



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO

**“SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR SOPORTADO EN
MONOLITO CERÁMICO Y DETERMINACIÓN DE SU
ACTIVIDAD PARA EL ABATIMIENTO DE CO Y NO
DESDE LA COMBUSTIÓN DE BIOMASA PARA
CALEFACCIÓN”**

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento
parcial de los requisitos para optar al Título de

Química Ambiental

CAMILA JOSÉ MORALES UNDURRAGA

Director del Seminario de Título:
Dr. Sichem Guerrero Ruz

Profesor Patrocinante:
Dr. Antonio Galdámez Silva

Mayo 2018
Santiago – Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la Srta.

Camila José Morales Undurraga

“SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR SOPORTADO EN MONOLITO CERÁMICO Y DETERMINACIÓN DE SU ACTIVIDAD PARA EL ABATIMIENTO DE CO Y NO DESDE LA COMBUSTIÓN DE BIOMASA PARA CALEFACCIÓN”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Química Ambiental.

Director Seminario de título: Dr. Sichem Guerrero Ruz _____

Patrocinante Seminario de título: Dr. Antonio Galdámez Silva _____

Comisión revisora y evaluadora:

Presidente Comisión: Dr. Carlos Díaz Valenzuela _____

Evaluador: Dr. Paul Jara Vergara _____

Santiago de Chile, mayo 2018

Biografía



Camila Morales Undurraga nació un 17 de diciembre de 1990 como cuarta y penúltima hija de Angela y Luis. Desde muy temprana edad sintió gran interés por las ciencias y comprender los fenómenos de la naturaleza. A los 12 años ingresó al Colegio Centenario de Maipú, donde pudo desarrollar sus habilidades gracias al constante apoyo e incentivo de sus profesoras Verónica y Trinidad.

A los 18 años terminó sus estudios escolares con la idea de poder desarrollarse en muchos ámbitos; como las artes, las ciencias y las comunicaciones. Sin embargo, a los 21 años decidió que su mayor interés y motivación eran las Ciencias Ambientales y poder contribuir de forma directa a la preservación y cuidado del planeta.

Es por esto que en el año 2013 ingresó a estudiar Química Ambiental en la Universidad de Chile, para iniciar un nuevo proceso lleno de ilusión, desafíos y también dificultades, el que hoy luego de cinco años, felizmente culmina.

Dedicatoria

Con mucho cariño y también emoción dedico este trabajo a todas las personas me acompañaron durante estos cinco años de estudio. En primer lugar, a mi familia, que a pesar de todas las dificultades que se nos han presentado en la vida, han estado siempre para darme esa cuota de energía que tantas veces necesité. A mis hermanos José Luis, Daniela y Maita, quienes cada uno a su manera me han impulsado y ayudado a seguir este camino no exento de dificultades. A la familia Juri Álvarez, por apoyarme y también aguantarme largas jornadas de estudio en su casa, siempre con una sonrisa y un gesto de cariño que hicieron esos días más amables.

A mi compañero de vida y mejor amigo, Gabriel, quien día a día me recuerda que no existen límites y puedo lograr cualquier cosa si me lo propongo. Sin duda alguna este camino hubiese sido mucho más difícil sin tu infinito amor y apoyo incondicional.

A los que hoy no están, mi padre Luis y mi hermano Felipe, que estoy segura han estado a mi lado en cada etapa y me han dado las fuerzas para continuar.

A mis amigas de la universidad, por “apañar” durante este largo y también lindo proceso, hicimos un tremendo equipo y estoy muy orgullosa de lo que hemos logrado. También a mi Isi miau, fiel compañera de largas noches de estudio, gracias por todos los ronroneos.

Por último, quisiera dedicar de forma especial este trabajo a mi madre Angela Undurraga, por creer en mí, por cada gesto de amor que hicieron este camino más fácil, por luchar día a día por darnos lo mejor. Eres una tremenda mujer y te admiro profundamente, este logro es gracias a ti y para ti.

Agradecimientos

De forma especial quisiera agradecer al Dr. Sichem Guerrero, que me dio la oportunidad de desarrollar este trabajo, siempre dedicado y comprometido con cada alumno, muchas gracias profesor por hacer esta etapa tan grata y de tanto aprendizaje. También quisiera agradecer al Dr. Antonio Galdámez por brindarme todo su apoyo, sobre todo en el momento que más lo necesité.

No puedo dejar de nombrar a la profesora Sylvia Copaja, quien me abrió las puertas de su laboratorio para realizar mi unidad de investigación y constantemente me aconsejó en cada paso. También quiero mencionar de forma especial a Marisol Aravena, gracias infinitas por toda tu ayuda, compromiso y dedicación con tu trabajo. Eres un ejemplo a seguir y debes estar orgullosa de eso.

Agradezco también a mis compañeras de laboratorio por regalar sonrisas todos los días, la vida es más linda cuando se comparte y sobre todo con un tecito.

Por último, agradecer al proyecto Fondef IDeA 16I10358 por financiar esta investigación.

Índice de contenidos

Biografía.....	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos	iv
Índice de contenidos	v
Índice de tablas	vii
Índices de figuras	viii
Lista de abreviaturas	x
RESUMEN.	xi
ABSTRACT	xii
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes generales	1
1.2 Antecedentes específicos	4
1.2.1 Catalizadores.....	4
1.2.2 Catalizadores monolíticos	5
1.2.3 Preparación de un catalizador monolítico	7
1.2.4 Actividad catalítica	9
1.3 Hipótesis y objetivos	12
1.3.1 Hipótesis	12
1.3.2 Objetivo general	12
1.3.3 Objetivos específicos.....	13
II. MATERIALES Y MÉTODOS	14
2.1 Síntesis de catalizadores de lecho empacado.....	14
2.2 Preparación de catalizador monolítico	17
2.2.1 Sección de monolito	17
2.2.2 Preparación de monolito por <i>washcoat</i>	18
2.3 Pruebas de actividad catalítica en lecho empacado	20
2.3.1 Reducción de NO con CO y determinación de carga óptima de TiO ₂	22
2.3.2 Efecto del CO ₂ en reducción de NO con CO.....	24
2.3.3 Efecto del carbón en reducción de NO con CO	24
2.3.4 Efecto del agua en reducción de NO con CO	25
2.3.5 Efecto de la velocidad espacial en reducción de NO con CO.....	25
2.3.6 Oxidación de naftaleno en presencia de NO y CO	26
2.4 Pruebas de actividad catalítica en monolito impregnado	26
2.5 Caracterización de catalizadores	28
2.5.1 Reducción por temperatura programada.....	28
2.5.2 Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro.....	28

2.5.3	Difracción de rayos X (XRD).....	29
2.5.4	Espectroscopía de Raman en condiciones operando.....	30
2.5.5	Reflectancia difusa de infrarrojo en condiciones operando (DRIFTS).....	30
2.5.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	32
III.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1	Pruebas de actividad catalítica en lecho empacado	33
3.1.1	Reducción de NO con CO y determinación de carga óptima de TiO ₂	33
3.1.2	Efecto de CO ₂ , agua y carbón en reducción de NO con CO en presencia de O ₂	43
3.1.3	Efecto de la velocidad espacial en reducción de NO con CO.....	45
3.1.4	Oxidación de naftaleno en presencia de NO y CO	48
3.2	Pruebas de actividad catalítica en monolito y efectividad del <i>washcoat</i>	49
3.2.1	Efectividad del <i>washcoat</i>	49
3.2.2	Reducción de NO con CO en presencia de O ₂	52
3.2.3	Oxidación de Naftaleno en presencia de NO, CO y O ₂	53
3.3	Caracterización de catalizadores	55
3.3.1	Reducción por temperatura programada (TPR)	56
3.3.2	Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poros	58
3.3.3	Difracción de rayos X (XRD).....	62
3.3.4	Espectroscopía de Raman	64
3.3.5	Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFTS).....	66
3.3.5.1	Oxidación de CO en condiciones operando	67
3.3.5.2	Adsorción de NO en presencia de O ₂ en condiciones operando	69
3.3.5.3	Reducción de NO con CO en presencia de O ₂ en condiciones operando	71
3.3.5.4	Oxidación de CO a baja temperatura en condiciones operando.....	72
3.3.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
3.4	Discusión general	80
IV.	CONCLUSIONES	85
V.	BIBLIOGRAFÍA	88
ANEXOS.	94
A.	Velocidad espacial	94
B.	Isotermas de Adsorción	95
C.	Reducción por temperatura programada (TPR)	96
D.	Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro.....	96
E.	Difracción de rayos x (XRD).....	100
F.	Espectroscopía de Raman	102
G.	Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFTS).....	104
H.	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	106

Índice de tablas

Tabla 1. Porcentajes de óxidos en el soporte	14
Tabla 2. Tipos de soportes preparados	15
Tabla 3. Tipo y notación de catalizadores.....	16
Tabla 4. Catalizadores para actividad catalítica en reducción de NO con CO.....	23
Tabla 5. Determinación carga óptima de TiO ₂	37
Tabla 6. Masa de catalizador impregnado en monolito y gases utilizados	51
Tabla 7. Áreas superficiales y volumen de poro de soporte y catalizadores	58
Tabla 8. Asignación de especies obtenidas mediante DRIFTS	75

Índices de figuras

Figura 1. Estructura del monolito tipo Cordierita.....	6
Figura 2. Estructura del catalizador monolítico	7
Figura 3. Diagrama estufa a leña de doble combustión con catalizador monolítico	8
Figura 4. Modelo propuesto en reducción de NO con CO (Yao y col., 2013).....	11
Figura 5. Rampa de temperatura de calcinación	15
Figura 6. Soporte CeO ₂ /TiO ₂ -SiO ₂ y solución de nitrato de cobre.....	16
Figura 7. Resultado de síntesis de catalizadores con 5% de TiO ₂ después de calcinar.....	17
Figura 8. Monolito cerámico seccionado en canales de 4x4.....	18
Figura 9. Sección de monolito impregnado y calcinado	20
Figura 10. Unidad de reacción	21
Figura 11. Montaje de monolito dentro del reactor de cuarzo	27
Figura 12. Equipo Nova 100e	29
Figura 13. difractómetro Bruker- Advance D8.....	29
Figura 14. Microscopio de Raman, HORIBA (xplora one).....	30
Figura 15. Celda y el sistema óptico de captación de reflectancia difusa	31
Figura 16. Resultados de actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en presencia de oxígeno para catalizadores oxidados, donde (a) K/Cu/CeO ₂ /(1)TiO ₂ -SiO ₂ , (b) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (c) K/Cu/CeO ₂ /(10)TiO ₂ -SiO ₂	34
Figura 17. Resultados de Actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en presencia de oxígeno para catalizadores oxidados, donde (a) corresponde a Cu/CeO ₂ /(1)TiO ₂ -SiO ₂ , (b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (c) Cu/CeO ₂ /(10)TiO ₂ -SiO ₂	36
Figura 18. Formación de NO ₂ en reducción de NO con CO de catalizadores oxidados (a) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	38
Figura 19. Resultados de actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul), en presencia de oxígeno, para catalizadores reducidos, donde (a) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , (b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (c) CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	39
Figura 20. Formación de NO ₂ durante prueba de actividad catalítica en reducción de NO con CO de catalizadores reducidos (a) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	42
Figura 21. Efecto en la actividad de reducción de NO (amarillo) con CO (azul) para K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ reducido en presencia de (a) CO ₂ , (b) agua y (c) carbón.	43
Figura 22. Efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica de reducción de NO (rojo) con CO (azul) en catalizador de K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ reducido, donde a) SV= 3000 h ⁻¹ , b) SV= 5000 h ⁻¹ , c) SV= 10000 h ⁻¹ , d) SV= 20000 h ⁻¹	46
Figura 23. Conversión de NO y CO máximas a diferentes velocidades espaciales	47
Figura 24. Resultados de Actividad en oxidación de naftaleno (verde) en presencia de NO (rojo) y CO (azul) de catalizadores de lecho empacado reducidos, donde (a) corresponde a K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	48
Figura 25. Sección de monolito a) sin impregnar, b) impregnado y c) impregnado y calcinado	50

Figura 26. Resultados de Actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en monolitos impregnados con (a) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , (b) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	52
Figura 27. Resultados de actividad en oxidación de naftaleno (verde) en presencia de NO (rojo) y CO (azul) de catalizadores monolíticos reducidos (a) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y (b) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	54
Figura 28. Perfiles de reducción obtenidos en TPR.....	56
Figura 29. Distribución de poros de CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	60
Figura 30. Distribución de poros Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	60
Figura 31. Distribución de poros K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	61
Figura 32. Difractograma para K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	62
Figura 33. Espectros Raman en la reducción de NO con CO 350°C sobre a) CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y c) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	65
Figura 34. Espectro DRIFTS de la oxidación de CO a 350°C, sobre a) CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y c) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	67
Figura 35. Espectro DRIFTS de la adsorción de NO presencia de oxígeno a 350°C, sobre a) CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y c) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	69
Figura 36. Espectro DRIFTS de la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno a 350°C, sobre a) CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ , b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y c) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	71
Figura 37. Espectro DRIFTS en la oxidación de CO desde temperatura ambiente sobre a) K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ y b) Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	73
Figura 38. Imágenes SEM para Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ en lecho empacado.....	76
Figura 39. Imágenes SEM para K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ en lecho empacado.....	77
Figura 40. Imágenes obtenidas por SEM para Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ impregnado en monolito	78
Figura 41. Imágenes obtenidas por SEM para K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂ impregnado en monolito	79
Figura 42. Isotermas de adsorción obtenidas mediante análisis BET	95
Figura 43. Clasificación IUPAC isotermas de adsorción	98
Figura 44. Clasificación IUPAC de bucles de histéresis	99
Figura 45. Interacción entre los Rayos X y la estructura cristalina	101
Figura 46. Diagrama energético de molécula con efecto Raman	103
Figura 47. Esquema de un monocromador	104
Figura 48. Reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado	105
Figura 49. Esquema de camino óptico del haz IR en DRIFTS	106
Figura 50. Formación de electrones SE y BSE.....	107

Lista de abreviaturas

TPR: Reducción por temperatura programada

BET: Brunauer, Emmet y Teller

XRD: Difracción de rayos X

DRIFTS: Reflectancia difusa de infrarrojo

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*Scanning EletronicMicroscope*)

COV's: Compuestos orgánicos volátiles

TiO₂: Óxido de titanio

SiO₂: Óxido de silicio

CeO₂: Óxido de cerio

KOH: Hidróxido de potasio

IR: Infrarrojo

RESUMEN

Al considerar la matriz energética de Chile, la combustión de biomasa es especialmente relevante al sur del país, específicamente entre las regiones de O'Higgins y Aysén, donde se estima que el 74% de los hogares utilizan esta fuente de energía para calefacción y cocción de alimentos. Sin embargo, la combustión de leña húmeda y de sistemas de calefacción ineficientes, han llevado a altos índices de contaminación atmosférica producto del uso no regulado de este recurso.

De acuerdo a esta problemática, el presente seminario de título consiste en transformar productos nocivos comunes de la combustión como el NO y CO en compuestos inertes. Para ello, se plantea la síntesis y posterior estudio de un catalizador sólido en base a cobre y potasio soportado en partículas de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Este catalizador fue impregnado en un monolito cerámico tipo cordierita por el método *washcoat* o de impregnación húmeda. Adicionalmente, para comprender los fenómenos fisicoquímicos en la superficie del catalizador bajo condiciones de reacción, éstos fueron caracterizados mediante técnicas físicas y espectroscópicas, entre las que se incluyen TPR, XRD, área BET, Raman, DRIFTS y SEM.

Los resultados de actividad catalítica en condiciones controladas mostraron que el catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, previamente reducido con H_2/Ar a 500°C , presenta una alta actividad para la reducción selectiva de NO con CO. Para catalizadores de lecho empacado se alcanzó el 100% de conversión de CO y 92% de NO, mientras que para monolitos impregnados se logró 95% y 77% de conversión de CO y NO respectivamente.

ABSTRACT

Considering the energy grid of Chile, the combustion of biomass is especially relevant in the southern part of the country, specifically between the Regions of O'Higgins and Aysen, where 74% of households use this source of energy for cooking and heating. However, the combustion of firewood with high levels of humidity together with inefficient heating appliances, have led to high levels of atmospheric pollution due to the unregulated use of this resource.

According to these problems, the present thesis work consists of transforming common harmful products of combustion, such as NO and CO into inert compounds. For this purpose, the synthesis and further study of a solid catalyst based on copper and potassium supported on particles of CeO₂/TiO₂-SiO₂ is here proposed. This catalyst was impregnated onto a cordierite ceramic monolith using a *washcoat* method or wet impregnation. Additionally, in order to understand the physicochemical phenomena on the surface of the catalyst under reaction conditions, they were characterized through physical and spectroscopic techniques, among which TPR, XRD, BET area, Raman, DRIFTS, and SEM were included.

The catalytic activity results under controlled conditions showed that the K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ catalyst, previously reduced with H₂/Ar at 500 °C, presents a high activity on the reduction of NO with CO. For bed-packed catalysts, a 100% conversion of CO and 92% conversion of NO, were achieved, whereas the impregnated monoliths gave 95% and 77% conversion of CO and NO, respectively.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

Las fuentes para producir energía son muy variadas, sin embargo, cuando su uso es doméstico, las condiciones no siempre son adecuadas y el uso del combustible es ineficiente. Entre la diversidad de opciones para producir energía para calefacción, el uso de la leña toma especial importancia, sobre todo entre las regiones de O`Higgins y Aysén, donde se estima que el 74% de los hogares utilizan esta fuente de energía para calefacción y cocción. Sin embargo, las condiciones actuales de consumo no son las mejores y, por ende, la combustión de leña se ha convertido en una fuente altamente contaminante (Ministerio de Energía, 2015).

Cabe destacar que, en estufas adecuadas y con buenas prácticas de combustión, es posible el consumo limpio de leña, lo que da lugar a productos como el dióxido de carbono (CO₂) y agua. Pero tales condiciones son difíciles de alcanzar en Chile, debido al uso de leña húmeda y también a sistemas de calefacción poco eficientes. Esto provoca que la leña no arda debidamente y se generen productos de la combustión incompleta como el monóxido de carbono, monóxido de nitrógeno, benceno, butadieno, formaldehído, hidrocarburos poliaromáticos y muchos otros compuestos peligrosos para la salud (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2006).

A pesar de la importancia que tiene la combustión de biomasa en Chile, el uso de leña para calefacción carece de suficiente regulación, sobre todo en las regiones

anteriormente indicadas. De hecho, la única normativa asociada al uso de este combustible corresponde al Decreto N° 39, el cual establece una norma de emisión de material particulado para artefactos que combustionen o puedan combustionar leña y derivados de la madera (Decreto Supremo N°39, 2011), lo cual demuestra el escaso interés en relación a las emisiones gaseosas que genera la combustión inadecuada de biomasa.

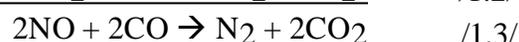
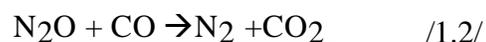
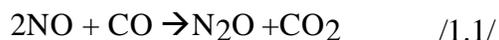
Respecto a esto, especial preocupación deberían causar las emisiones de monóxido de carbono (CO), ya que este gas es altamente tóxico y puede entrar al torrente sanguíneo e impedir que el oxígeno entre al organismo, lo cual puede causar daños en los tejidos y hasta producir la muerte (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [EPA], 1997). Asimismo, la emisión de monóxido de nitrógeno (NO), otro producto de la combustión incompleta, debería ser más controlada, ya que esta especie cuando es emitida a la atmósfera puede oxidarse fácilmente y convertirse en dióxido de nitrógeno (NO₂), el cual es considerado un gas tóxico que puede ser perjudicial para la salud de las personas (Organización Mundial de la salud [OMS], 2006).

El hecho que no exista norma de emisión asociada al CO y NO producto de la combustión de biomasa, redundando en que los sistemas de calefacción más comunes no sean adecuados para reducir estos contaminantes, tengan baja eficiencia y que además los productos gaseosos generen contaminación intradomiciliaria importante.

No obstante lo anterior, se han implementado diversas tecnologías para disminuir las emisiones gaseosas en la combustión de leña. Entre las más conocidas se encuentran las estufas de doble combustión, las cuales tienen como característica principal que los gases sean combustionados en dos etapas sucesivas o cámaras internas de combustión.

Otro método para disminuir las emisiones gaseosas tóxicas corresponde a la utilización de catalizadores. Éstos consisten en mezclas de óxidos metálicos sobre los cuales reaccionan las especies gaseosas contaminantes y se convierten en especies inertes y/o menos dañinas para la salud de las personas. En la actualidad, se han implementado catalizadores en base a metales nobles en estufas a leña, las cuales son comercializadas a un elevado precio en Estados Unidos.

En consideración a lo anterior, el presente seminario de título pretende demostrar que la utilización de un catalizador en base a compuestos inorgánicos permite disminuir las emisiones gaseosas, producto de la combustión de biomasa por calefacción. Principalmente se busca oxidar el CO y reducir el NO en condiciones oxidantes, para formar como productos CO₂ y N₂. Las siguientes ecuaciones muestran lo reportado por Shelef y colaboradores, quienes proponen un mecanismo general de reacción para la reducción de NO con CO (Shelef y col., 1968).



Para estudiar la reducción de NO con CO en catalizadores, éste debe ser sometido a pruebas de actividad catalítica, las cuales involucran los gases de reacción y otros agentes participantes típicos de los procesos de combustión de biomasa. Por ejemplo, la presencia de agua es un producto natural en todo proceso de combustión, como también el CO₂. Asimismo, la combustión incompleta o imperfecta de biomasa conlleva a la generación de carbón en forma de material particulado fino. El considerar en este estudio la presencia de agua, CO₂ y carbón, acercan las condiciones de operación del catalizador a aquellas

que se encontrarían en un efluente real de combustión. Por otra parte, el variar la velocidad espacial permite comprender la efectividad del catalizador cuando es sometido a distintos flujos máxicos de gases.

1.2 Antecedentes específicos

1.2.1 Catalizadores

Los problemas de contaminación ambiental constituyen un desafío global, siendo necesario buscar alternativas viables para abatir contaminantes antes que sean emitidos a la atmósfera. En base a esta problemática y la búsqueda de soluciones, la catálisis ambiental se ha vuelto cada vez más importante y ha logrado amplia aceptación, tanto por el progreso significativo de la investigación fundamental de la materia, como también por la aplicación de catalizadores ambientales (Yogo & Ishikawa, 2000).

Como regla general, un catalizador contiene dos partes fundamentales en su composición, que corresponden al soporte sólido y la fase activa. El primero de ellos corresponde a una superficie donde se deposita la fase activa, razón por la cual es necesario que sea poroso y presente un área superficial suficientemente grande para que los agentes activos se dispersen y sean contenidos en este soporte con facilidad. Por otro lado, la fase activa corresponde a aquella que realiza la actividad catalítica y puede estar constituida por metales, óxidos o una mezcla de ellos.

Se conocen, además, dos tipos de catalizadores: los compuestos por metales nobles y los compuestos por metales de transición. Los catalizadores compuestos por metales nobles, tales como platino y paladio están bien establecidos como catalizadores eficaces

para la combustión completa, pero son relativamente caros (Vu y col., 2008) Por otra parte, entre los compuestos de metales de transición, los complejos basados en vanadio y cobre son a menudo buenos catalizadores y se han aplicado con éxito a una gran variedad de sustratos (Pessoa & Maurya, 2016).

En relación a lo anterior, en este seminario de título se prepararán tres tipos de catalizadores, para posteriormente seleccionar el que posea mayor actividad catalítica. Para ello, se usarán distintas proporciones de óxido de Silicio y Óxido de Titanio como soporte poroso. Este soporte será impregnado con Cobre, Cerio y Potasio que corresponden a la fase activa del catalizador, utilizando para ello el método de impregnación húmeda, el cual es una técnica alternativa y efectiva en el desarrollo de microestructuras, principalmente en el desarrollo de catalizadores heterogéneos (Jiang, 2006). Este método, consiste en la inmersión del soporte, en este caso óxido de silicio y titanio, en distintas soluciones acuosas que contienen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y KOH , para posteriormente eliminar el exceso de humedad por secado lento.

1.2.2 Catalizadores monolíticos

Para el desarrollo de catalizadores que serán usados para la descontaminación del aire, es necesario tener en cuenta una serie de factores como es la selectividad, actividad y vida útil de éstos. Esto hace necesario, entonces, que los catalizadores funcionen en condiciones controladas de presión, temperatura y velocidad espacial, como también asegurar que las pérdidas de cargas sean mínimas (Avila, 2016). De acuerdo a estos criterios, el catalizador utilizado en este seminario de título será impregnado en una

estructura, llamada monolito, la cual está compuesta por canales paralelos de cordierita, que tiene una estructura similar al “panal de abeja” (*honeycomb*).

Los monolitos han sido ampliamente utilizados para aplicaciones medioambientales relacionados al control de emisiones y se están considerando actualmente para una gran variedad de aplicaciones catalíticas adicionales (Heck y col., 2001). Esta estructura ofrece varias ventajas sobre los sistemas tradicionales de catalizadores de lecho empacado. Quizás la más significativa de éstas sea una alta relación superficie/volumen, similar a la de partículas muy pequeñas, pero con pérdidas de carga significativamente más bajas (Ferrizz y col., 2005) Así, el uso de un monolito para realizar la catálisis funciona de forma similar al convertidor catalítico, el cual proporciona una gran área superficial para llevar a cabo la reacción.

Para este seminario de título, se ocupará un monolito cerámico tipo Cordierita (Figura 1). Este consiste en una combinación de óxidos de composición $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, el cual posee un bajo coeficiente de expansión térmica (Geus & van Giezen, 1999). Esta propiedad hace que la estructura sea estable (menor propensión a la dilatación) y resistente a altas temperaturas, razón por la cual puede ser aplicado para abatir contaminantes provenientes de procesos de combustión.

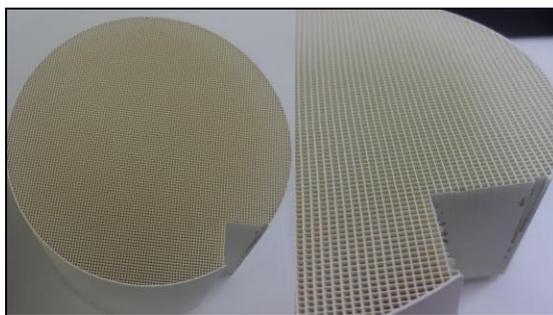


Figura 1. Estructura del monolito tipo Cordierita

De esta manera, una estructura con forma de “panal de abeja” o de canales paralelos tiene la función de actuar como soporte para el catalizador que se adhiere a sus paredes, permitiendo que el gas fluya por los conductos de la estructura con un flujo laminar y asegurando que la catálisis ocurra para todo el gas que circula.

1.2.3 Preparación de un catalizador monolítico

La preparación de un catalizador monolítico requiere habitualmente que las especies activas se depositen sobre un monolito revestido por lavado (*Washcoat*), antes de la prueba catalítica. El *washcoat* es esencialmente un soporte que puede proporcionar una mejor adherencia y una dispersión mejorada de la especie activa, las que generalmente, cuando son óxidos metálicos, se logran revestir en el monolito por el método de impregnación húmeda (Govender & Friedrich, 2017). Según esto, hay que tener en cuenta que existe un soporte primario y un soporte secundario (Figura 2). El soporte primario es el monolito (cordierita) y el soporte secundario ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) es el material sobre el cual se ha aplicado el componente activo.

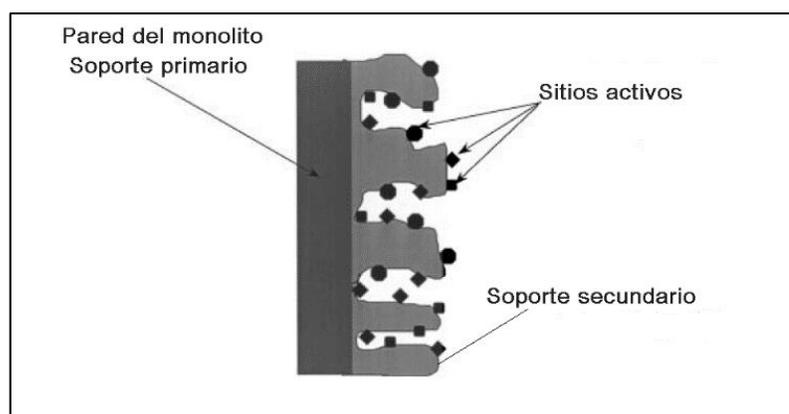


Figura 2. Estructura del catalizador monolítico

Adicionalmente, la estructura lograda (Figura 2) puede tener diversas aplicaciones. Una de las más conocidas para el abatimiento de gases desde combustión de biomasa consiste en la implementación del catalizador monolítico en una estufa de doble combustión a leña.

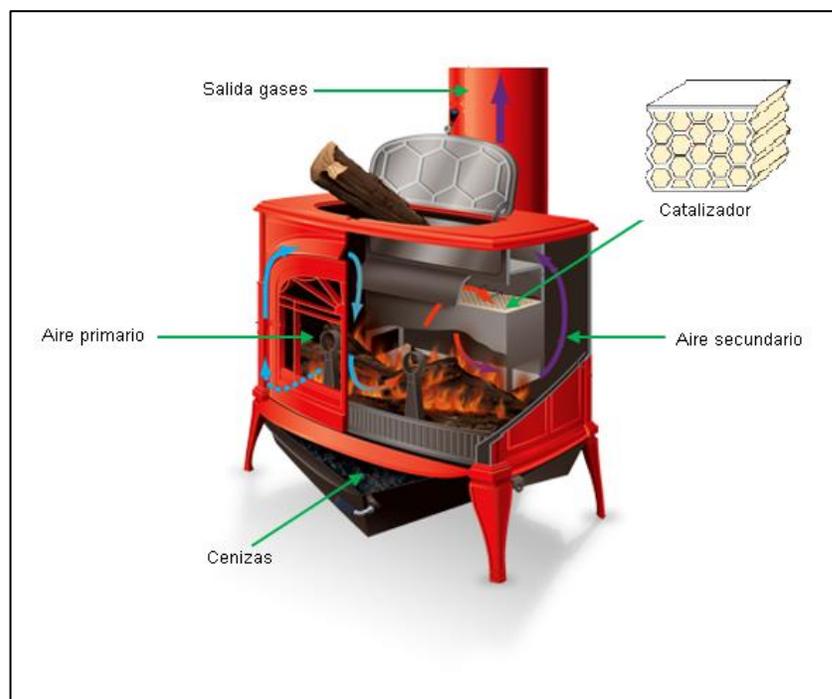


Figura 3. Diagrama estufa a leña de doble combustión implementado con catalizador monolítico

Para esto, es necesario ubicar dicha estructura justo antes de la salida de gases, lo que obliga al flujo completo pasar a través del monolito y permite generar productos de combustión completa al interactuar los gases con la superficie del catalizador.

1.2.4 Actividad catalítica

La eficiencia de un catalizador está determinada por su actividad, es decir, una alta actividad de éstos implica que la conversión hacia los productos deseados sea significativa. En este seminario de título, se estudiará la actividad de un soporte de óxido de silicio y óxido de titanio, impregnado con Cobre, Cerio y Potasio, con el fin de evaluar su capacidad de oxidar el CO y reducir el NO provenientes de la combustión de biomasa.

La oxidación de CO a CO₂ es una reacción importante desde el punto de vista ambiental, principalmente por las características tóxicas que posee el CO. Lo mismo ocurre con el NO, especie que toma especial relevancia debido a los procesos de combustión incompleta. Una forma de abatir estos contaminantes es a través de la reducción del NO a partir del CO. Esta reacción, generalmente es llevada a cabo por metales nobles soportados, sin embargo, debido a su alto costo, se puede hacer uso de metales de transición. Respecto a estos últimos, se sabe desde hace bastante tiempo que el uso de catalizadores que contienen Cobre logran una alta actividad hacia la oxidación del CO (Kummer, 1980).

Cabe mencionar que, la actividad catalítica también estará determinada por la carga del metal (cantidad) que tenga el catalizador y el tipo de soporte. En relación a aquello, de acuerdo a estudios del CuO soportado sobre alúmina, se estima que bajo un 4-5% de Cu por cada 100 m²/g de soporte, el CuO se encuentra altamente disperso. Sin embargo, con cargas superiores a éstas el CuO aglomerado (*bulk*) comienza a aparecer, disminuyendo la actividad del catalizador (Strohmeier y col., 1985).

Una forma ya estudiada de evitar la presencia de Cu *bulk* en la superficie del catalizador es agregando Cerio a su composición, el cual permite que las especies activas

se encuentren más dispersas y estabiliza térmicamente al soporte (Yao & Yao, 1984). De esta manera, la presencia de CeO_2 en el catalizador puede favorecer su actividad. De hecho, se ha demostrado que catalizadores con CuO-CeO_2 presentan una alta actividad debido a la formación de vacancias de oxígeno entre ambos óxidos, esto permite la presencia de oxígenos lábiles en la superficie del catalizador, que pueden extraerse fácilmente mediante CO para formar CO_2 (Kundakovic & Flytzani-Stephanopoulos, 1998).

Respecto al soporte del catalizador, comúnmente se usa óxido de silicio debido a su alta área superficial, la cual puede favorecer la actividad. Asimismo, se ha demostrado que la alta actividad de catalizadores $\text{CuO-CeO}_2/\text{SiO}_2$ es atribuida a las características inertes de la sílica, que facilita la movilidad de ambos óxidos permitiendo la formación de vacancias de oxígeno (sitios con déficit de oxígenos) y también sitios altamente dispersos de CuO en alta interacción con las partículas de CeO_2 (Aguila y col., 2013). Asimismo, también se ha demostrado que el desempeño catalítico puede mejorar en presencia de óxidos reducibles como el TiO_2 , lo cual se atribuye a la estabilización de las nanopartículas por la interacción más fuerte metal-soporte (Venezia y col., 2006). De hecho, estudios recientes reportan el efecto positivo en la actividad catalítica del TiO_2 altamente disperso sobre sílice, que actúa como soporte para la estabilización de las especies activas (Peza-Ledesma y col., 2010).

En relación al efecto que pueda tener la fase activa en la conversión de NO , estudios previos han demostrado que en catalizadores de Cu/CeO_2 es el cobre quien realiza la actividad catalítica, mostrando una alta actividad para la conversión de NO (Bera y col., 1999). En este sentido, Yao y colaboradores realizaron una propuesta modelo sobre la

reacción que ocurre en la reducción de NO con CO en catalizadores CuO-CeO₂ (Figura 4) en ausencia de oxígeno. Cabe señalar que la gran mayoría de estudios que existen en literatura respecto de la reducción de NO con CO, se realizan en ausencia de oxígeno, donde el CO actúa de manera efectiva como reductor del NO. Sin embargo, en condiciones reales de combustión siempre existen importantes concentraciones de oxígeno, lo cual es un obstáculo para la reducción de NO pues el reductor CO tiende a oxidarse hacia CO₂. De esta forma, el desafío de la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, es lograr que el CO actúe selectivamente como reductor de NO y no se oxide directamente hacia CO₂ por acción del oxígeno en exceso que hay en el sistema estudiado.

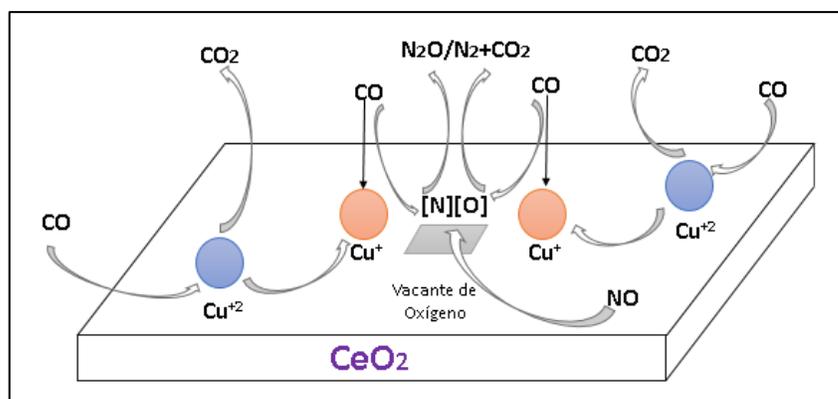


Figura 4. Modelo propuesto en reducción de NO con CO en catalizadores CuO-CeO₂

(Yao y col., 2013)

Por último, la presencia de Potasio en el catalizador que se estudiará, juega un rol fundamental para lograr como producto N₂. En primer lugar, es necesario tener en cuenta que para la reducción de NO, este compuesto es oxidado a NO₂ y éste último adsorbido en forma de nitrato y/o nitrito en la superficie del catalizador. Posteriormente, un agente reductor reacciona con estos nitritos y nitratos superficiales para formar N₂.

De acuerdo a lo anterior, se ha demostrado que la presencia de un metal alcalino como es el potasio, favorece la adsorción de NO_2 en forma de nitritos y/o nitratos, que es un paso determinante para la formación de N_2 . Así también, estudios previos mencionan que la presencia de un metal alcalino juega un rol fundamental en la interacción con Cu, debido a que este último predominaría en su forma oxidada como CuO gracias a la interacción generada entre el metal alcalino y el metal de la fase activa (Guerrero y col., 2012).

1.3 Hipótesis y objetivos

1.3.1 Hipótesis

El uso de un convertidor catalítico basado en un monolito cerámico de cordierita impregnado con cobre puede disminuir las emisiones de CO y NO producto de la combustión de biomasa. Esto se debe a las propiedades redox del metal que favorecen la actividad catalítica.

1.3.2 Objetivo general

Estimar la eficacia del uso de un monolito cerámico de cordierita impregnado con metales adecuados, para abatir simultáneamente CO y NO en condiciones controladas de laboratorio.

1.3.3 Objetivos específicos

- Determinar el porcentaje de conversión de CO y NO bajo condiciones de temperatura y concentración de contaminantes controladas, en un lecho empacado del catalizador en polvo.
- Analizar la efectividad del método *washcoat* para la incorporación del catalizador en la superficie de un monolito de cordierita comercial, y verificar su estabilidad térmica a partir de las diferencias de masa luego de cada calcinación.
- Estimar el porcentaje de abatimiento de CO y NO del catalizador soportado en un monolito cerámico del tipo cordierita, basado en los resultados de medición de actividad catalítica.
- Comparar los resultados obtenidos mediante técnicas de caracterización, con la información en literatura respecto del funcionamiento químico del catalizador propuesto.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de catalizadores de lecho empacado

En primer lugar, el soporte del catalizador fue preparado a partir de dióxido de silicio (Sigma-Aldrich, 5-15nm) y óxido de titanio (Sigma-Aldrich, anatasa <25nm), el cual posteriormente fue impregnado con nitrato de cerio hexahidratado (Sigma-Aldrich). Se prepararon tres soportes $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con distintas cantidades de óxido de titanio en su composición (Tabla 1), a fin de decidir el porcentaje más adecuado para el catalizador.

Tabla 1. Porcentajes de óxidos en el soporte

TiO ₂ (% p/p)	SiO ₂ (% p/p)
1	99
5	95
10	90

Los óxidos mencionados en la tabla anterior se encuentran en forma sólida, por lo tanto, sólo fue necesario masar las cantidades adecuadas de cada compuesto en una balanza analítica (Shimadzu modelo AUX220) y mezclar en un vaso precipitado. Posteriormente, cada una de estas mezclas sólidas fue impregnada con el precursor de cerio mencionado, mediante el método de impregnación húmeda. Para esto, se consideró una cantidad fija de cerio (8% p/p) y se disolvió en agua destilada. A continuación, la mezcla de óxido de silicio y titanio fue disuelta en la solución de cerio. La mezcla obtenida fue agitada constantemente y llevada a una placa calefactora (Benchmark modelo

H376HSE) a 55°C. Luego, se dejó en estufa (Memmert modelo 100-800) por una noche a 110°C con el objetivo de perder toda la humedad existente. Con lo anteriormente descrito, se obtuvieron tres soportes de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con distintas cantidades de óxido de titanio en su composición (ver Tabla 2).

Tabla 2. Tipos de soportes preparados

TiO ₂ (% p/p)	Notación del soporte
1	$\text{CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
5	$\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
10	$\text{CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Por último, los soportes obtenidos son calcinados hasta 500°C en una mufla (Thermo Scientific modelo lindberg/Blue M) siguiendo la rampa de temperatura que se muestra en la Figura 5.

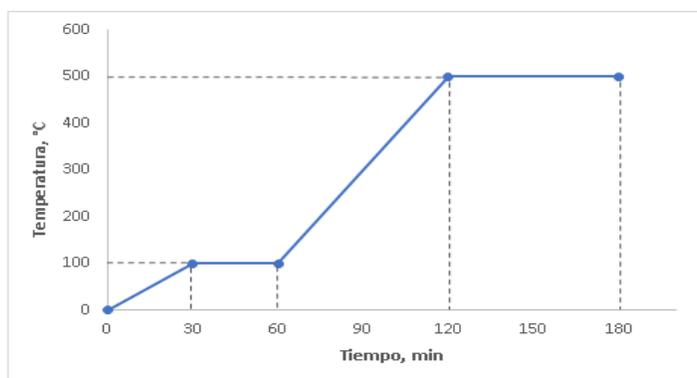


Figura 5. Rampa de temperatura de calcinación

Una vez terminada la calcinación, los soportes se dejaron a temperatura ambiente y se molieron para ser guardados. Los tres soportes calcinados en la etapa anterior fueron impregnados con nitrato de cobre (II) (Sigma-Aldrich) por el método de impregnación húmeda. En esta oportunidad, se impregnó con un 3,2 % p/p de este metal, siguiendo la misma secuencia anterior descrita en la impregnación con nitrato de cerio (Figura 6).



Figura 6. Soporte $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y solución de nitrato de cobre

La última etapa en la preparación de los catalizadores corresponde a la impregnación con potasio. Para esto, por el mismo método descrito anteriormente, se impregnó el catalizador $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con una solución de KOH (Merck) de concentración conocida. Se ocupó un volumen determinado de esta solución para obtener un catalizador con un 5% p/p de potasio en su composición.

Todo lo anterior mencionado permitió preparar tres tipos de catalizadores, de los cuales cada uno cuenta con un soporte, soporte impregnado con cobre y soporte impregnado con cobre y potasio. La Tabla 3 muestra todos los catalizadores preparados a partir del método de impregnación húmeda y su notación.

Tabla 3. Tipo y notación de catalizadores

Tipo	Notación
Soporte	$\text{CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
Catalizador de cobre	$\text{Cu}/\text{CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{Cu}/\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{Cu}/\text{CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
Catalizador de potasio/cobre	$\text{K}/\text{Cu}/\text{CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{K}/\text{Cu}/\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$
	$\text{K}/\text{Cu}/\text{CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Por último, cabe mencionar que en cada etapa se guardó una porción del catalizador, es decir, se conservó una muestra $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y de los catalizadores $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ para ser analizados posteriormente. (Figura 7).



Figura 7. Resultado de síntesis de catalizadores con 5% de TiO_2 después de calcinar

2.2 Preparación de catalizador monolítico

2.2.1 Sección de monolito

Como primera parte del trabajo, fue necesario seccionar el monolito tipo cordierita (Corning modelo 400/6). Para esto se cortó una sección de 4x4 canales procurando que no quedaran orificios en sus paredes laterales (Figura 8). El monolito utilizado en este trabajo posee un largo aproximado de 10 cm, un área superficial de $27,4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ y un diámetro hidráulico de 1,11 mm. Este último parámetro permite estudiar los canales del monolito de igual forma que una tubería circular por la que pasa un flujo líquido o gaseoso.

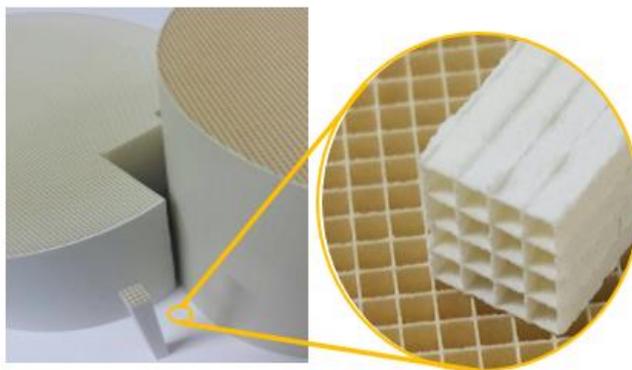


Figura 8. Monolito cerámico seccionado en canales de 4x4

2.2.2 Preparación de monolito por *washcoat*

En un tubo de centrifuga de 10 mL se preparó una solución de $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Para esto, se masaron en una balanza analítica (Shimadzu modelo AUX220) las cantidades adecuadas para obtener un soporte de SiO_2 y TiO_2 de acuerdo al catalizador escogido en la primera parte del trabajo. Luego, estos óxidos masados fueron disueltos en agua destilada.

Paralelamente, en un vaso precipitado se disolvió el nitrato de cobre (II) (Sigma-Aldrich) y el nitrato de cerio hexahidratado (Sigma-Aldrich) en proporciones adecuadas para obtener un 3,2% p/p de cobre y 8% p/p de cerio en el catalizador. Esta solución fue agregada al tubo centrifuga y agitada constantemente, lo que permitió formar una mezcla lechosa y homogénea con la cual se inició el “lavado” del monolito.

La impregnación del catalizador se llevó a cabo en cuatro porciones de monolito mediante el método *washcoat*. Para esto, previamente fue necesario masar cada sección del monolito e identificar cada una. La impregnación por *washcoat* se hizo a partir de la

solución de $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ya mencionada. Para lograr esto, la sección del monolito se introdujo dentro del tubo de centrifuga que contenía la preparación y se dejó reposar hasta que toda la sección del monolito estuviera lavada con esta solución. Luego, con ayuda de una lámpara y una lupa, se miró a través de los canales para asegurar que estos no se taparan con la solución. En caso esto ocurriera, se aplicó un flujo de aire directo a los canales del monolito para ser destapados. Las cuatro secciones del monolito se dejaron secar a temperatura ambiente y luego se volvieron a lavar con la solución en dos ocasiones más, siguiendo el mismo procedimiento.

Concluidas las fases previas descritas, los monolitos fueron llevados a estufa a 110°C por una noche y calcinados hasta 500°C en una mufla, siguiendo la rampa de temperatura mencionada anteriormente (Figura 5).

Una vez que los monolitos fueron calcinados, se dejaron reposar a temperatura ambiente. Además, a fin de determinar su estabilidad térmica, se observó que las paredes del monolito no tuvieran fisuras y que hubiera buena adherencia de la fase impregnada. Una vez comprobado esto, fue posible continuar la impregnación con potasio.

La última impregnación se llevó a cabo mediante impregnación húmeda, usando para ello una solución de KOH (Merck) de concentración conocida. La solución fue puesta en un tubo de centrifuga de 10 mL y cada sección de monolito impregnada previamente fue puesta dentro del tubo, lo que permitió humedecer el monolito con KOH . Por último, los monolitos fueron secados a temperatura ambiente, luego se dejaron en estufa por una noche a 110°C y para finalizar, fueron calcinados a 500°C en la mufla (Figura 5).

Terminada la calcinación (Figura 9), las secciones de monolito se dejaron reposar a temperatura ambiente y se aseguró que las paredes no presentaran quiebres. Luego, cada

sección de monolito fue masada nuevamente. Con este dato fue posible determinar el aumento de masa, que fue asociado a la cantidad de catalizador de $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ adherido a la superficie del monolito.



Figura 9. Sección de monolito impregnado y calcinado

2.3 Pruebas de actividad catalítica en lecho empacado

Las pruebas de actividad catalítica en lecho empacado fueron llevadas a cabo en un reactor tubular cuarzo de 56 cm de longitud y 1 cm de diámetro, en esta estructura se cargó distintas masas de catalizador sobre lana mineral.

Para las pruebas de actividad, el reactor de cuarzo se dispone dentro de un horno con control de temperatura. En sus extremos se conecta tuberías de 1/8 pulgadas, las cuales proveen al reactor de distintos gases de reacción que permiten simular el proceso de combustión. El sistema anterior está contenido en una unidad de reacción provista de sistemas de flujo y control (Figura 10). Cabe mencionar que, el horno y la unidad fueron usados para todas las pruebas de actividad catalítica realizadas en este trabajo.

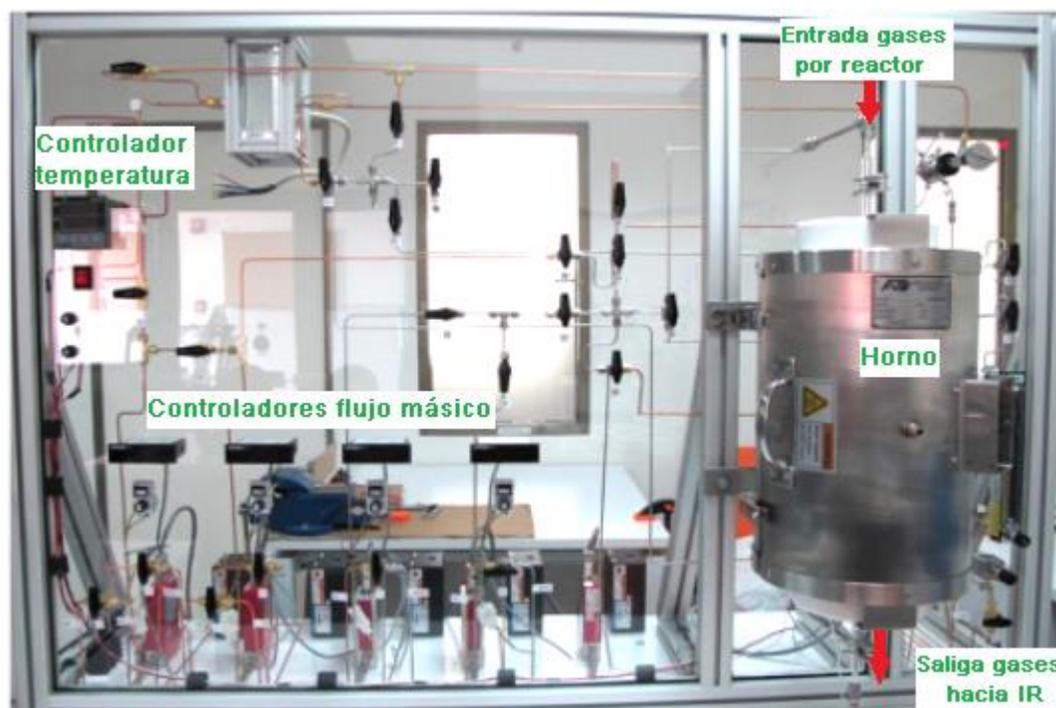


Figura 10. Unidad de reacción

Cada una de las líneas de la Figura 10 provee un tipo de gas, cuyo flujo es regulado de manera independiente mediante un controlador de flujo másico. Además, esta unidad posee un controlador de temperatura, lo que permite llevar a cabo reacciones en el tiempo y con rampas de temperatura específicas. La salida del reactor se encuentra conectado a un espectrómetro infrarrojo (Shimadzu, IRPrestige), el cual está equipado con una celda de gases (Pike) de 2,4 m de largo recorrido. Este análisis permitió determinar el porcentaje de conversión de los gases de reacción que ingresan al reactor e interactúan con el catalizador cargado

Los gases que se encuentran conectados a la unidad y están disponibles para llevar cabo distintas reacciones, corresponden a He (Linde, 99,99%); Ar (Linde, 99,99%); H₂

(Linde, 5% balanceado en Ar) O₂ (Linde, 99,99%); NO (Linde, 5% balanceado en He); CO (Linde, 2500 ppm balanceado en He), y CO₂ (Indura, 5,6% balanceado en He).

Es relevante señalar que, todas las reacciones pueden ser llevadas a cabo en ausencia o presencia de agua. Para ello, la unidad cuenta con una bomba de difusión digital de agua (Kd Scientific, Legato 100) conectado a un vaporizador, lo cual permite ingresar un flujo de agua determinado para incorporar vapor de agua a la reacción.

Por último, todos los gases que fluyen por las líneas pueden ser dirigidos hacia la celda y luego hacia una campana de extracción de gases.

2.3.1 Reducción de NO con CO en presencia de O₂ y determinación de carga óptima de TiO₂

Para la actividad catalítica en la reducción de NO con CO se cargó 0,42 g del catalizador en el reactor. Antes de probar la actividad, el catalizador se sometió a un pretratamiento. Para esto, se hizo pasar un flujo de O₂ puro de 10 mL/min a 500°C por 3 horas, lo que permite eliminar humedad e impurezas. Cuando el catalizador ya fue oxidado, el reactor se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Una vez cumplido lo anterior, se fluyó He por todas las líneas de reacción. Este gas pasó por fuera del reactor y se dirigió a la celda de gases, a fin de asegurar que las líneas estén completamente limpias. Posteriormente, se tomó una medición en el IR que correspondió a un blanco (*background*).

Terminada la medición del *background* terminó, se fluyeron los gases de reacción que simulan el proceso de combustión, estos consistieron en NO (500 ppm), CO (1%) y O₂ (10%) balanceado en He.

Cuando la temperatura del reactor se estabilizó, el controlador de temperatura se programó hasta 500°C utilizando una rampa de 2°C/min. La medición de actividad se inició fluyendo los gases a través del reactor y dirigiéndolos hacia la celda. La temperatura fue registrada cada cinco minutos, justo en el momento exacto en que el IR realiza una medición.

Todo lo anteriormente descrito se llevó a cabo para una serie de catalizadores que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Catalizadores para actividad catalítica en reducción de NO con CO

Carga de TiO ₂	Nombre de catalizador
1%	K/Cu/CeO ₂ /(1)TiO ₂ -SiO ₂
	Cu/CeO ₂ /(1)TiO ₂ -SiO ₂
5%	K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂
	Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂
10%	K/Cu/CeO ₂ /(10)TiO ₂ -SiO ₂
	Cu/CeO ₂ /(10)TiO ₂ -SiO ₂

A partir de lo anterior, se decidió la carga óptima de TiO₂ en el catalizador. Adicionalmente, a fin de encontrar la mejor actividad del catalizador, se probó el soporte y catalizadores de cobre y potasio escogido usando como pretratamiento la reducción a 500°C con un flujo de H₂/Ar de 10 mL/min por 3 horas.

Posteriormente, se determinó la carga óptima de óxido de titanio y el pretratamiento más adecuado, que otorga mayor actividad en la reducción de NO con CO del catalizador escogido.

Por último, cabe mencionar que, para determinar la carga óptima de óxido de titanio solo se consideraron los catalizadores previamente oxidados (sin pre-reducción). Esto es porque dicha condición se asemeja más a las condiciones reales de combustión de biomasa donde hay exceso de oxígeno y, por lo tanto, los metales del catalizador predominarían en forma oxidada. Luego, cuando se conoce la carga óptima, es posible definir el pretratamiento más adecuado para el funcionamiento del catalizador.

2.3.2 Efecto del CO₂ en reducción de NO con CO

Para evaluar el efecto que tiene la presencia de CO₂ en la reducción de NO con CO y así acercarse a las condiciones reales de trabajo en la combustión de biomasa, se cargó 0,42 g del catalizador escogido dentro del reactor sobre lana mineral. Como pretratamiento se le fluyó H₂/Ar con un flujo de 10 mL/min 500°C por tres horas.

Al igual que el caso anterior, los gases de reacción consistieron en NO (500 ppm), CO (1%), CO₂ (1%) y O₂ (10%) balanceado en He. El procedimiento para el comienzo de la reacción es idéntico al descrito anteriormente.

2.3.3 Efecto del carbón en reducción de NO con CO

La presencia del carbón simula el material particulado presente en los procesos de combustión. Esta prueba se llevó a cabo en el catalizador escogido usando para ello 0,42 g de catalizador y 0,042 g de carbón (Orion) que fueron puestos de forma homogénea dentro del reactor sobre lana mineral. Se utilizó, como pretratamiento, la reducción con

H₂/Ar bajo las mismas condiciones mencionadas anteriormente. Asimismo, los gases de reacción consistieron en NO (500 ppm), CO (1%) y O₂ (10%) balanceado en He.

2.3.4 Efecto del agua en reducción de NO con CO

Para comprender el efecto del agua, se cargó 0,42 g del catalizador escogido y se usó como pretratamiento la reducción con H₂/Ar al igual que en los casos anteriores. El flujo de agua correspondió a 0,0307 μ L/min, siendo el necesario para lograr un 1% de vapor de agua dentro de la mezcla reaccionante. Esta última consistió al igual que antes en NO (500 ppm), CO (1%) y O₂ (10%) balanceado en He.

2.3.5 Efecto de la velocidad espacial en reducción de NO con CO

La velocidad espacial es un parámetro frecuentemente usado para comparar catalizadores y se define como el número de volúmenes de reactor que se tratan por unidad de tiempo. Para estudiar la velocidad espacial se hicieron pruebas de actividad en la reducción de NO con CO en el catalizador escogido, siguiendo el mismo procedimiento explicado anteriormente. La única variación que tiene cada experimento es la masa utilizada de catalizador. Para obtener puntos de comparación, se hicieron tres pruebas. En la primera de ellas se usó 0,21 g de catalizador, es decir, se disminuyó la masa a la mitad respecto a la prueba de actividad catalítica hecha anteriormente. La segunda prueba se hizo con una masa de 0,1 g de catalizador y la tercera con 0,05 g. Estas pruebas en conjunto con la prueba hecha previamente permitieron obtener comparaciones de actividad catalítica variando la velocidad espacial. Para cada caso la velocidad espacial (GHSV)

correspondió a 3000 h^{-1} (0,42 g); 5000 h^{-1} (0,21 g); 10000 h^{-1} (0,10 g) y 20000 h^{-1} (0,05 g).

2.3.6 Oxidación de naftaleno en presencia de NO y CO

La combustión incompleta de biomasa está asociada a la generación de una amplia gama de compuestos orgánicos volátiles, siendo los policíclicos aromáticos de alta peligrosidad para la salud. De esta forma, en este trabajo se seleccionó al naftaleno como molécula de prueba para testear la actividad de oxidación de estos compuestos por parte de los catalizadores desarrollados en este estudio. Para ello se estudió la actividad de un catalizador seleccionado, en la oxidación de naftaleno en presencia de NO, CO y oxígeno. Para esto, se ocupó 0,42 g de catalizador que fue puesto en el reactor sobre lana mineral. El catalizador fue reducido con H_2/Ar a 500°C por tres horas y terminado el pretratamiento se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. En este caso la mezcla reaccionante correspondió a NO (500 ppm), CO (1%), O_2 (10%) y naftaleno (465 ppm) balanceado en He.

2.4 Pruebas de actividad catalítica en monolito impregnado

Las pruebas de actividad catalítica en monolito fueron llevadas a cabo en un reactor de cuarzo de 2,5 cm de diámetro. El monolito fue puesto de forma vertical dentro del reactor y mantenido en su posición con carburo de silicio por los costados (Sigma-Aldrich) (Figura 11). Este último material es inerte y cumple la función de mantener el monolito en posición vertical y a su vez obligar al flujo de gases pasar a través de los

canales del monolito. De la misma forma que se mencionó anteriormente, el reactor cargado fue puesto dentro del horno y conectado a los gases para iniciar la reacción.

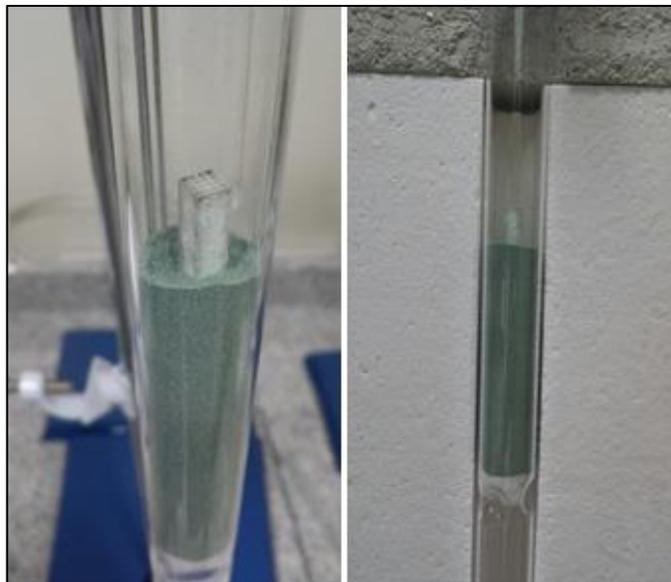


Figura 11. Montaje de monolito dentro del reactor de cuarzo

Las pruebas de actividad catalítica sobre monolitos impregnados consistieron en: reducción de NO con CO en presencia de oxígeno y oxidación de naftaleno en presencia de NO, CO y oxígeno. En ambos casos, se probaron los catalizadores $K/Cu/CeO_2/TiO_2-SiO_2$ y $Cu/CeO_2/TiO_2-SiO_2$ previamente reducidos con H_2/Ar a $500^\circ C$ por tres horas

Para la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, los gases reaccionantes consistieron en NO (500 ppm), CO (1%) y O_2 (10%) balanceado en He. Mientras que la oxidación de naftaleno en presencia de NO, CO y oxígeno fueron realizadas con un flujo de gases que consistió en NO (500 ppm), CO (1%), O_2 (10%) y naftaleno (465 ppm) balanceado en He.

Las dos reacciones mencionadas anteriormente fueron realizadas hasta 500°C con una rampa de temperatura de 2°C/min, al igual que el resto de las pruebas de actividad catalítica ya mencionadas.

2.5 Caracterización de catalizadores

2.5.1 Reducción por temperatura programada

El grado de reducibilidad de los catalizadores fue estudiado por reducción programada de temperatura (TPR). Para esto, se ocupó 0,1 g de muestra, dispuesto en un reactor de cuarzo dentro del horno. La muestra fue previamente oxidada con oxígeno puro a 300°C por tres horas. Posteriormente, cuando el reactor vuelve a temperatura ambiente, se programa el controlador hasta 650°C con una rampa de temperatura de 10°C/min y se fluye H₂/Ar como gas reductor. Los gases de salida del reactor son llevados a un espectrómetro de masa (Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar GSD 320 O series), el cual permite obtener la concentración de los productos de la reducción y así obtener los perfiles de reducción de los óxidos de metal en el catalizador.

2.5.2 Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro

La medición de área superficial y determinación de distribución de poros fue realizada para el catalizador seleccionado, tanto para el soporte, el catalizador de cobre y el catalizador de cobre y potasio. La medición fue hecha en un equipo Quantachrome NovaWin modelo Nova 1000e (Figura 12). Las muestras antes de ser analizadas fueron desgasificadas a 200°C para eliminar impurezas adsorbidas al catalizador. El tiempo de

medición fue aproximadamente 6 horas para todos los casos. El equipo permitió obtener las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno y con ello, la determinación del área superficial y la distribución de poros de cada una de las muestras.



Figura 12. Equipo Nova 100e

2.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X fue realizada para la serie completa del catalizador escogido, los cuales fueron previamente calcinados a 500°C por tres horas. Las fases cristalinas de las diferentes muestras fueron determinadas en un difractómetro Advance D8 marca Bruker (Figura 13), el cual utiliza como radiación $\text{Cu K}\alpha$, a una velocidad de barrido de 0,02°C/min.

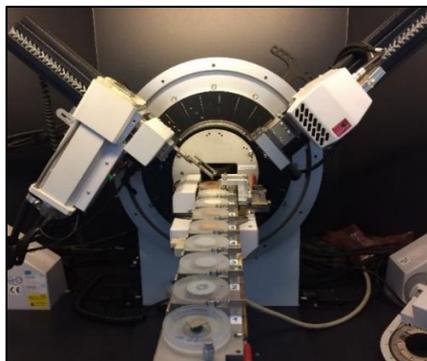


Figura 13. difractómetro Bruker- Advance D8

2.5.4 Espectroscopía de Raman en condiciones operando

Se realizó espectroscopía de Raman en condiciones operando (de reacción) a la serie completa del catalizador en lecho empacado seleccionado. Todas las muestras fueron diluidas en KBr (Pike Technologies) en proporción 1:6 y la reacción a estudiar consistió en $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2$. Para ello, la muestra fue previamente reducida con H_2/Ar a 350°C por media hora. Todos los análisis fueron hechos en un equipo HORIBA (Xplora Plus) (Figura 14) utilizando un láser de 532 nm (ó 785 nm) y un detector CCD enfriado eléctricamente hasta -60°C . El microscopio del equipo se utilizó con una magnificación de 50x y un grating de 600 g./ mm. El estudio de las muestras en reacción se llevó a cabo en una celda de análisis de acero inoxidable (Linkam) con flujo de gases y control de temperatura.



Figura 14. Microscopio de Raman, HORIBA (xplora one)

2.5.5 Reflectancia difusa de infrarrojo en condiciones operando (DRIFTS)

Se realizó DRIFTS de las tres partes del catalizador de lecho empacado que fue escogido, es decir, para el soporte $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-}$

SiO_2 y $\text{K/Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Para esto se consideró, en todos los casos, una masa aproximada a 0,05 g de catalizador diluido en KBr (Pike Technologies) en una proporción 1:10. La muestra fue molida de tal manera que formó una mezcla homogénea y se depositó sobre lana mineral dentro de una celda de reflectancia difusa (PIKE Technologies DiffusIR). La Figura 15 muestra la celda y el sistema óptico de captación de reflectancia difusa (caja negra) el cual contiene los espejos que direccionan el haz de infrarrojo hacia la muestra y luego captan y dirigen la reflexión difusa hacia el detector.



Figura 15. Celda y el sistema óptico de captación de reflectancia difusa

Luego de cargar el catalizador en la celda, ésta se dispuso en el interior del espectrómetro de infrarrojo (Shimadzu, IRPrestige). Posteriormente, el catalizador fue reducido con H_2 (Linde, 5% balanceado en Ar) a 350°C por una hora. Para todas las muestras, el análisis DRIFTS se realizó en condiciones operando bajo las siguientes reacciones: Reducción de NO con CO en presencia de O_2 , oxidación de CO y adsorción

de NO. Estos gases se fluyeron hacia la celda y comenzó la medición en el IR cada cinco minutos durante aproximadamente dos horas.

Adicionalmente, para los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K/Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, se realizó análisis DRIFTS de oxidación de CO, haciendo un barrido de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 250°C . Al igual que en todos los casos, los catalizadores fueron previamente reducidos.

2.5.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis SEM se llevaron a cabo para muestras molidas y calcinadas de los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Así también, se realizó este análisis para monolitos impregnados con los mismos catalizadores antes mencionados. Para ello, la muestra se depositó sobre una lámina de grafito adherida al portamuestra, el cual luego se introduce en la cámara de vacío del equipo para realizar el desgasificado antes del análisis. Todos los análisis fueron hechos en un equipo FEI Quanta 250, perteneciente a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, del Laboratorio de Microscopía y Microanálisis Electrónico

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Pruebas de actividad catalítica en lecho empacado

3.1.1 Reducción de NO con CO en presencia de O₂ y determinación de carga óptima de TiO₂

Se estudió la actividad catalítica en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, en catalizadores con distintas cantidades de óxido de titanio en el soporte (1%, 5% y 10%), tanto para K/Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂. En primera instancia, las pruebas de actividad en los catalizadores oxidados permitieron determinar la carga óptima de TiO₂. Posteriormente, se estudió la actividad del catalizador seleccionado, previamente reducido con hidrógeno. Este procedimiento permitió definir el pretratamiento más adecuado para el funcionamiento del catalizador escogido.

❖ Actividad en catalizadores oxidados de K/Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂

La Figura 16 muestra los resultados de actividad catalítica en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, obtenido para los tres catalizadores K/Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂ con distintas cargas de óxido de titanio (1%, 5% y 10%). Todos los catalizadores mencionados fueron previamente tratados con oxígeno puro y estudiados como lecho empacado en el reactor de flujo. En los gráficos de la Figura 16, el eje de las abscisas corresponde a la temperatura y el eje de las ordenadas muestra el porcentaje de conversión para CO (azul) y NO (rojo).

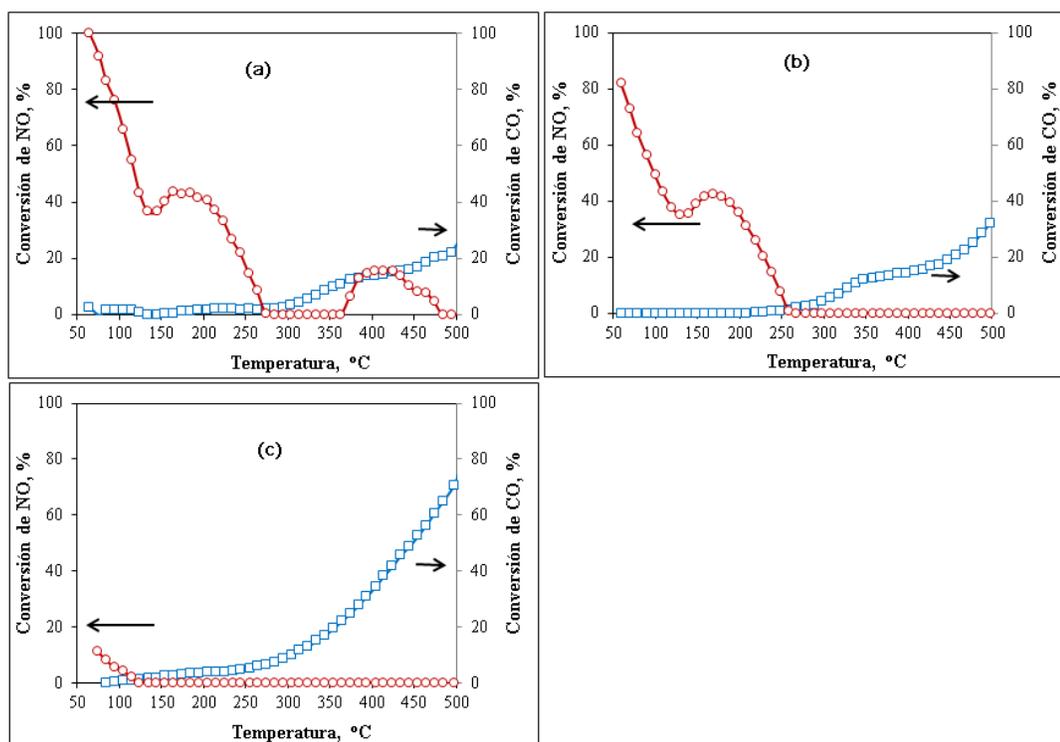


Figura 16. Resultados de actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en presencia de oxígeno para catalizadores oxidados, donde (a) $\text{K/Cu/CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, (b) $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y (c) $\text{K/Cu/CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

En la figura anterior se puede observar que la actividad del catalizador oxidado es relativamente baja en todos los casos. En el caso del NO, se puede ver que a medida que se agrega óxido de titanio a su composición, la actividad del NO decrece, mientras que la actividad del CO aumenta, alcanzando una conversión de hasta un 75% a los 500°C (Figura 16c). Sin embargo, este resultado es poco satisfactorio al lograrse una reducción del NO despreciable a la misma temperatura.

La baja actividad del catalizador oxidado se asocia a la presencia del potasio en su composición, principalmente porque éste al ser electropositivo, provoca un cambio en la

interacción del Cu^{+2} con el oxígeno, lo cual es un aspecto fundamental del catalizador, ya que contiene principalmente Cu^{+2} por haber sido previamente oxidado. En relación a lo mismo, Guerrero y colaboradores reportan en sus resultados que la adición de un metal alcalino, como el potasio, disminuye la electronegatividad del cobre y por lo tanto genera un aumento en la afinidad con el oxígeno (Guerrero y col., 2012). Esto provoca que la fase de cobre se estabilice en forma de óxido y su reducción sea más difícil, lo que disminuye la actividad catalítica.

Respecto al efecto de TiO_2 en la actividad, los mismos autores también reportan que la presencia de éste metal disminuye la actividad en NO en algunos casos, principalmente porque éste impide que el NO sea adsorbido en la superficie del catalizador en forma de nitritos y/o nitratos, para posteriormente ser reducido a N_2 (Guerrero y col., 2012). Esta idea cobra más sentido al evidenciar que la actividad de CO aumenta producto de la poca actividad que tiene NO (Figura 16c), es decir, el CO es fácilmente adsorbido y oxidado por la superficie del catalizador y no compite con el NO por sitios activos.

❖ Actividad en catalizadores oxidados de $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

La siguiente figura muestra los resultados de actividad catalítica en la reducción de NO con CO y en presencia de oxígeno para los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, con distintas cargas de óxido de titanio (1%, 5% y 10%) los cuales fueron previamente oxidados con oxígeno puro.

Como se puede observar, la actividad de CO (curva azul) es óptima en todos los casos y alcanza el 100% de conversión, diferenciándose el catalizador con 1% de TiO_2 (Figura 17a) respecto a los otros dos, debido a que logra el máximo de conversión de CO a mayor temperatura. Para la conversión de NO (curva roja), se logró un máximo de 50%

para los catalizadores con 5% y 10% de TiO_2 a una temperatura promedio de $350\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el catalizador con 1% de TiO_2 , solo alcanzó un máximo de 32% de conversión de NO.

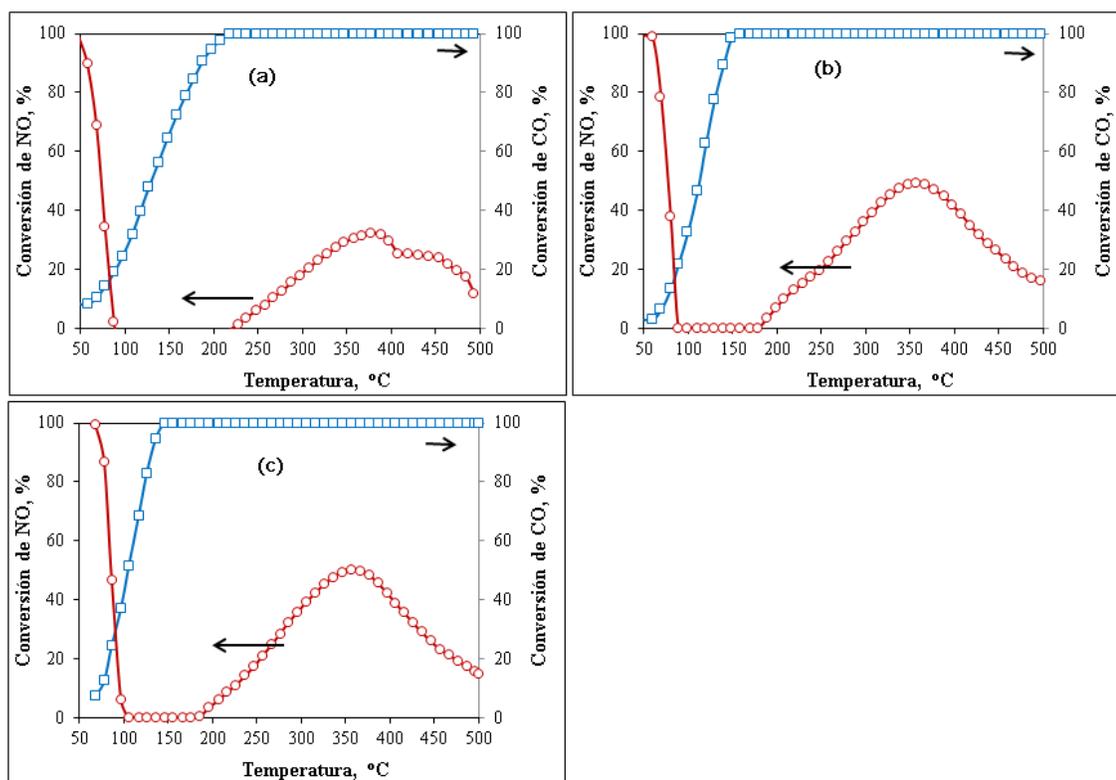


Figura 17. Resultados de Actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en presencia de oxígeno para catalizadores oxidados, donde (a) corresponde a $\text{Cu/CeO}_2/(1)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, (b) $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y (c) $\text{Cu/CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

En base a estos resultados es posible dar cuenta que, para el catalizador oxidado la presencia de potasio en su composición no aumenta la actividad catalítica del NO, mientras que en ausencia de éste mejoró considerablemente la actividad. Además, a partir de estos resultados se puede evidenciar que la actividad catalítica de los catalizadores

$\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(10)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 17b y c) no presentan diferencias (Tabla 5). Esto permite determinar que la carga óptima de TiO_2 entre los tres catalizadores corresponde a 5%. Ello para favorecer un catalizador de bajo costo, lo cual se logra con la menor cantidad de este compuesto.

Tabla 5. Determinación carga óptima de TiO_2

Carga de TiO_2 en catalizador de cobre (%)	Conversión máxima CO (%)	Conversión máxima NO (%)	Precio de catalizador
1	100	32	
5	100	50	
10	100	50	



Como se mencionó anteriormente, la presencia del metal alcalino provoca dificultad al Cu^{+2} para reducirse debido a que el potasio disminuye la electronegatividad del cobre y estabiliza a éste en su forma oxidada como CuO . Esto queda en evidencia cuando no está presente el potasio, ya que la actividad catalítica en la oxidación de CO a CO_2 aumentó considerablemente gracias al proceso oxidación-reducción que logra hacer el cobre, es decir, en ausencia de fase alcalina el CuO puede reducirse con mayor facilidad a Cu_2O para llevar a cabo la oxidación de CO . A pesar de esto, aunque la conversión de NO alcanza mejores resultados en el catalizador de $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ respecto a $\text{K/Cu/(5)CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, estos no son suficientes, debido a la falta del metal alcalino que facilite la adsorción de NO .

De forma adicional, es relevante que la conversión de NO en los catalizadores no esté acompañada por una excesiva formación final de NO_2 . Es decir, su formación es útil siempre y cuando éste se adsorba a la superficie del catalizador en forma de nitritos y/o

nitratos. En otras palabras, el NO_2 generado en la reacción no debiese estar presente en la salida del reactor pues en condiciones reales y al ser liberado al ambiente en procesos ineficientes de combustión, el NO_2 lleva a la formación de lluvia ácida y a mayores niveles de material particulado. La Figura 18 muestra la concentración de NO_2 formada en los catalizadores con 5% de titania, cuando se hicieron las pruebas de actividad catalítica de cada uno.

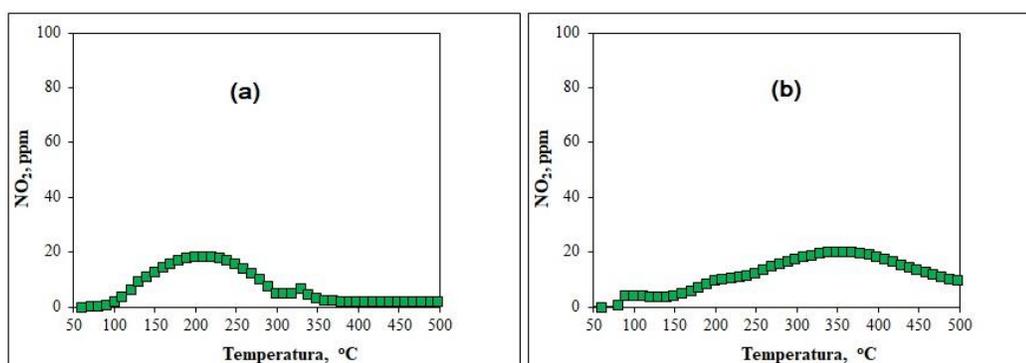


Figura 18. Formación de NO_2 en reducción de NO con CO de catalizadores oxidados

(a) $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y (b) $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Para el caso del catalizador de $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 18a) la formación de NO_2 bordea los 20 ppm, a pesar que la conversión de NO es baja, mientras que para el caso del catalizador de $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 18b), la formación de NO_2 es similar que para el catalizador de potasio, lo cual es acompañado con una conversión cercana al 50% de NO , como se mostró anteriormente. Además, la formación del NO_2 se ve favorecida cuando la conversión de NO es alta, lo que ocurre aproximadamente a los 350 $^{\circ}\text{C}$. Esto sugiere que gran parte del NO_2 no está siendo adsorbido por la superficie del catalizador, razón por la que no se obtiene una alta conversión de NO .

❖ Actividad en catalizadores reducidos con 5% de TiO₂

Adicionalmente, y a partir de los resultados anteriores, se probaron los catalizadores K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, como también el soporte CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ con 5% de TiO₂ previamente reducidos en una corriente de H₂/Ar. Esto permite que la especie predominante en la fase de cobre sea en un inicio Cu⁰, el cual rápidamente es oxidado a Cu⁺² debido a la presencia de oxígeno en el proceso de combustión.

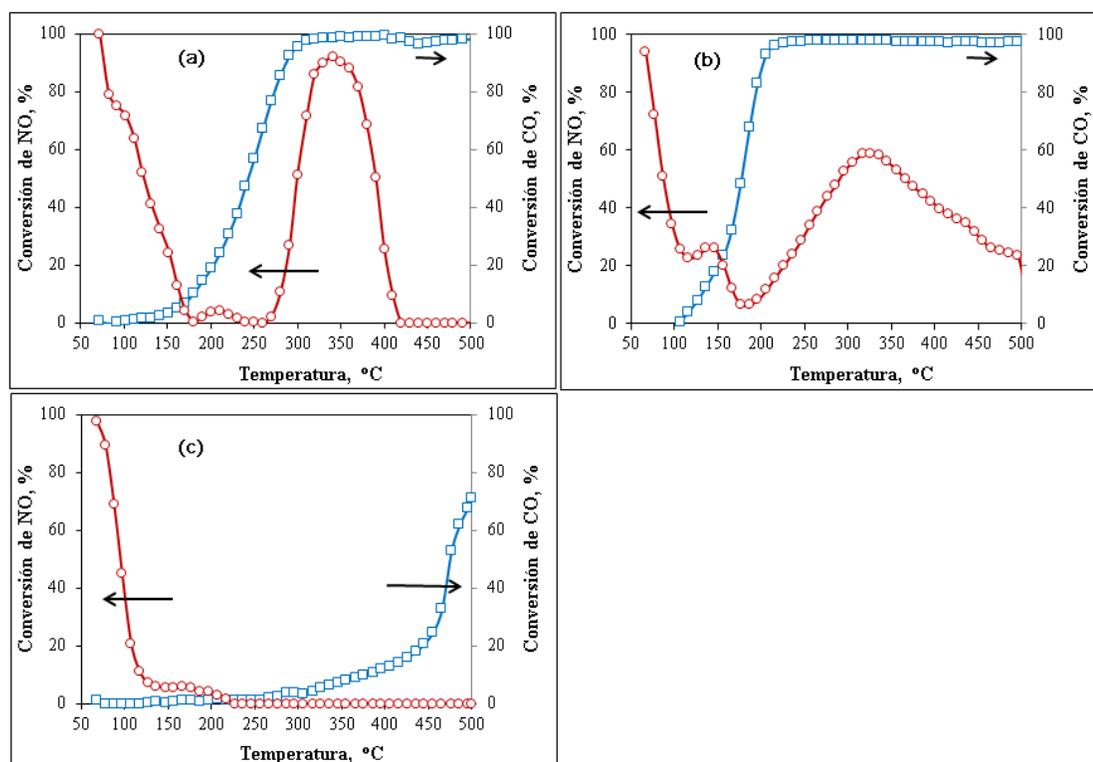


Figura 19. Resultados de actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul), en presencia de oxígeno, para catalizadores reducidos, donde (a) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, (b) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y (c) CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

La figura anterior muestra los resultados de actividad catalítica en la reducción de NO con CO, para catalizadores que fueron previamente reducidos. El eje de las abscisas muestra el porcentaje de conversión de CO (azul) y NO (rojo), respecto a la temperatura, la cual se lleva hasta 500°C.

Como se puede observar, la Figura 19 muestra la actividad en la reducción de NO con CO y en presencia de oxígeno, para los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En primer lugar, lo más destacable del resultado son los altos porcentajes de conversión alcanzados por los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 19a,b). Claramente, a diferencia de los catalizadores oxidados, cuando éstos se encuentran reducidos la presencia de potasio aumenta la actividad de NO y no se evidencia disminución de actividad por la presencia de la fase alcalina. Muy por el contrario, si bien en el catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ la conversión de NO alcanza un 58%, este número asciende a 92% en el catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, lo cual demuestra lo reportado en literatura que señala la presencia del metal alcalino como principal responsable de la adsorción de NO en forma de nitritos y/o nitratos (Lin, Wu, & Weng, 2011).

En relación a la actividad del soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 19c), se puede observar que los porcentajes de conversión son mínimos. Aun así, esta conversión es atribuida a los procesos oxidación-reducción del CeO_2 y TiO_2 . Sin embargo, este resultado demuestra que el metal responsable de la actividad catalítica es principalmente el cobre.

Respecto a los pretratamientos, se atribuye la alta actividad de los catalizadores reducidos a la presencia del Cu^+ , el cual rápidamente puede ser oxidado debido a la adsorción de CO, NO u oxígeno del flujo de gases.

La literatura refiere que el Cu^{+2} es quien realiza la actividad catalítica, mostrando una alta actividad para la conversión de NO (Bera y col., 1999). Esto se puede cumplir cuando el ciclo redox parte desde su forma reducida. Guerrero y colaboradores, a su vez, reportan que el metal alcalino tiene la propiedad de acomodar el oxígeno adsorbido y facilitar la oxidación de Cu^{+1} a Cu^{+2} . Sin embargo, cuando el catalizador inicia su actividad con las especies oxidadas, ésta decrece debido a que el metal alcalino le otorga estabilidad al óxido formado por el Cu^{+2} (Guerrero y col., 2012). En base a este análisis, es posible suponer que el ciclo redox se lleva a cabo de forma eficiente cuando parte desde el Cu^{+1} y no desde el Cu^{+2} . Esta suposición concuerda con investigaciones recientes, que mencionan al Cu^+ soportado en Al_2O_3 como un buen catalizador para la reducción de NO con CO, gracias al mecanismo redox entre Cu^{+1} y Cu^{+2} (Dasireddy & Likozar, 2017).

Respecto a la curva de conversión de NO, se puede ver que el máximo alcanzado ocurre a los 350°C aproximadamente. Este comportamiento en la conversión de NO está de acuerdo con estudios previos, donde se reporta una alta actividad para el NO a un rango de temperatura acotado, pero que es el óptimo de trabajo para el catalizador y que se ubica entre $300\text{-}400^\circ\text{C}$ (Gómez-García y col., 2005).

En cuanto a la formación de NO_2 durante las pruebas de actividad catalítica, la siguiente figura muestra la concentración del gas respecto a la temperatura, para los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

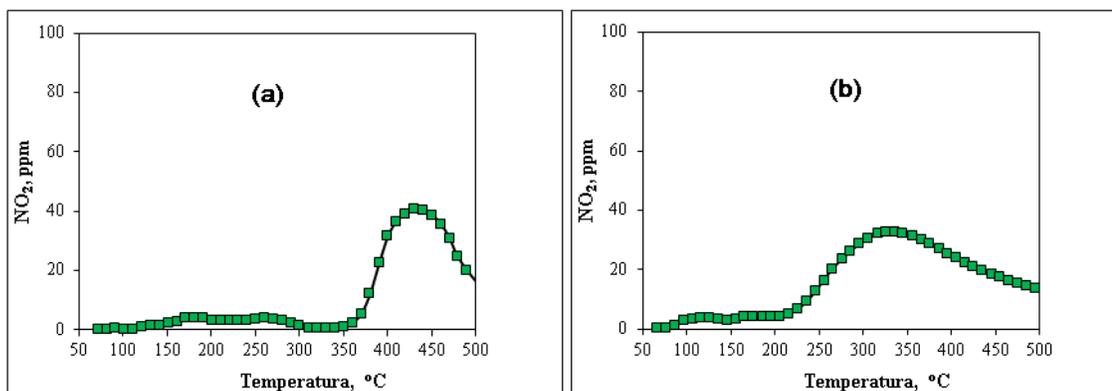


Figura 20. Formación de NO₂ durante prueba de actividad catalítica en reducción de NO con CO de catalizadores reducidos (a) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y (b) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

La figura anterior demuestra que para el catalizador que contiene la fase alcalina (Figura 20a), la formación de NO₂ es mínima durante la temperatura óptima de trabajo (350°C), sin embargo, a medida que la conversión de NO decrece (a partir de los 350°C) comienza la formación de NO₂ que no fue adsorbido a la superficie del catalizador. Por otro lado, para el catalizador Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ (Figura 20b), se puede observar que la concentración de NO₂ alcanza un valor cercano a los 40 ppm en el rango de temperatura de trabajo óptimo del catalizador. Este resultado revela que la fase alcalina es la encargada de promover la adsorción del NO₂, lo cual ocurre en menor proporción para el catalizador que no contiene potasio.

A partir de todos los resultados expuestos hasta ahora, se puede determinar que el catalizador más adecuado para llevar a cabo la reducción selectiva de NO con CO, en presencia de oxígeno, corresponde al catalizador K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ usando como pretratamiento la reducción con H₂/Ar. En base a estos antecedentes, se decidió que todas

las demás pruebas de actividad catalítica y técnicas de caracterización sean llevadas a cabo únicamente en la serie completa del catalizador escogido.

3.1.2 Efecto de CO₂, agua y carbón en reducción de NO con CO en presencia de O₂

Otros productos comunes en la combustión de biomasa son el CO₂, agua y material particulado (principalmente carbón). Por ello, para simular el proceso de combustión en las condiciones más parecidas a las reales, se probó el efecto que tiene el CO₂, agua y carbón en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno. La siguiente figura, muestra los resultados obtenidos en las pruebas de actividad catalítica en la reducción selectiva de NO con CO en presencia de otros contaminantes.

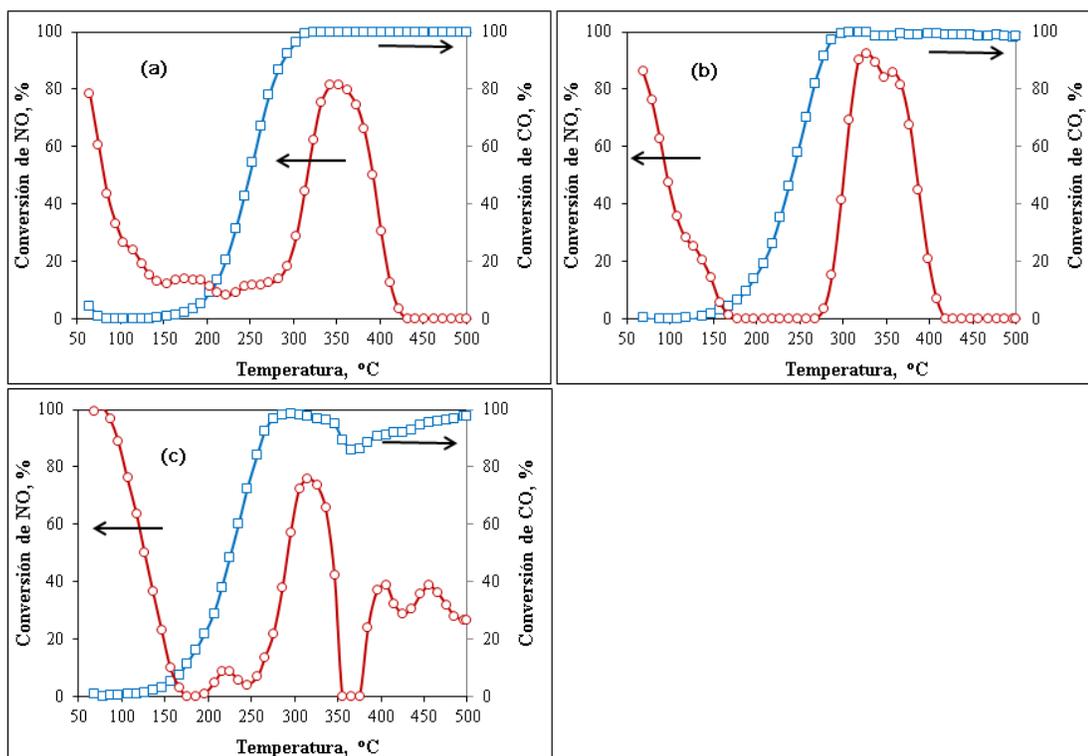


Figura 21. Efecto en la actividad de reducción de NO (amarillo) con CO (azul) para K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ reducido en presencia de (a) CO₂, (b) agua y (c) carbón.

A modo general, se puede observar que la actividad del catalizador K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ en lecho empacado, no experimenta un cambio significativo en presencia de CO₂ y agua, sin embargo, la presencia de carbón disminuye la conversión de NO al mínimo a una temperatura cercana a los 350°C para luego recuperarse y alcanzar una conversión cercana al 40% (Figura 21c)

Se puede observar que, el efecto del CO₂ en la actividad del catalizador para la reducción selectiva de NO con CO (Figura 21a), no afecta significativamente la conversión de NO. Este hecho permite suponer que el NO está ejerciendo su rol dentro del ciclo catalítico y oxida a otras especies gaseosas a pesar de que el CO₂ esté presente. Este mismo resultado fue reportado por Wang y Makkee, quienes señalan al NO como un oxidante mucho más eficiente que el CO₂ para la oxidación de CO, incluso en presencia de metales nobles. Además, en sus resultados los autores confirman que el NO se reduce a N₂ debido a que puede oxidar al CO (Wang & Makkee, 2018).

Acerca del efecto que tuvo el vapor de agua en la actividad del catalizador (Figura 21b), se puede observar que éste es prácticamente nulo, provocando una leve disminución a 350°C. De acuerdo a lo reportado por Quincoces y colaboradores, este comportamiento puede estar asociado a la actuación del vapor de agua sobre los sitios activos del catalizador, inhibiendo la adsorción de los gases que participan en la reacción (Quincoces y col., 2005).

Por último, respecto al efecto que tuvo el carbón en la actividad del catalizador (Figura 21c), se evidencia una clara disminución en la conversión de NO entre 350 y 400°C. Este efecto puede estar asociado a la oxidación del carbón a CO₂, donde el NO puede ser un agente oxidante. Según esto, estudios previos realizados por otros autores

señalan el efecto beneficioso que tiene la presencia de NO en la combustión de hollín. Se sugiere que el NO se oxida a NO₂, el cual rápidamente oxida al hollín formando CO₂. Estos mismos autores, además, reportan que la oxidación de hollín es significativo a temperaturas cercanas a 350°C y esto dificultaría la adsorción de especies nitrito/nitrato debido a la adsorción de especies carbonato formadas por el CO₂ proveniente de la oxidación del hollín (Castoldi y col., 2006).

En consideración a lo reportado por Castoldi y colaboradores, se puede deducir que la disminución abrupta en la conversión de NO se debe a que esta especie participa en un ciclo redox que permite la oxidación de hollín o carbón. Así también, es posible asociar la disminución en la conversión de CO a esta misma temperatura, debido a que especies carbonato provenientes del hollín, están compitiendo por los sitios activos, impidiendo la adsorción completa de otras especies.

3.1.3 Efecto de la velocidad espacial en reducción de NO con CO

La velocidad espacial de gas por hora o GHSV (*Gas Hourly Space Velocity*) es un parámetro frecuentemente usado para comparar el desempeño de catalizadores, frente a distintos tiempos de contacto del gas con el catalizador. Se mide en unidades de inverso de tiempo, usualmente en h⁻¹(Anexo A). El estudio del efecto de la velocidad espacial en las pruebas de actividad catalítica, permitió comprender el funcionamiento del catalizador de K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ cuando éste es sometido al mismo flujo másico de gas y distintas masas de catalizador, a fin de evidenciar la posible disminución en la actividad.

La figura siguiente, muestra los resultados de actividad catalítica en la reducción de NO con CO a distintas velocidades espaciales (3000, 5000, 10000 y 20000 h⁻¹)

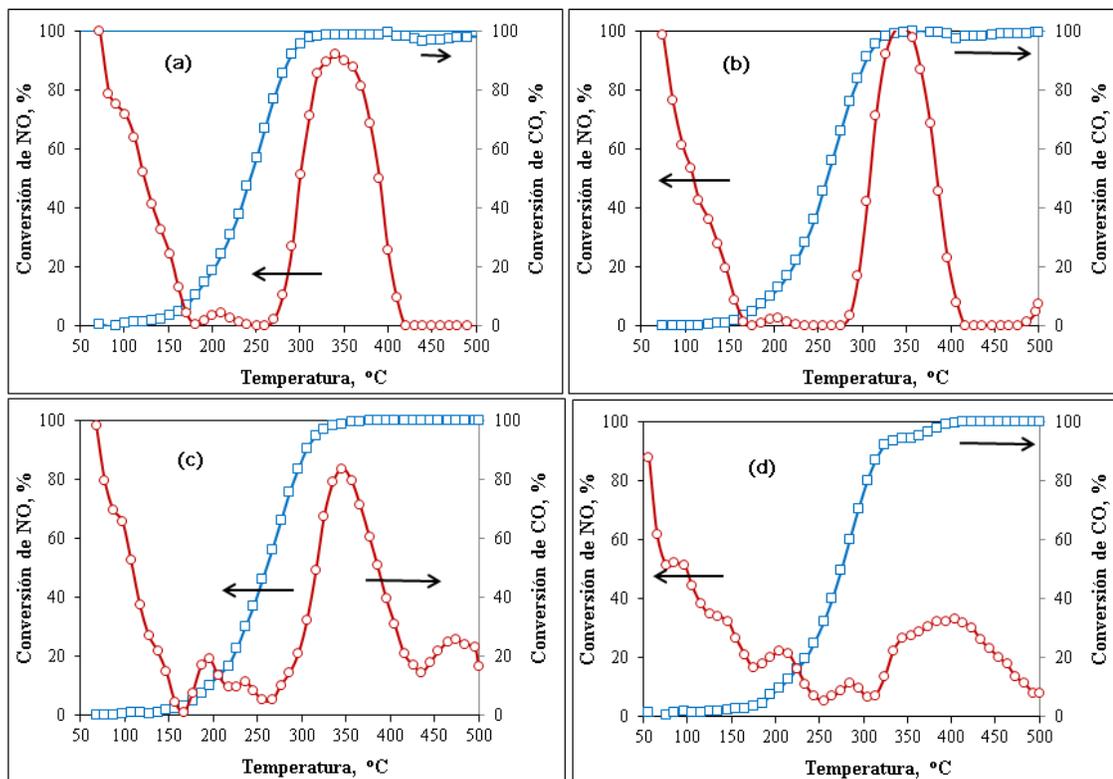


Figura 22. Efecto de la velocidad espacial en la actividad catalítica de reducción de NO (rojo) con CO (azul) en catalizador de $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ reducido, donde a) $SV=3000\text{ h}^{-1}$, b) $SV=5000\text{ h}^{-1}$, c) $SV=10000\text{ h}^{-1}$, d) $SV=20000\text{ h}^{-1}$

Como se puede apreciar en la figura anterior, el aumento de la velocidad espacial tuvo un efecto significativo en la conversión de NO, a partir de 5000 h⁻¹. Este resultado permite dar cuenta que utilizar pequeñas cantidades del catalizador otorga resultados satisfactorios, sin embargo, cuando la masa del catalizador es muy pequeña, la actividad

del catalizador disminuye. El planteamiento descrito se expresa de forma más clara en la siguiente figura.

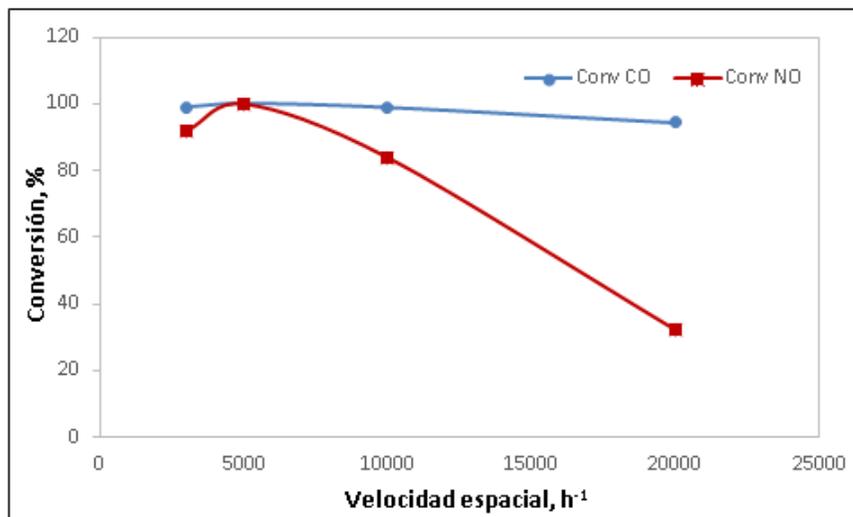


Figura 23. Conversión de NO y CO máximas obtenidas a diferentes velocidades espaciales

La figura anterior muestra los porcentajes máximos alcanzados de conversión de CO y NO a distintas velocidades espaciales. A partir de esta, se puede ver claramente que la actividad catalítica en la reducción de NO disminuye conforme aumenta la velocidad espacial. Para el caso del CO, la disminución que se observa no es significativa. Este análisis permite determinar que, cuando el reactor se encuentra trabajando a una velocidad espacial de 5000 h⁻¹, el catalizador alcanza una conversión óptima de las especies gaseosas. Sin embargo, al aumentar la velocidad espacial (disminuir la masa del catalizador), los resultados de conversión disminuyen significativamente.

Por último, respecto a los resultados obtenidos, se puede decir que el catalizador K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ logra resultados favorables a velocidades espaciales altas. Esto

quiere decir, que el catalizador estudiado logra tratar hasta 5000 veces el volumen del reactor por cada hora de reacción.

3.1.4 Oxidación de naftaleno en presencia de NO y CO

Debido a que en los procesos de combustión incompleta se genera una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles (COV), en particular compuestos policíclicos aromáticos, se seleccionó como molécula de prueba al Naftaleno, para adicionarlo a la corriente de reacción. La prueba de actividad catalítica en la oxidación de naftaleno en presencia de NO, CO y oxígeno fue realizada para los catalizadores $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ y $Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ en lecho empacado. Los resultados se muestran en la siguiente figura.

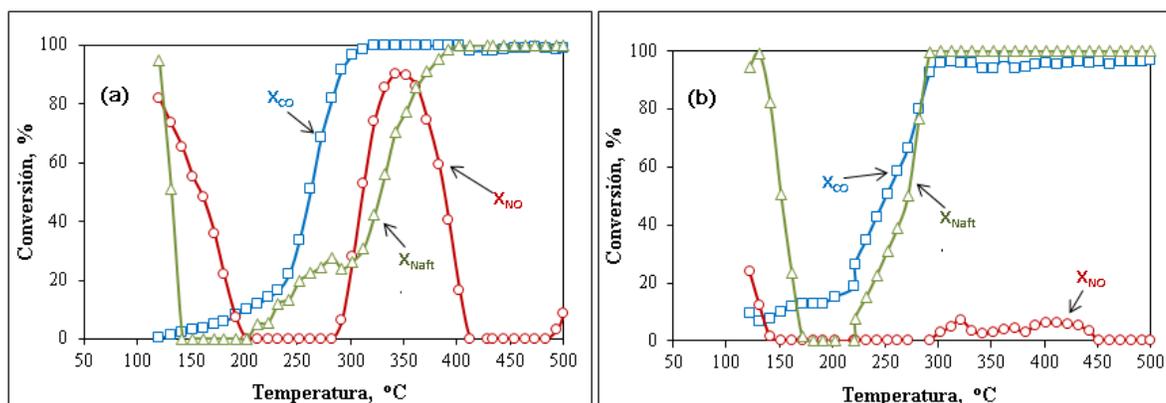


Figura 24. Resultados de Actividad en oxidación de naftaleno (verde) en presencia de NO (rojo) y CO (azul) de catalizadores de lecho empacado reducidos, donde (a) corresponde a $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ y (b) $Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$.

A partir de la figura anterior se puede decir que, en ambos casos la oxidación de naftaleno se logró en un 100%, sin embargo, la presencia de este COV afecta notablemente la actividad en NO cuando el catalizador no tiene la fase alcalina (Figura

24b). En cuanto al catalizador $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$, el resultado más importante es que a una temperatura cercana a los $350^\circ C$, la conversión de naftaleno y NO son significativas, con valores de 70% y 90% respectivamente, mientras que el CO alcanza un 100% a esa misma temperatura.

Este resultado pone en evidencia una vez más, la importancia de la fase alcalina para obtener resultados favorables en la actividad de NO. Así también, se puede observar que el catalizador $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ permite abatir significativamente un COV incluso cuando éste debe competir por los sitios activos con dos compuestos. Otro aspecto importante, es que la presencia del naftaleno no disminuyó en ningún punto la curva de actividad del CO y NO, de hecho, es posible suponer que esto ocurre porque el COV juega el papel de agente reductor, al igual que el CO, en la reducción de NO a N_2 .

Por último, con los antecedentes reunidos, se puede proponer el catalizador de $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ como una técnica eficiente de abatir estos contaminantes cuando la temperatura de trabajo sea cercana a los $350^\circ C$, lo que permite abatir sobre el 70% de los contaminantes gaseosos estudiados (CO, NO y Naftaleno) de forma simultánea.

3.2 Pruebas de actividad catalítica en monolito y efectividad del *washcoat*

3.2.1 Efectividad del *washcoat*

Una forma de determinar la efectividad el método *washcoat* para impregnar los monolitos, consiste en analizar su estabilidad térmica. Para esto, es necesario evaluar la estructura del monolito impregnado luego de la calcinación a $500^\circ C$. Este método permite

asegurar que las paredes del monolito no sufran cambios en su estructura cuando es sometido a altas temperaturas. La siguiente figura muestra monolitos en las distintas etapas de su elaboración, a fin de comparar su estructura.

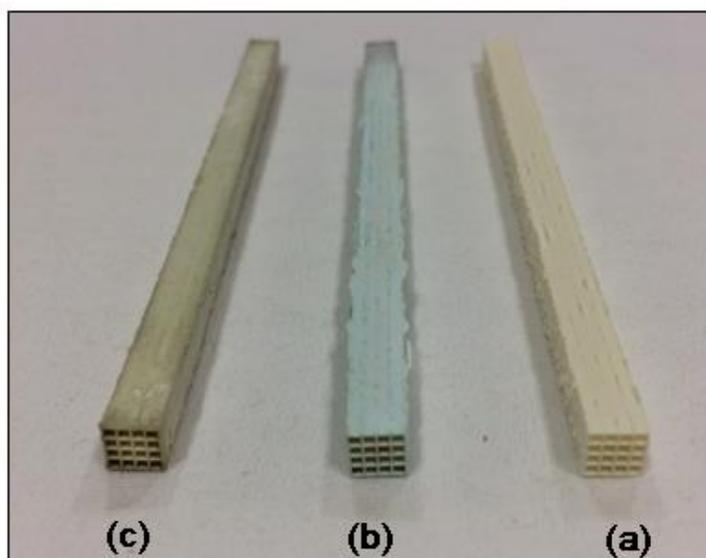


Figura 25. Sección de monolito a) sin impregnar, b) impregnado y c) impregnado y calcinado

En la figura anterior se presentan tres secciones de monolitos. En el primer caso (Figura 25a) se muestra un monolito tipo cordierita sin impregnar, mientras que en el monolito siguiente (Figura 25b) se muestra el mismo monolito luego de ser impregnado con una solución de $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$. Por último, se muestra el mismo monolito anterior luego de ser calcinado a $500^\circ C$ (Figura 25c). A partir de esta figura, se puede demostrar que el monolito impregnado es térmicamente estable, ya que luego de su calcinación este no presenta quebraduras de la capa de catalizador adherido a sus paredes. Este resultado se logra principalmente debido a que el monolito tipo cordierita tiene un

bajo coeficiente de expansión y evita la formación de paredes quebradizas cuando es impregnado y calcinado.

Adicionalmente, para determinar la efectividad del método *washcoat* es necesario conocer la masa que fue impregnada con catalizador en los cuatro monolitos calcinados. Para este propósito, se realizó una diferencia de masa antes de impregnar y luego de calcar. Los resultados obtenidos son presentados en la siguiente tabla.

Tabla 6. Masa de catalizador impregnado en monolito y gases utilizados

N° monolito	Catalizador impregnado	Masa impregnada (g)	Gases utilizados
1	Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	0,2097	NO+CO+O ₂
2	Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	0,1901	Naft+ NO+CO+O ₂
3	K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	0,2238	NO+CO+O ₂
4	K/Cu/CeO ₂ /(5)TiO ₂ -SiO ₂	0,1856	Naft+ NO+CO+O ₂

A partir de la tabla anterior, se puede observar que las masas de catalizador impregnado en cada monolito son diferentes. Esto se debe a que, al ser impregnado por “lavado” no se puede determinar de forma exacta la masa que queda adherida a la superficie del monolito hasta después de la calcinación. Así también, otra dificultad son los canales transversales del monolito, los cuales al ser muy estrechos se tapan con facilidad. Por la misma razón, no fue posible humedecer el monolito con la solución con catalizador más de tres veces.

A pesar de lo anterior, los resultados son positivos, ya que se alcanzó una masa superior a 0,18 g y en el mejor de los casos logró 0,22 g. Esto significa que al menos en 3 de las 4 muestras analizadas, se utilizó una masa cercana a 0,2 g de catalizador, es decir, se usó una velocidad espacial aproximada de 5000 h⁻¹ (sección 3.1.3).

Finalmente, es posible determinar que el método *washcoat* es efectivo para impregnar un monolito cerámico del tipo cordierita. Además, las propiedades de este material permiten trabajar a temperaturas elevadas, que permitan simular la combustión de biomasa sin provocar pérdida del catalizador por quiebre en sus paredes.

3.2.2 Reducción de NO con CO en presencia de O₂

La prueba de actividad catalítica para la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno se llevó a cabo en monolitos impregnados con K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂. La siguiente figura muestra los resultados obtenidos en ambos casos.

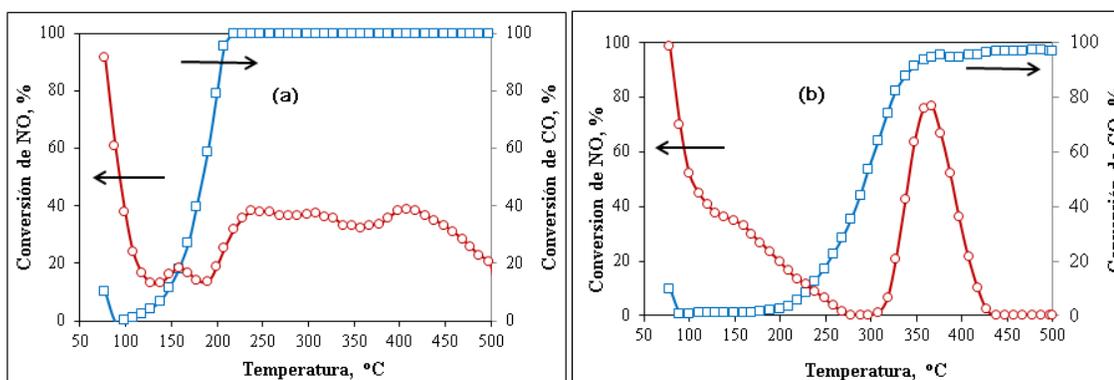


Figura 26. Resultados de Actividad en reducción de NO (rojo) con CO (azul) en monolitos impregnados con (a) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, (b) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

La figura anterior muestra las curvas de conversión de CO y NO obtenidas entre 50 y 500°C. Para el monolito impregnado con Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, se obtuvo un 100% de conversión de CO a 220°C, mientras que para el NO se obtuvo un valor aproximado de 39%, en un rango de temperatura desde 247°C hasta 417°C (Figura 26a) Cabe recordar que, los resultados de esta reacción en el mismo catalizador de lecho empacado, logró

resultados similares para CO, sin embargo, la conversión de NO presenta diferencias en el valor máximo alcanzado. Esta diferencia radica principalmente por la carga del catalizador impregnada en el monolito (menor a 0,42 g), la cual no fue suficiente para alcanzar la misma conversión que en el lecho empacado.

Los resultados de conversión presentaron mejoras significativas al probar el catalizador K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ en el monolito. En la figura 26b se muestra que en el rango de temperatura de 350-370°C, el NO alcanzó 77% de conversión, mientras que el CO obtuvo un 95%. En base a esto mismo, es importante tener en cuenta que estos valores son alcanzados de forma simultánea, con el objetivo de poder abatir ambos contaminantes al mismo tiempo.

El cambio significativo en la conversión de NO en el monolito de K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ demuestra la importancia de una fase alcalina en el catalizador, la cual cumple la función de atraer a nitritos y/o nitratos hacia la superficie del catalizador, favoreciendo la adsorción de estas especies. Cuando lo anterior ocurre, el CO puede jugar un papel reductor en la reacción y liberar N₂, a pesar de encontrarse en un ambiente muy oxidante.

Por último, es posible atribuir los elevados porcentajes de conversión a la alta área superficial que provee el monolito respecto al lecho empacado, lo cual demuestra que esta estructura puede ser aplicada a sistemas de calefacción a leña y trabajar de forma eficiente.

3.2.3 Oxidación de Naftaleno en presencia de NO, CO y O₂

De forma adicional a los resultados anteriores, se estudió la oxidación de naftaleno en presencia de NO, CO y O₂ en monolitos impregnados con los catalizadores

K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂. La siguiente figura muestra los resultados de actividad catalítica obtenidas en los dos casos mencionados.

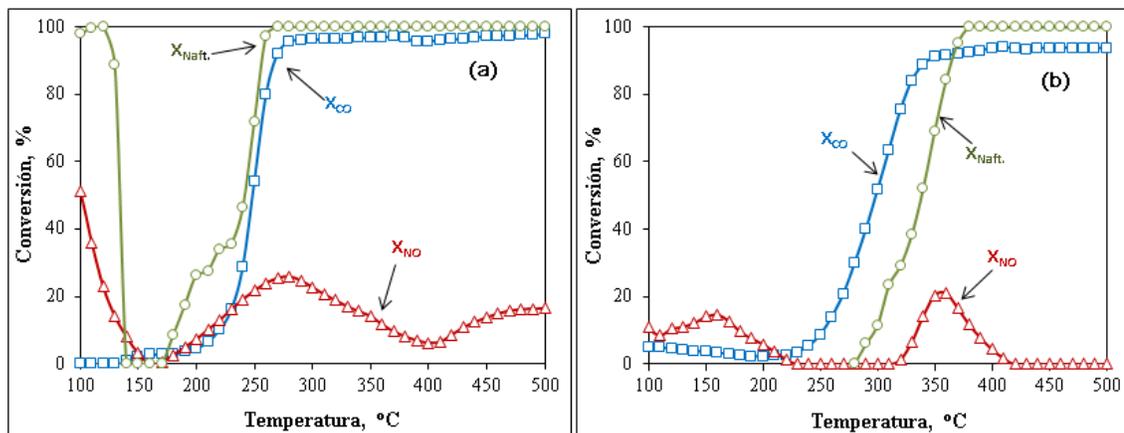


Figura 27. Resultados de actividad en oxidación de naftaleno (verde) en presencia de NO (rojo) y CO (azul) de catalizadores monolíticos reducidos (a) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y (b) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

En primer lugar, los resultados del monolito impregnado con Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ muestran que la oxidación de CO y naftaleno alcanza su máximo a una temperatura cercana a los 250 °C. Así también, se puede observar que la actividad de NO presentó una conversión correspondiente a 25% a una temperatura de 270 °C. Cabe destacar que, el máximo alcanzado en la conversión de NO tuvo un fuerte descenso cuando la oxidación de CO y naftaleno alcanzó el 100%. Este comportamiento sugiere que para el catalizador resultó dificultoso abatir los tres contaminantes de forma simultánea y que los sitios activos son ocupados preferentemente por el CO y naftaleno, desplazando al NO.

Por otra parte, para el monolito impregnado con K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ se puede observar que la oxidación del naftaleno alcanzó el 100% a partir de los 380 °C. Además, la oxidación de CO logró un 92% de conversión a partir de los 360 °C. Para el

caso del NO, su actividad disminuyó considerablemente respecto al lecho empacado, alcanzando sólo el 26% de conversión a los 350°C.

Los resultados de este catalizador muestran que a temperaturas bajas se oxida más fácilmente el CO que el naftaleno, sin embargo, a partir de los 370°C este comportamiento se invierte. Lo anterior sugiere que inicialmente los sitios activos son ocupados por el CO para llevar a cabo su oxidación, sin embargo, a temperaturas más elevadas el naftaleno compite por estos espacios, lo que impide que el CO pueda ser oxidado en un 100%. Además, teniendo en cuenta que el naftaleno posee dos anillos aromáticos es esperable que su oxidación ocurra a temperaturas más elevadas, ya que probablemente se requiera más energía para romper su estructura.

Es relevante señalar que, la actividad de NO fue menos de lo esperado, teniendo en cuenta que esta misma reacción en el catalizador de lecho empacado alcanzó un 70% de conversión de NO. Por esta razón, es posible suponer que la baja actividad de NO en el monolito se deba a que el método de impregnación del KOH fue deficiente y no se logró impregnar una cantidad óptima de la fase alcalina en la superficie del catalizador (5% p/p), de hecho, fue la menor masa impregnada entre los cuatro monolitos (tabla 6), lo que provocó que los resultados de ambos catalizadores (K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂) fueran similares.

3.3 Caracterización de catalizadores

A partir de las siguientes técnicas físicas y espectroscópicas, los catalizadores fueron caracterizados en su estructura y composición, a fin de obtener un análisis más

acabado sobre el comportamiento del catalizador y los fenómenos que ocurren en la superficie de éste.

3.3.1 Reducción por temperatura programada (TPR)

La reducibilidad de los catalizadores fue estudiada mediante TPR para la serie completa del catalizador escogido (5% TiO₂). A los perfiles de reducción obtenidos se les realizó una deconvolución, a fin de obtener los perfiles más representativos que componen la curva total obtenida experimentalmente.

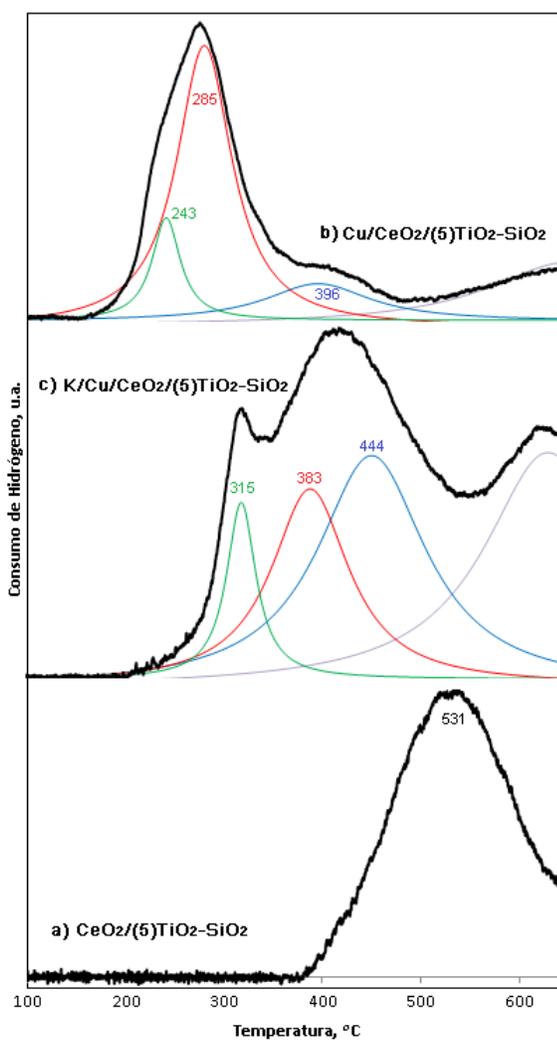


Figura 28. Perfiles de reducción obtenidos en TPR

La figura anterior muestra el consumo de H_2 en función de la temperatura para los catalizadores $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ y $Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$, como también para el soporte CeO_2/TiO_2-SiO_2 . Como se puede observar, para el caso del soporte (Figura 28a), el perfil contiene una señal a $531^\circ C$ que abarca un amplio rango de temperatura que comienza a los $380^\circ C$, el cual puede atribuirse a la reducción del oxígeno superficial del CeO_2 (Aguila y col., 2008).

Cuando se trata del catalizador $Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ (Figura 28b), la deconvolución muestra tres curvas a temperaturas significativamente menores que el caso anterior, lo que significa que la reducción de las especies es posible empleando menor energía en el proceso, además las señales son mas intensas que en el caso del soporte, lo que indica mayor cantidad oxígeno retirado de la superficie. Esto es posible porque las especies estan inicialmente oxidadas, de tal manera que el hidrógeno puede reducir las especies metálicas que componen el catalizador. Los perfiles obtenidos en este caso pueden ser atribuidos a la reducción gradual de la superficie de los grupos dispersos de cobre, es decir, $Cu^{+2} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$. También se obtuvo que el consumo de hidrógeno en la señal a $285^\circ C$ es mayor respecto a la mostrada en $243^\circ C$ que se da por la reducción de $Cu^+ \rightarrow Cu^0$ (Lin y col., 2011).

La distribución secuencial de los perfiles de la figura 28b es característica de la reducción de especies de cobre y se debe, de menor a mayor temperatura, a: i) especies de CuO altamente dispersas en contacto cercano con el soporte. ii) reducción de pequeñas agrupaciones de CuO que están muy dispersas y aún no forman cristales de CuO y iii) pequeños cristales de cobres muy dispersos (López y col., 2018).

Finalmente, en cuanto al catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 28c), se puede observar un desplazamiento de los perfiles de reducción, lo cual implica que la reducción de las especies de cobre ocurrió a temperaturas más altas. Este comportamiento está relacionado con la presencia de la fase alcalina que impide la remoción del oxígeno y hace que los óxidos de cobre sean menos reducibles (López y col., 2018). Además, la última señal a 600°C puede ser atribuida a la reducción de cobre *bulk* presente en el catalizador.

3.3.2 Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poros

Con el fin de comprender si la capacidad de adsorber especies de los catalizadores está relacionada con su área superficial, se determinó el área BET de la serie completa del catalizador escogido. Los resultados obtenidos, tanto para área superficial BET y volumen de poro disponible, se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Áreas superficiales y volumen de poro de soporte y catalizadores

Muestra	Área BET (m^2/g)	Volumen de poro $\times 10^{-1}$ (cm^3/g)
$\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	324	3,4
$\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	251	3,0
$\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	44	1,1

Como se puede observar en la tabla 7, los valores de área superficial y volumen de poro son mayores en el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ respecto al catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, donde éste último presenta una disminución de 22% del área BET. Este resultado es semejante a la tendencia general observada, es decir, una disminución tanto del área superficial como del volumen de poro de los catalizadores que

tienen óxidos de metal presente, que podría atribuirse a la obstrucción de la superficie de los poros por las partículas de cobre (Dasireddy & Likozar, 2017).

Respecto a la presencia de potasio en el catalizador, se puede distinguir una disminución abrupta del área BET y del volumen de poros. Al igual que en el caso del cobre, esto puede ser atribuido a que la adición de hidróxido de potasio conlleva al cubrimiento de la superficie y al bloqueo de poros pequeños, lo cual produce una disminución del volumen de poros y del área superficial (Guerrero y col., 2012).

Las isotermas de adsorción obtenidas en los tres análisis se muestran en el Anexo B, en éstas se observó una curva similar a la del tipo IV para el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y el catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Este tipo de isoterma es propia de sólidos mesoporosos y representa la adsorción inicial de N_2 en monocapas y posterior adsorción en multicapas sobre el soporte.

Para el catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se observó una isoterma similar a la del tipo V, ésta también es característica de sólidos mesoporosos. Sin embargo, a diferencia del Tipo IV, la parte inicial de esta isoterma indica interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente. Adicionalmente, todas las isotermas obtenidas presentan un grado de histéresis similar a H3, la cual está asociada con una amplia distribución de poros.

La figura que se muestra a continuación, contiene la distribución de poros obtenida para el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. La curva color rojo muestra una distribución de poros con radios que van desde 17 Å hasta 850 Å, sin embargo, se puede observar que la mayor contribución está asociada a una señal de mayor intensidad que se encuentra en un radio cercano a los 400 Å, valor que permite clasificarlos como mesoporos.

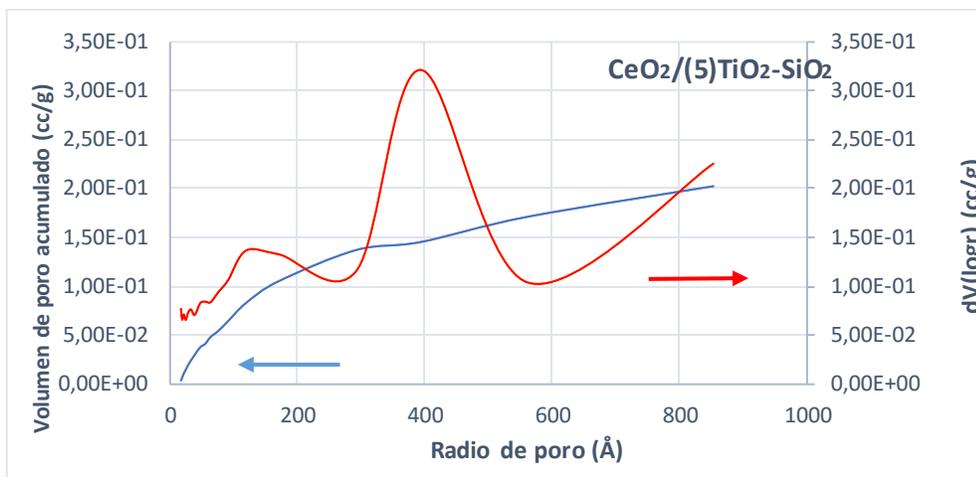


Figura 29. Distribución de poros de $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Al agregar cobre al soporte (Figura 30), la distribución de poros no cambia significativamente su composición. Se puede ver que la intensidad de la señal a 400 Å disminuye respecto al caso anterior, pero la contribución de poros menores a 200 Å (micro y mesoporos) se mantiene constante. Además, se puede distinguir una disminución de contribución de poros grandes, que puede estar asociado al taponeo de la superficie del catalizador por las especies de cobre.

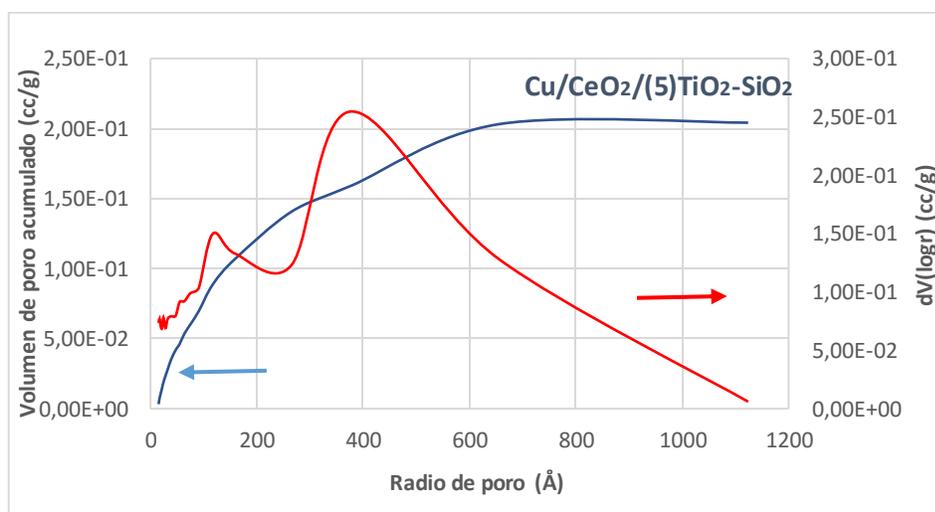


Figura 30. Distribución de poros $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Por último, se puede observar que el rango de distribución es más amplio para este catalizador, alcanzando valores cercanos a 1200 Å de radio de poro (macroporos). Esta distribución denota la leve disminución de área superficial del catalizador respecto al soporte.

Finalmente, al adicionar potasio al catalizador anterior, se puede observar un cambio significativo en la distribución de poros (Figura 31). En primer lugar, el rango de distribución va desde 15 Å hasta valores cercanos a 900 Å. Sin embargo, la contribución de poros pequeños y medianos fue fuertemente disminuida al impregnar el metal alcalino (notar disminución en el eje vertical-izquierdo). Esto se expresa claramente en la señal compuesta a la izquierda del gráfico, donde se muestra un máximo agudo cercano a los 100 Å y otra señal levemente más intensa cercano a los 400 Å, sin embargo, ambos se encuentran muy alejados de la intensidad alcanzada en el catalizador de cobre

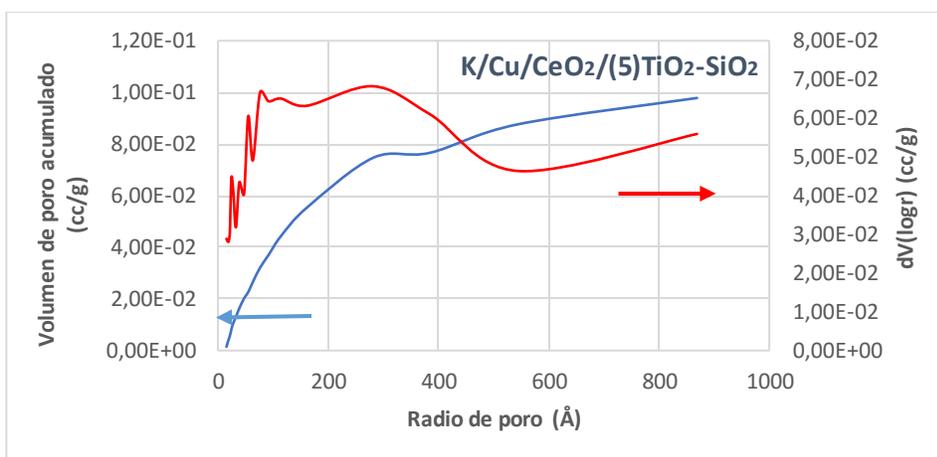


Figura 31. Distribución de poros K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

Este resultado corrobora que la pérdida abrupta de área superficial en el catalizador K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ se debe a la menor existencia de poros pequeños y medianos (micro y mesoporos), lo cual puede ser atribuido al cubrimiento por parte del hidróxido

de potasio que queda atrapado en los poros durante la calcinación (Guerrero y col., 2012), generando un bloqueo en los poros pequeños y medianos en la superficie del catalizador.

3.3.3 Difracción de rayos X (XRD)

Las características morfológicas y microestructurales del sistema soportado en $\text{Ce}/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ fueron estudiadas mediante XRD. Los difractogramas obtenidos permiten observar el cambio de fase cristalina del soporte y los catalizadores, para este caso, los patrones XRD fueron hechos en 2θ entre 20° y 80° .

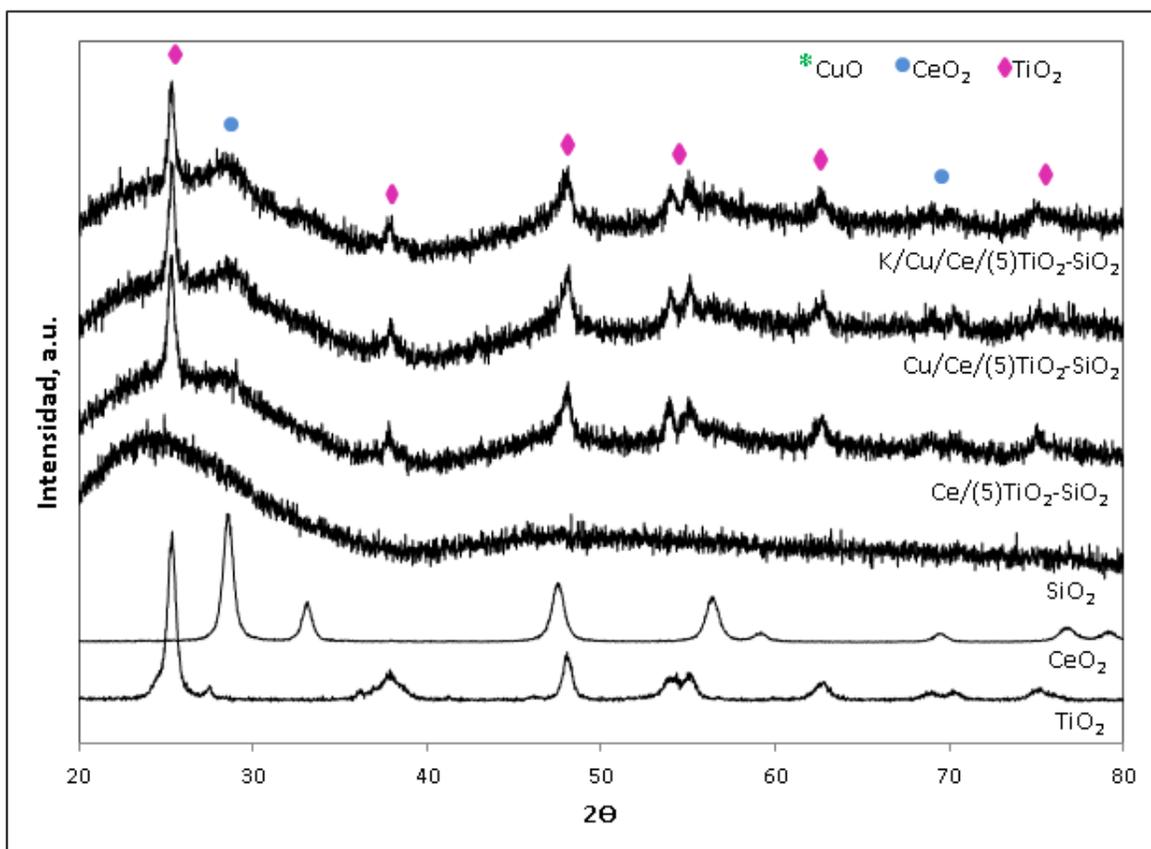


Figura 32. Difractograma para $\text{K}/\text{Cu}/\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Cu}/\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

La figura anterior muestra los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ como también del soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, adicionalmente, se consideró los patrones de TiO_2 , SiO_2 y CeO_2 para fines de comparación

En primer lugar, se puede observar señales de difracción correspondientes a TiO_2 localizados en 25° , 38° , 48° , 55° , 63° y 75° las cuales corresponden a los planos cristalinos (101), (112), (200), (211), (204) y (301) de la fase anatasa, la cual posee mayoritariamente estructura tetragonal (Tang y col., 1994). Este resultado concuerda con el TiO_2 comercial utilizado para la preparación del soporte, que correspondió a la fase anatasa del compuesto.

Para el caso del CeO_2 , se pueden apreciar dos difracciones en 29° y 70° correspondientes a los planos cristalinos (111) y (004) de la estructura tipo fluorita (Gómez-Cuaspué & Carda-Castelló, 2014). Por otra parte, respecto a la presencia de SiO_2 se puede observar que el patrón de difracción de esta fase se encuentra presente en los patrones del soporte y los catalizadores, lo cual demuestra que la presencia del óxido de silicio en el soporte es predominante. Así también, se puede decir que las señales débiles correspondientes a la fase CeO_2 muestran que esta especie se encuentra altamente dispersa en el soporte.

Los resultados obtenidos en XRD no muestran difracciones correspondientes a la fase de CuO ($35,5^\circ$ y $38,7^\circ$). Por otro lado, los perfiles de reducción en TPR revelan la formación de cobre *bulk* en el catalizador, razón que permite suponer que el CuO formó aglomerados amorfos que no dan lugar a difracción, sin embargo, esto no descarta que

exista presencia de cobre altamente disperso, como muestran los resultados de TPR en los catalizadores.

Por último, no se observó la presencia de la fase alcalina en el catalizador. Esto quiere decir que el potasio se encuentra altamente disperso en la superficie o que su estructura es amorfa, lo que no genera líneas de difracción.

En base a los resultados mostrados, se puede decir que los difractogramas obtenidos son similares entre el soporte y los catalizadores debido a que las fases predominantes en todos los casos corresponden a TiO_2 , SiO_2 y CeO_2 .

3.3.4 Espectroscopía de Raman

A fin estudiar los posibles cambios de la estructura de los catalizadores bajo condiciones de reacción, se llevó a cabo análisis de espectroscopía Raman de las muestras. Los análisis fueron realizados en condiciones operando en la reacción $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ para los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, como también para el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Como se puede observar en la siguiente figura, los espectros obtenidos en los tres casos tienen curvas similares. En el caso del soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 33a) se observa una señal principal a 140 cm^{-1} , acompañada de tres bandas de menor intensidad ubicadas en 382 , 506 y 615 cm^{-1} . Teniendo en cuenta la composición del soporte, dichas señales pueden ser atribuidas a la fase anatasa de TiO_2 . Según lo reportado por diversos autores, la fase anatasa presenta bandas características en 144 , 395 , 515 y 638 cm^{-1} , donde

la primera de éstas es más intensa respecto a las otras, sobre todo cuando se utiliza un láser de 532 nm (Reddy y col., 2003; Zhang y col., 2006; Cho y col., 2018).

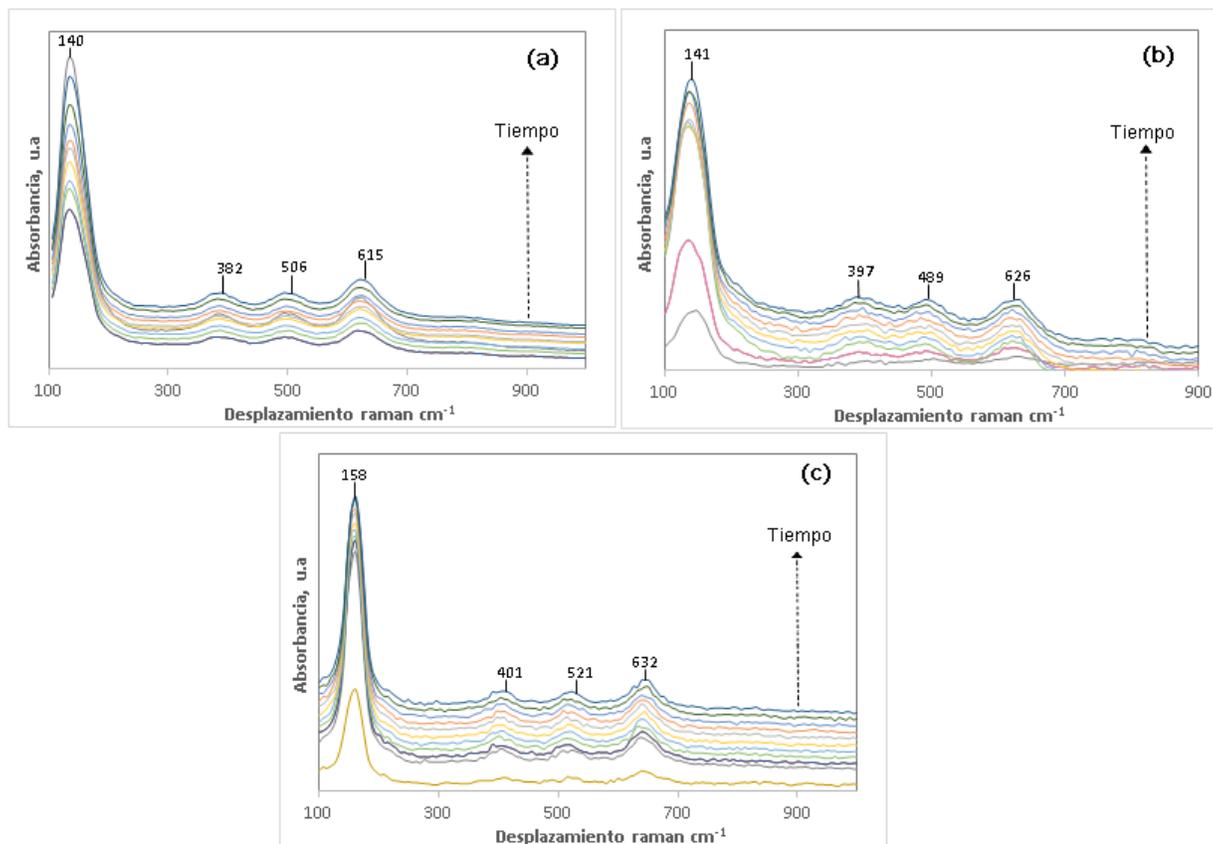


Figura 33. Espectros Raman en la reducción de NO con CO 350°C sobre a) $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, b) $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y c) $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Cuando se adiciona cobre al soporte (Figura 33b) se observan que las mismas bandas correspondientes a TiO_2 experimentan un leve desplazamiento, con señales ubicadas en 141, 397, 489 y 626 cm^{-1} . Cabe mencionar que, entre 489 y 626 cm^{-1} se observa que no existe un decaimiento de la línea base y existe una señal muy leve cercana a 455 cm^{-1} , que puede ser asociado a la presencia de otro compuesto. En relación a esto mismo, se ha reportado en literatura que la fase fluorita de CeO_2 posee un máximo intenso

en 462 cm^{-1} y bandas más débiles a 298 y 595 cm^{-1} (Wu y col., 2010). Con este antecedente se podría suponer que el comportamiento de dicha banda corresponde a la presencia de CeO_2 en el catalizador, sin embargo, este resultado no es concluyente teniendo en cuenta que existe una superposición de señales en ese rango.

Para el caso del catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 33c), se observa el mismo comportamiento que en los dos casos anteriores, sin embargo, el desplazamiento de bandas es mayor, las cuales se ubican en 158 , 401 , 521 y 632 cm^{-1} . A pesar de esto, se puede atribuir estas señales a la presencia de TiO_2 debido a que la banda ubicada en 158 cm^{-1} tiene una intensidad mayor respecto a las otras, al igual que en los dos casos anteriores. Este análisis concuerda con los resultados obtenidos en XRD, donde se pudo observar la presencia predominante de la fase TiO_2 , mientras que el CeO_2 tenía menor contribución, lo cual puede significar que la fase fluorita de dicho compuesto se encontraba altamente dispersa en la superficie del catalizador.

Por último, cabe señalar que en ningún caso se observó la fase correspondiente a SiO_2 , a pesar de que este tenga mayor contribución en la preparación del soporte y catalizadores. Este resultado sugiere que las partículas de SiO_2 fueron cubiertas en su totalidad por la fase de TiO_2 impregnado y no se formaron aglomerados del compuesto, lo que favorece la dispersión del compuesto y aumenta la actividad del catalizador.

3.3.5 Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFTS)

Con el fin de observar las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores en condiciones de reacción, se realizaron análisis de reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFTS). Se presentan los espectros DRIFTS logrados para la serie completa del

catalizador con 5% de óxido de titanio previamente reducido con H_2/Ar . Estas mediciones fueron hechas en condiciones de reacción (operando) a $350^\circ C$. Las reacciones analizadas en DRIFTS consistieron en la oxidación de CO, adsorción de NO y reducción de NO con CO. Adicionalmente se estudió la oxidación de CO a baja temperatura.

3.3.5.1 Oxidación de CO en condiciones operando

En la siguiente figura, se muestran los resultados obtenidos para la oxidación de CO en DRIFTS. Las mediciones en todas las muestras fueron hechas a $350^\circ C$ debido a que a esta temperatura el NO y CO presentan mayor porcentaje de conversión.

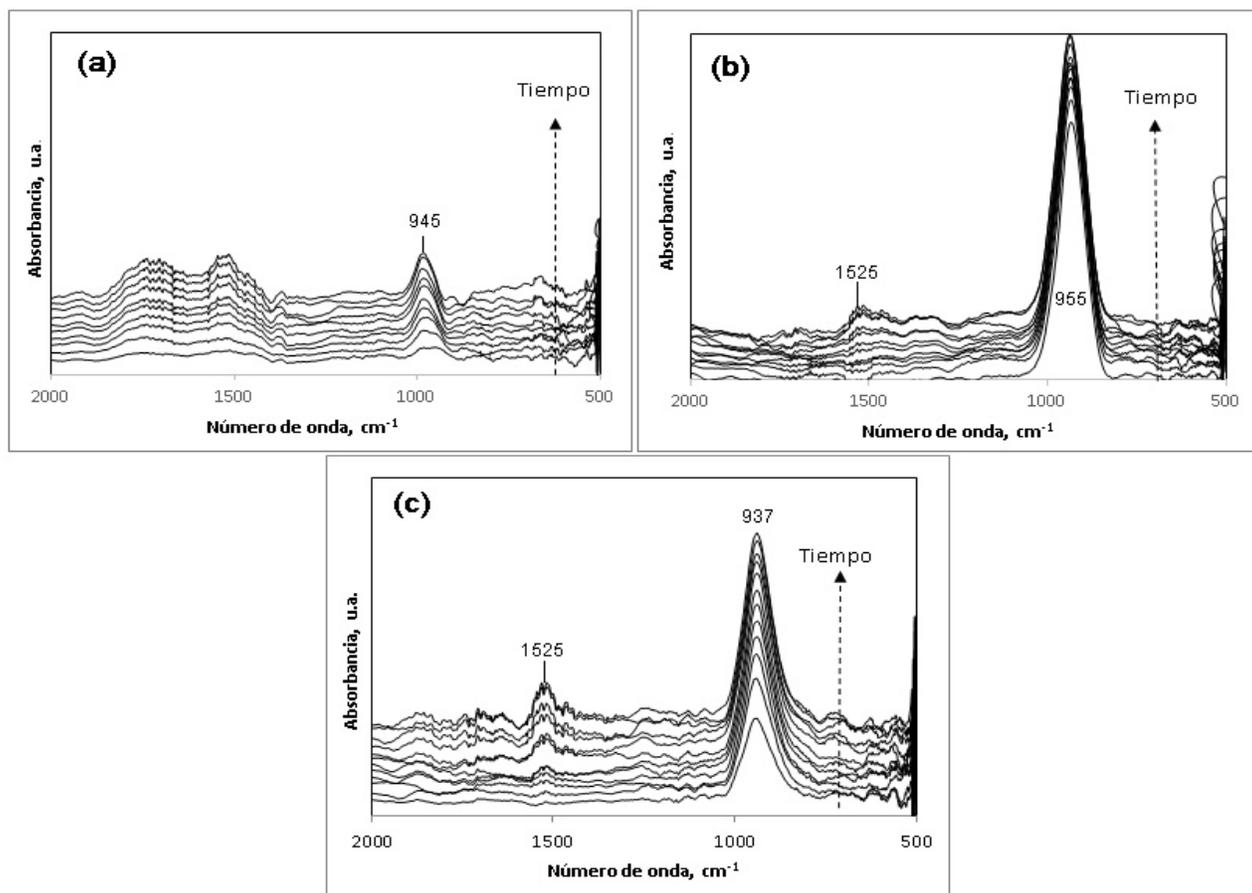


Figura 34. Espectro DRIFTS de la oxidación de CO a $350^\circ C$, sobre a) $CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$, b) $Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ y c) $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$

La figura anterior, contiene los espectros DRIFTS obtenidos para la serie completa del catalizador con 5% de óxido de titanio. Los espectros para los catalizadores y soporte muestran un máximo intenso en el rango de vibración cercano a 900 cm^{-1} . Según lo reportado en literatura, se asocia bandas entre $830\text{-}955\text{ cm}^{-1}$ a la presencia de silanol (Si-OH) en la superficie del catalizador (El Shafei, 1995). La formación de esta especie puede estar asociada a trazas de agua en los gases de reacción, la cual, al interactuar con la sílica, permitió la formación de silanol. Cabe mencionar que, esta especie no juega un rol importante en este trabajo, sin embargo, es necesario esclarecer que dichas señales no corresponden a especies de carbonato.

Los DRIFTS para la oxidación de CO en condiciones operando, permitieron observar una señal de muy baja intensidad en los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, localizada a 1525 cm^{-1} . Esta banda de vibración cercana a 1530 cm^{-1} puede ser atribuida a especies de carbonato monodentado, según lo reportado por Ho y Yeung, quienes estudiaron la oxidación de CO en catalizadores de Au/TiO_2 (Ho & Yeung, 2007).

Finalmente, respecto a la ausencia de bandas intensas asociadas a la formación de especies carbonato y/o carboxilato, se puede suponer que existe una interacción débil y/o suficientemente rápida entre dichas especies y la superficie del catalizador, lo cual no alcanza a ser detectado por el IR y no da lugar a bandas de vibración. En consideración a este comportamiento, fue necesario realizar esta misma medición haciendo un barrido de temperatura, desde temperatura ambiente hasta 250°C , a fin de poder observar cómo interactúa el CO con la fase activa del catalizador. Los resultados de este análisis son mostrados más adelante.

3.3.5.2 Adsorción de NO en presencia de O₂ en condiciones operando

Los espectros DRIFTS obtenidos en la adsorción de NO en presencia de oxígeno, son mostrados en la siguiente figura. Al igual que el caso anterior, todas las mediciones fueron hechas a 350°C, la cual corresponde a la temperatura óptima de conversión para NO y CO.

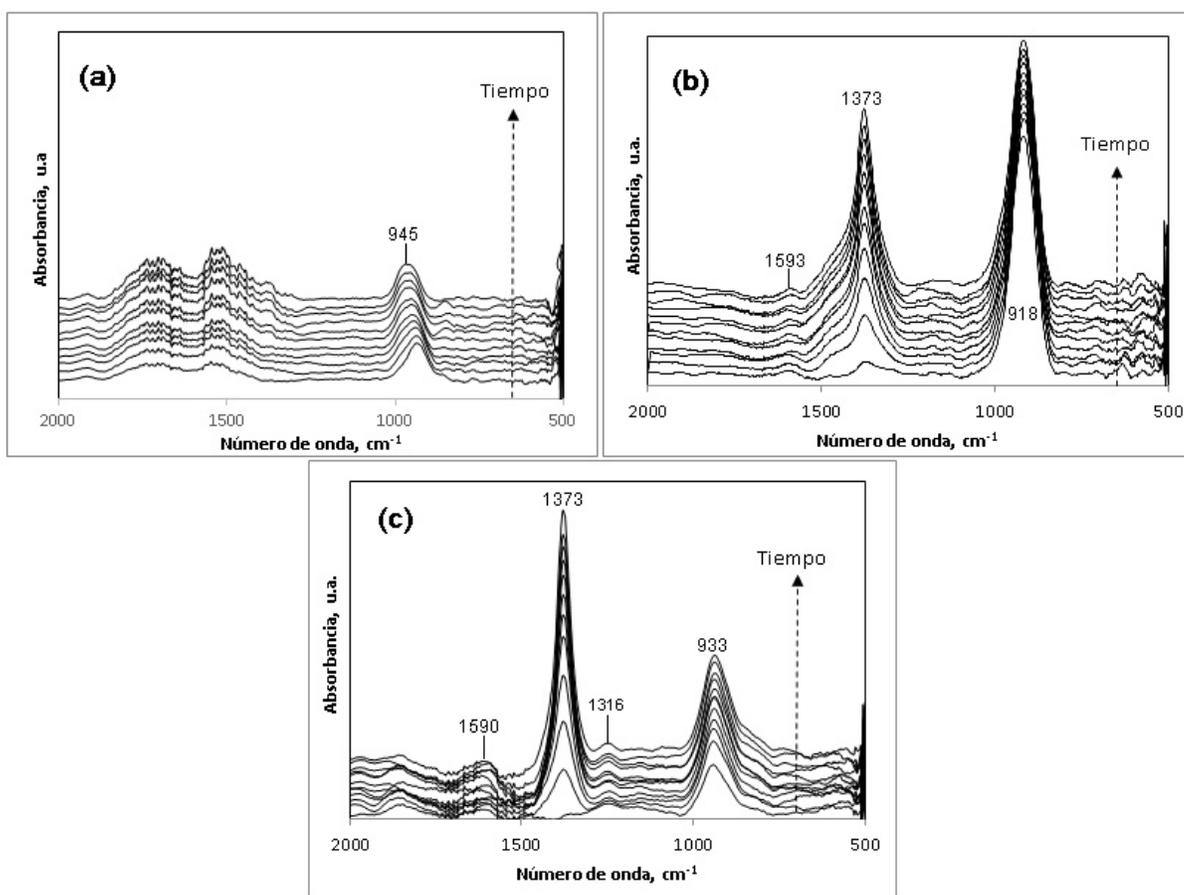


Figura 35. Espectro DRIFTS de la adsorción de NO presencia de oxígeno a 350°C, sobre a) CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, b) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y c) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

Los espectros correspondientes a los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, como también al soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ muestran la misma señal anterior cercana a 900 cm^{-1} , la cual puede ser asociada a la presencia de silanol (Si-OH) en la superficie del catalizador (El Shafei, 1995).

A diferencia del caso anterior, al realizar DRIFTS en la reacción $\text{NO}+\text{O}_2$ fue posible obtener un máximo intenso en los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En ambos casos, esta banda de vibración se encuentra localizada a 1373 cm^{-1} . De acuerdo a esto, estudios previos señalan que este puede atribuirse a la presencia de nitrato iónico adsorbido a los metales o fase alcalina según corresponda (Cao y col., 2014; López y col., 2018).

Además, se puede observar una banda de muy baja intensidad en los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ localizada en $1590\text{-}1593\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Según lo reportado por Cao y colaboradores, esta banda de vibración puede estar asociada a la formación de nitrato bidentado en la superficie del catalizador (Cao y col., 2014)

Por último, el espectro del catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ muestra una señal muy débil localizada en 1316 cm^{-1} . Según lo reportado en trabajos anteriores en catalizadores de $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ y $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, la banda de vibración ubicada entre $1240\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ puede ser atribuida a la especie nitrito cuando se lleva a cabo DRIFTS en la reacción $\text{NO}+\text{O}_2$ (Mihaylov y col., 2015). Así también, el solapamiento de señales entre diversas especies, permite suponer que la banda a 1316 cm^{-1} podría deberse a la presencia de nitrito bidentado (Cao y col., 2014).

3.3.5.3 Reducción de NO con CO en presencia de O₂ en condiciones operando

En la Figura 36, se muestran los espectros obtenidos en la serie completa del catalizador escogido. Se puede observar que el crecimiento de bandas en todos los casos ocurre entre 900 y 1800 cm⁻¹. De acuerdo con lo reportado en literatura, estas bandas corresponden principalmente a especies nitrito, nitrato, carboxilato y carbonato, cuando se hace la reacción NO+CO en presencia de oxígeno (Liu y col., 2015).

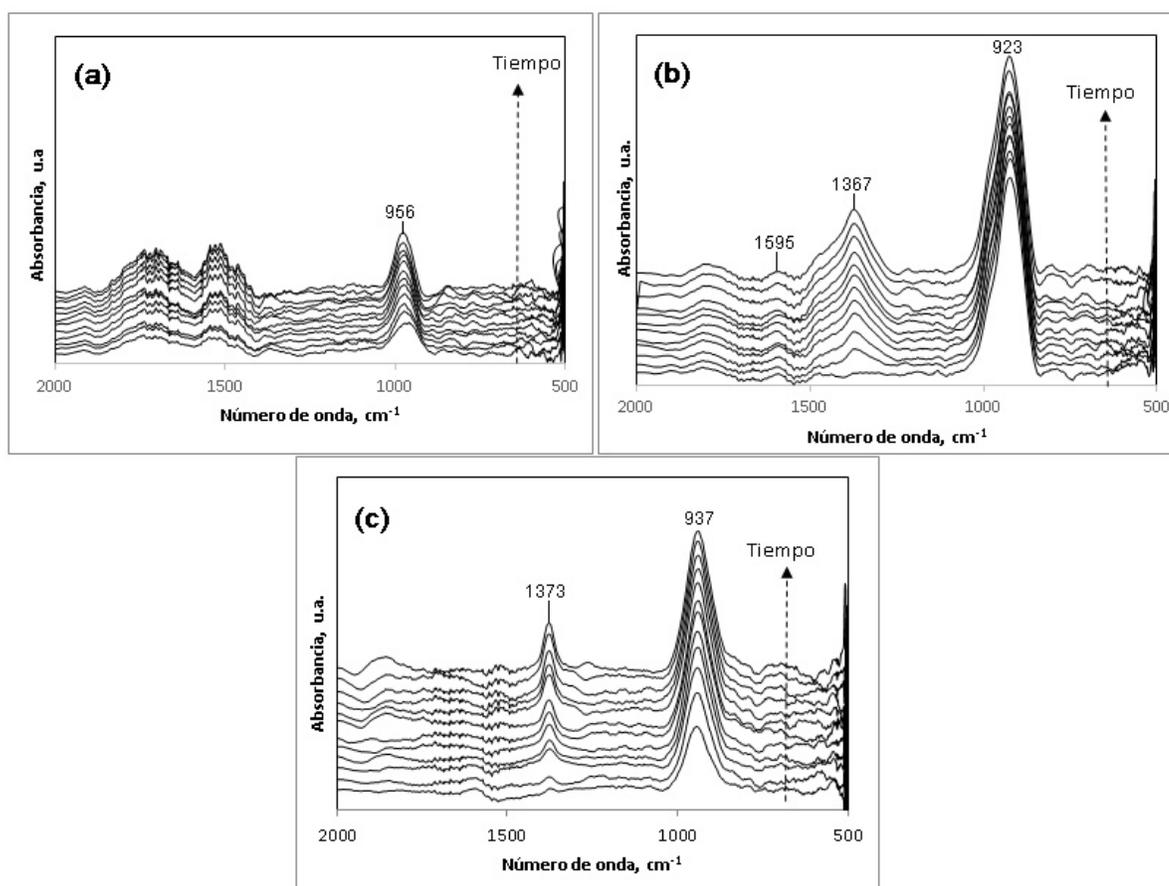


Figura 36. Espectro DRIFTS de la reducción selectiva de NO con CO en presencia de oxígeno a 350°C, sobre a) CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂, b) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y c) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

Al igual que los dos casos anteriores, los espectros obtenidos para los catalizadores y soporte, muestran una señal intensa en el rango de 920-955 cm^{-1} , la cual como se dijo antes, está asociada a la presencia de silanol.

Respecto al catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, se puede observar una señal de baja intensidad localizada en 1595 cm^{-1} . Al igual que el caso anterior, esta pequeña banda puede ser asociada a nitrato bidentado en catalizadores de TiO_2 (Pérez-Hernández y col., 2008).

Por último, para el caso de los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, aparece nuevamente una señal localizada en 1367 y 1373 cm^{-1} respectivamente, la cual está asociada a la formación de nitrato iónico en la superficie del catalizador, especialmente con los sitios alcalinos (Guerrero y col., 2012).

3.3.5.4 Oxidación de CO a baja temperatura en condiciones operando

En consideración a los resultados anteriores, donde no se observa con claridad la formación de especies carbonato que estén involucradas en la oxidación de CO, se decidió realizar un análisis DRIFTS de dicha reacción desde temperatura ambiente para los catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. El objetivo de este análisis es observar especies asociadas al CO que no se logran ver a temperaturas elevadas, posiblemente porque la reacción ocurre a gran velocidad, razón por la cual se realiza desde temperatura ambiente, subiendo la temperatura de medición gradualmente.

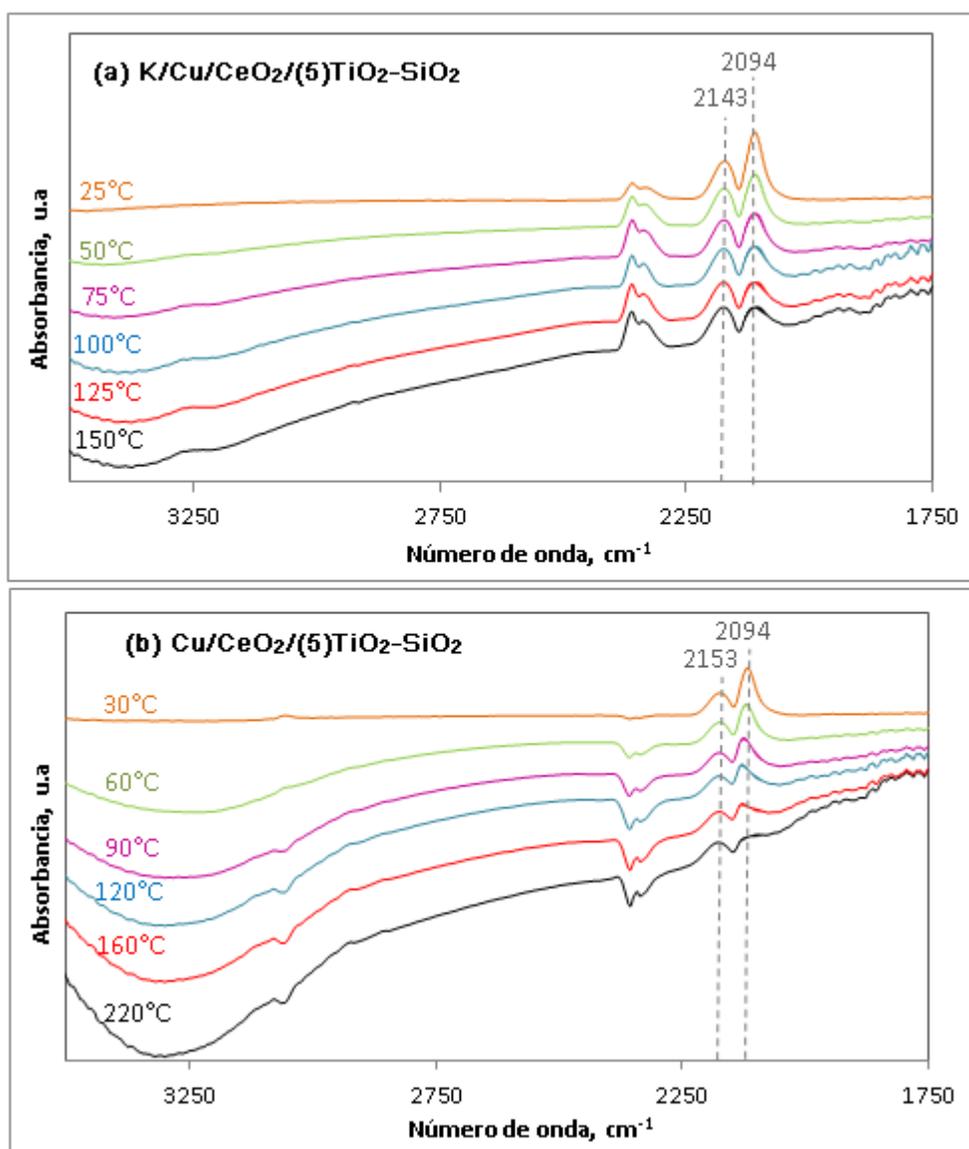


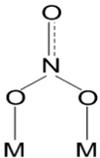
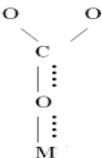
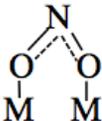
Figura 37. Espectro DRIFTS en la oxidación de CO desde temperatura ambiente sobre a) K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y b) Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂

La figura anterior muestra los resultados obtenidos para los catalizadores K/Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/(5)TiO₂-SiO₂. Como se puede observar en la Figura 37a, el espectro muestra dos bandas a 2143 y 2094 cm⁻¹, las cuales corresponden a una doble banda de absorción característica de CO gaseoso, donde ambas señales son

aproximadamente de la misma intensidad. Sin embargo, en la figura 37, se puede apreciar que la señal en 2094 cm^{-1} es más intensa a temperatura ambiente y luego disminuye conforme aumenta la temperatura. Esta banda de absorción en 2094 cm^{-1} se ha atribuido a la adsorción de CO sobre Cu^{+1} (Vovchok y col., 2017). La presencia de la especie CO- Cu^{+1} permite suponer que el Cu^{+1} está principalmente relacionado a la oxidación de CO, además, esta especie de cobre debe reducirse rápidamente a Cu^0 para poder llevar a cabo la reacción. Los resultados en el catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ muestran la presencia de la especie CO- Cu^{+1} desde temperatura ambiente hasta los 75°C aproximadamente. Adicionalmente, se puede observar que la señal asociada a CO decae ligeramente al aumentar la temperatura, lo que sugiere que esta especie está siendo constantemente oxidada a pesar que no se logre vislumbrar un intermediario de la reacción a altas temperaturas. En el caso del catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Figura 37b) se puede distinguir la misma banda asociada a CO- Cu^{+1} ubicada en 2094 cm^{-1} . Como se puede observar, para el caso del catalizador sin fase alcalina, la presencia de esta señal es más persistente, mostrando su desaparición en 160°C aproximadamente. Al igual que el caso anterior, se puede ver que la banda de vibración correspondiente a CO disminuye ligeramente su intensidad a medida que aumenta la temperatura, lo que apunta a que la especie está siendo oxidada por la fase activa de cobre. Cabe mencionar que, para el caso del catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, la señal asociada a CO- Cu^{+1} desaparece a mayor temperatura debido a que la fase de cobre se encuentra más expuesta en la superficie del catalizador. Ello permite que la interacción del CO y el Cu^{+1} sea más fuerte y, por lo tanto, más estable.

Por último, la siguiente tabla contiene un resumen de todas las especies que pudieron ser asociadas a las señales obtenidos en los espectros DRIFTS.

Tabla 8. Asignación de especies obtenidas mediante DRIFTS

Especie	Frecuencia (cm ⁻¹)	Referencia	
Nitratos Libres	NO ₃ ⁻	1373	(Guerrero y col., 2012) (López y col., 2018)
Nitrato Bidentado		1590-1595	(Pérez-Hernández y col., 2008) (Cao y col., 2014)
Silanol	Si-OH	920-955	(El Shafei, 1995)
Carbonato Monodentado		1525	(Ho & Yeung, 2007)
CO-Cu ⁺		2094	(Vovchok y col., 2017)
Nitrito Bidentado		1316	(Cao y col., 2014)

3.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis SEM permitieron obtener imágenes magnificadas de los catalizadores $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en lecho empacado e impregnados en el monolito tipo cordierita. Estos resultados otorgan información estructural y morfológica de todas las muestras.

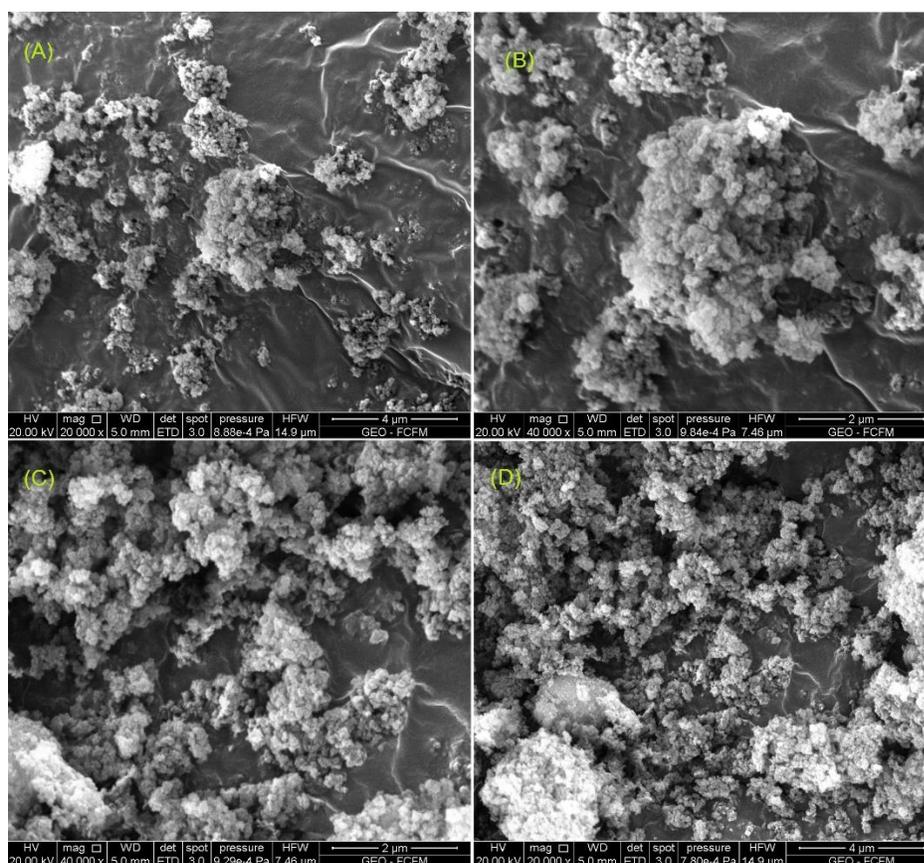


Figura 38. Imágenes obtenidas por SEM para $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en lecho empacado

La figura anterior muestra las imágenes obtenidas por SEM para el catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en lecho empacado. En primera instancia, se puede ver que la estructura formó pequeños agregados (Figura 38a,b), los cuales están compuestos

principalmente por partículas semiesféricas y homogéneas (Figura 38c,d). Esto afirma que impregnar el soporte $\text{CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con un precursor de cobre, no afecta fuertemente la estructura del catalizador, a pesar de que, disminuya su área superficial.

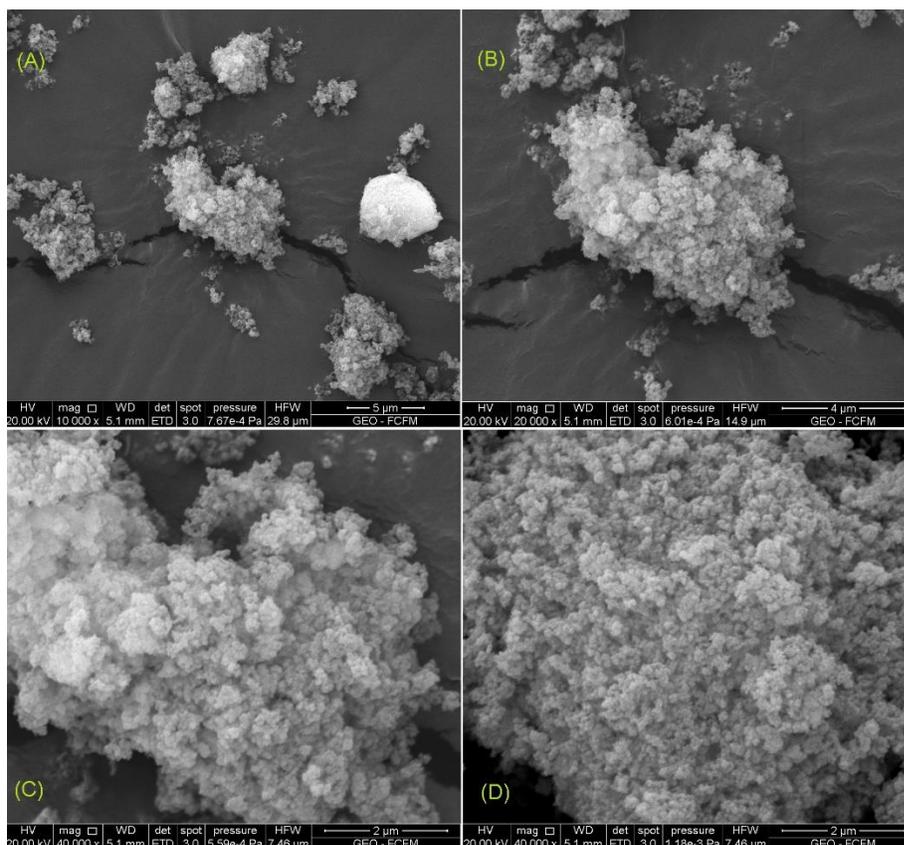


Figura 39. Imágenes obtenidas por SEM para $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en lecho empacado

Al impregnar el catalizador con potasio, se puede observar que su estructura no varía fuertemente, de hecho, se mantiene la tendencia de formar agregados con partículas homogéneas (Figura 39a,b). Estos resultados permiten suponer que al impregnar con metales el soporte, se mantienen las propiedades de éste y principalmente del SiO_2 utilizado, el cual está compuesto por nanopartículas esféricas de 5-15 nm. Así, es posible

observar (Figura 39c,d) que para el catalizador $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se mantiene una estructura homogénea que la otorga principalmente el SiO_2 impregnado con diversos metales.

Respecto a los resultados SEM obtenidos para los monolitos impregnados, en primer lugar, la siguiente figura muestra las imágenes correspondientes al catalizador $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

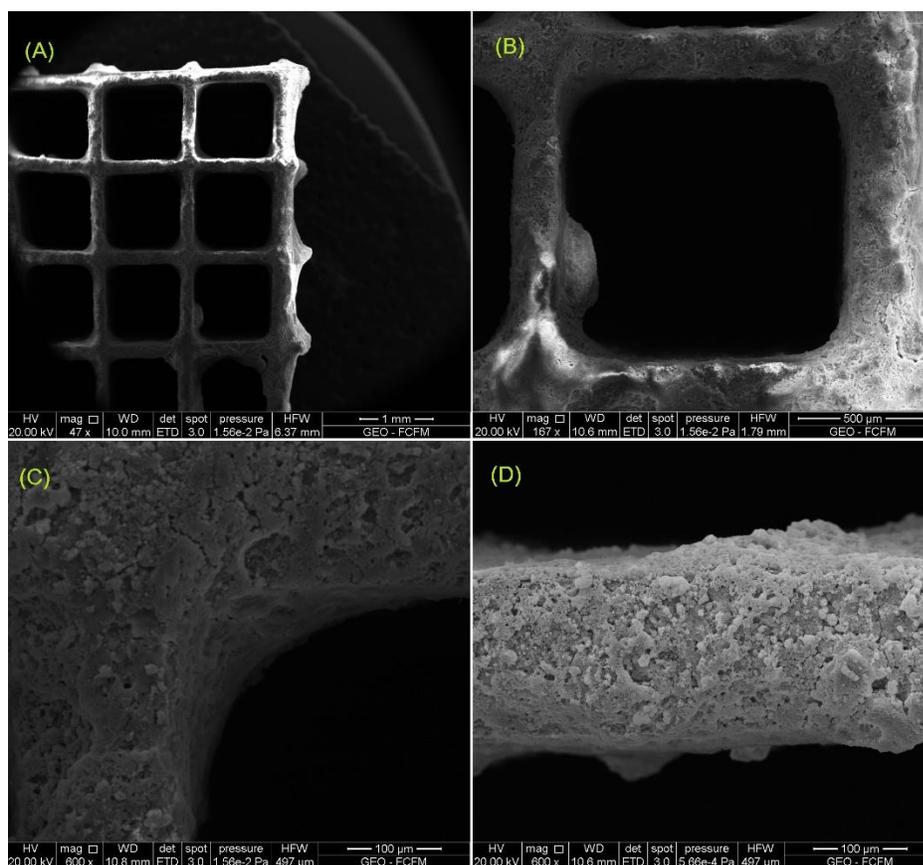


Figura 40. Imágenes obtenidas por SEM para $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ impregnado en monolito

Como se puede apreciar, el monolito consta de una sección de 16 canales paralelos, además, en la imagen anterior se puede observar que dichos canales no fueron tapados por

la solución con que se impregnaron. Esto es posible saberlo ya que al interior de cada canal no se evidencian tonos grises o blancos que puedan pertenecer a partículas del catalizador (Figura 40a,b). Al aumentar la magnificación, es posible distinguir que las partículas del catalizador cubren de manera homogénea el monolito y no existe desprendimiento o zonas quebradizas luego de la calcinación (Figura 40c,d). Este resultado corrobora que el monolito tipo cordierita es apto para ser utilizado en procesos de combustión, los cuales implican trabajar a temperaturas elevadas.

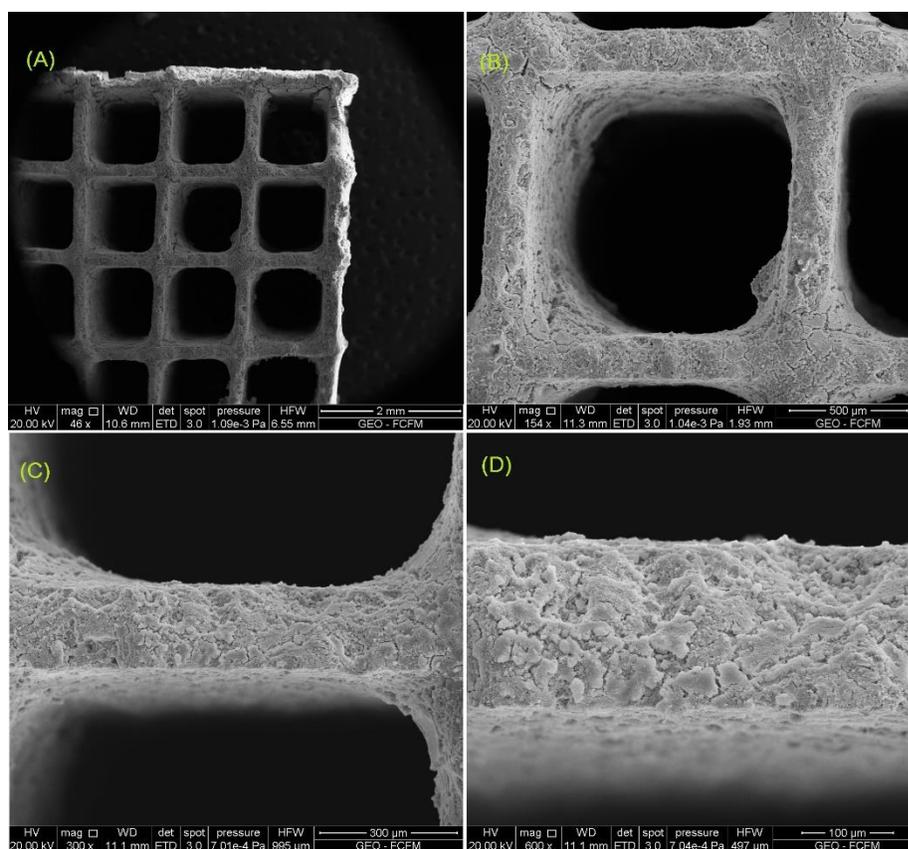


Figura 41. Imágenes obtenidas por SEM para $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ impregnado en monolito

Por último, respecto al catalizador $K/Cu/CeO_2/(5)TiO_2-SiO_2$ impregnado en el monolito, se puede decir que las características morfológicas no experimentan cambios

significativos al estar presente la fase alcalina. Al igual que el caso anterior, se pueden observar canales completamente destapados y paredes homogéneas (Figura 41a, b) de las cuales no se evidencia desprendimiento de partículas luego de la calcinación, ni zonas quebradizas. Este resultado permite determinar que el método *washcoat* resulta efectivo cuando se trata de un monolito cerámico impregnado con metales, debido a que las imágenes no muestran partículas aglomeradas en las paredes del monolito, ni tampoco zonas quebradizas o dañadas luego de ser calcinado.

3.4 Discusión general

De acuerdo a los resultados anteriormente expuestos en este trabajo, se ha podido constatar que para el catalizador de $K/Cu/CeO_2/TiO_2-SiO_2$, existe una carga óptima de TiO_2 correspondiente al 5%. Dicha composición permitió obtener un catalizador de bajo costo y alta actividad catalítica en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno. Los porcentajes de conversión de estos gases para catalizadores en lecho empacado fueron ligeramente superiores respecto a catalizadores impregnados en monolito cerámico, no obstante, en todos los casos se logró una conversión superior al 70%.

La dificultad principal asociada a los catalizadores monolíticos corresponde al método de impregnación, esto debido a que dichas estructuras cerámicas, en su mayoría, poseen canales estrechos que impiden adherir cargas elevadas de catalizador en sus paredes. En base a esto, se ha evidenciado que el *washcoat* permite revestir las paredes de un monolito tipo cordierita con el catalizador, sin presentar fisuras en la estructura

posterior a su calcinación. Esto permitió abatir de forma significativa el CO y NO en condiciones oxidantes, gracias al alta área superficial que otorga el catalizador monolítico.

Para un catalizador en base a cobre, existe evidencia que apunta a la presencia de este metal como uno de los principales involucrados en los procesos de oxidación-reducción. Principalmente se habla de CuO altamente disperso, el cual permite la oxidación de compuestos gaseosos como el NO y CO. En este trabajo se ha logrado establecer la presencia de CuO altamente disperso, de acuerdo con los resultados obtenidos en Raman, TPR y XRD. Adicionalmente, se conoce que la incorporación de CeO₂ facilita la dispersión de la fase de cobre, siendo la interfase altamente dispersa de CuO-CeO₂ la responsable de la alta actividad en las reacciones de oxidación (Águila y col., 2013).

Así también, se ha reportado que la facilidad con que ocurre el ciclo oxidación-reducción de las especies de cobre y el soporte CeO₂ en la interfaz con CO y O₂, están asociadas a un mecanismo redox para la oxidación de CO. Dicho mecanismo se basa en que ambas especies están constantemente cambiando su estado de oxidación debido a la interacción entre ellas como también con la fase gaseosa. Principalmente, se observa CO adsorbido en Cu⁺¹ a bajas temperaturas, donde se estima que la presencia del metal reducido se debe al ciclo redox y no precisamente al pretratamiento de reducción al catalizador. Este planteamiento surge debido a que las especies reducidas de cobre obtenidas después del pretratamiento son rápidamente oxidadas a especies de Cu⁺² al encontrarse en condiciones oxidantes. En base a esta idea, Martínez-Arias y colaboradores han reportado que las especies de cobre son reducidas cuando el CO es oxidado, lo que

conlleva a la formación de pares Cu^{+1} y Ce^{+3} con vacancias de oxígeno (VÖ) que se crean en la interfaz entre grupos de cobre y el soporte (Martínez-Arias y col., 2000).



Basado en este planteamiento, en este trabajo se realizó DRIFTS en condiciones operando de la reacción $\text{CO} + \text{O}_2$ en catalizadores $\text{K/Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{Cu/CeO}_2/(5)\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Los resultados obtenidos muestran la formación de la especie $\text{Cu}^+ - \text{CO}$ a bajas temperaturas, que confirma la existencia de Cu^+ en la reacción. Esta especie, que funciona como un intermediario, es estable hasta los 200°C aproximadamente en catalizadores de cobre. No obstante, no se descarta su presencia a mayores temperaturas con transiciones de oxidación-reducción de alta velocidad que no es posible apreciar con el equipamiento utilizado en este trabajo.

Así también, es bien sabido que las especies altamente dispersas de CuO permiten la oxidación del NO gaseoso gracias al ciclo redox realizado entre Cu^+ y Cu^{+2} . Esta misma idea es planteada por Guerrero y colaboradores, quienes estudiaron catalizadores de Na/CuO/TiO_2 y mencionan que para la oxidación de NO a NO_2 el Cu^{+2} es el principal responsable, el cual queda reducido como Cu^+ , sin embargo, ésta última especie es rápidamente oxidada gracias a la presencia de oxígeno en la corriente de gases (Guerrero y col., 2012).

Adicionalmente, los análisis DRIFTS en condiciones operando para las reacciones $\text{NO} + \text{O}_2$ y $\text{NO} + \text{CO} + \text{O}_2$ permitieron atribuir bandas de absorción a la presencia de nitratos libres; nitratos bidentados y nitritos bidentados. En base a esto y de acuerdo a los resultados de TPR, se estima la formación de intermediarios nitritos y nitratos, los cuales

interactúan principalmente con la fase alcalina. Esto se atribuye al desplazamiento de los perfiles de reducción para el catalizador con potasio, el cual por su característica electropositiva permite adsorber dichos intermediarios. Esta misma idea pudo ser corroborada gracias a los resultados de actividad catalítica en catalizadores previamente reducidos, donde se pudo observar un aumento significativo en la conversión de NO para catalizadores impregnados con potasio.

Un resultado similar fue reportado en un estudio para catalizadores de Bario y alúmina expuestos a un flujo gaseoso de NO y O₂. Los autores proponen que el mecanismo de adsorción de NO ocurre mediante la participación de diferentes intermediarios. Principalmente, se identifica que la presencia de NO₂ (producto de la oxidación de NO) permite la formación de nitrito bidentado adsorbido en la fase alcalina, el cual rápidamente puede ser oxidado a nitrato bidentado gracias a oxígenos fácilmente removibles en la superficie del catalizador (Sedlmair y col., 2003).

En relación a la idea anterior, Boningari y colaboradores proponen que para catalizadores de Mn/TiO₂, intermediarios como el nitrato bidentado pueden ser fácilmente desorbido para dar lugar a su forma iónica. Posteriormente, un agente reductor como el CO, permite la descomposición rápida y selectiva de nitritos en nitrógeno sobre los catalizadores basados en óxido metálico (Boningari y col., 2017).

Por lo tanto, lo reportado en otros trabajos respecto a posibles mecanismos de reacción en la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, concuerdan con los resultados experimentales de este trabajo. Estos, permitieron observar la presencia de todas las especies señaladas por otros autores, que proponen a especies de nitrito y nitrato

como intermediarios, que son posteriormente desorbidos y reducidos por un agente reductor, en este caso el CO.

Todo lo anteriormente descrito permite la formación de CO₂ y N₂, que corresponden a especies gaseosas menos nocivas para la salud de las personas. Así, el catalizador en base a óxidos metálicos y soportado en un monolito cerámico que se estudió para este seminario de título, se presenta como una alternativa eficiente para ser utilizado como convertidor catalítico en estufas de doble cámara.

Por último, se recomienda desarrollar un método alternativo para impregnar la fase alcalina en el monolito tipo cordierita, con el fin de lograr especies de potasio altamente dispersas que faciliten una mayor adsorción de intermediarios para la reacción estudiada, y lograr porcentajes de conversión más cercanos al lecho empacado.

IV. CONCLUSIONES

A partir del método de impregnación húmeda se sintetizaron catalizadores en lecho empacado de K/Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂, como también un soporte CeO₂/TiO₂-SiO₂. Al realizar las pruebas de actividad catalítica se determinó lo siguiente:

- Las actividades en catalizadores previamente oxidados permitieron determinar que la carga óptima de TiO₂ correspondió a 5%.
- El pretratamiento más adecuado para los catalizadores sintetizados correspondió a la reducción con H₂/Ar a 500°C, lo que mejoró significativamente la conversión de NO en catalizadores impregnados con potasio, alcanzando un valor de 92%, mientras que para el CO se logró el 100% de conversión.

Adicionalmente, mediante *Washcoat* se impregnaron monolitos tipo cordierita con catalizadores K/Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂ y Cu/CeO₂/TiO₂-SiO₂. Respecto a esto se pudo concluir lo siguiente:

- El método *washcoat* resultó una técnica efectiva para la impregnación de un monolito cerámico, donde se logró adherir un valor aproximado de 0,2 g de catalizador en las paredes del monolito. Así también, se evidenció que la estructura es térmicamente estable, posterior a la calcinación.
- La utilización de un monolito impregnado con metales es una técnica eficiente para abatir contaminantes gaseosos por combustión de biomasa,

alcanzando porcentajes de conversión de 95% y 77% para el CO y NO respectivamente.

A partir del estudio de los catalizadores y el soporte en lecho empacado mediante técnicas físicas y espectroscópicas se pudo determinar que:

- El soporte $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ posee un área superficial muy elevada asociada a las partículas de SiO_2 y TiO_2 , la cual decae levemente cuando se impregna con la fase activa de cobre. Al impregnar con la fase alcalina el área superficial disminuye abruptamente, sin embargo, se evidenció que ello no afectó la actividad del catalizador.
- Los análisis TPR mostraron un perfil de reducción típico que está asociado a la reducción gradual de las especies de cobre altamente dispersas, además, el mismo perfil presentó un leve desplazamiento hacia temperaturas mayores en el catalizador con potasio, lo que está asociado a una interacción más fuerte entre la fase alcalina y la de cobre.
- Las imágenes SEM corroboran la presencia de especies altamente dispersas y partículas semi-esféricas asociadas al soporte de SiO_2
- Mediante Raman se comprobó la contribución principal de la fase cristalina de TiO_2 y una contribución menor de CeO_2 , lo que se atribuye al empacamiento de las partículas de SiO_2 por dichas especies. Este mismo resultado fue proporcionado por XRD, lo que sugiere, además, especies de cobre y potasio altamente dispersas.

- Los espectros DRIFTS presentaron señales de absorción que fueron atribuidas a especies de nitrito y nitrato, como también al CO adsorbido en Cu^{+1} . Estas especies participan como intermediarias en la reacción, las cuales principalmente son adsorbidas en la fase alcalina y/o el soporte del catalizador.
- La alta actividad en oxidación de CO está asociada a la fase de cobre altamente dispersa, que en conjunto con CeO_2 permiten un ciclo oxidación/reducción para llevar a cabo la reacción.

Los resultados obtenidos en este seminario de título son un aporte significativo al estudio y desarrollo de convertidores catalíticos de bajo costo con potencial uso en sistemas de calefacción a leña.

V. BIBLIOGRAFÍA

Accardo, G., Cioffi, R., Colangelo, F., d'Angelo, F., De Stefano, L., & Paglietti, F. (2014). Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy for the Determination of Asbestos Species in Bulk Building Materials. *Materials*, 7(1), 457-470.

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [EPA]. (1997). *Proteja su vida y la de su familia: evite el envenenamiento con monóxido de carbono*. Recuperado el 26 agosto de 2017, obtenido de <https://espanol.epa.gov>.

Aguila, 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), 16-24.

Aguila, G., Guerrero, S., & Araya, P. (2013). Effect of the preparation method and calcination temperature on the oxidation activity of CO at low temperature on CuO–CeO₂/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 462, 56-63.

Avila, P. (2016). Utilización de Catalizadores Monolíticos en el Proceso de Descontaminación Ambiental. *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica*, 13, 173-178.

Bera, P., Aruna, S. T., Patil, K. C., & Hegde, M. S. (1999). Studies on Cu/CeO₂: A New NO Reduction Catalyst. *Journal of Catalysis*, 186(1), 36-44.

Boningari, T., Pavani, S. M., Ettireddy, P. R., Chuang, S. S., & Smirniotis, P. G. (2017). Mechanistic investigations on NO reduction with CO over Mn/TiO₂ catalyst at low temperatures. *Molecular Catalysis*, 347, 1-10.

Cao, F., Xiang, J., Su, S., Wang, P., Sun, L., Hu, S., & Lei, S. (2014). The activity and characterization of MnO_x–CeO₂–ZrO₂/γ-Al₂O₃ catalysts for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 243, 347-354.

Castoldi, L., Matarrese, R., Lietti, L., & Forzatti, P. (2006). Simultaneous removal of NO_x and soot on Pt–Ba/Al₂O₃ NSR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1), 25-34.

Cho, H., Liao, K., Yang, J., & Wu, J. (2018). Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase TiO₂ film. *Applied Surface Science*, 440(1), 125-132.

Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Notre Dame: Addison- Wesley Publishing Company, Inc (pp.1-7)

Dasireddy, V., & Likojar, B. (2017). Selective Catalytic Reduction of NO_x by CO over Bimetallic Transition Metals Supported by Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNT). *Chemical Engineering Journal*, 326, 886-900.

El Shafei, G. M. (1995). Bulk-like siloxane links on silica surface. *Journal of colloid and interface science*, 175(2), 518-519.

Faraldos, M., & Goberna, C. (2011). *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. Madrid: CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas (pp.173-194)

Ferrizz, R. M., Stuecker, J. N., Cesarano, J., & Miller, J. E. (2005). Monolithic Supports with Unique Geometries and Enhanced Mass Transfer. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(2), 302-308.

Galan, C., Vera, C., & Molia, M. (septiembre de 2009). *Analysis by Raman and XPS spectroscopy of Paramoudras samples in sandstone of the Jaizkibel Formation*. Recuperado el 4 septiembre de 2017, obtenido de Sociedad de Ciencias Aranzadi. Alto de Zorroaga: www.aranzadi-sciences.org

Geus, J. W., & Van Giezen, J. C. (1999). Monoliths in catalytic oxidation. *Catalysis Today*, 47(1), 169-180.

Gómez-Cuaspué, J., & Carda-Castelló, J. (2014). Synthesis of Cerium Fluorites Modified with Samarium in the Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} System for Potential use in Solid Oxide Fuel Cells. *Ciencia en Desarrollo*, 5(1), 55-64.

Gómez-García, M., Pitchon, V., & Kiennemann, A. (2005). Pollution by nitrogen oxides: an approach to NO_x abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International*, 31(3), 445-467.

Govender, S., & Friedrich, H. B. (2017). Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation. *Catalysts*, 7, 62.

Gregg, S. J., & Sing, K. W. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Londres: Academic Press Inc (pp.25-39)

Guerrero, S., Guzmán, I., Águila, G., Chornik, B., & Araya, P. (2012). Study of Na/Cu/TiO₂ catalysts for the storage and reduction of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 282-295.

Heck, R. M., Gulati, S., & Farrauto, R. J. (2001). The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. *Chemical Engineering Journal*, 82(1), 149-156.

Ho, K. Y., & Yeung, K. L. (2007). Properties of TiO₂ support and the performance of Au/TiO₂ catalyst for CO oxidation reaction. *Gold bulletin*, 40(1), 15-30.

Jiang, S. P. (2006). A review of wet impregnation—An alternative method for the fabrication of high performance and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering: A*, 418(1), 199-210.

Kummer, J. T. (1980). Catalysts for Automobile Emission Control. *Progress in Energy and Combustion Scienc*, 6(2), 177-199.

Kundakovic, L., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (1998). Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Applied Catalysis A: General*, 17(1), 13-29.

Lin, F., Wu, X., & Weng, D. (2011). Effect of barium loading on CuO_x–CeO₂ catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity. *Catalysis today*, 175(1), 124-132.

Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J. W. (2015). DRIFTS study of photo-assisted catalytic CO+NO redox reaction over CuO/CeO₂-TiO₂. *Catalysis Today*, 258, 139-147.

López, N., Águila, G., Araya, P., & Guerrero, S. (2018). Highly active copper-based Ce@TiO₂ core-shell catalysts for the selective. *Catalysis Communications*, 104, 17-21.

Martinez-Arias, A., Fernández-García, M., Gálvez, O., Coronado, J., Anderson, J., Conesa, J., & Munuera, G. (2000). Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts. *Journal of Catalysis*, 195(1), 207-216.

Martín-Martínez, J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante (pp.32-55).

Mihaylov, M., Ivanova, E. Z., Aleksandrov, H. A., Petkov, P. S., Vayssilov, G. N., & Hadjivanov, K. I. (2015). FTIR and density functional study of NO interaction with reduced ceria: Identification of NO₃⁻ and NO₂⁻ as new intermediates in NO conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 107-119.

Ministerio de Energía . (2015). *Política de uso de la leña y sus derivados para calefacción*. Recuperado el 9 agosto de 2017, obtenido de <http://www.minenergia.cl/>

Nieto, L. I. (2008). Determinación de las propiedades espectrocópicas y estudio de reacciones en fase heterogénea de nuevos compuestos orgánicos oxigenados presentes en

la troposfera. Buenos Aires: Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.

Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO]. (2006). El uso doméstico de leña en los países en desarrollo y sus repercusiones en la salud. Recuperado el 13 agosto de 2017. Obtenido de <http://www.fao.org>

Organización Mundial de la salud [OMS]. (2006). Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre. Actualización mundial 2005. Recuperado el 12 agosto de 2017, obtenido de www.who.int/

Palacio, M., Villabrille, P. I., Romanelli, G. P., Vázquez, P. G., & Cáceres, C. V. (2012). Preparation, characterization and use of V₂O₅-TiO₂ mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2, 3, 6-trimethylphenol. *Applied Catalysis A*, 417-418, 273-280.

Pérez Pueyo, R. (2005). Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos. *Tesis doctoral*, Universitat Politècnica de Catalunya.

Pérez, J. L., Murillo, R., & Gómez, R. (2005). *Espectroscopia Infrarroja y Raman*. Recuperado el 17 agosto de 2017, obtenido de Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de México: <http://sistemas.fciencias.unam.mx>

Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Fernández, M. E., & Gómez-Cortés, A. (2008). Synthesis of mixed ZrO₂-TiO₂ oxides by sol-gel: microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281(1-2), 200-206.

Pessoa, J., & Maurya, M. (2016). Vanadium complexes supported on organic polymers as sustainable systems for catalytic oxidations. *Inorganica Chimica Acta*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2016.04.012>

Peza-Ledesma, C. L., Escamilla-Perea, L., Nava, R., Pawelec, B., & Fierro, J. L. (2010). Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO₂ for oxidation of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 37-48.

Qi, G., Yang, R. T., & Chang, R. (2004). MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2), 93-106.

Qi, G., Yang, R. T., & Chang, R. (2004). MnO_x-CeO₂ mixed oxides prepared by co-precipitation for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2), 93-106.

- Quincoces, C., Guerrero, S., Araya, P., & González, M.** (2005). Effect of water vapor over Pd-Co/SZ catalyst for the NO selective reduction by methane. *Catalysis Communications*, 6(1), 75-80.
- Reddy, B. M., Khan, A., Yamada, Y., Kobayashi, T., Loidant, S., & Volta, J.** (2003). Structural characterization of CeO₂-TiO₂ and V₂O₅/CeO₂-TiO₂ catalysts by Raman and XPS techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(22), 5162-5167.
- Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A., & Lercher, J. A.** (2003). Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst. *Journal of Catalysis*, 214(2), 308-316.
- Shelef, M., Otto, K., & Gandhi, H.** (1968). The oxidation of CO by O₂ and by NO on supported chromium oxide and other metal oxide catalysts. *Journal of Catalysis*, 12(4), 361-375.
- Strohmeier, B. R., Levden, D. E., Field, R. S., & Hercules, D. M.** (1985). Surface spectroscopic characterization of CuAl₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 94(2), 514-530.
- Tang, H., Prasad, K., Sanjines, R., Schmid, P., & Levy, F.** (1994). Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of applied physics*, 75(4), 2042-2047.
- Venezia, A. M., Liotta, F. L., Pantaleo, G., Beck, A., Horváth, A., Geszti, O., . . . Guzzi, L.** (2006). Effect of Ti (IV) loading on CO oxidation activity of gold on TiO₂ doped amorphous silica. *Applied Catalysis A: General*, 310, 114-121.
- Vovchok, D., Guild, C., Llorca, J., Xu, W., Jafari, T., Toloueinia, P., & Suib, S. L.** (2017). Cu supported on mesoporous ceria: water gas shift activity at low Cu loadings through metal-support interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(27), 17708-17717.
- Vu, V., Belkouch, J., Ould-Dris, A., & Taouk, B.** (2008). Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds on Manganese and Copper Oxides Supported on Titania. *AIChE Journal*, 54 (6), 1585-1591. doi:10.1002/aic
- Wang, Y., & Makkee, M.** (2018). The influence of CO₂ on NO reduction into N₂ over reduced ceria-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 196-205.
- Wu, Z., Li, M., Howe, J., Meyer III, H., & Overbury, S.** (2010). Probing defect sites on CeO₂ nanocrystals with well-defined surface planes by Raman spectroscopy and O₂ adsorption. *Langmuir*, 26(21), 16595-16606.
- Yao, H. C., & Yao, Y. Y.** (1984). Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage. *Journal of Catalysis*, 86(2), 254-265.

Yao, X., Gao, F., Yu, Q., Qi, L., Tang, C., Dong, L., & Chen, Y. (2013). NO reduction by CO over CuO–CeO₂ catalysts: effect of preparation methods. *Catalysis Science & Technology*, 3(5), 1355-1366.

Yap, Y. H., Lim, M., Lee, Z. Y., Lai, K. C., Jamaal, M. A., Wong, F. H., . . . Tiong, T. J. (2018). Effects of sonication on co-precipitation synthesis and activity of copper manganese oxide catalyst to remove methane and sulphur dioxide gases. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 40, 57-67.

Yogo, K., & Ishikawa, M. (2000). Recent progress in environmental catalytic technology. *Catalysis Surveys from Japan*, 4(1), 83-90.

Zhang, J., Li, M., Feng, Z., Chen, J., & Li, C. (2006). UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(2), 927-935.

Zhang, R., Teoh, W. Y., Amal, R., Chen, B., & Kaliaguine, S. (2010). Catalytic reduction of NO by CO over Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ prepared by flame synthesis. *Journal of Catalysis*, 272(2), 210-21.

ANEXOS

A. Velocidad espacial

Del mismo modo que el tiempo de reacción es la medida de velocidad en un proceso o reacción química, la velocidad espacial es una medida adecuada para el diseño de reactores de flujo. Matemáticamente, la velocidad espacial puede ser expresada como:

$$SV = \frac{\mu_0}{V} \quad /1.6/$$

Donde μ_0 representa el caudal volumétrico y V corresponde al volumen del reactor. Adicionalmente, cuando se trata de reactores catalíticos, la expresión de velocidad espacial puede ser modificada y se expresa en función de la masa del catalizador utilizado en vez del volumen del reactor. (Levenspiel, 2002)

Los valores obtenidos de velocidad espacial son expresados como el inverso de una unidad de tiempo (h^{-1}). Por ejemplo, una velocidad espacial de 5 h^{-1} significa que el volumen de alimentación o flujo de gases que se trata en el reactor cada hora corresponde a 5 veces el volumen del reactor.

B. Isotermas de Adsorción

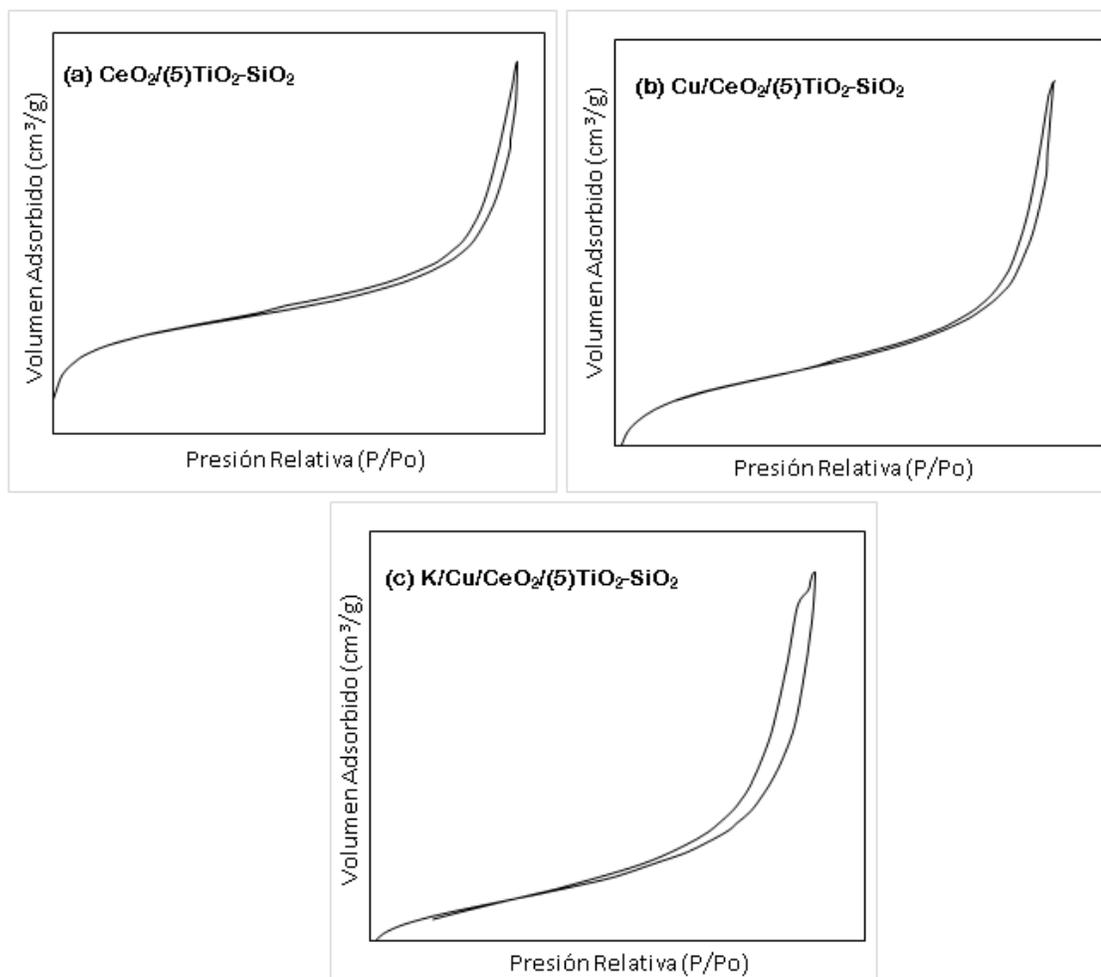


Figura 42. Isotermas de adsorción obtenidas mediante análisis BET

C. Reducción por temperatura programada (TPR)

La reducción por temperatura programada es una técnica que permite obtener información sobre la reducibilidad de las especies metálicas, las cuales generalmente están presentes en forma de óxidos en la superficie de los catalizadores. Estas especies contienen sitios activos que pueden interactuar con gases formando enlaces débiles. Así, el catalizador dentro de un reactor es sometido a un flujo constante de gas reductor (hidrógeno) y a un aumento progresivo de temperatura para favorecer la reducción de las especies metálicas.

Por último, la medición y análisis en el cambio de composición del gas cuando sale del reactor es realizado por un espectrómetro de masa. Este flujo de gases es analizado de tal manera, que permite separar todos los compuestos presentes y determinar la pérdida de hidrogeno respecto a la cantidad inicial, el cual ha sido utilizado para reducir las especies metálicas. Con esto, se obtiene un perfil de reducción de las especies superficiales en el catalizador en función a las distintas temperaturas de reducción. Además, permite estimar la cantidad relativa de cada una de las especies, de acuerdo al área bajo la curva del consumo de H₂ utilizado para la reducción de dichas especies (Yap y col., 2018).

D. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro

Este método consiste en el principio de adsorción/desorción de una monocapa de gas inerte, como el nitrógeno, en el área superficial de las partículas de polvo; técnica se basada en la teoría propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET).

La ecuación BET está sustentada de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Estas fuerzas que son de naturaleza física hacen que la ecuación BET sea únicamente aplicable a procesos de adsorción física. En este tipo de adsorción se considera que todas las moléculas de adsorbato interactúan con la superficie del adsorbente sin haber compartición electrónica (Martín-Martínez, 1990). La forma lineal de la ecuación se presenta de la siguiente forma:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad /1.7/$$

Dónde “P” es la presión del nitrógeno en equilibrio con la cantidad adsorbida, “V” el volumen de la cantidad adsorbida, “P₀” es la presión de saturación del adsorbato puro a la temperatura de adsorción, “V_m” es el volumen de gas que se requiere para formar una monocapa sobre la superficie en condiciones normales de temperatura y presión y “C” es una constante relacionada con la energía de adsorción del adsorbato sobre el adsorbente. Esta constante está expresada en función de la energía de adsorción de la monocapa (E_a) y el calor de licuefacción del gas nitrógeno (E_L).

$$C = e^{\frac{(E_a/E_L)}{RT}} \quad /1.8/$$

El parámetro C da una idea del tiempo de vida media del adsorbato en la superficie, si C fuese un valor grande, indica que el tiempo de residencia del adsorbato sería grande, lo que indicaría un potencial de interacción superficial alto, por lo tanto, el método BET se ajusta bien cuando E_a>E_L. Además, el intervalo de presiones relativas (P/P₀) en el que puede aplicar la ecuación BET, varía entre 0,05 y 0,35 (Martín-Martínez, 1990).

Para llevar a cabo esta técnica, es necesario fluir nitrógeno gaseoso a través del sólido previamente desgasificado al que se desea determinar su área superficial. Posteriormente, se hace fluir nitrógeno líquido (77,5 K), mientras que el nitrógeno gaseoso que quedó alrededor de la muestra será adsorbido hasta alcanzar el equilibrio. Lo anteriormente descrito es llevado a cabo a diferentes presiones manteniendo la temperatura constante. Este procedimiento cambia la conductividad térmica del gas utilizado, lo cual se ve reflejado en un pico en el gráfico. Posteriormente viene el proceso de desorción, para esto la muestra debe ser retirada, lo que provoca otro pico en este proceso. El área de ambos picos, en teoría, deberían ser idénticos y representarían el nitrógeno adsorbido por el material. Posteriormente, a partir de la ecuación 1.7 se puede obtener el volumen adsorbido en la monocapa. Conocido este valor, se puede obtener el área superficial (S_e) en función del volumen de la monocapa de nitrógeno gaseoso adsorbido (V_m), el número de Avogadro (A), el volumen molar del gas (M) y el área

ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (N) que tiene un valor de $0,162 \text{ nm}^2$ (Gregg & Sing, 1982).

$$S_e = \frac{V_m AN}{M} \quad /1.9/$$

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante puede ser representada de forma gráfica a partir de una “isoterma de adsorción”. Esta curva entrega información respecto a la distribución de poros del sólido, entre los cuales se reconocen tres tipos distintos respecto al diámetro de poros: microporos (diámetro de hasta 20 \AA), mesoporos (diámetro entre 20 a 500 \AA) y macroporos (diámetro superior a 500 \AA)

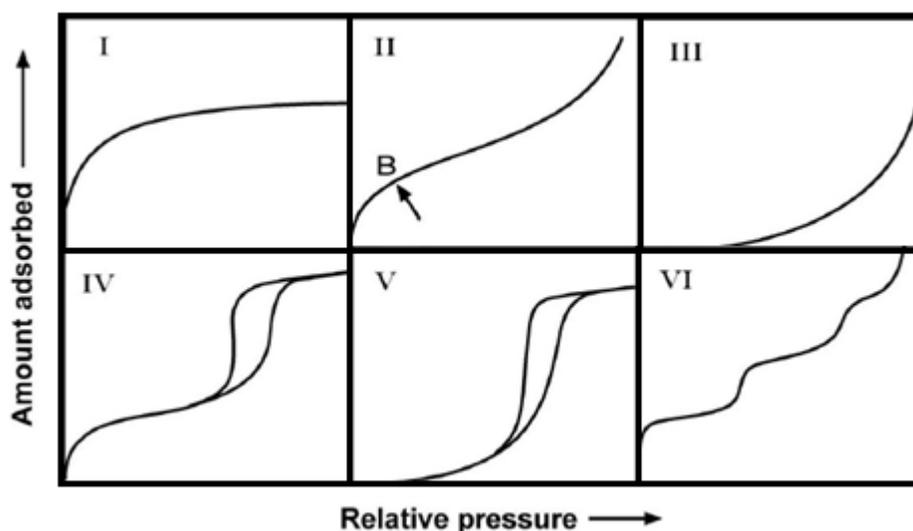


Figura 43. Clasificación IUPAC isothermas de adsorción

La figura anterior representa en forma gráfica las 6 isothermas de adsorción. En la isoterma del **Tipo I**, se observan altas captaciones a bajas presiones, así, el adsorbato cubre al adsorbente hasta formar una monocapa, comportamiento que es característico de los sólidos microporosos. En forma contraria, la isoterma del **Tipo II** es características de sólidos no porosos o macroporosos. En esta, puede producirse la adsorción de monocapa y multicapa. El punto de inflexión en la figura (punto B) representa el momento en que se completa el llenado de la monocapa y comienza a formarse de adsorción multicapa.

La isoterma del **Tipo III** es convexa para todo el rango de presiones parciales, esto indica que las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Este tipo de isoterma es

característico de sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma del **Tipo IV** es propia de sólidos mesoporosos, y su cualidad más importante es el ciclo de “histéresis” que está asociado con la aparición de condensación del poro. Así, esta isoterma presenta un incremento en la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias. En primera instancia se forma una monocapa, luego muestra un incremento correspondiente a la formación de multicapas. La isoterma del **Tipo V** también es característica de sólidos mesoporosos, sin embargo, a diferencia del Tipo IV, la parte inicial de esta isoterma indica interacciones débiles entre adsorbato y adsorbente.

Por último, la isoterma **Tipo VI** es un caso poco frecuente, que representa la adsorción en multicapas paso a paso sobre una superficie no porosa y muy uniforme. Cada escalón representa una capa adsorbida, la nitidez de cada escalón depende de la homogeneidad de la superficie adsorbente, el adsorbato y la temperatura.

Respecto a los materiales mesoporosos, la faceta más interesante de sus isotermas corresponde a la “histéresis”, cuyo origen se atribuye a la condensación capilar del adsorbato en poros del sólido. Se llama condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la de saturación del vapor del adsorbato (Faraldos & Goberna, 2011)

La IUPAC ha clasificado cuatro tipos de bucles de histéresis, cuyas formas se han identificado con estructuras porosas específicas y se muestran en la siguiente imagen.

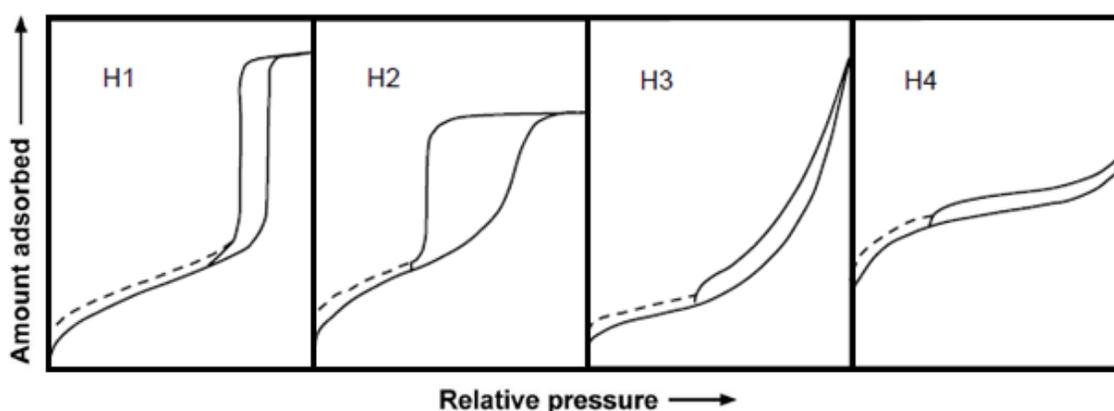


Figura 44 Clasificación IUPAC de bucles de histéresis

Tal como se puede apreciar en la imagen, la histéresis tipo **H1** está asociada a materiales porosos que consisten en aglomerados compactos de forma regular y de tamaño

de poros estrechos (microporos). Para el tipo **H2**, se sabe que los materiales que dan este tipo de histéresis están a menudo desordenados y su tamaño y distribución de poros no se encuentra bien definida. Respecto a la histéresis tipo **H3**, ésta no exhibe adsorción limitada a presiones relativas altas, se observa con agregados de partículas laminares, dando lugar a poros laminares que a menudo también abarcan el rango de los macroporos. Por último, para el tipo **H4**, al igual que el caso anterior, se asocia a poros laminares, pero en este caso, la forma de la isoterma tipo I es indicativa de microporosidad (Faraldos & Goberna, 2011).

E. Difracción de rayos x (XRD)

La difracción de rayos X ha proporcionado un método adecuado para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos, como para el ordenamiento y espaciado de los átomos en estos compuestos. En particular, para el análisis de polvos cristalinos, este es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa. Se basa en el hecho que cada sustancia cristalina posee un diagrama de difracción característico y único. Así, puede compararse el diagrama de difracción de una muestra patrón con una muestra desconocida y determinar su identidad y composición química (Cullity, 1956).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido, la interacción entre el haz de rayos X y los átomos de la materia que atraviesa, da lugar a una dispersión. En el sentido teórico, la difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X en el cual participan todos los átomos que constituyen el material irradiado. Debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados en distintos átomos llevan entre si un cierto desfase, que produce interferencias entre los rayos dispersados, las cuales pueden ser constructivas o destructivas. El resultado de este proceso es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la Ley de Bragg (Cullity, 1956). Esta ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de una estructura cristalina formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción no dispersada del haz de rayos X

penetra en la segunda capa, donde nuevamente hay una porción dispersada y otra que pasa a la siguiente capa. El efecto acumulativo de todas esas dispersiones producidas por los centros regularmente espaciados del cristal corresponde al fenómeno de difracción señalado anteriormente.

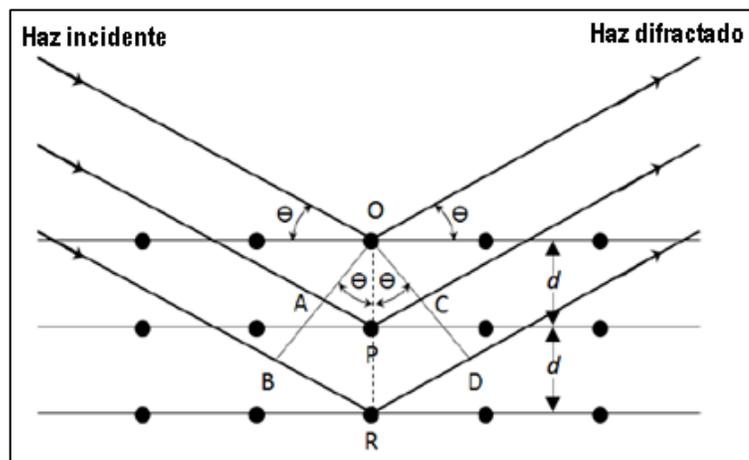


Figura 45. Interacción entre los Rayos X y la estructura cristalina

La figura anterior muestra un haz de rayos X incidiendo sobre una muestra cristalina con un ángulo θ . La dispersión es producida por la interacción de los rayos con los átomos ubicados en la posición O, P y R de la muestra.

Según la Ley de Bragg, las interferencias constructivas son posibles solo cuando se cumple la siguiente condición:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad /1.10/$$

Donde, “ n ” es el orden de las difracciones (número entero), λ corresponde a la longitud de onda de los rayos X, “ d ” es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Cabe señalar que, en la ecuación de Bragg, los rayos X son reflejados por el cristal solo cuando el ángulo de incidencia cumple una relación establecida (1.11), mientras que el resto de los ángulos corresponderán a interferencias destructivas

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad /1.11/$$

Por último, en el XRD la longitud de onda (λ) de los rayos X es un valor fijo, y cada plano de átomos de la estructura cristalina produce un pico de difracción en un ángulo θ específico. Así, en el difractograma obtenido, cada pico indica la distancia interplanar

entre los planos atómicos, mientras que la intensidad de cada uno está asociado a los átomos que están presentes y la ubicación de estos en el plano.

F. Espectroscopia de Raman

La espectroscopía de Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico, permitiendo su identificación (Pérez Pueyo, 2005). Este fenómeno se basa en la dispersión inelástica de la luz, la cual permite el estudio de las rotaciones y vibraciones moleculares.

El efecto Raman está basado en trabajos previos realizados por Rayleigh. La espectroscopia de Raman consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra y examinar la luz dispersada por esta. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una pequeña parte presenta cambios en su frecuencia, producto de la interacción entre la luz y la materia (Galan y col., 2009). La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta información sobre la muestra analizada. La luz dispersada que presenta cambios frecuenciales respecto a la luz incidente se conoce como dispersión de Raman y estas variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas oscilaciones ocurren a frecuencias bien determinadas según la masa de las partículas y el comportamiento de los enlaces químicos. A cada uno de los movimientos rotacionales y vibracionales les corresponde un nivel de energía molecular (Pérez Pueyo, 2005). La siguiente figura grafica un diagrama energético en el que cada línea horizontal representa un nivel de energía.

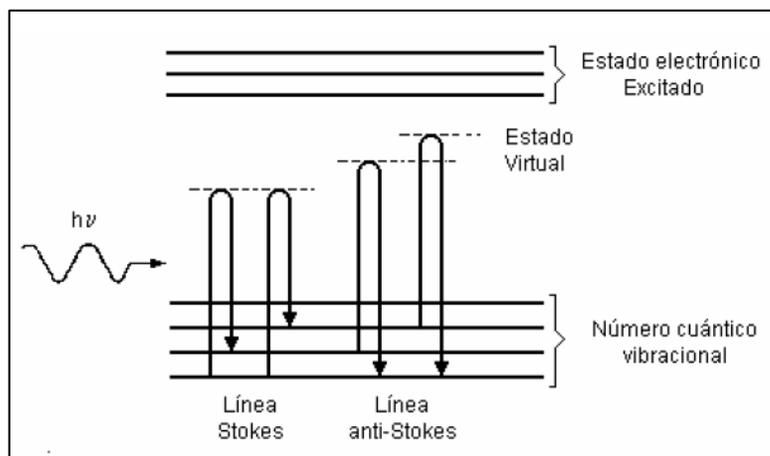


Figura 46. Diagrama energético de molécula con efecto Raman

Para que una molécula experimente el efecto Raman es necesario que la luz incidente genere un cambio en el momento dipolar de la molécula. La dispersión de Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes (Figura 46) y sus frecuencias equivalen a la suma y diferencia de las frecuencias de luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, estos pierden energía en forma equivalente a la energía utilizada en la vibración de las moléculas (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba en un estado vibracional o rotacional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la luz incidente (efecto Raman anti-Stokes); siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía respecto al inicial (Pérez y col., 2005).

Las frecuencias obtenidas por el haz dispersado son separadas gracias a un monocromador. Este consiste en un filtro paso-banda que está sintonizado mecánicamente basado en una rejilla dispersiva que permite separar las frecuencias espacialmente (Figura 46).

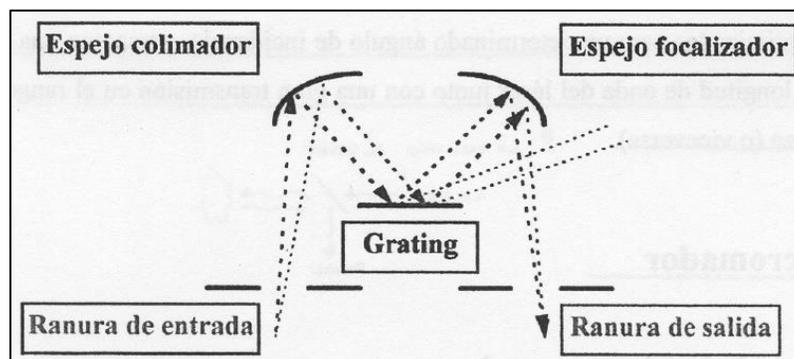


Figura 47. Esquema de un monocromador

La luz dispersada pasa a través de la ranura de entrada y llega al espejo colimador, el cual lleva el haz de luz hacia el grating. Este último es una delgada ranura de difracción formada por un gran número de rendijas equidistantes, las cuales dispersan los diferentes componentes de longitud de onda angularmente, es decir, a cada frecuencia obtenida de la luz dispersada le corresponde un ángulo de salida determinado. Posteriormente, un segundo espejo focaliza todos los componentes dispersados hacia la ranura de salida.

Por último, los fotones de la luz dispersada son transformados por un detector en una señal eléctrica digital, la cual es procesada por un computador.

G. Reflectancia difusa de infrarrojo (DRIFTS)

Esta técnica es un tipo de espectroscopía infrarroja que proporciona información química y estructural de cualquier superficie sólida. Cuando la radiación infrarroja alcanza la superficie de la muestra, puede ocurrir uno o varios procesos: la luz puede adsorberse, reflejarse desde la superficie o puede penetrar la muestra antes de dispersarse. Si los centros de dispersión están ordenados aleatoriamente, se genera una reflectancia difusa (Accardo y col., 2014). Así, cuando una muestra sólida es irradiada con energía, se produce un cambio rotacional y vibracional de los átomos y moléculas que la componen, el cual es único para cada especie y se muestra con un espectro característico. De este modo, es posible identificar las especies presentes en la superficie del catalizador.

La fracción de la intensidad reflejada (I_R) en relación a la intensidad total incidente (I_0) depende de los índices de refracción del aire y la muestra que se analizará (n_1 y n_2).

Para el caso en que la luz incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia cero), se cumple lo siguiente:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad /1.12/$$

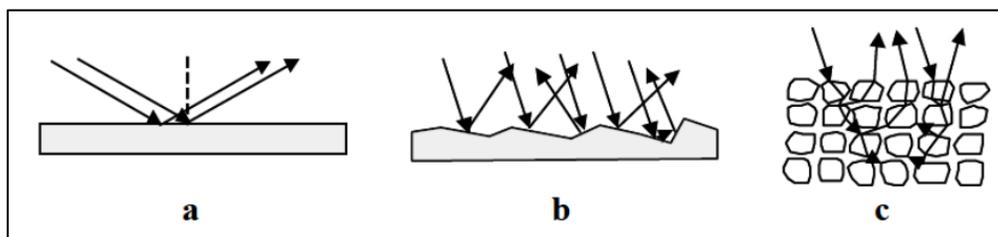


Figura 48. Reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado

En la situación en que la luz incidente choque contra una superficie especular, se tendrá un cambio en la dirección del haz de luz sin cambiar el medio por donde se propaga, el haz de luz reflejado saldrá con el mismo ángulo con que la superficie fue incidida (Figura 48a). Por otro lado, si se trata de una superficie irregular, la interfase de este material implica superficies orientadas en distintos ángulos. La luz incidente es reflejada en diferentes ángulos, fenómeno denominado reflectancia difusa (Figura 48b). Por último, si el haz incide sobre una superficie de material particulado (Figura 48c), la luz puede ser reflejada, penetrar en capas interiores y reflejarse aleatoriamente, refractarse, dispersarse o incluso absorberse, dependiendo de la composición de la muestra (Nieto, 2008). En este último caso, la intensidad de la luz se verá atenuada según la Ley de Lambert-Beer.

$$A = \varepsilon * c * l \quad /1.13/$$

Así, la absorción de radiación (A) dependen de la longitud del camino óptico (l), de la concentración de la especie que absorbe (c) y la constante específica de absortividad molar de la especie (ε).

La Reflectancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier (DRIFTS) se basa en recoger la radiación reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), llevarla a un detector y determinar la composición de la superficie de la muestra sólida. En consideración a esto, el camino óptico (Figura 49) cuenta con una serie de espejos que permiten lograr dicho objetivo

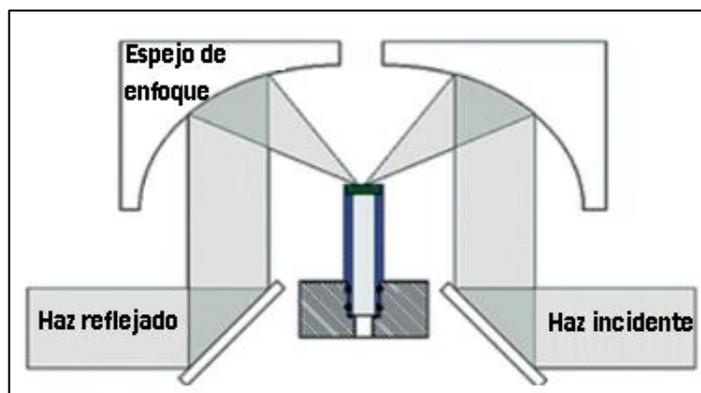


Figura 49. Esquema de camino óptico del haz IR en DRIFTS

El haz incide en un primer espejo y es reflejado hacia un espejo de enfoque, éste dirige el haz de luz hacia la muestra, la cual se encuentra mezclada de forma homogénea con bromuro de potasio (KBr), lo que permite ampliar la señal al funcionar como una matriz transmisora de radiación infrarroja. Luego, el haz que sale de la muestra en distintas direcciones es recogido por un segundo espejo de enfoque, el que refleja la luz hacia un cuarto espejo que dirige la luz hacia el detector (Figura 49).

H. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido SEM (*Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, la cual se ha usado extensamente en el estudio de tópicos como nanoestructuras y catálisis heterogénea (Palacio y col., 2012).

La idea básica del funcionamiento de un equipo SEM consiste en que se genera un haz de electrones de alta energía (EI), que mediante un sistema de lentes ópticas se focaliza y se hace incidir en el plano “xy” sobre la muestra que se desea estudiar. Una vez que el haz de electrones (EI) impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE). Los SE se generan por la colisión de los átomos superficiales del material con el haz de electrones incidente, son de baja energía y como provienen de la superficie del material otorgan información morfológica (topográfica) de la muestra. Cabe destacar que los SE son mayor en cantidad respecto a los EI, razón por la cual se sabe que los SE no son meramente electrones

incidentes que fueron reflejados por la muestra. Además, es posible que se produzcan SE1 y SE2, donde estos últimos consisten en electrones secundarios que se generan hasta una o dos capas interiores y chocan con algún átomo del material.

Por otro lado, los electrones retrodispersados (BSE) son electrones que alcanzan a viajar mucho más al interior de la muestra, sin embargo, estos en ningún momento colisionan con un átomo de la muestra. A pesar de esto, los BSE otorgan información sobre el material debido a que son perturbados en su viaje por los campos magnéticos de los núcleos atómicos, pudiendo ser desviados en ángulos superiores a 180° .

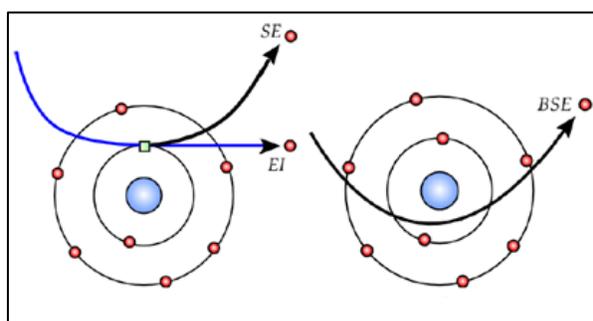


Figura 50. Formación de electrones SE y BSE

La formación de la imagen digital es posible mediante un software que interpreta la cantidad de electrones (SE y BSE) y a cada zona le asigna un color en escala de grises, considerando que las zonas donde se detecta mayor número de electrones se le asigna un color más blanco y las zonas con menor número un color más oscuro.