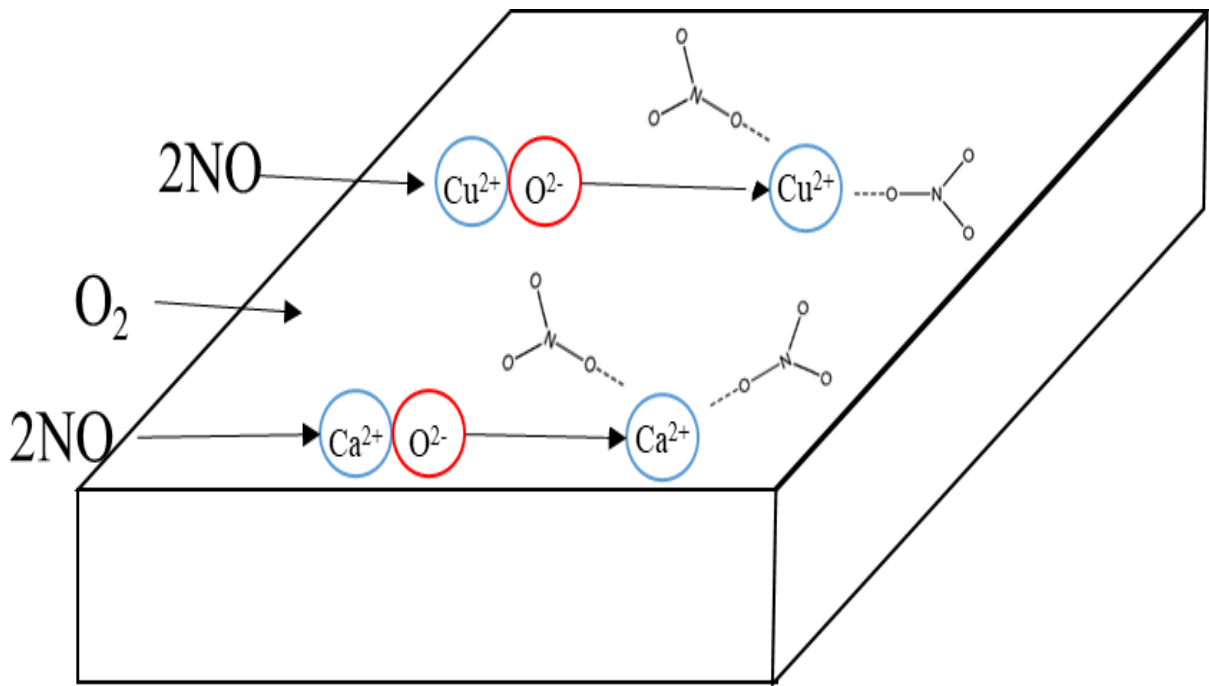
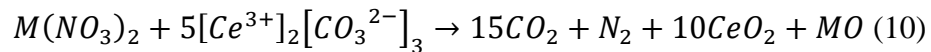


Figura 52: Adsorción del NO como nitrato monodentado sobre calcio y cobre

Reacción final de reducción de compuestos de nitrógeno y oxidación de compuestos de carbono: En este último paso es donde se encuentran las especies de nitrógeno y de carbono para reducirse a N_2 y oxidarse a CO_2 , respectivamente. Esta vía de reacción es similar al mecanismo de reacción Langmuir-Hinshelwood que se ha reportado para la oxidación de CO con reducción de NO. Se describe que la etapa determinante en la velocidad de reacción es la disociación de los compuestos de nitrógeno (Na-Ranong, Yuangsawad, Kitchaiya, & Aida, 2009).



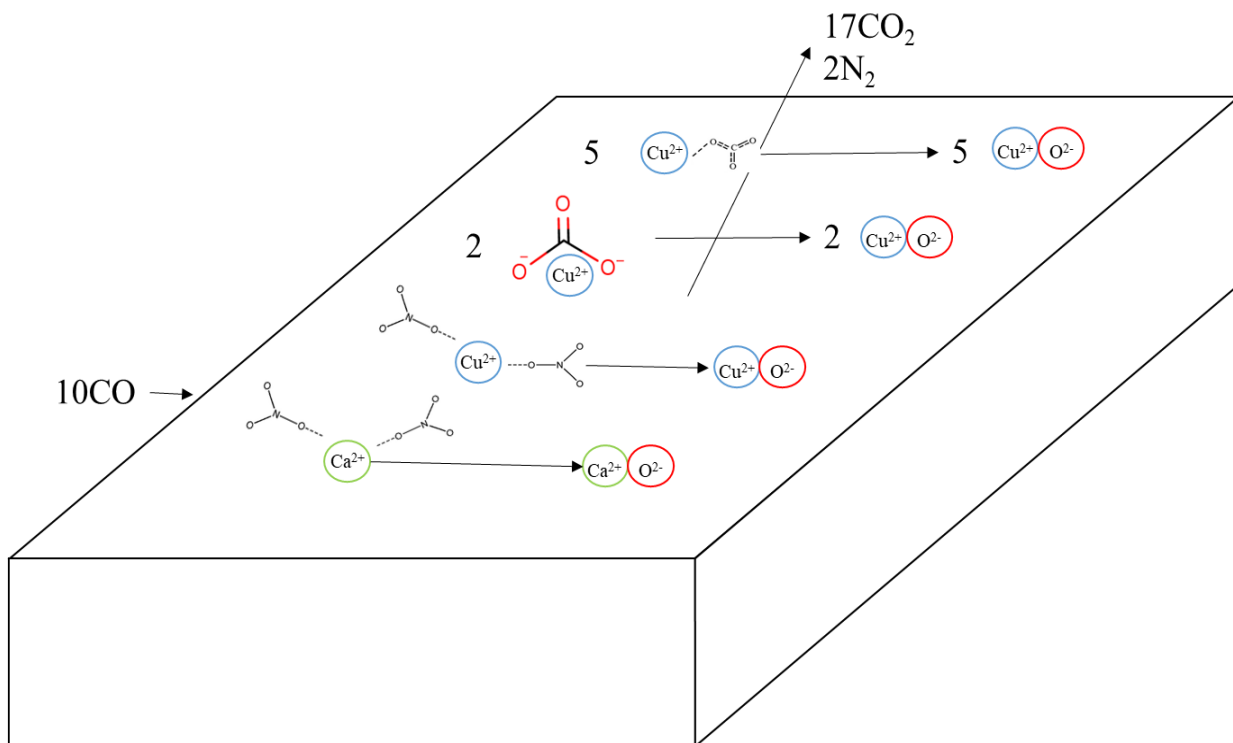


Figura 53: Reacción final de reducción de compuestos de nitrógeno y oxidación de compuestos de carbono

3.2.6. Microscopia electrónica SEM

La morfología de las muestras $0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@\text{TiO}_2$ se muestra con microscopia electrónica SEM en la Figura 52A, B, C y D, respectivamente.

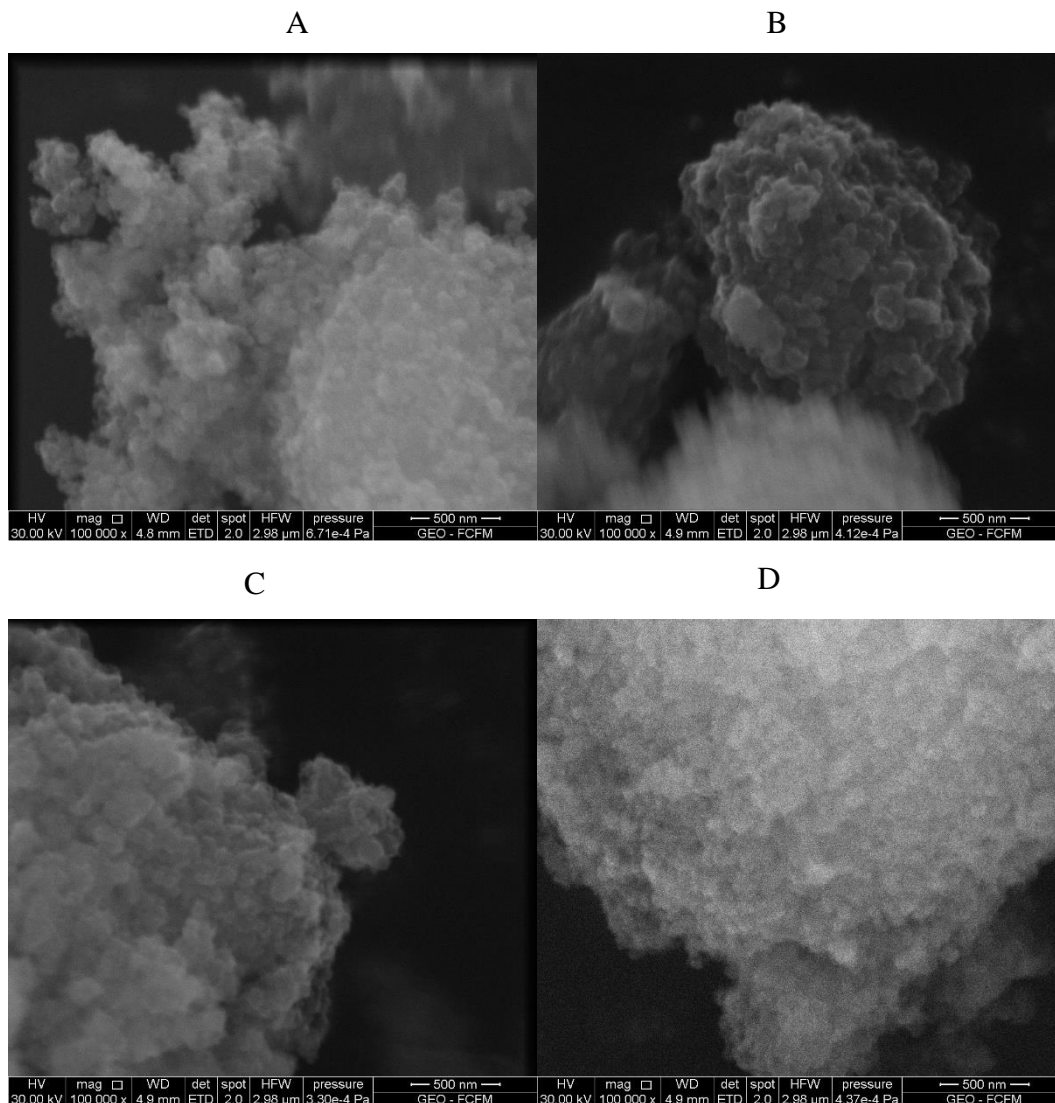


Figura 54: Microscopia SEM para el soporte $0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$, $1.8\text{Ca}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$, $2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ y $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$

Por la limitación de escala es difícil comparar las cuatro muestras. Sin embargo, se puede extraer algunas observaciones que tienen en común. Cada muestra son partículas semiesféricas acumuladas de forma uniforme y regular con agregados pequeños y grandes. En cuanto al tamaño, la escala es muy grande para hacer un estimado del diámetro, lo único que se puede observar con claridad es que el diámetro promedio es muchísimo menor a 500 [nm].

3.3.Comparación con catalizador sintetizado en base a metales nobles

El catalizador $1.8\text{Ca}/2.6\text{Cu}/0.14\text{YCeO}_2@TiO_2$ tiene buenas conversiones de CO, NO y naftaleno y se compone de los tres materiales que estudia este trabajo: calcio, cobre y soporte del tipo core-shell de itria, ceria y titania. Por este motivo se lo utiliza para discutir los resultados con los de catalizadores sintetizados en base a metales nobles. Los resultados obtenidos con este catalizador son de conversiones de NO y CO de 60 y 100% respectivamente a una temperatura de 330°C.

La mayoría de la bibliografía en reacciones de reducción de NO con oxidación de CO con metales nobles no considera oxígeno dentro de la corriente de gases. Por ejemplo, existe un catalizador de fase activa rodio Rh/Al₂O₃ con una conversión de 50% para CO y NO a una temperatura de 310°C. Las conversiones suben hasta el 100% cuando el catalizador se expone a temperaturas de 350°C (Li et al., 2013).

También se reporta un catalizador Ru/La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄ para esta reacción con conversiones del 65% para NO y CO a 350°C. Para una temperatura de 450°C los resultados mejoran alcanzando conversiones de 92 y 100% respectivamente para NO y CO (Sui et al., 2017).

Finalmente, otro ejemplo interesante para la reducción de NO con CO es el de catalizador con fase activa de metales nobles es el que tiene fase activa de oro Au-CeO_x/AlTiO_x. Este material presenta mejores conversiones de 87.8% y 100% de NO a 250°C y a 300°C respectivamente (Wang, Wu, Maeda, & Baiker, 2017).

En el caso particular de la oxidación de naftaleno con oxígeno también se encuentran antecedentes previos como el del catalizador con fase activa de oro Au/CeO₂. Este material alcanza una conversión del naftaleno completa a una temperatura de 300°C (Solsona et al., 2009).

Con objeto de discutir las conversiones de cada catalizador de la bibliografía se utilizan los resultados a 330°C y se la compara con la conversión del catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ a esas condiciones. El catalizador de este estudio tiene una conversión 5% superior de CO con respecto a la conversión del catalizador de rodio pero una conversión de NO 40% menor. En comparación al catalizador de rubidio tiene una conversión de CO 150% mejor y una conversión de NO 50% mayor. Por último, 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ presenta una conversión igual para el CO y 40% menor para el NO con respecto al catalizador de Wang con fase activa de oro y ceria (Wang et al., 2017).

En cuanto a la reacción de naftaleno, el catalizador sintetizado por Solsona obtiene una conversión de naftaleno a 330°C de 100% y es igual a la conversión del catalizador 1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO₂@TiO₂ a esa temperatura (Solsona et al., 2009).

Se puede apreciar que los catalizadores sintetizados en este trabajo tienen conversiones similares a las reportadas para los de metales nobles en la bibliografía. Sin embargo, el desarrollo experimental de la bibliografía no utiliza oxígeno lo que convierte a este trabajo en una representación más cercana de la realidad y por ende presentan un atractivo mayor. Además, la escasez de los metales nobles hace que sus valores comerciales sean mucho más elevados. El costo elevado encarecería, de forma considerable, el precio de una estufa. Por último, algunos materiales con metales nobles logran una conversión total de contaminantes pero necesitan de condiciones de temperatura más elevadas que los materiales de esta investigación. Operar con temperaturas más altas aumentaría los costos operativos de las estufas. Por lo tanto, el catalizador sintetizado es una alternativa viable y merece un estudio más detallado en una prueba piloto.

IV. Conclusiones

El mejor catalizador en este estudio para el abatimiento de CO y NO es el que tiene una coraza de espesor de 0.14 [nm] de $Y_2O_3CeO_2$ sobre un núcleo de TiO_2 , una carga de cobre de 2.6% y una carga de calcio de 1.8%. Este material tiene la nomenclatura $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$. El material alcanza una conversión total de CO y 60.49% de NO sobre los 330°C.

Al impregnar calcio y cobre sobre el soporte, el área superficial de la muestra disminuye, según lo reportado por el análisis de área específica BET. La Difracción de rayos X y la Espectroscopia Raman muestran fases cristalinas de titanía y ceria pero no de calcio y cobre. Lo que indica que la titanía y ceria forman cristales mientras el calcio y el cobre están altamente dispersos.

Las cuatro muestras $0.14YCeO_2@TiO_2$, $1.8Ca/0.14YCeO_2@TiO_2$, $2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ y $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ se sometieron a Reducción con Temperatura Programada. Lo más destacable del espectro para el catalizador $2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ es un pico correspondiente a una señal de Cu altamente disperso. Esta banda se repite para el catalizador $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ pero desplazada a una temperatura mayor.

La espectroscopia de reflectancia difusa de infrarrojo por transformada de Fourier, o DRIFTS por sus siglas en inglés, revela la formación de carbonatos y nitratos, elementos que fueron considerados en las vías de reacción propuestas de los procesos de oxidación de naftaleno, oxidación de CO y reducción de NO.

Las conversiones de CO, NO y naftaleno se determinaron con un espectrómetro de infrarrojo con celda de gases. Para los cuatro catalizadores se obtuvo una conversión de naftaleno del 100%. La muestra $0.14YCeO_2@TiO_2$ convierte 0% de CO y 21.13% de NO a una temperatura cercana a 350°C. El catalizador $1.8Ca/0.14YCeO_2@TiO_2$ convierte 30.69% de CO y 24.74% de NO a 350°C. El catalizador $2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ convierte 100% de CO a una temperatura de 200°C y 63.88% de NO a 350°C. Por último, el catalizador más completo $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ convierte 100% de CO a más de 200°C y 49.87% de NO a 350°C. El catalizador $2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ tiene mejores conversiones que el catalizador $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$ pero también es el que más NO_2 genera. El NO_2 es un contaminante indeseable por lo que resulta preferible el catalizador $1.8Ca/2.6Cu/0.14YCeO_2@TiO_2$.

Al agregar naftaleno a la corriente de gases de NO, CO y O_2 se observa una baja en la conversión de NO desde 60.49% hasta 49.87%. Así mismo, aunque la conversión de CO sigue siendo total, la T80 sube desde 151.54°C hasta 208°C.

Los materiales de esta investigación sí pueden competir con materiales de metales nobles por dos razones principales. La primera es que tienen un comportamiento destacable en el abatimiento de contaminantes de CO, NO y naftaleno en corrientes de aire que simulan gases de combustión. La segunda razón principal es que son interesantes desde el punto de vista económico ya que los metales nobles son escasos y en consecuencia costosos.

V. Bibliografía

- Águila, G., Gracia, F., & Araya, P. (2008). CuO and CeO₂ catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the oxidation of CO at low temperature. *Applied Catalysis A: General*, 343(1–2), 16–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>
- Aranda, A., López, J. M., Murillo, R., Mastral, A. M., Dejoz, A., Vázquez, I., ... García, T. (2009). Total oxidation of naphthalene with high selectivity using a ceria catalyst prepared by a combustion method employing ethylene glycol. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 393–399. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.013>
- Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., & Rirksomboon, T. (2008). Catalytic oxidation of naphthalene over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts. *Catalysis Communications*, 9(14), 2349–2352. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.05.029>
- 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>
- Bas, D., & Boyaci, I. H. (2007). Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 836–845. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.11.024>
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escalera, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–977. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>
- Block, M., & Hanrahan, D. (2009). *Blacksmith Institute's World's Worst Polluted Places Report 2009 - 12 Cases of Cleanup and Success*. 33–36.
- Boccuzzi, F., Chiorino, A., Gargano, M., & Ravasio, N. (1997). Preparation, Characterization, and Activity of Cu/TiO₂ Catalysts II. Effect of the Catalyst Morphology on the Hydrogenation of 1,3-Cyclooctadiene and the CO–NO Reaction on Cu/TiO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, 165, 140–149.
- Bormann, C. (2015). *Optimización de catalizador de cobre soportado en óxido de cerio (IV) para la reducción y oxidación de óxido nítrico en un reactor de flujo pistón*. Universidad Tecnológica Metropolitana.
- Bormann, C., Rodríguez, N., Araya, P., & Guerrero, S. (2016). Highly active Rb/Cu/YCeO₂ catalyst for the storage of nitric oxide under lean conditions. *Catalysis Communications*, 76(3), 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.005>
- 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>
- Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., & Forzatti, P. (2004). Study of the effect of Ba loading for catalytic activity of Pt-Ba/Al₂O₃ model catalysts. *Catalysis Today*, 96(1–2), 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.05.006>
- Chi, Y., & Chuang, S. S. C. (2000). Infrared and TPD Studies of Nitrates Adsorbed on Tb₄O₇, La₂O₃, BaO, and MgO/γ-Al₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(19), 4673–

4683. <https://doi.org/10.1021/jp993894m>

- Colegio Balder. (2019). Sales ternarias. Retrieved May 6, 2019, from https://balderciencias.weebly.com/uploads/2/2/1/5/22155040/blog_sales_ternarias.pdf
- Duque Osorio, L. J. (2010). *Cualificación por infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) del polietileno producido en Ecopetrol S.A.* (Universidad Tecnológica de Pereira). Retrieved from <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/2029/66892D946.pdf;jsessionid=EA9E05829A4D03F14675532041F2A1F6?sequence=1>
- Dziembaj, R., Molenda, M., Chmielarz, L., Drozdek, M., Zaitz, M. M., Dudek, B., ... Piwowarska, Z. (2010). Nanostructured Cu-doped ceria obtained by reverse microemulsion method as catalysts for incineration of selected VOCs. *Catalysis Letters*, *135*(1–2), 68–75. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0264-9>
- Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., & Boutonnet, M. (2004, July 8). Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 265, pp. 207–219. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.014>
- Ferrandon, M., Carnö, J., Järås, S., & Björnbom, E. (1999). Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium II: Activity, hydrothermal stability and sulphur resistance. *Applied Catalysis A: General*, *180*(1–2), 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00327-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00327-5)
- Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., & Tronconi, E. (2006). NO_x removal catalysis under lean conditions. *Catalysis Today*, *117*(1–3), 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.055>
- Frache, A., Cadoni, M., Bisio, C., Marchese, L., Mascarenhas, A. J. S., & Pastore, H. O. (2002). NO and CO adsorption on over-exchanged Cu-MCM-22: A FTIR study. *Langmuir*, *18*(18), 6875–6880. <https://doi.org/10.1021/la0257081>
- Fridell, E., Persson, H., Olsson, L., Westerberg, B., Amberntsson, A., & Skoglundh, M. (2001). Model Studies of NO_x storage and sulphur deactivation of NO_x storage catalysts. *Topics in Catalysis*, *16/17*(1–4), 133–137.
- Fridell, E., Persson, H., Westerberg, B., Olsson, L., & Skoglundh, M. (2000). The mechanism for NO_x storage. *Catalysis Letters*, *66*(2), 71–74.
- García, T., Solsona, B., & Taylor, S. H. (2006). Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *66*(1–2), 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.03.003>
- Ghosh Chaudhuri, R., & Paria, S. (2012). Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*, *112*(4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
- Guerrero, S., Águila, G., & Araya, P. (2012). Lean NO adsorption on copper catalysts supported on ceria and promoted with sodium. *Catalysis Communications*, *28*(x), 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.09.004>
- Guerrero, S., Guzmán Olivares, I. A., Águila, G., & Araya, P. (2009). Sodium-promoted NO adsorption under lean conditions over Cu/TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, *11*(1),

- 38–42. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.08.006>
- Guzmán Olivares, I. A. (2010). *Estudio de sistema catalítico para adsorción de NO con O₂, basado en catalizadores de Na-Cu/TiO₂*. Universidad de Chile.
- Harvey, D. (2008). Developing a Standard Method. In *Modern Analytical Chemistry* (2.0, pp. 945–994). Retrieved from http://dpuadweb.depauw.edu/harvey_web/eTextProject/pdfFiles/AnalChem2.0.pdf
- Hirata, H., Hachisuka, I., Ikeda, Y., Tsuji, S., & Matsumoto, S. (2001). NO_x storage-reduction three-way catalyst with improved sulfur tolerance. *Topics in Catalysis*, *16/17*, 145–149.
- Huang, B., Yu, D., Sheng, Z., & Yang, L. (2017). Novel CeO₂@TiO₂ core-shell nanostructure catalyst for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Journal of Environmental Sciences*, *55*, 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.05.038>
- Huang, H. Y., Long, R. Q., & Yang, R. T. (2001). The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions. *Energy & Fuels*, *15*(1), 205–213. <https://doi.org/10.1021/ef0001235>
- Kenvin, J. (2008). *Characterization of Powders and Porous Materials with Pharmaceutical Excipient Case Studies*. Retrieved from https://www.micromeritics.com/repository/files/Pharma_Excipients_Kenvin_Presentation.pdf
- Khan, W. U., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Teoh, W. Y., Hu, X., Lam, F. L. Y., & Yip, A. C. K. (2020). Catalytically active interfaces in titania nanorod-supported copper catalysts for CO oxidation. *Nano Research*, *13*(2), 533–542. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2647-6>
- Kim, A., Debecker, D. P., Devred, F., Dubois, V., Sanchez, C., & Sassoie, C. (2018). CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, *220*(August 2017), 615–625. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.058>
- Kim, H. J., Jang, G., Shin, D., & Woo, J. (2020). *Design of Ceria Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation*. 11–26. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901787>
- Kim, S. C., & Shim, W. G. (2008). Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/γ-Al₂O₃ catalyst. *Environmental Technology*, *29*, 535–542. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1080/09593330801984845>
- Laboratorio de técnicas espectroscópicas. (2013). TPD / TPR / TPO. Retrieved from <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/analisis-termoquimico/tpd>
- Li, M., Wu, X., Cao, Y., Liu, S., Weng, D., & Ran, R. (2013). NO reduction by CO over Rh/Al₂O₃ and Rh/ALPO₄ catalysts: Metal-support interaction and thermal aging. *Journal of Colloid and Interface Science*, *408*(1), 157–163. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.023>
- López-Suárez, F. E., Bueno-López, A., & Illán-Gómez, M. J. (2008). Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, *84*(3–4), 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.019>
- López, N. (2017). *Catalizador de cobre soportado en nanoesferas de M CeO₂@TiO₂ (M=Sm,Y) para la eliminación de gases de combustión*. Universidad de Chile.

- Lowell, S., & Shields, J. E. (1984). Adsorption isotherms. In *Powder Surface Area and Porosity* (pp. 11–13). https://doi.org/10.1007/978-94-009-5562-2_3
- Ma, Z., Yang, C., Wei, W., Li, W., & Sun, Y. (2005). *Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation*. 231, 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.12.026>
- Mao, Y., Engels, J., Houben, A., Rasinski, M., Steffens, J., Terra, A., ... Coenen, J. W. (2017). The influence of annealing on yttrium oxide thin film deposited by reactive magnetron sputtering: Process and microstructure. *Nuclear Materials and Energy*, 10, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.12.031>
- Ministerio de Medio Ambiente de Chile. *Reglamento para la dictación de planes de prevención y de descontaminación*. , (2014).
- MMAC. (2016). *Planes de descontaminación atmosférica*. Retrieved from <http://www.construccion-sustentable.cl/wp-content/uploads/2016/06/PDAs-y-Calefacción-Sustentable.pdf>
- Monticelli, O., Loenders, R., Jacobs, P. A., & Martens, J. A. (1999). NO_x removal from exhaust gas from lean burn internal combustion engines through adsorption on FAU type zeolites cation exchanged with alkali metals and alkaline earth metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21(3), 215–220. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00025-9)
- Morales Undurraga, C. J. (2018). *Síntesis de catalizador soportado en monolito cerámico y determinación de su actividad para el abatimiento de CO y NO desde la combustión de biomasa para calefacción*. Universidad de Chile.
- Muller, P. (1994). Glossary of terms used in physical organic chemistry. *Pure & Applied Chemistry*, 66(5), 1077–1184. [https://doi.org/10.1016/1011-1344\(88\)85081-4](https://doi.org/10.1016/1011-1344(88)85081-4)
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., & Anderson-Cook, C. M. (1966). Response Surface Methodology. In *The British Journal of Psychiatry* (3th ed., Vol. 112). <https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a>
- Na-Ranong, D., Yuangsawad, R., Kitchaiya, P., & Aida, T. (2009). Application of periodic operation to kinetic study of NO-CO reaction over Rh/Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, 146(2), 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.024>
- Nakama, Y. (2017). Cosmetic Science and technology: theoretical principles and applications. In *The Oxford Handbook of Soft Condensed Matter*. <https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199667925.013.2>
- Palasota, J. A., & Deming, S. N. (1992). Central Composite Experimental Designs. *Journal Of Chemical Education*, 69(7), 560–563.
- Perez, J. (2012). Difracción de rayos X. Retrieved August 29, 2019, from Universidad Politecnica de Cartagena website: https://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- Pérez Pueyo, R. (2005). *Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos* (Universidad Politécnica de Cataluña). Retrieved from <https://www.tdx.cat/handle/10803/6887#page=1>
- Ramos Martínez, G. G. (2015). Proteínas atrapadas en micelas. *Revista Digital Universitaria*, 16(1), 1–12. Retrieved from <http://www.revista.unam.mx/vol.16/num1/art04/>

- Rong, Z., Yuhan, S., & Shaoyi, P. (2000). Comparative study of Cu/TiO₂ and Cu/ZrO₂ for methanol dehydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 9(2), 110–118. Retrieved from <http://www.jenergchem.org/CN/article/downloadArticleFile.do?attachType=PDF&id=8524>
- Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A., & Lercher, J. A. (2002). Studies on the deactivation of NO_x storage-reduction catalysts by sulfur dioxide. In *Catalysis Today* (Vol. 75).
- Serrano Martínez, J. L. (2009). Espectroscopía infrarroja 1-Fundamentos. Retrieved August 29, 2019, from https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf
- She, Y., Li, L., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., & Wei, K. (2009). Effect of yttrium addition on water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts. *Journal of Rare Earths*, 27(3), 411–417. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60262-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60262-8)
- Shelef, M. (1975). Nitric Oxide: Surface Reactions and Removal from Auto Exhaust. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 11(1), 1–40. <https://doi.org/10.1080/01614947508079980>
- Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure & Applied Chemistry*, (57), 603–619.
- Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology*, 22(10), 773–782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>
- Solsona, B., García, T., Murillo, R., Mastral, A. M., Ndifor, E. N., Hetrick, C. E., ... Taylor, S. H. (2009). Ceria and gold/ceria catalysts for the abatement of polycyclic aromatic hydrocarbons: An in situ DRIFTS study. *Topics in Catalysis*, 52(5), 492–500. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9184-6>
- Sui, C., Yuan, F., Zhang, Z., Wang, D., Niu, X., & Zhu, Y. (2017). Catalytic activity of Ru/La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄ perovskite-like catalyst for NO + CO reaction: Interaction between Ru and La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄. *Molecular Catalysis*, 437, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.05.004>
- Sun, S., Mao, D., & Yu, J. (2015). Enhanced CO oxidation activity of CuO/CeO₂ catalyst prepared by surfactant-assisted impregnation method. *Journal of Rare Earths*, 33(12), 1268–1274. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60556-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60556-1)
- Tadros, T. (2013). *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8>
- Takeuchi, M., & Matsumoto, S. (2004). NO_x storage-reduction catalysts for gasoline engines. *Topics in Catalysis*, 28(1–4), 151–156. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024344.91688.e4>
- Thommes, M. (2010). Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 82(7), 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>
- Trovarelli, A., Boaro, M., Rocchini, E., De Leitenburg, C., & Dolcetti, G. (2001). Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 323–324, 584–591. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01181-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01181-1)

- Trovarelli, A., Zamar, F., Llorca, J., De Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Kiss, J. T. (1997). Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling: Analysis of low-temperature redox activity and oxygen storage capacity. *Journal of Catalysis*, *169*(2), 490–502. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1705>
- Venegas Llanos, F. B. (2018). *Síntesis de catalizadores heterogéneos y la determinación de su actividad catalítica en el abatimiento de naftaleno y otros contaminantes producidos durante la combustión de leña*. Universidad de Chile.
- Wang, X., Wu, X., Maeda, N., & Baiker, A. (2017). Striking activity enhancement of gold supported on Al-Ti mixed oxide by promotion with ceria in the reduction of NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, *209*, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.070>
- Xiaoyuan, J., Guanghai, D., Liping, L., Yingxu, C., & Xiaoming, Z. (2004). *Catalytic activities of CuO / TiO₂ and CuO-ZrO₂ / TiO₂ in NO + CO reaction*. *218*, 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.02.020>
- Xie, Y., Yin, Y., Zeng, S., Gao, M., & Su, H. (2017). Coexistence of Cu⁺ and Cu²⁺ in star-shaped CeO₂/Cu_xO catalyst for preferential CO oxidation. *Catalysis Communications*, *99*(June), 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.06.003>
- Yao, X., Yu, Q., Ji, Z., Lv, Y., Cao, Y., Tang, C., ... Chen, Y. (2013). A comparative study of different doped metal cations on the reduction, adsorption and activity of CuO/Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M=Zr⁴⁺, Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) catalysts for NO+CO reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, *130–131*, 293–304. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.020>
- Yunbing, H., & Hongbing, J. (2010). In-Situ DRIFTS Study on Catalytic Oxidation of Formaldehyde over Pt/TiO₂ under Mild Conditions. *Chinese Journal of Catalysis*, *31*(2), 171–175. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(09\)60043-7](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(09)60043-7)
- Zarur, A. J., Mehenti, N. Z., Heibel, A. T., & Ying, J. Y. (2000). Phase behavior, structure, and applications of reverse microemulsions stabilized by nonionic surfactants. *Langmuir*, *16*(24), 9168–9176. <https://doi.org/10.1021/la991488o>
- Zhang, J., & Smith, K. R. (2007, June). Household air pollution from coal and biomass fuels in China: Measurements, health impacts, and interventions. *Environmental Health Perspectives*, Vol. 115, pp. 848–855. <https://doi.org/10.1289/ehp.9479>
- Zhang, P. (2016). *Adsorption and Desorption Isotherms*. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.009>
- Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., & Li, Y. (2005). Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods. *Catalysis Letters*, *101*(3–4), 169–173. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-4885-3>

ANEXOS

A. Actividad catalítica para los 20 materiales en una corriente de 1% CO, 500 ppm NO, 10% O₂

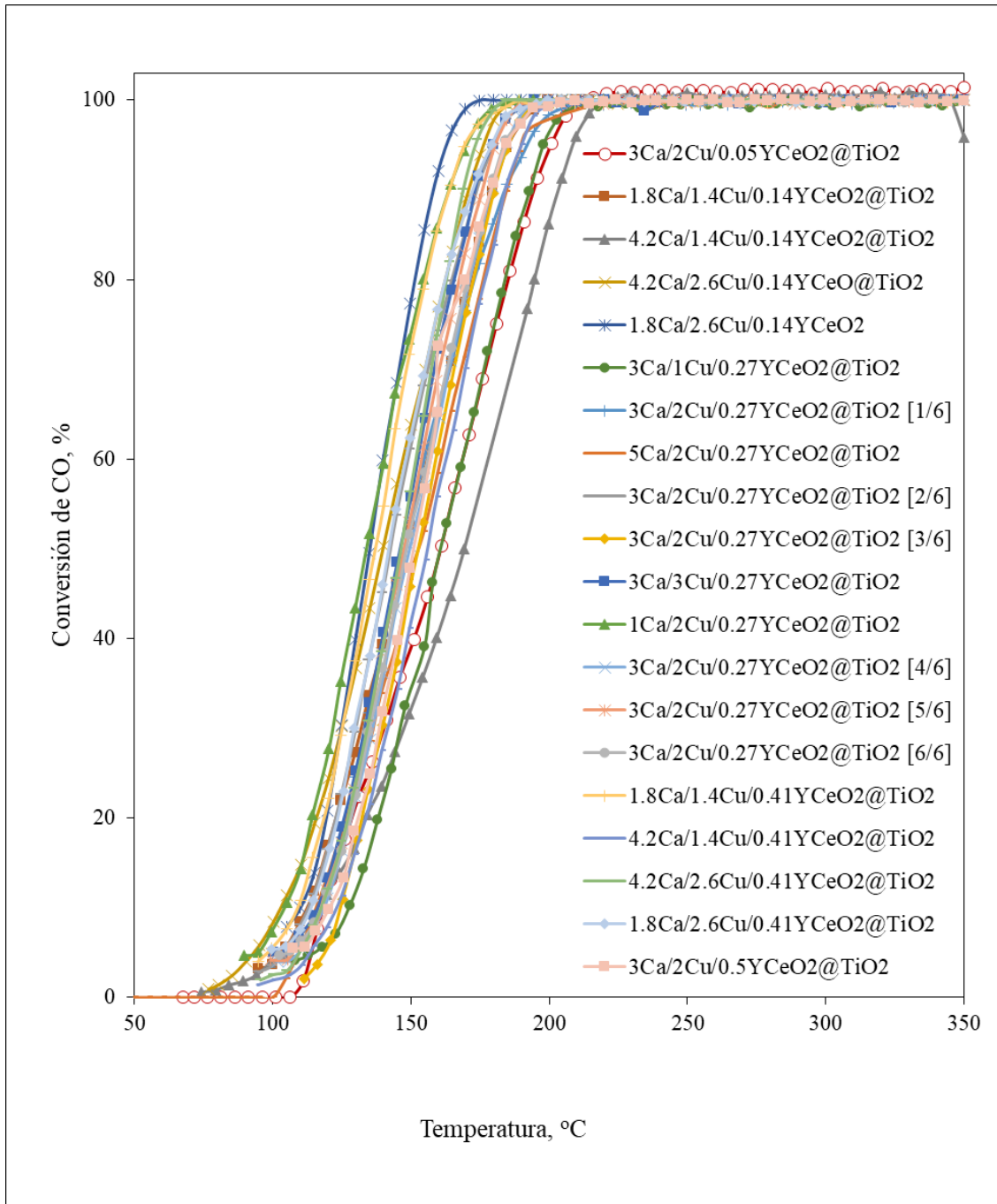


Figura 55: Conversión de CO en función de la temperatura

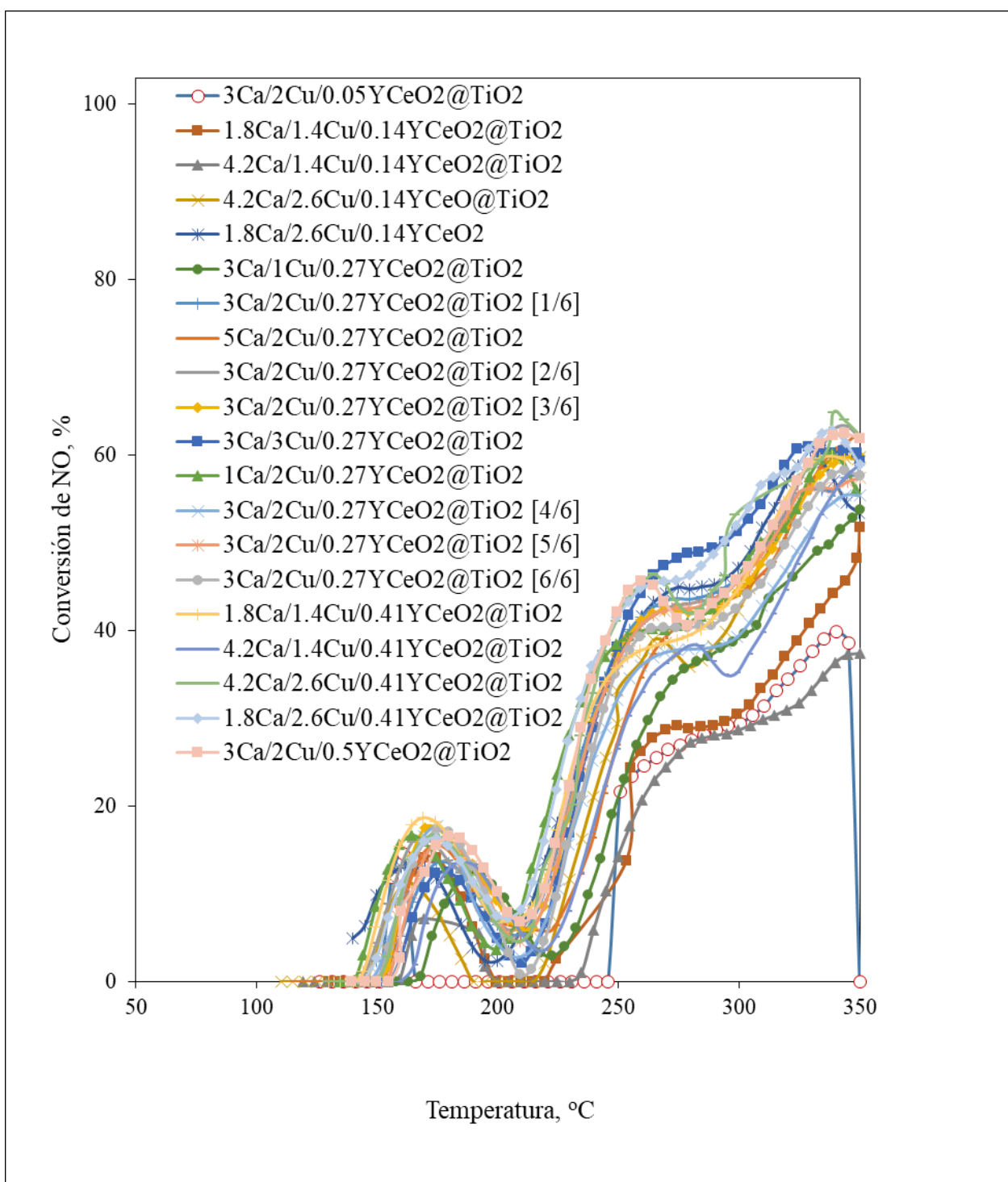


Figura 56: Conversión de NO en función de la temperatura