



UNIVERSIDAD DE CHILE – FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO

**“SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y
LA DETERMINACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA
EN EL ABATIMIENTO DE NAFTALENO Y OTROS
CONTAMINANTES PRODUCIDOS DURANTE LA
COMBUSTIÓN DE LEÑA”**

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

Química Ambiental

FERNANDA BELÉN VENEGAS LLANOS

Director Seminario de Título:
Dr. Sichem Guerrero Ruz

Profesor Patrocinador:
Dr. Antonio Galdámez Silva

Junio 2018
Santiago - Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

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:

Fernanda Belén Venegas Llanos

“SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS Y LA DETERMINACIÓN DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN EL ABATIMIENTO DE NAFTALENO Y OTROS CONTAMINANTES PRODUCIDOS DURANTE LA COMBUSTIÓN DE LEÑA”

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 _____

Profesor Patrocinador: Dr. Antonio Galdámez Silva _____

Comisión Revisora y Evaluadora

Presidente Comisión: _____

Evaluador: _____

Santiago de Chile, Junio 2018.

Biografía



El día 10 de noviembre del año 1994 en la pacífica ciudad de La Serena llega como primogénita a la familia Venegas Llanos, Fernanda. Como hija única, sus padres Aurelio y Gabriela siempre le han dado lo mejor de sí, tanto en lo afectuoso como en la entrega hacia su crecimiento personal y apoyo incondicional.

La mayor parte de su formación fue en el Colegio Seminario Conciliar de La Serena, el cual le inculcó valores y un innato afecto a la institución, maestros y compañeros por su calidad y cercanía, afecto reconocido por todos los Seminaristas.

Viendo siempre a la química como un desafío, descubre la carrera de Química Ambiental por lo que decide emprender su camino a Santiago previo a una larga insistencia para que se comprendiera su decisión. Ya en Santiago, Fernanda se empieza a rodear de personas que resultan ser su soporte en una ciudad desconocida para ella.

Hoy, al culmine de su etapa como estudiante de pregrado Fernanda espera ser un aporte en la sociedad en el área de las ciencias ambientales para que luego de este largo recorrido sembrando semillas finalmente puedan dar frutos.

Dedicatoria

Con mi más sincero cariño... Gracias...

A mis padres, Aurelio y Gabriela. Si bien, el camino no fue fácil ya me encuentro en el final y vienen muchos más caminos en dónde dejar huella. Como familia nos queda como lección que si uno se lo propone todo es alcanzable. Gracias por confiar y creer en mis capacidades y por estar ahí siempre que lo he necesitado, todo esto es por ustedes.

A Blacky, mi perro. Jamás vas a leer esto, pero tu percibes todo lo que sentimos por ti, tanto yo como mis padres. Gracias por existir en nuestras vidas.

A los Seminaristas en Santiago. Gracias por los momentos compartidos. Especialmente a Claudio, por ser un soporte fundamental en este periodo.

A los Seminaristas de La Serena. Por siempre darme una palabra sincera y sin tapujos, Vale, Sofí, Jessica, Fca y Romina, quedan muchos momentos por compartir.

A los amigos fugaces de Universidad y los que permanecen. Aunque nuestros caminos tomen distintos rumbos no perdamos el lazo de amistad que creamos.

A mis primas, las hermanas que nunca tuve. Gracias por las distracciones necesarias, por preocuparse por mí y por estar presentes en el día a día.

A aquellos amores. Gracias por entregar gratos momentos y por permitirme estar en una parte de sus vidas. Buenos como malos periodos, todo es un aprendizaje.

Y finalmente, gracias a las posibilidades que da la vida. Si bien, las dificultades están presentes, al ser perseverante todo se puede alcanzar, e incluso sobrepasar.

Agradecimientos

Al Colegio Seminario Conciliar de La Serena, a sus maestros y maestras, por entregarme las herramientas necesarias para enfrentar los primeros años de Universidad.

A Marisol Aravena, por ayudarme a mí como al resto de mi compañeros y compañeras en todos los pasos que conlleva el proceso de “la tesis”.

A la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en especial al Dr. Antonio Galdámez por permitirme realizar la unidad de investigación en el Laboratorio de Química del Estado Sólido y por aceptar ser mi profesor patrocinador en el presente Seminario de título. La excelente disposición con su alumnado debe ser destacada.

Con distinción, agradecer al Laboratorio de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Universidad de los Andes y por sobre todo a mi profesor director Dr. Sichem Guerrero por darme un espacio en el laboratorio para desarrollar el presente Seminario de Título. Su sabiduría y templanza hicieron que el ambiente de trabajo en el Laboratorio fuera muy grato para mí como para el resto de los tesisistas.

Y Finalmente, agradecer al Proyecto Fondecyt Regular 1160721 por permitir realizar el presente trabajo.

Índice de Contenidos

Biografía.....	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Índice de Contenidos.....	v
Índice de Tablas	viii
Índice de Figuras	ix
Lista de Abreviaturas	xii
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT	xiv
I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes generales	1
1.1.1 Contaminación intradomiciliaria durante la combustión incompleta de la leña	1
1.1.2 Reglamentación del uso de leña en Chile	2
1.1.3 Uso de catalizadores para reducir emisiones de COVs en estufas a leña...3	3
1.2 Antecedentes específicos.....	6
1.2.1 Características de los catalizadores	6
1.2.2 Síntesis del soporte del catalizador.....	8
1.2.3 Actividad catalítica	10
1.3 Hipótesis y Objetivos	11
1.3.1 Hipótesis	11
1.3.2 Objetivo General.....	11
1.3.3 Objetivos específicos.....	11
II. MATERIALES Y METODOLOGÍA	13
2.1 Reactivos y Equipos Utilizados.....	13
2.1.1 Reactivos Líquidos	13
2.1.2 Reactivos Sólidos	13
2.1.3 Reactivos Gaseosos	14
2.1.4 Equipos	14

2.2 Preparación Catalizadores	19
2.2.1 Método de Microemulsión Inversa.....	19
2.2.2 Filtración al vacío para eliminación de compuestos orgánicos	22
2.2.3 Calcinación	23
2.2.4 Método de Impregnación Húmeda	24
2.3 Técnicas de Caracterización.....	26
2.3.1 Área específica BET y distribución de tamaño de poro	26
2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)	27
2.3.3 Espectroscopia Raman.....	27
2.3.4 Reducción con Temperatura Programada (TPR).....	28
2.3.5 Espectroscopia de Reflctancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier (DRIFTS)	29
2.4 Actividad de Catalizadores.....	30
2.4.1 Reducción de NO con CO en presencia de oxígeno.....	30
2.4.2 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de CO ₂	32
2.4.3 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de H ₂ O	32
2.4.4 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de carbón	32
2.4.5 Oxidación de Naftaleno con O ₂	33
2.4.6 Oxidación de Naftaleno y CO	33
2.4.7 Reducción de NO con CO y Naftaleno	34
2.4.8 Adición de otros contaminantes en el efluente de NO, CO y Naftaleno ..	34
III. RESULTADOS	36
3.1 Actividad catalítica de los catalizadores	36
3.1.1 Efecto del espesor de la capa de Sm ₂ O ₃ CeO ₂ en los catalizadores K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	36
3.1.2 Efecto de la adición de CO ₂	39
3.1.3 Efecto de la adición de H ₂ O	41
3.1.4 Efecto de la adición de carbón.....	43
3.1.5 Oxidación de Naftaleno	45
3.1.6 Oxidación de Naftaleno y otros contaminantes.....	50
3.1.7 Durabilidad del catalizador de tipo core-shell.....	52

3.2	Área específica BET y distribución de tamaño de poro.....	56
3.3	Difracción de Rayos X (XRD).....	62
3.4	Espectroscopia Raman	64
3.5	Reducción con Temperatura Programada (TPR)	68
3.6	Espectroscopia de Reflectancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier (DRIFTS)	71
3.7	Comparación con catalizador sintetizado en base a metales nobles	82
3.8	Discusión general	84
IV.	CONCLUSIONES	89
V.	BIBLIOGRAFÍA	91
ANEXOS	99
A.	Notación de soportes y catalizadores preparados en cada serie.	99
B.	Fundamento técnicas de caracterización	100
B.1.	Área específica BET y distribución del tamaño de poro.....	100
B.2.	Difracción de Rayos X (XRD)	103
B.3.	Espectrometría Raman	105
B.4.	Reducción con Temperatura Programada (TPR)	107
B.5.	Espectrometría de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS)	108
B.6.	Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo	109

Índice de Tablas

Tabla 1. Rampa de temperaturas para la calcinación en mufla de los catalizadores.....	23
Tabla 2. Soportes y catalizadores preparados en este estudio.....	26
Tabla 3. Rampa de temperatura para la oxidación de catalizador en O ₂ para TPR	28
Tabla 4. Rampa de temperatura para reducción de catalizador en H ₂ /Ar para DRIFTS .	29
Tabla 5. Rampa de temperatura para reducción del catalizador con H ₂ /Ar para medición de actividad catalítica.....	31
Tabla 6. Porcentajes de conversión máximos de CO y NO en el catalizador completo de las 4 series sintetizadas.....	36
Tabla 7. Área superficial BET y volumen de poro para Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ , Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ y K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂	62

Índice de Figuras

Figura 1. A) Estructura química del Naftaleno ($C_{10}H_8$) y B) Naftaleno en estado sólido	5
Figura 2. Soporte del catalizador del tipo core-shell o núcleo-carcasa.....	7
Figura 3. Esquema ilustrativo de la síntesis del soporte del catalizador.....	8
Figura 4. Línea de flujo o unidad de reacción.....	15
Figura 5. Horno de alta temperatura (izquierda) y reactor tubular de cuarzo con catalizador en su interior (derecha)	16
Figura 6. Montaje experimental de la extensión de la línea de flujo para la simulación de COVs	17
Figura 7. Esquema ilustrativo de la extensión de la línea de flujo.....	18
Figura 8. Representación esquemática de los soportes de tipo núcleo-carcasa diferenciadas en el espesor de la capa de CeO_2	19
Figura 9. Preparación soporte del catalizador	20
Figura 10. Precipitado correspondiente al soporte del catalizador	21
Figura 11. Soporte del catalizador posterior al procedimiento de filtración al vacío	22
Figura 12. Soporte del catalizador $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ luego del procedimiento de calcinación.....	23
Figura 13. Solución de nitrato de cobre y soporte del catalizador previo al procedimiento de impregnación	24
Figura 14. Actividad catalítica con CO y NO en A) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (5.0 nm), B) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm), C) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (1.0 nm) y D) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (0.5 nm)	36
Figura 15. Actividad catalítica con CO y NO en A) $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm), B) $Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm) y C) $K/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm)	39
Figura 16. Actividad catalítica con CO, NO y CO_2 en $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm)	40
Figura 17. Actividad catalítica con CO, NO y vapor de H_2O en $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm)	42
Figura 18. Actividad catalítica con CO, NO y material particulado en $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm)	44
Figura 19. Actividad catalítica con Naftaleno en A) $Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm) y B) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm). Actividad catalítica con Naftaleno y CO en C) $Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm) y D) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm).....	46
Figura 20. Actividad catalítica con CO, NO y Naftaleno en A) $Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm) y en C) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm). Formación de NO_2 en B) $Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm) y D) $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ (2.7 nm)	48

Figura 21. A) Actividad catalítica con CO, NO, Naftaleno y CO ₂ en K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) y B) Actividad catalítica CO, NO, Naftaleno, CO ₂ y material particulado en K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	51
Figura 22. Reacción de CO, NO y naftaleno en A) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) partiendo de 80°C y B) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) partiendo de 150 °C	53
Figura 23. Modelo ilustrativo del tipo de envenenamiento “fouling” de un catalizador	54
Figura 24. Reacción de CO, NO y naftaleno en K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) para la durabilidad de la actividad catalítica en el A) día 2, B) día 3, C) día 4 y D) día 5	55
Figura 25. Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ en Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	57
Figura 26. Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ en Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	58
Figura 27. Isoterma de adsorción y desorción de N ₂ en K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	58
Figura 28. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	59
Figura 29. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	60
Figura 30. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	62
Figura 31. Difractogramas XRD para (de arriba a abajo) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm), Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) y Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	63
Figura 32. Espectros Raman en reacción de CO y NO en A) Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa reducción	67
Figura 33. Espectros Raman en reacción de CO y NO en A) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa reducción	67
Figura 34. Espectros Raman en reacción de CO y NO A) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) previa reducción	68
Figura 35. TPR con H ₂ en (de arriba a abajo) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm), K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) y Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	69
Figura 36. TPR con H ₂ y deconvolución en A) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) y en B) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) con señales etiquetadas en grados centígrados	71
Figura 37. Análisis DRIFTS en flujo de CO y NO para A) Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm), B) Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) y C) K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda	73

Figura 38. Análisis DRIFTS en flujo de CO para A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda.....	75
Figura 39. Análisis DRIFTS en flujo de NO para A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda.....	77
Figura 40. Análisis DRIFTS en flujo de CO, NO y naftaleno para A) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y B) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda.....	78
Figura 41. Esquema de la reacción de CO, NO y naftaleno en presencia de oxígeno en $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y productos de reacción asociados.....	80
Figura 42. Clasificación de isotermas de adsorción de acuerdo con la clasificación IUPAC.....	101
Figura 43. Clasificación IUPAC para los ciclos de histéresis.	101
Figura 44. Difracción de rayos X en planos cristalinos de una muestra.....	104
Figura 45. Diagrama de niveles de energía para la dispersión electromagnética de Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.....	106
Figura 46. A) Reflexión especular de la radiación sobre una superficie plana, B) Reflexión en una superficie irregular y C) Reflexión difusa	108

Lista de Abreviaturas

<i>Core-Shell:</i>	Núcleo-Carcasa
COVs:	Compuestos Orgánicos Volátiles
BET:	Brunauer, Emmett y Teller
DRIFTS:	Espectroscopia de Reflectancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier
HAPs:	Hidrocarburos Aromáticos policíclicos
IR:	Infrarrojo
T (°C):	Temperatura en grados Celsius
TPR:	Reducción con Temperatura Programada
XRD:	Difracción de Rayos X

RESUMEN

La contaminación intradomiciliaria en Chile ocurre principalmente por la utilización de estufas y cocinas que utilizan leña. El uso de aparatos antiguos y leña húmeda conlleva a la combustión incompleta de este combustible, lo cual contribuye a la emisión de gases y partículas con efectos nocivos en la salud.

El presente seminario de título se basa en la síntesis y caracterización de un grupo de catalizadores sólidos, los cuales contienen cobre y potasio como fases activas, mientras que el soporte es un conjunto tipo núcleo-carcasa de óxidos de titanio y cerio, respectivamente. Estos catalizadores son capaces de convertir varios contaminantes, principalmente naftaleno, CO y NO, en compuestos inertes. Por el método de micela inversa se sintetizaron cuatro soportes utilizando diferentes espesores de la carcasa de CeO_2 y estabilizando esta fase por medio de su dopaje con samario. Además, para comprender la actividad catalítica se caracterizaron los catalizadores utilizando diversas técnicas físicas y espectroscópicas (área BET, XRD, TPR, Raman y DRIFTS).

De acuerdo con los resultados, el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ con 2.7 nm de espesor de la capa de CeO_2 , presentó la mejor actividad catalítica para la reducción de NO con CO en presencia de O_2 . Al adicionar naftaleno a la reacción, el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presentó una conversión completa de todos los contaminantes. Por otra parte, el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ mostró conversión completa de CO y NO y un máximo de conversión de naftaleno de 66% a los 350 °C. Estos catalizadores, libres de metales nobles, utilizados en condiciones adecuadas, constituyen una alternativa para utilizarlos en estufas y así reducir los contaminantes en el interior de hogares.

ABSTRACT

Indoors pollution in Chile mainly occurs by the use of stoves based on the use of firewood. The use of old stoves and humid firewood lead to the incomplete combustion of this fuel, which contributes to the emission of gases and particle matter with harmful effects on health.

The present thesis is based on the synthesis and characterization of a set of solid catalysts, which have copper and potassium as active phases, whereas the support is a core-shell ensemble of oxides of titanium and cerium, respectively. These catalysts are able to convert several pollutants, mainly naphthalene, CO and NO, into inert compounds. By means of the reverse micelle method, four supports were synthesized using different thicknesses of the CeO₂ shell and stabilizing this phase by doping it with samarium. Additionally, in order to understand the catalytic activity, the catalysts were characterized using physical and spectroscopic techniques (BET, XRD, TPR, Raman and DRIFTS).

According to the results, the K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ catalyst with 2.7 nm thickness of the CeO₂ layer, presented the best catalytic activity for the reduction of NO with CO in the presence of O₂. When adding naphthalene to the reaction, the Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ catalyst showed a complete conversion of all the pollutants. On the other hands, the K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ catalyst showed complete conversion of CO and NO, as well as a maximum conversion of naphthalene of 66% at 350 °C. These catalysts, free of noble metals and used in suitable conditions, constitute a viable alternative for using them in stoves and thus, being able to reduce pollutants from home indoors.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Contaminación intradomiciliaria durante la combustión incompleta de la leña

Al hacer énfasis en el uso de leña como fuente energética, la principal distinción de ella recae en su relación con las emisiones atmosféricas que su utilización genera. Al ser excesivas, implican impactos negativos tanto en el medio ambiente nacional como a nivel global, incrementando los contaminantes presentes en la atmósfera (Ramanathan & Feng, 2009) .

La combustión incompleta de la leña es especialmente importante si ésta presenta altos porcentajes de humedad. Al igual que otros tipos de combustibles sólidos que se combustionan en artefactos de baja eficiencia, tales como estufas o fogones abiertos, afectan la calidad del aire tanto en la atmósfera como en los espacios interiores donde se lleva a cabo la combustión. Ello tiene como consecuencia la generación de efectos adversos para la salud (Clark y col., 2013; OMS, 2015) como enfermedades respiratorias, cardiovasculares y muertes prematuras (Lee y col., 2012) (Zhang & Smith, 2007). Es así, como a nivel global la contaminación intradomiciliaria produce alrededor de 1,5 millones de muertes al año por los riesgos que se le han asociado (OMS, 2005).

El aire contaminando proveniente de la quema inadecuada de leña contiene cantidades excesivas de Material Particulado (MP), Monóxido de Carbono (CO), Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Benceno, Butadieno, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs), entre otros, los cuales ocasionan diversos efectos nocivos en la salud de la población (Ministerio de Energía, 2014).

1.1.2 Reglamentación del uso de leña en Chile

En nuestro país, la leña es una fuente energética de primera necesidad ya que es utilizada principalmente para calefaccionar y cocinar en hogares. De hecho, es el segundo componente más relevante en la matriz energética, antecediendo al petróleo (Ministerio de Energía, 2014).

Debido a su bajo coste económico, alta disponibilidad y fácil acceso (CNE, 2008; Ministerio de Energía, 2015), este combustible es fundamental sobre todo para el segmento residencial y rural en la zona centro-sur del país. En estas zonas, su uso se concentra principalmente en los meses de invierno y además representa un innegable arraigo cultural. De esta manera, cerca de un 90% de la población de la zona centro-sur cuenta con un artefacto a leña para uso doméstico (CNE, 2008).

Para contrarrestar los costos ambientales que el uso de la leña genera, el Ministerio del Medio Ambiente promulgó el Decreto N°39, correspondiente a una norma de emisión de material particulado para los artefactos que combustionen o puedan combustionar leña y otros derivados de la madera. Este decreto establece límites de emisión para artefactos nuevos que tengan una potencia menor o igual a 25 kW, excluyéndose de la norma a calderas, chimeneas de pared, braseros y parrillas. Además, se implementó el Programa

de Fomento Productivo dirigido a comerciantes y productores de leña seca y otros combustibles o energéticos destinados para calefacción residencial. Recientemente, se ha implementado en ciudades del país como Temuco y Padre Las Casas, la Guía de Calefacción Sustentable. Esta guía consiste en un programa de recambio de calefactores a fin de acceder a un equipo nuevo de mayor eficiencia. Con esto último condicionado a la entrega del antiguo calefactor y/o cocina. De esta manera, se reducen las emisiones de distintos contaminantes generados por la combustión residencial a leña.

Sin embargo y a pesar de estas medidas, las ciudades antes mencionadas y otras ciudades del Sur de Chile como Rancagua, Osorno, Coihaique, entre otras, siguen permaneciendo con altos índices de contaminación (OMS, 2016). Por lo tanto, se debe tener en consideración otro tipo de medidas con la finalidad de generar una solución complementaria y de mayor peso.

1.1.3 Uso de catalizadores para reducir emisiones de COVs en estufas a leña

La catálisis ambiental constituye un interesante enfoque en la aplicación de catalizadores tanto en el área de investigación (Yogo & Ishikawa, 2000) como aplicaciones prácticas para la reducción de emisiones de estufas a leña. De hecho, tal enfoque ha sido importante en países como Alemania y Estados Unidos, los cuales utilizan catalizadores en base a metales nobles como platino, paladio (moreCat, 2011) y rubidio (chimCat, 2011).

Cuando la leña presenta altos porcentajes de humedad y es utilizada en estufas, su combustión incompleta emite una mezcla de gases y partículas que contaminan el aire intradomiciliario.

De la gran gama de contaminantes que se origina en la combustión de leña, la exposición a los HAPs, tales como benzopireno o antraceno, se ha relacionado con la incidencia de cáncer y otras enfermedades crónicas, incluyendo trastornos reproductivos (Bolden y col., 2017), además de provocar efectos agudos de irritación en ojos, piel, tracto respiratorio e intestinal (European Chemical Agency, 2018). Dentro de los HAPs, algunos compuestos tienen una alta volatilidad que los hacen parte de los Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs). Estos últimos representan un importante desafío, pues son compuestos que tienen una elevada toxicidad para la salud humana y además contribuyen a la formación de compuestos fotoquímicos, generando un impacto notable en la calidad del aire (Colman y col., 2016; Li y col., 2009).

De la gran variedad existente de COVs, se ha demostrado que el naftaleno suele estar en grandes concentraciones en el efluente de estufas a leña (CENMA, 2011). Estructuralmente es un compuesto aromático bicíclico (Figura 1A) que presenta naturaleza tóxica, fuerte olor y es un potencial formador de Ozono (O_3) en la atmósfera (Vu y col., 2008).

La exposición a naftaleno en contacto reiterado puede producir eritema y dermatitis, así como trastornos crónicos al dañar o destruir glóbulos rojos en el torrente sanguíneo ocasionando anemia hemolítica. Asimismo, el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos, utilizando resultados de estudios en animales, llegó a la conclusión que el naftaleno tiene poder cancerígeno (Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR], 2005).

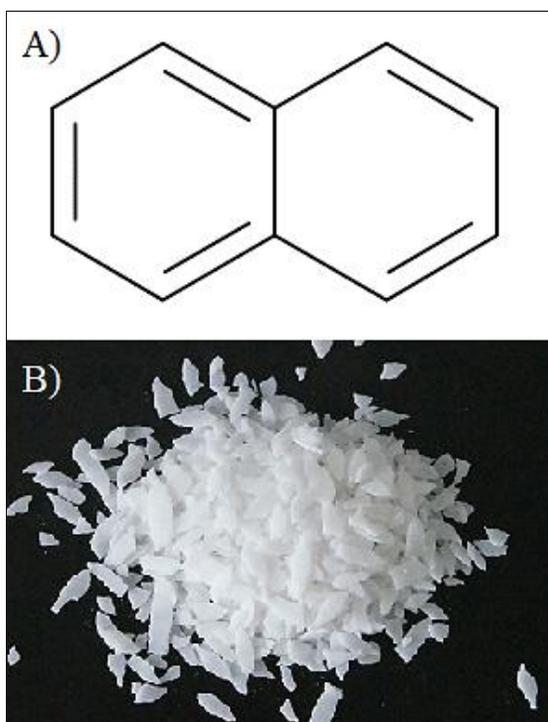


Figura 1. A) Estructura química del Naftaleno ($C_{10}H_8$) y B) Naftaleno en estado sólido

Por lo anterior, se ha asignado al naftaleno dentro del grupo C correspondiente a posible carcinógeno humano (United States Environmental Protection Agency [USEPA], 1986).

Desde el punto de vista de investigación, el naftaleno tiene propiedades adecuadas para ser un compuesto representativo de los HAPs, tales como un bajo peso molecular, estado sólido (Figura 1B) en condiciones ambientales y baja presión de vapor. Estas características hacen que el naftaleno sea una molécula ideal para su estudio a nivel de laboratorio en distintos procesos de abatimientos de HAPs.

El uso de catalizadores en base a metales nobles, han sido muy utilizados en la oxidación de COVs (Liotta, 2010). Sin embargo, la presencia de metales nobles en los

sistemas catalíticos eleva el precio final de las estufas. De hecho, este tipo de estufas no son comercializadas en Chile. No obstante lo anterior, en las últimas décadas ha crecido el interés en utilizar catalizadores basados en metales de transición y otro tipo de elementos que presentan un buen rendimiento en la oxidación de CO y naftaleno (Ferrandon y col., 1999). Por ejemplo, la adición de óxidos metálicos a óxido de titanio (TiO_2) incrementa la actividad catalítica en la combustión de metano, naftaleno y CO (Cerde y col., 2006). También el óxido de cerio (CeO_2) presenta una alta actividad frente a la oxidación de naftaleno, además de una alta capacidad de adsorción para este compuesto (García y col., 2006). Otros metales, como el cobre por ejemplo, han demostrado una alta capacidad de oxidación de COVs (Kim & Shim, 2008).

En base a estos antecedentes, este trabajo plantea la síntesis de un catalizador sin metales nobles, basado en un soporte de óxido de titanio y óxido de cerio, y que contenga cobre. Este catalizador incorporaría las características favorables que por separado se reportan en literatura y que llevarían a la oxidación de naftaleno en conjunto con el abatimiento de CO y NO en condiciones oxidantes.

1.2 Antecedentes específicos

1.2.1 Características de los catalizadores

Un catalizador presenta dos piezas fundamentales: el soporte sólido y la fase activa. El soporte sólido es la matriz dónde es depositada la fase activa, por lo que debe ser poroso y presentar una alta área superficial para que así los agentes activos se dispersen en toda su superficie. Por otro lado, la fase activa es aquella que está a cargo de la actividad

catalítica y puede estar constituida por un metal (Pt, Au, Rb, Cu, etc.), un óxido (TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , etc.) o una mezcla de ellos.

Con respecto al soporte del catalizador, se sabe que el CeO_2 muestra una combinación de alta área superficial y buenas propiedades redox, que en conjunto son factores importantes para la oxidación catalítica del naftaleno (García y col., 2006; Ndifor y col., 2007). Algo similar se ha comprobado con catalizadores mixtos de CeO_2 - ZrO_2 (Bampenrat y col., 2008). Asimismo, Aranda y colaboradores en el año 2010 demostraron que los catalizadores de cerio presentan una alta actividad para la oxidación de naftaleno en CO_2 .

Particularmente, el catalizador a sintetizar en este trabajo presentará un soporte del tipo *core-shell* (Figura 2), el cual consistirá en un núcleo (*core*) de TiO_2 cubierto por una capa de óxido de cerio (IV) (*shell*) que será estabilizado con óxido de samario (III).

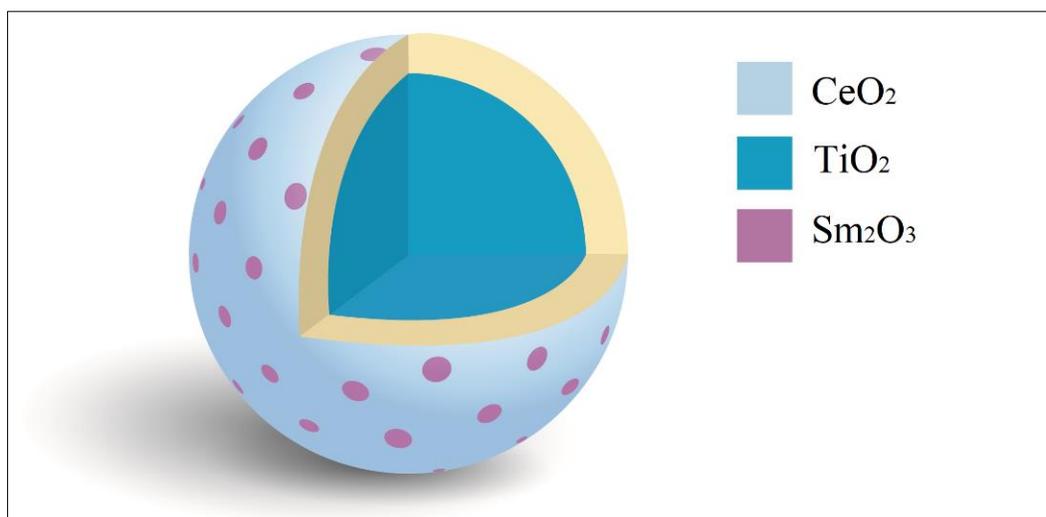


Figura 2. Soporte del catalizador del tipo *core-shell* o núcleo-carcasa.

La adición de samario permite la estabilidad térmica del óxido de cerio durante la reacción, y con ello, que la movilidad de especies de oxígeno superficial desde la fase de cerio sea más factible (Sriubas & Laukaitis, 2015).

1.2.2 Síntesis del soporte del catalizador

A través del método de micela inversa o microemulsión se sintetizarán los catalizadores. Una micela inversa es un sistema constituido por 3 partes: i) una fase acuosa (interior), ii) su entorno (medio), el cual corresponde a una fase orgánica que en el presente estudio será isooctano (C_8H_{18}) y, iii) un tensoactivo, el cual en este caso es un surfactante comercial (Tomadol 91-6). Este último está conformado por una cadena de alcohol polietoxilado, con un promedio de 6 unidades de óxido de etileno por mol de alcohol (cadena de hidrocarburos de longitud media de 10 carbonos).

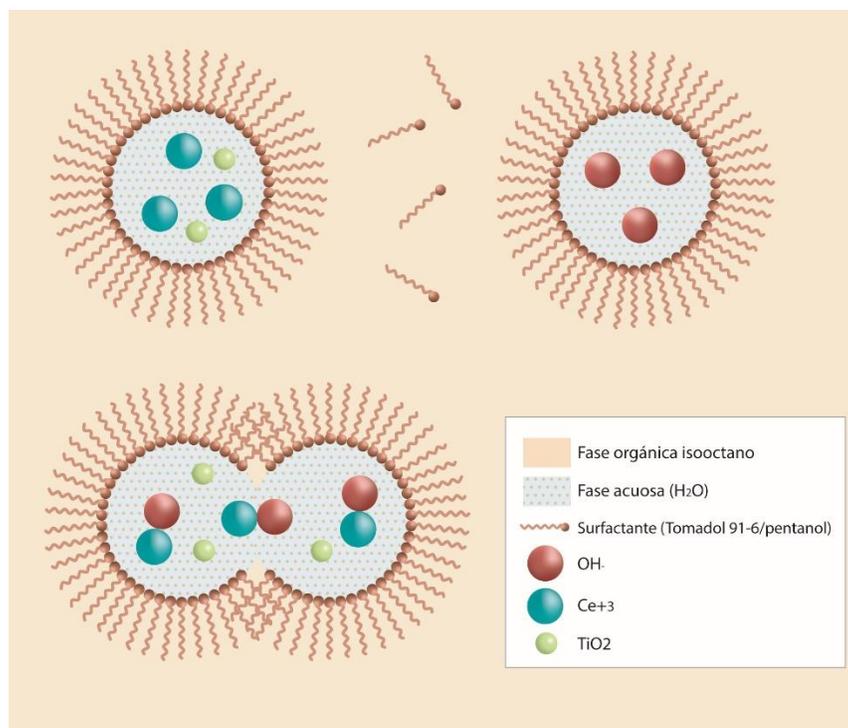
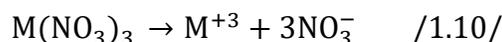


Figura 3. Esquema ilustrativo de la síntesis del soporte del catalizador.

Asimismo, la adición de cantidades controladas de pentanol otorgan estabilidad en la micela (Zarur y col., 2000). Si bien, esta micela inversa a simple vista es homogénea, molecularmente es heterogénea (Eriksson y col., 2004), lo cual se representa esquemáticamente en la Figura 3.

De acuerdo con el esquema anterior, durante la síntesis del soporte del catalizador, en la fase acuosa de la micela inversa (interior) ocurre la hidrólisis de los precursores que dan lugar a los sólidos (nitratos metálicos), lo cual se observa en la primera micela inversa de la Figura 3:



Luego, ocurre precipitación debido a la adición de una segunda solución de micela inversa que contiene amoníaco en solución:



De esta manera se obtiene el hidróxido del metal:



Este precipitado es recuperado de la solución y se calcina en aire para lograr el óxido final, el cual corresponde al soporte del catalizador.



La proporción correcta de los constituyentes de la micela inversa ya mencionados son los que determinan la estructura interna ideal para la formación de una micela inversa,

ya que si la proporción no es la adecuada es posible la formación de una micela o una fase bicontinua.

1.2.3 Actividad catalítica

Con respecto a la fase activa del catalizador, se ha demostrado que el óxido de cobre es capaz de oxidar una serie de contaminantes tales como CO (Sun y col., 2015), NO (Sierra & Urquieta, 2014) y MP (Lin y col., 2011). El cobre soportado especialmente en ZrO_2 presenta una gran actividad de conversión en las reacciones de oxidación de CH_4 y CO (Aguila, 2010). En adición, el cobre soportado en otros óxidos metálicos como Al_2O_3 , TiO_2 y CeO_2 es capaz de oxidar COVs (Kim & Shim, 2008; Palacio y col., 2008; Vu y col., 2008). Para potenciar la actividad del cobre se ha probado que, al ser combinado con metales alcalinos como el rubidio ha dado una respuesta de ser activo en la adsorción y reducción de NO en condiciones de oxidación (Bormann y col., 2016). Además, catalizadores con soporte Al_2O_3 a medida que incrementan su basicidad incrementan su almacenamiento de NO_x para su posterior reducción (Takeuchi & Matsumoto, 2004). Así también ocurre con la presencia de sodio, otro metal alcalino que ha demostrado incrementar la adsorción catalítica de NO en presencia de cobre y CeO_2 (Guerrero y col., 2012).

Es por lo anterior, que el presente estudio propone utilizar un catalizador que presente como fase activa una mezcla de cobre y potasio teniendo como soporte nanopartículas de óxido de titanio recubiertas por óxido de cerio dopado en samario (denotado $Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$). Este catalizador será utilizado en el abatimiento de COVs, particularmente de naftaleno, en combinación con CO, NO y otros contaminantes como

material particulado y CO₂. Para ello, se simulará una mezcla modelo simplificada que represente el efluente desde una estufa de calefacción domésticas a leña.

1.3 Hipótesis y Objetivos

1.3.1 Hipótesis

Es posible utilizar materiales sólidos con alta capacidad de oxidación, como el uso de cobre y potasio soportados en óxidos de alta área superficial tipo núcleo-carcasa CeO₂@TiO₂ (núcleo de TiO₂ y carcasa de CeO₂), para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles desde espacios interiores calefaccionados a leña.

1.3.2 Objetivo General

Determinar la efectividad de un catalizador basado en cobre y potasio para la eliminación de naftaleno y otros contaminantes desde la combustión de biomasa en condiciones controladas.

1.3.3 Objetivos específicos

- ✓ Determinar la carga óptima del catalizador, variando el espesor de la capa de CeO₂ e incorporando fases activas de cobre y potasio para el abatimiento de COVs, particularmente naftaleno.
- ✓ Determinar la actividad catalítica frente a naftaleno, CO y NO utilizando un reactor de flujo pistón con control de temperatura, considerando la adición de H₂O, CO₂ y material particulado en la reacción de combustión.
- ✓ Determinar la durabilidad del catalizador en el tiempo con respecto al abatimiento

de naftaleno.

- ✓ Determinar las características del catalizador a través de diversas técnicas físicas y espectroscópicas.
- ✓ Determinar si la actividad del catalizador de tipo *core-shell* es comparable a los catalizadores basados en metales nobles utilizados en el abatimiento de contaminantes desde la combustión de biomasa.

II. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 Reactivos y Equipos Utilizados

Para la preparación y caracterización de los catalizadores se utilizaron distintos reactivos y equipos que se describen a continuación.

2.1.1 Reactivos Líquidos

- 91-6 Tomadol (surfactante), Air Products.
- 1-Pentanol 98,5% ($C_5H_{12}O$), Merck p.a.
- Isooctano 99,5% (C_8H_{18}), Merck p.a.
- Amoniacó (NH_3), Merck p.a.
- Etanol (C_2H_6O), Merck p.a.
- Acetona (C_3H_6O), Merck p.a.
- Agua destilada.

2.1.2 Reactivos Sólidos

- Nitrato de Cerio (III) Hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), Sigma-Aldrich p.a.
- Nitrato de Samario (III) Hexahidratado ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), Sigma-Aldrich p.a.
- Nitrato de Cobre (II) Hidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$), Sigma-Aldrich p.a.
- Óxido de Titanio (TiO_2), Sigma-Aldrich p.a.
- Hidróxido de Potasio (KOH), Merck.
- Bromuro de Potasio (KBr), Pike Technologies.

- Naftaleno (C₁₀H₈), Sigma-Aldrich.
- Negro de humo (Printex-U, Orion Engineered Carbons).

2.1.3 Reactivos Gaseosos

- Argón (Ar), LINDE
- Oxígeno (O₂), LINDE
- Helio (He), LINDE
- Mezcla de monóxido de carbono (CO/He, 2500 ppm de CO), LINDE
- Mezcla de hidrógeno con argón (5% H₂/Ar), LINDE
- Mezcla de óxido de nitrógeno balanceado en helio (5% de NO), LINDE
- CO₂, INDURA

2.1.4 Equipos

- Espectrómetro Raman (XploraOne, HORIBA) con celda de reacción (LINKAM)
- Espectrómetro de masas cuadrupolar de alto vacío (OmniStar GSD 320 O Series, Pfeiffer Vacuum)
- Espectrómetro de infrarrojo de rango medio (IRPristige21, Shimadzu) equipado con celda de gases e 2.4 m de largo equivalente (Pike) y celda de reflexión difusa (Pike).
- Placa calefactora (Modelo JK-DMS-HS, JKI)
- Balanza analítica (Modelo AUX220, SHIMADZU)
- Mufla (Modelo Lindberg/Blue M Moldatherm, Thermo Scientific)
- Estufa

- **Línea de flujo o unidad de reacción:**

A través de la línea de flujo o unidad de reacción (Figura 4) es posible realizar las experiencias de actividad de reacción en soportes y catalizadores al permitir fluir adecuadamente los reactivos gaseosos (CO, CO₂, He, NO, O₂, vapor de agua) a través de tuberías de acero inoxidable de 1/8 pulgadas hacia el reactor de flujo pistón.



Figura 4. Línea de flujo o unidad de reacción.

Además, la línea de flujo cuenta con un horno de alta temperatura tipo Split de 1500W (ATS) con termocupla, un set de controladores de masa (HORIBA-STECH), un controlador de temperatura, un detector de conductividad térmica TCD (Gow-Mac), flujómetros de masa, rotámetros y válvulas de paso de flujo que permiten el control de los gases.

Dentro del horno, se encuentra un reactor tubular de cuarzo (Figura 5) de 56 cm de longitud y 1 cm de diámetro. La salida del reactor se encuentra conectada con un espectrómetro de infrarrojo (IRPrestige-21, SHIMADZU) con celda de reacción de largo equivalente de 2,4 m (PIKE) y celda de reflectancia difusa con control de temperatura (PIKE).

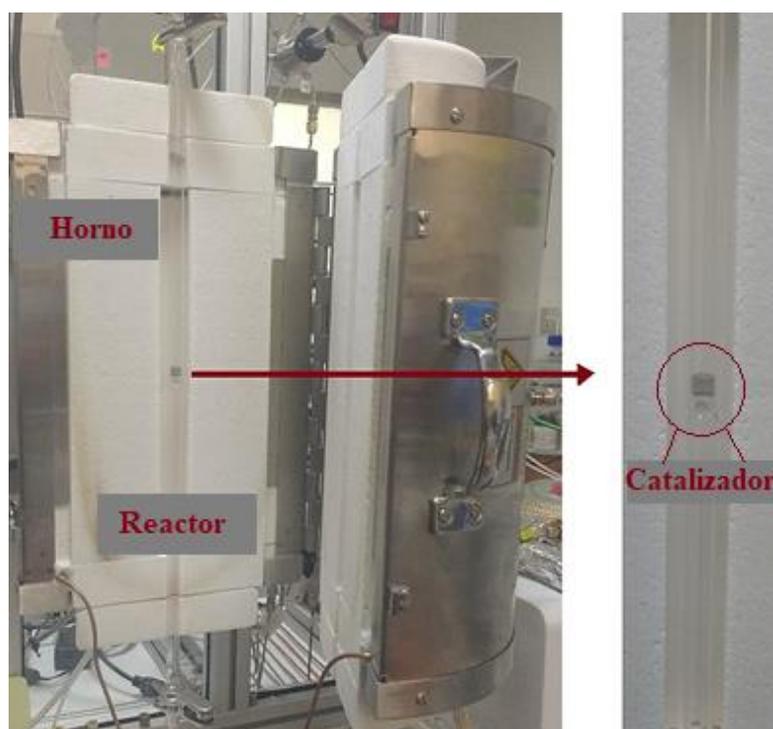


Figura 5. Horno de alta temperatura (izquierda) y reactor tubular de cuarzo con catalizador en su interior (derecha)

Además, para hacer efectiva la experiencia correspondiente a la simulación de COVs se implementó una extensión en la línea de flujo (Figura 6) consistente en la adición de un baño de agua (JKI Water Bath, Modelo JK-WB-2A), un extractor de aire (EAC tipo TD-2000/315), lámparas de luz infrarroja, un condensador, un controlador de temperatura, fundas térmicas y materiales de vidrio.

El extractor conduce hacia una campana extractora el naftaleno gaseoso en caso de fugas. Las lámparas de luz IR y las fundas térmicas mantienen calefaccionado el montaje experimental para evitar que el naftaleno se condense en otros sectores de la línea de reacción y cause contaminación en otras vías.



Figura 6. Montaje experimental de la extensión de la línea de flujo para la simulación de COVs

En la Figura 7 se aprecia el montaje experimental de la extensión de la línea de flujo esquemáticamente. Se observan los materiales de vidrio adicionados que permiten el paso de los gases en la dirección correcta.

Desde la línea de flujo (E) los gases de interés entran por la pieza de vidrio adicionada y se dirigen hacia la salida "A". Más adelante los gases de interés se encuentran con naftaleno sólido en un contenedor de vidrio dentro de un baño de agua.

El baño de agua permite que el naftaleno en fase sólida alcance la presión de vapor adecuada para generar la fase gas. Luego, los gases de reacción arrastran la fase vapor del naftaleno saliendo todos por “B” y luego entrando a través de “C” al reactor que contiene el catalizador.

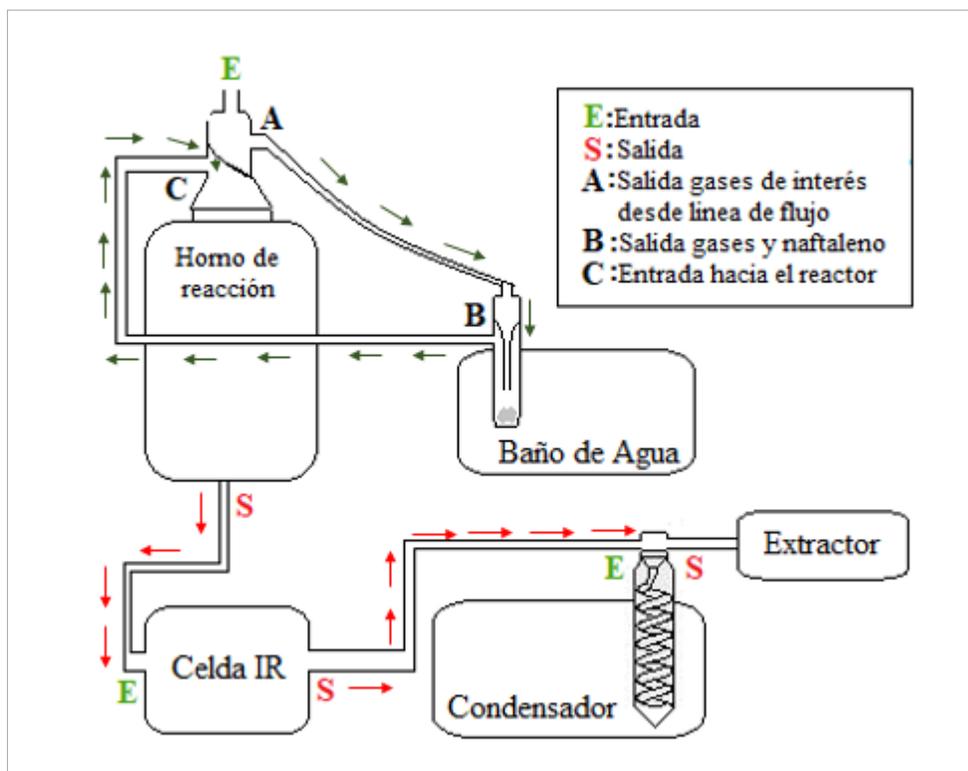


Figura 7. Esquema ilustrativo de la extensión de la línea de flujo

Ocurrida la reacción, los gases salen por el reactor hacia la entrada de la celda de reacción dónde son analizados por el espectrómetro de infrarrojo. Los gases salen de la celda de reacción y llegan a la entrada del condensador ambientado con hielo que recibe al naftaleno remanente en fase gaseosa y lo condensa. Finalmente, los gases sin capacidad de condensar salen del condensador hacia una campana de extracción.

2.2 Preparación Catalizadores

Utilizando etapas sucesivas que se describirán a continuación, se prepararon los catalizadores conteniendo las fases activas de cobre y potasio soportados en nanoesferas de TiO_2 recubiertas con CeO_2 y dopado en samario, y de aquí en adelante denotado $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

2.2.1 Método de Microemulsión Inversa

Se sintetizaron 4 soportes de catalizador del tipo *core-shell* $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ utilizando el método de microemulsión inversa, el cuál determinará la estructura molecular del catalizador y la forma en que se dispersarán las fases activas en la superficie del soporte.

Los soportes se diferencian en el espesor de la capa de CeO_2 (carcasa) siendo estos 5.0, 2.7, 1.0 y 0.5 nm representando diferentes cargas de cerio y, a su vez, de samario (Figura 8). Los diversos soportes representados por estas cuatro preparaciones permitirán determinar cuál catalizador es el más óptimo para el abatimiento de contaminantes.

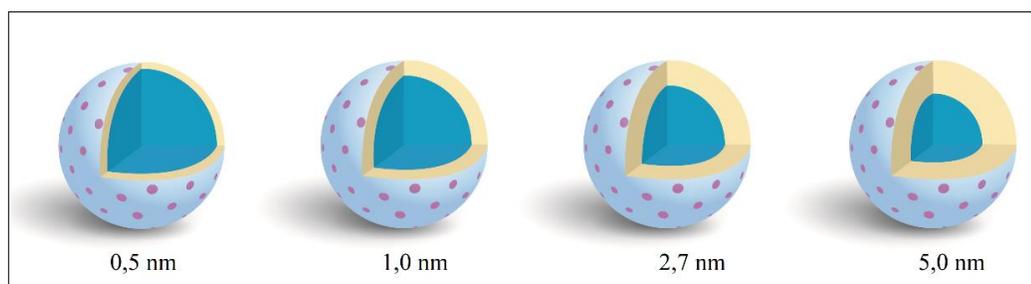


Figura 8. Representación esquemática de los soportes de tipo núcleo-carcasa diferenciadas en el espesor de la capa de CeO_2 .

Para preparar cada uno de los soportes $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ se siguió el siguiente procedimiento: En un matraz de fondo redondo se adicionó un volumen de

Tomadol 91-6 y pentanol al 98,5% estando bajo agitación constante por un tiempo adecuado para homogenizar. A esta solución se le denominó Solución Madre. Luego, en otro matraz de fondo redondo se preparó la “Solución 1” consistente en un volumen de Solución Madre, isooctano y amoniaco al 25%, quedando en agitación por un tiempo adecuado. Para la preparación de la “Solución 2” en un matraz de fondo redondo se adicionó un volumen de Solución Madre, isooctano y diluidas en un adecuado volumen de agua destilada las sales de nitrato de cerio (III), nitrato de samario (III) y óxido de titanio (IV).



Figura 9. Preparación soporte del catalizador

Posteriormente, la “Solución 1” se trasvasó hacia un embudo de decantación y se agregó por goteo con velocidad constante (1 gota por segundo) a la “Solución 2” bajo agitación intensa y a temperatura ambiente. El montaje experimental se observa en la Figura 9.

Terminado el correspondiente traspaso por goteo de la “Solución 1” hacia la “Solución 2”, se bajó la agitación de intensa a moderada quedando la mezcla por una noche bajo campana.

Al día siguiente, a la mezcla obtenida se le adicionó un volumen de Acetona y se incrementó la agitación a intensa por 1 hora. Finalmente, el matraz de fondo redondo se dejó en posición diagonal y en reposo por 2 días bajo campana para hacer efectiva la precipitación del soporte del catalizador (Figura 10).

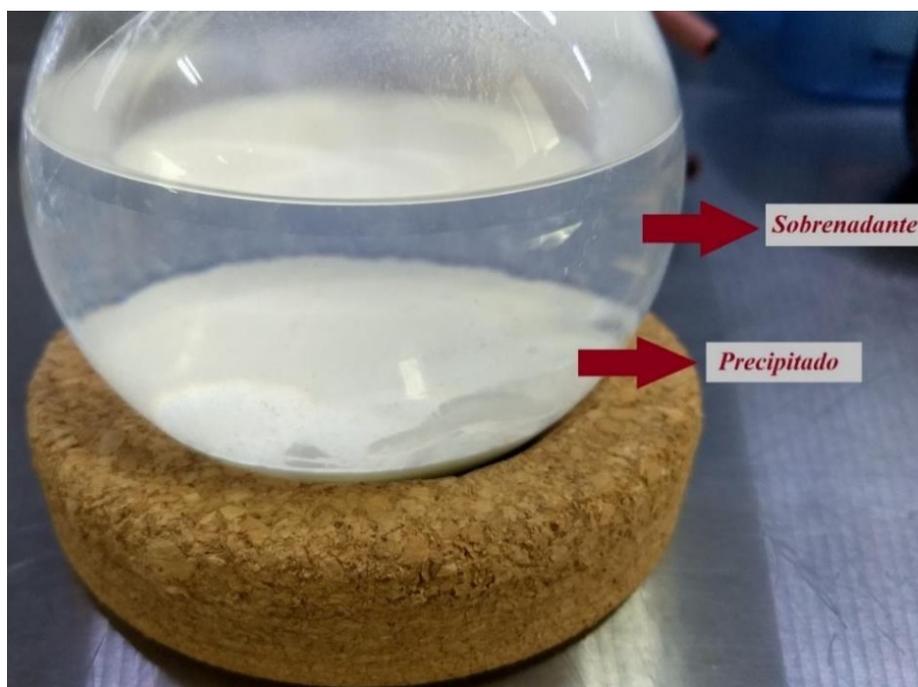


Figura 10. Precipitado correspondiente al soporte del catalizador

2.2.2 Filtración al vacío para eliminación de compuestos orgánicos

El sobrenadante que corresponde principalmente a compuestos orgánicos fue extraído hacia un vaso precipitado por medio de una pipeta y propipeta siendo considerados desechos. El precipitado obtenido correspondiente al soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el sobrenadante que quedó sin extraer fueron filtrados al vacío por medio de un matraz Kitasato mientras simultáneamente se adicionó etanol para lavar el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Para filtrar los soportes $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de 5.0 y 2.7 nm de espesor de capa de CeO_2 fue utilizado un filtro de 12 a 15 μm de tamaño de poro, en cambio, para los soportes $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de 1.0 y 0.5 nm de espesor de CeO_2 fue utilizado un filtro de 4 a 7 μm de tamaño de poro.

Una vez filtrado el soporte del catalizador (Figura 11) se dejó en reposo bajo campana por una noche para secado a temperatura ambiente y se protegió con papel aluminio para evitar su contaminación.

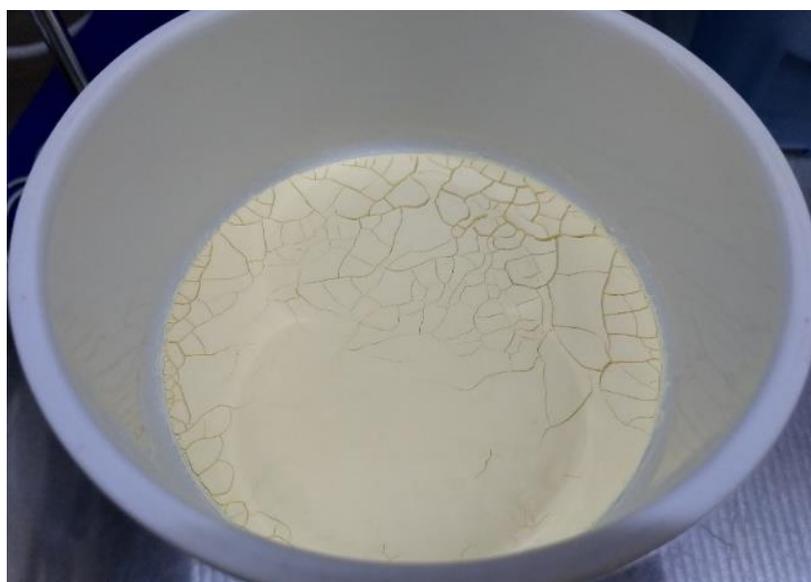


Figura 11. Soporte del catalizador posterior al procedimiento de filtración al vacío

Al día siguiente, por medio de una espátula se extrajo del papel filtro el soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ hacia un crisol y mediante la mano de un mortero se homogenizó hasta dejar el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ sin partículas gruesas.

2.2.3 Calcinación

El crisol que contiene al soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ fue calcinado en una mufla hasta 500°C utilizando la rampa de temperatura descrita en la Tabla 1.

Tabla 1. Rampa de temperaturas para la calcinación en mufla de los catalizadores.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tiempo (minutos)
0 a 100	30
100	30
100 a 500	60
500	60

. La calcinación como etapa sucesiva de la preparación del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ permite eliminar trazas de orgánicos y nitratos desde los precursores.



Figura 12. Soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ luego del procedimiento de calcinación.

Terminada la calcinación, el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ es guardado en un vial para su posterior análisis (Figura 12).

2.2.4 Método de Impregnación Húmeda

Para los cuatro soportes $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ sintetizados se utilizó el método de impregnación húmeda a través de nitrato de cobre e hidróxido de potasio. En primer lugar, se impregnó con nitrato de cobre. Para ello, una masa del soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ se agregó a una solución acuosa conteniendo una cantidad adecuada de nitrato de cobre (Figura 13) y se mantuvo en constante agitación por medio de una varilla.

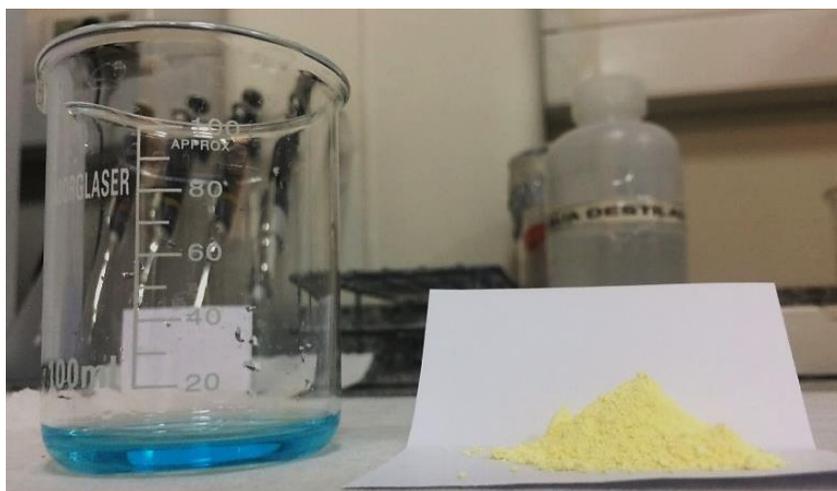


Figura 13. Solución de nitrato de cobre y soporte del catalizador previo al procedimiento de impregnación

En el presente seminario de título el contenido o carga de Cu sobre el soporte se define como el porcentaje de peso del metal con respecto a la masa de soporte, donde para todos los soportes impregnados la carga de Cu fue de 2,5% p/p. Consecutivamente, el

soporte ya impregnado con Cu se dejó en una placa calefactora a 55°C y se agitó constantemente por medio de una varilla hasta evaporar todo el líquido. Luego, se dejó por una noche a 110°C en estufa. Al día siguiente, el catalizador de Cu, y de aquí en adelante denotado $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se traspasó a un crisol y siguió el procedimiento de calcinación. La calcinación permite eliminar impurezas remanentes del proceso de impregnación y además induce la cristalización de las fases del catalizador. Una vez terminada la rampa de temperatura, el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ es guardado a temperatura ambiente en un vial para posterior análisis.

Para el caso de la impregnación con potasio, se utilizó KOH para preparar una solución 0,67 M equivalente a un contenido o carga de un 5% de potasio por gramo de catalizador.

Del catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ dispuesto en el vial, se masó una cierta fracción la cual fue recubierta con un volumen adecuado de la solución de KOH ya dispuesta en un vaso precipitado y se mantuvo en constante agitación por medio de una varilla. Luego, el catalizador de Cu y K, $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se dejó en una placa calefactora a 55°C y se agitó constantemente hasta secado para luego ser dejado por una noche a 110°C en estufa. Al día siguiente, el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ se traspasó a un crisol para dar paso al procedimiento de calcinación. Una vez terminada la rampa de temperatura, el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ es guardado a temperatura ambiente en un vial para su posterior análisis. Para aquellos soportes en que se varió la cantidad de CeO_2 , se utilizó el mismo procedimiento de impregnación de cobre y potasio.

Para una mejor comprensión del presente estudio, la Tabla 2 muestra la lista de los catalizadores y soportes preparados (para mayores detalles ver Anexo A).

Tabla 2. Soportes y catalizadores preparados en este estudio

Serie	Soporte/Catalizador	Serie	Soporte/Catalizador
1	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)	3	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
	Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)		Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
	K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)		K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
2	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	4	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	K/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		-

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Área específica BET y distribución de tamaño de poro

Las mediciones se realizaron en un equipo de adsorción Nova-e Series marca Quantachrome Instruments de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Para este análisis las muestras son inicialmente desgasificadas a 200°C en vacío por alrededor de una hora para eliminar agua fisisorbida. Luego, se enfría hasta temperatura ambiente y se realizan las mediciones a la temperatura de licuefacción de nitrógeno (-196 °C). Las mediciones fueron realizadas en Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la serie con mejor actividad catalítica. El fundamento de la técnica se detalla en el Anexo B.1.

2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Con el fin de obtener los patrones de difracción y así analizar la composición de las muestras, se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X modelo D8 Advance marca Bruker de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Se analizaron las muestras empleando una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ a una velocidad de barrido de 0,02 grados por minuto en el rango 20° a 80° en 2θ . Las muestras analizadas correspondieron a $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica. El fundamento de la técnica se detalla en el Anexo B.2.

2.3.3 Espectroscopia Raman

Las muestras se analizaron a través del Microscopio Raman Xplora Plus marca HORIBA Scientific equipado con una celda de reacción de acero inoxidable marca LINKAM. El catalizador dispuesto en la celda fue calcinado o reducido a 500°C en un flujo $10\text{ cm}^3/\text{min}$ de O_2 o H_2/Ar , respectivamente. Luego, se mantiene el flujo y la temperatura se deja constante a 350°C . Se dejan fluir los gases de reacción correspondientes a CO y NO en presencia de oxígeno y se realiza el análisis cada 5 minutos por una hora siendo utilizada una radiación de luz monocromática de 532 nm. Las mediciones fueron realizadas en $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie con mejor actividad catalítica, dónde para todos ellos se utilizó una porción de muestra diluida en KBr en una relación 1:6 (muestra:KBr). El fundamento de la técnica se detalla en el Anexo B.3.

2.3.4 Reducción con Temperatura Programada (TPR)

Con el fin de estudiar la reducibilidad de los catalizadores, se llevaron a cabo experimentos de reducción con temperatura programada (TPR). En el reactor se cargan 0,1 g de catalizador sobre lana mineral y se calcina a 300°C en un flujo de 10 cm³/min de O₂ de acuerdo con la rampa de temperatura de la Tabla 3.

Tabla 3. Rampa de temperatura para la oxidación de catalizador en O₂ para TPR

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 a 100	30
100	30
100 a 300	30
300	60

Terminada la calcinación, el reactor se enfría hasta temperatura ambiente y se deja fluir Ar por 10 minutos a través de la línea de reacción mientras la temperatura en el reactor se estabiliza. Luego, sin pasar por el reactor se deja fluir a H₂/Ar a 10 cm³/min por la línea de reacción (bypass). Ya homogenizado el flujo, se da el paso hacia el reactor para comenzar la reducción incrementando la temperatura a 10°C/min hasta llegar a los 650°C dónde se da por finalizada la reacción. La especiación de los gases a la salida del reactor se analiza por medio de un espectrómetro de masas, el cual permite el posterior análisis de los espectros de reducción. El procedimiento anterior se realizó en Sm₂O₃CeO₂@TiO₂,

Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la serie con mejor actividad catalítica. El fundamento de la técnica se detalla en el Anexo B.4.

2.3.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier (DRIFTS)

Se homogenizaron en un mortero una cierta masa de catalizador junto con KBr en relación 1:10, respectivamente. En una celda de reflectancia difusa de acero inoxidable con control de temperatura se cargó la mezcla homogeneizada. El catalizador fue reducido en H₂/Ar con un flujo de 10 cm³/min de acuerdo con la rampa de temperatura de la Tabla 4.

Tabla 4. Rampa de temperatura para reducción de catalizador en H₂/Ar para DRIFTS

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
21 a 350	30
350	60

Terminada la reducción del catalizador se fluye Ar y He por la unidad de reacción por 5 minutos. Luego, los gases son dirigidos hacia una campana de extracción sin pasar por la celda de reacción (bypass) con un flujo total de 50 cm³/min y con una composición de 500 ppm de NO, 10% de O₂ y 1% de CO equilibrado en He. Transcurrido 5 minutos, los gases de reacción son dirigidos hacia la celda de reflectancia difusa que se mantiene a una temperatura de 350°C, para luego dar inicio a la reacción.

Para la adición de naftaleno a la reacción de reducción de NO con CO, se utiliza un baño de agua con un evaporador de naftaleno a 40 °C para mantener una presión de vapor adecuada de este compuesto durante la reacción. Para evitar la condensación de naftaleno en las líneas de flujo, se utilizaron fundas térmicas y lámparas de luz infrarroja. Luego y una vez que los gases ya se han homogenizado (CO, NO y O₂, He), se dirigen hacia el evaporador de naftaleno arrastrando este compuesto e iniciando la reacción, quedando el flujo total de 50 cm³/min, compuesto de 500 ppm de NO, 10% de O₂, 1% de CO y 500 ppm de naftaleno, todo balanceado en He.

Los espectros son registrados por el espectrómetro de infrarrojo cada 5 minutos por 1 hora aproximadamente para su posterior análisis. El procedimiento anterior para la reacción de reducción de NO con CO se realizó en Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la serie con mejor actividad catalítica y para la reacción con adición de naftaleno se realizó en Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la misma serie. El fundamento de la técnica se detalla en el Anexo B.5.

2.4 Actividad de Catalizadores

2.4.1 Reducción de NO con CO en presencia de oxígeno

Para estudiar la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, se cargan 0.42 g del catalizador en el reactor tubular de cuarzo sobre una cantidad moderada de lana mineral. Con la finalidad de eliminar impurezas, humedad y reducir el catalizador, la muestra se contacta con un flujo de H₂/Ar de 10 cm³/min a 500°C por tres horas. El

catalizador es reducido según la rampa de temperatura descrita en la Tabla 5. A continuación, el reactor se enfría y se deja fluir Ar por 10 minutos por la línea de flujo para no dejar trazas de H₂. Mientras se estabiliza la temperatura del reactor se fluye He por la línea de flujo y por la celda de reacción del espectrómetro de infrarrojo.

Luego, por la unidad de reacción y sin pasar por el reactor (bypass) se dejan fluir los gases de interés que presentan un flujo total de 50 cm³/min compuesto de 500 ppm de NO, 10% de O₂ y 1% de CO balanceado en He.

Tabla 5. Rampa de temperatura para reducción del catalizador con H₂/Ar para medición de actividad catalítica

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)
0 a 100	30
100	30
100 a 500	60
500	60

Una vez alcanzado el tiempo de homogenización de los gases por la línea de flujo se dejan fluir hacia el reactor para comenzar la reacción, dónde el reactor es calentando utilizando una rampa de temperatura de 1°C/min hasta alcanzar los 350°C dónde se da por finalizada la reacción. Los gases a la salida del reactor se dirigen hacia la celda de reacción del espectrómetro de infrarrojo (Anexo B.6) permitiendo su análisis en pasos de 5°C.

2.4.2 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de CO₂

Para estudiar la reducción de NO con CO y el efecto de la adición de CO₂ en el catalizador se sigue el mismo procedimiento anterior donde el flujo total de 50 cm³/min se compone de 1% de CO, 1% de CO₂, 10% de O₂ y 500 ppm de NO estabilizado en He.

2.4.3 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de H₂O

Para esta reacción y usando el mismo procedimiento ya descrito se utiliza un flujo total de 50 cm³/min compuesto de 1% de CO, 10% de O₂, 1% de H₂O y 500 ppm de NO estabilizado en He. La adición de agua a una velocidad de 0,0307 μL/min se logra a través de una bomba de difusión digital del modelo Legato 100 de la marca KDScientific. Los gases de reacción se dirigen hacia el evaporador arrastrando la corriente de vapor de agua y dando lugar a una concentración de 1% de vapor de agua.

Además, para evitar la condensación del agua en la línea de flujo antes del reactor, se utiliza una manta de calefacción a 120°C. Asimismo, a la salida del reactor se utiliza un condensador para recibir el vapor de agua y evitar su condensación en el espectrómetro de infrarrojo.

2.4.4 Reducción de NO con CO y efecto de la adición de carbón

Con el fin de simular la presencia de material particulado en la reacción, se mezclan 0.42 g del catalizador con 0.042 g de *negro de humo* (Printex-U, Orion Engineered Carbons), en adelante *carbón*, y se cargan en el reactor tubular de cuarzo sobre lana mineral. Luego, se continúa con el mismo procedimiento de las reacciones anteriores,

donde el flujo total es de 50 cm³/min y se compone de 1% de CO, 10% de O₂ y 500 ppm de NO, balanceado en He.

2.4.5 Oxidación de Naftaleno con O₂

Como se ha mencionado anteriormente, en representación de los COVs se utilizó naftaleno para estudiar su oxidación. Para ello se cargan 0.42 g del catalizador en el reactor tubular de cuarzo sobre lana mineral. El catalizador se reduce a 500°C por una hora en un flujo de H₂/Ar de 10 cm³/min siguiendo el mismo protocolo de la Tabla 5. Al igual que antes, terminada la reducción, el reactor se enfría hasta 50°C. A continuación, se deja fluir Ar por la línea de flujo y He por la celda de reacción del espectrómetro de infrarrojo.

Una vez estabilizada la temperatura del reactor se da inicio a la reacción de interés, dejando fluir hacia el reactor un flujo total de 50 cm³/min compuesto de 10% de O₂ y 500 ppm de naftaleno estabilizado en He.

Durante la reacción, el reactor es calentando utilizando una rampa de temperatura de 1°C/min hasta alcanzar los 350°C dónde se da por finalizada la reacción. Las muestras a la salida del reactor se dirigen hacia la celda de reacción del espectrómetro de infrarrojo permitiendo su análisis cada 5°C.

2.4.6 Oxidación de Naftaleno y CO

Para estudiar la capacidad de oxidación de naftaleno y CO se realiza el mismo procedimiento anterior, pero dejando fluir hacia el reactor un flujo total de 50 cm³/min compuesto de 10% de O₂, 1% CO y 500 ppm de naftaleno estabilizado en He.

2.4.7 Reducción de NO con CO y Naftaleno

Para la reducción de NO con CO y naftaleno se sigue el procedimiento para COVs modificando el flujo total de 50 cm³/min que se compone de 1% de CO, 10% de O₂, 500 ppm de NO y 500 ppm de naftaleno estabilizado en He.

2.4.8 Adición de otros contaminantes en el efluente de NO, CO y Naftaleno

Para adicionar CO₂ y carbón a la reacción anterior, se considera el mismo procedimiento mencionado en las actividades catalíticas ya detalladas.

III. RESULTADOS

3.1 Actividad catalítica de los catalizadores

3.1.1 Efecto del espesor de la capa de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$ en los catalizadores

$\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

Para determinar la serie de catalizadores más eficientes en el abatimiento de contaminantes de acuerdo con el espesor de la capa de CeO_2 del soporte, se utilizó el catalizador completo de cada serie ($\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$) y se estudió su actividad catalítica frente a la reacción de reducción de NO con CO en presencia de O_2 variando el espesor de la capa de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$ (Figura 14).

De las 4 series de catalizadores sintetizados, la serie de 2.7 nm de espesor de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2$ (*Serie 2*, Figura 14B) presenta un mayor porcentaje de conversión de contaminantes reduciendo un máximo de 83% de NO y oxidando un 100% de CO sobre los 320°C. Por lo tanto, esta serie de catalizadores con un espesor de 2.7 nm fue seleccionada para estudiarla en detalle. El porcentaje de conversión máximo de NO y CO para el catalizador completo de las 4 series se resumen en la Tabla 6.

La conversión de contaminantes en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (0.5 nm) (Figura 14D) y en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (1.0 nm) (Figura 14C) es menor y podría deberse a que el número de vacantes de oxígeno desde la estructura de

óxido de cerio disminuye y no logran dar capacidad para una mayor adsorción de los gases o intermediarios en la reacción.

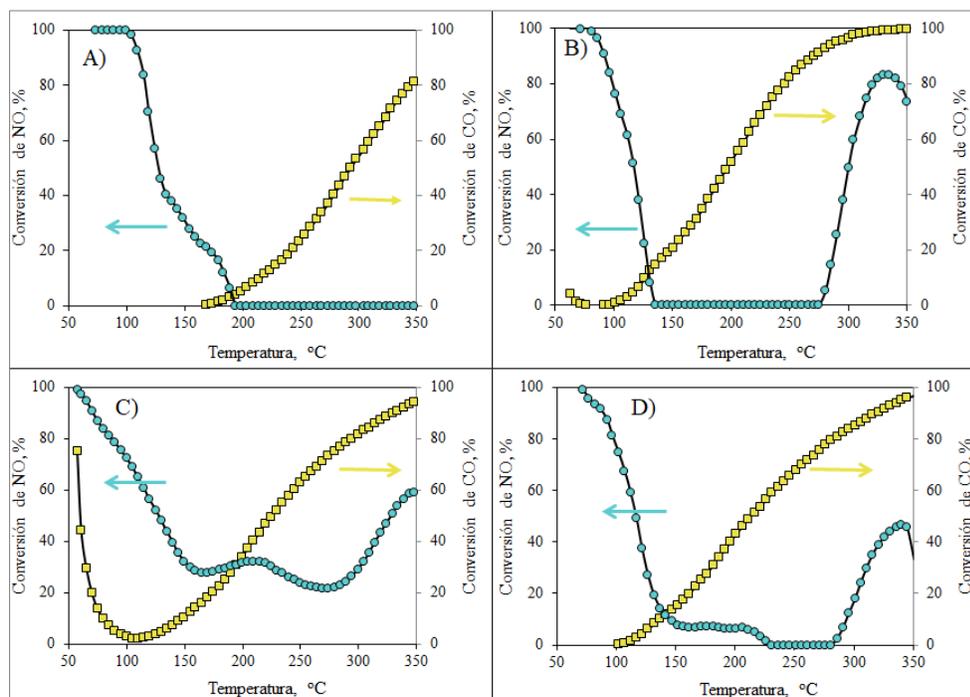


Figura 14. Actividad catalítica con CO y NO en A) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (5.0 nm), B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), C) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (1.0 nm) y D) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (0.5 nm)

Tabla 6. Porcentajes de conversión máximos de CO y NO en el catalizador completo de las 4 series sintetizadas

Catalizador	Conversión de CO (%)	Conversión de NO (%)
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)	83	0
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	100	83
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)	94	59
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)	97	50

Las vacancias de oxígeno en la estructura del óxido de cerio se atribuyen a la presencia de defectos superficiales ocasionados por dos defectos de electrones (Filtshew y col., 2016). Al parecer el óxido de titanio y el óxido de cerio en conjunto presentan un efecto positivo en estas cantidades de carga, ya que las conversiones son más altas que en el caso con mayor carga de CeO_2 , correspondiente al catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (5.0 nm) (Figura 14A). En principio, al haber más carga de óxido de cerio en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (5.0 nm), habría más vacantes de oxígeno disponibles por el aumento en la carga y grosor de esta capa en la estructura del catalizador. Sin embargo, tal grosor no permitiría que existiera interacción del CeO_2 con el núcleo de óxido titanio, lo cual llevaría a una baja conversión de los gases. Como el catalizador conteniendo una capa de CeO_2 de 2.7 nm resultó ser el más activo, este soporte se seleccionó para estudios más detallados de los catalizadores.

En consecuencia, con lo anterior, se estudió la actividad catalítica frente a la reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, en los catalizadores $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de la *Serie 2*, en conjunto con el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Todos ellos contienen una capa de 2.7 nm de espesor de CeO_2 (Figura 15).

El soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ no es activo en la conversión de NO, pero al incrementar la temperatura de reacción hasta los 350°C es capaz de oxidar CO en un 60% (Figura 15A). El catalizador $\text{K/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presenta un 68% de conversión de NO a 340°C , siendo más activo que el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ con respecto a este contaminante (Figura 15B y 15C). Además, tanto el catalizador $\text{K/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$

como el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ son altamente activos en la oxidación de CO logrando un 100% de conversión. En este sentido el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ logra un total de conversión de CO desde alrededor de 150°C , mientras que el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ logra una conversión total de CO a los 340°C . Pese a lo anterior, el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presenta en conjunto el mayor porcentaje de conversión de CO y NO.

La capacidad del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de oxidar CO se puede deber a que el cerio es capaz de almacenar y liberar oxígeno debido a la presencia de estados reducidos y oxidados ($\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$) (Trovarelli y col., 2001) facilitando la formación de CO_2 .

Por otro lado, el álcali es de importancia en la capacidad de almacenamiento de NO. Esto debido a que luego de la oxidación de NO a NO_2 , esta última molécula es muy reactiva absorbiéndose en la superficie en la forma de nitritos y nitratos (Guerrero y col., 2012) lo que es favorable para la posterior reducción.

Con respecto al catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y su alta capacidad de oxidar CO, este catalizador es reducido previo a la reacción, de manera que la fase de cobre está completamente en fase metálica. Al contactarse con los gases de reacción que contienen oxígeno, se oxida la fase metálica hacia Cu^{+2} . Es posible que este camino de oxidación y en condiciones de reacción, existan especies Cu^{+1} antes de la oxidación completa hacia Cu^{+2} . Se sabe que las especies de Cu^{+1} son el principal sitio de adsorción de CO en sitios superficiales (Xie y col., 2017) y por tanto, su presencia podría explicar la alta conversión de CO a temperaturas menores (150°C) en el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

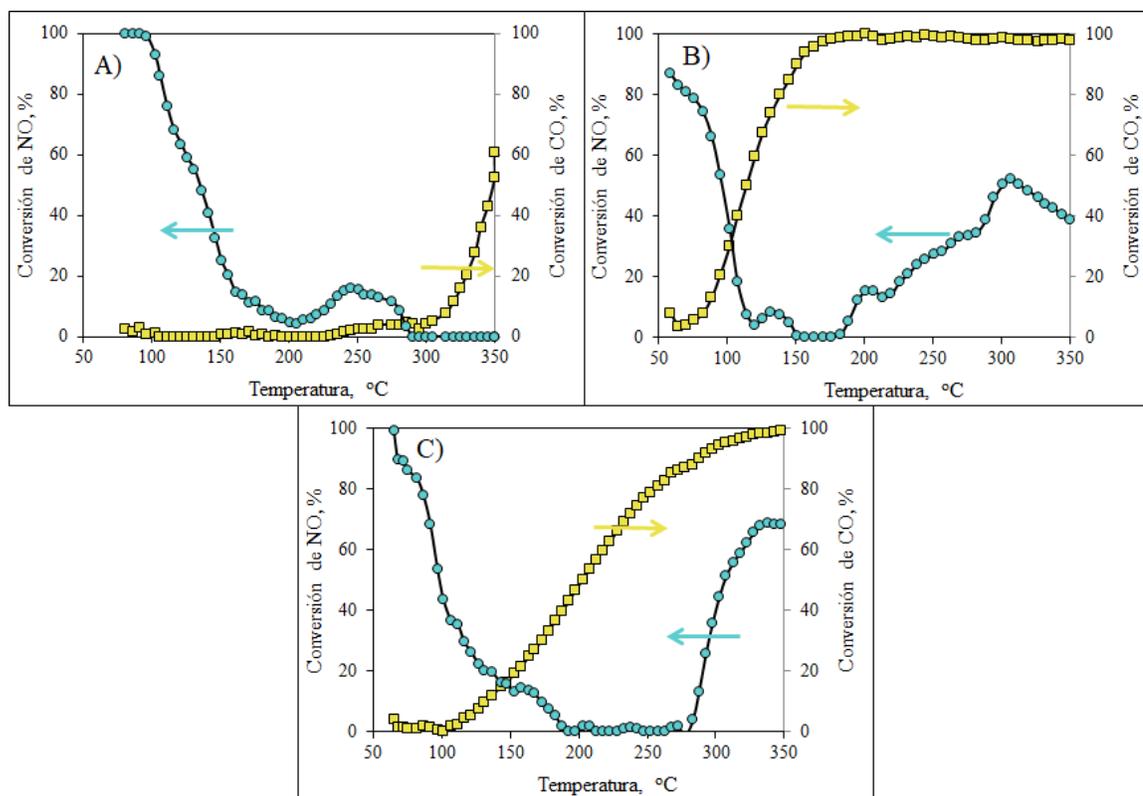


Figura 15. Actividad catalítica con CO y NO en A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

La presencia simultánea de Cu y K como fases activas incrementan la actividad catalítica en el catalizador, ya que como se mencionó anteriormente la presencia de Cu permite la adsorción de CO y, además, conduce a una oxidación in situ de NO a NO_2 (Guerrero y col., 2009). Por otro lado, la adición de un álcali incrementa la basicidad del soporte y permite el almacenamiento de NO luego de su oxidación a NO_2 .

3.1.2 Efecto de la adición de CO_2

Si a la reacción con CO y NO en el catalizador más activo (Figura 14B), es decir, en el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ con espesor de pared de 2.7 nm, se le adiciona

un flujo de CO₂ (Figura 16), se observa que la actividad catalítica del catalizador disminuye respecto a ambos contaminantes. La conversión de CO decrece de un 100% a un 94,3% y el NO disminuye su conversión de un 83% a un 58% a los 350 °C.

A pesar de la disminución de la conversión de contaminantes con el incremento de CO₂ en la reacción, la actividad catalítica del catalizador sigue siendo aceptable.

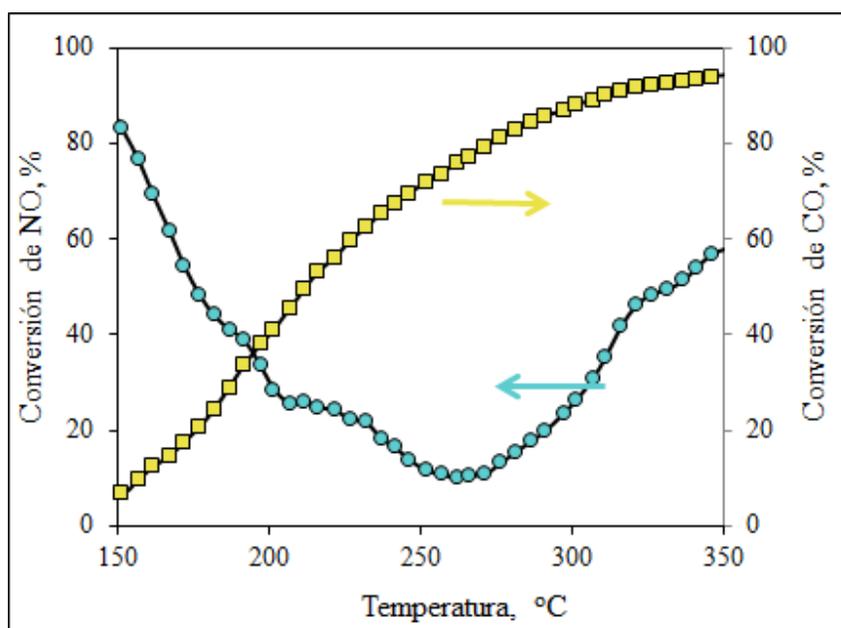


Figura 16. Actividad catalítica con CO, NO y CO₂ en K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

La presencia de CO₂ en mayor proporción en la reacción produce una competencia en la ocupación de los sitios activos del catalizador. El CO₂ desempeña un papel inhibitor en la oxidación de CO ya que a temperaturas inferiores (150°C) el catalizador es capaz de adsorber CO₂ para formar carbonatos en su superficie (Liu y col., 1999). Lo anterior se demuestra en la Figura 16, dónde a menores temperaturas de reacción (150°C) el porcentaje de conversión de CO se encuentra alrededor de un 8% en comparación con la

reacción de CO y NO (sin CO₂, Figura 14B) que presenta alrededor de un 20% de conversión a esta temperatura. Esto podría deberse a que se produce la adsorción de CO₂ en la superficie del catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), la cual competiría con la adsorción de CO, pero al incrementar la temperatura de reacción la conversión de CO aumenta por la desorción de los carbonatos en la superficie del catalizador.

Con respecto a la conversión de NO, a bajas temperaturas (150°C) la conversión parece elevada, pero este comportamiento corresponde a la adsorción física de NO en la superficie del catalizador donde se forman nitritos y nitratos (Guerrero y col., 2012). Al aumentar la temperatura, las especies se desorben y el efecto de la adsorción es menor lo que implica la disminución en la conversión de NO (López y col., 2018), pero, a altas temperaturas de reacción (superior a 300°C) se produce la reacción de reducción de NO.

Lo descrito anteriormente, ocurre de la misma manera en la reacción de reducción de NO con CO (sin CO₂, Figura 14B), a diferencia que con la presencia de un mayor flujo de CO₂, la adsorción física de NO a bajas temperaturas (150°C) en la superficie del catalizador es menor como también su conversión final. Probablemente esto se debe a la competencia entre especies de carbonatos, nitritos y nitratos que se forman sobre la superficie del catalizador al disminuir los sitios de ocupación.

3.1.3 Efecto de la adición de H₂O

La Figura 17 muestra la adición de vapor de H₂O a la reacción de reducción de NO con CO, en presencia de oxígeno, sobre el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂.

Al adicionar H_2O a la reacción hay una disminución en la conversión de CO desde el 100% hasta alcanzar un máximo de un 96% cuando la reacción se encuentra a 350°C . Por otro lado, la conversión de NO disminuye de un 83% a un 56% cuando la reacción se encuentra a 350°C .

Se debe destacar que en la conversión de NO, cuando la reacción se encuentra a bajas temperaturas (150°C), presenta una importante disminución, dónde la conversión a bajas temperaturas pasa desde un 100% (Figura 14B) hasta presentar un máximo de conversión de alrededor de un 20% al estar la presencia de vapor de H_2O (Figura 16). Esto podría asociarse a que las moléculas de vapor de H_2O compiten con la adsorción de NO sobre la superficie del catalizador (Pârvulescu y col.,1998), lo cual induce a que posteriormente a altas temperaturas de reacción la conversión de NO decaiga.

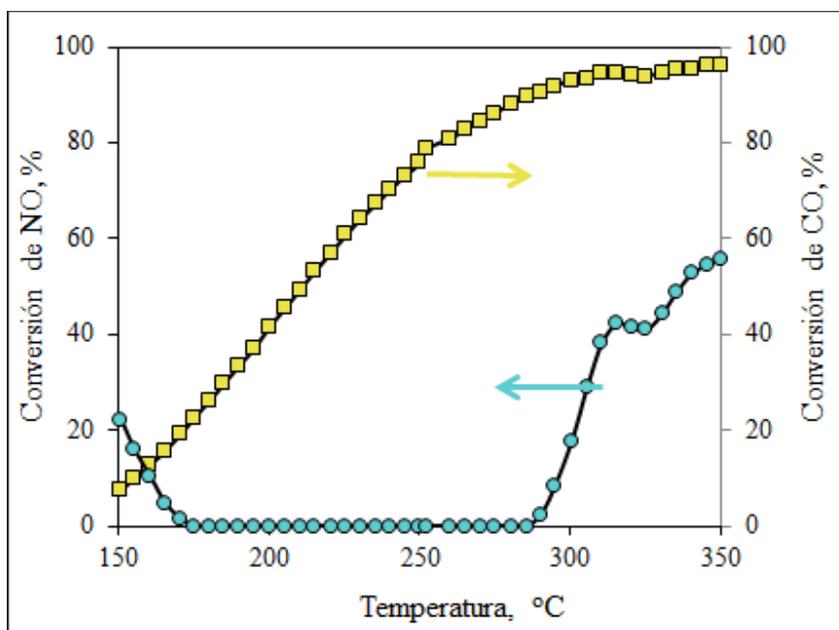


Figura 17. Actividad catalítica con CO, NO y vapor de H_2O en $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

Por otro lado, en la conversión de CO a bajas temperaturas (150°C) se observa una leve disminución en la conversión. Sin la presencia de vapor de H_2O la conversión inicial es de alrededor de un 20% (Figura 14B), en cambio, al adicionar vapor de agua a la reacción la conversión de CO a bajas temperaturas decae levemente hasta alcanzar un 10%. A pesar de lo anterior, la conversión final de CO en altas temperaturas de reacción solo decae en un 4%, por lo tanto, el CO podría presentar una mejor interacción con los sitios activos de cobre que el gas NO al estar en presencia de vapor de H_2O .

Si bien, la presencia de vapor de H_2O provoca un efecto más significativo en la actividad catalítica cuando la reacción se encuentra a bajas temperaturas de reacción, este efecto no es determinante, ya que la zona de temperatura de interés es entre 300°C y 400°C dónde la conversión de los gases CO y NO aún es aceptable en presencia de agua.

3.1.4 Efecto de la adición de carbón

La Figura 18 muestra la adición de carbón al catalizador, para simular la presencia de material particulado en la reacción de reducción de NO con CO.

Con la presencia de material particulado en la reacción de reducción de NO con CO hay una disminución en la conversión de NO alcanzando un máximo de un 65% a 350°C . Por otro lado, la conversión de CO también disminuye hasta alcanzar un máximo de conversión de un 95% a los 276°C para luego decaer a un 86% de conversión a los 350°C . La conversión de CO a bajas temperaturas (150°C) no presenta diferencias notorias al ser comparado con la reacción sin la presencia de material particulado (Figura 14B).

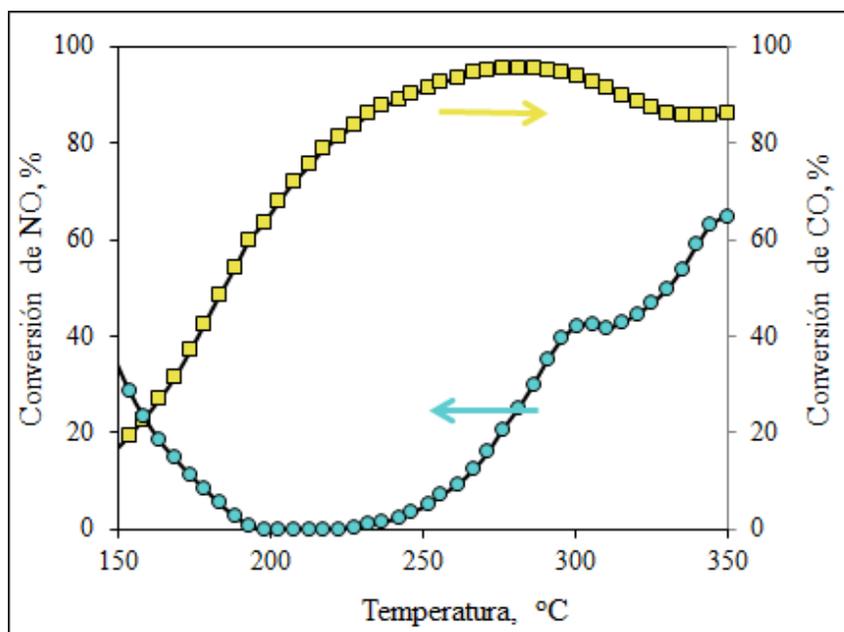


Figura 18. Actividad catalítica con CO, NO y material particulado en $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

Con respecto a la conversión de NO a bajas temperaturas (150°C) se observa que hay una disminución en la conversión alcanzando un máximo de un 36% lo cual es un decrecimiento relevante cuando se compara con la reacción a bajas temperaturas cuando no hay presencia de material particulado, dónde en ella se alcanza un 100% de conversión de NO a bajas temperaturas (Figura 14B). La disminución en la conversión del gas NO en presencia de material particulado cuando la reacción se encuentra a bajas temperaturas puede deberse a la ocurrencia de efectos de saturación de los sitios activos de la superficie (Matarrese y col., 2017).

Shuang y colaboradores (2015) demostraron a través de una revisión de diversos estudios, que la presencia de material particulado y NO en contacto con el óxido de cerio promueven un incremento en la actividad catalítica. A pesar de ello, en el presente análisis

no se observó un aumento en la conversión de los contaminantes, lo cuál pudo deberse al tipo de contacto que se utilizó entre el catalizador y el carbón. En nuestro caso, se utilizó un contacto tipo “*loose contact*”, el cual consiste en mezclar de forma suave el catalizador y el carbón. Este tipo de contacto entre el carbon y el catalizador simula la forma en que interacciona el material particulado con el catalizador al generarse durante la combustión. En cambio, otro tipo de contacto es el “*tight contact*” que consiste en mezclar el catalizador con carbón por medio de un mortero permitiendo un contacto más íntimo que contribuye a una mayor cantidad de puntos de contacto entre el carbon y las partículas del catalizador. Este último tipo de contacto ha demostrado ser capaz de entregar mayor eficiencia catalítica, por lo que en trabajos posteriores sería interesante considerar esta metodología para la aplicación del presente análisis.

3.1.5 Oxidación de Naftaleno

Para comprobar si el montaje experimental propuesto para la simulación de la adición de COVs permite la oxidación de naftaleno, se hicieron pruebas de actividad catalítica en los catalizadores $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

El naftaleno es oxidado en presencia de oxígeno en un 100% en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ desde los 250°C y en un 81,4% en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ a los 350°C mostrando una tendencia de incremento con la temperatura (Figura 19A y 19B respectivamente).

Si a la reacción anterior se le adiciona un flujo de CO, el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ oxida CO y naftaleno en un 100% desde los 230°C (Figura 19C). En cambio, el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ oxida CO en un 100%, pero, hay una

disminución en la conversión de naftaleno a un 29,3% cuando la reacción se encuentra a altas temperaturas (350°C) (Figura 19D) con una tendencia de aumento en la conversión a mayores temperaturas.

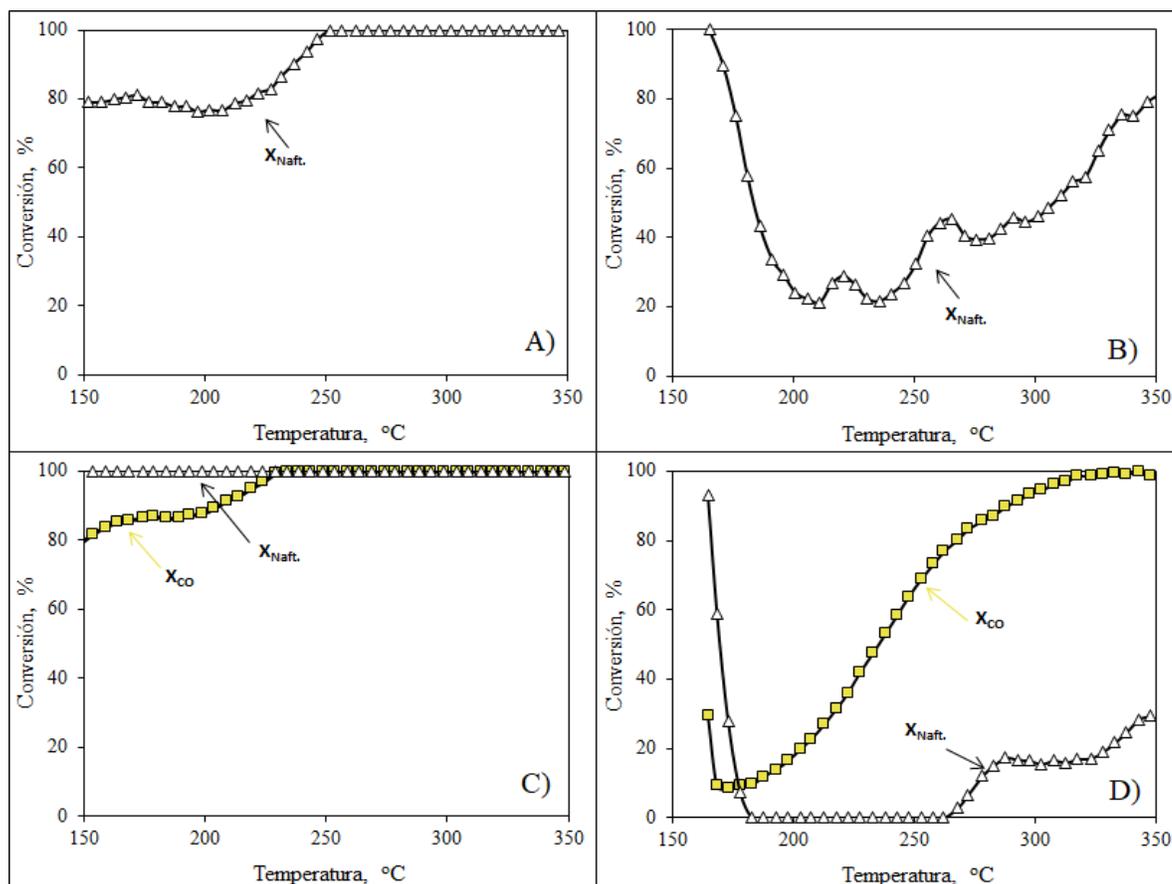


Figura 19. Actividad catalítica con Naftaleno en A) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm). Actividad catalítica con Naftaleno y CO en C) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y D) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

Si bien, con estos resultados se podría decir que el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ es el más activo en la conversión de naftaleno, éstos no son suficientes para darle validez a la simulación al no estar presente el contaminante gaseoso NO que representan en su conjunto de mejor manera el efluente de una estufa a leña.

Si se adiciona NO a la reacción de oxidación de CO y naftaleno, el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ es quien presenta la mejor actividad convirtiendo estos tres contaminantes en un 100% desde los 250°C (Figura 20A). Por otro lado, el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ convierte CO y NO en un 100% a 300°C y 323°C respectivamente y a naftaleno en un 66% a los 350°C (Figura 20C). Además, se observa que para ambos catalizadores hay una alta conversión de NO y naftaleno a bajas temperaturas de reacción (150°C) debido a una posible adsorción física de estos gases sobre el soporte del catalizador que luego se desorben rápidamente para la conversión hacia gases inertes.

Con lo anterior, es posible inferir que las especies que se adsorben y desorben en los catalizadores Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ en la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno, las interacciones entre ellas permiten que se potencie la conversión de los gases, sobre todo en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. El catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ en cambio, presenta una total conversión de los gases en la reacción de oxidación de CO y naftaleno como en la reacción de NO, CO y naftaleno. Lo anterior podría explicarse por la interacción entre el cobre y el CeO₂ presente en la estructura del catalizador. De acuerdo a lo reportado en la literatura, en ambas fases en conjunto mejoran la capacidad de almacenamiento de oxígeno, la difusividad y las propiedades redox atribuidas a la formación de defectos estructurales (Aranda y col., 2012). Todas estas propiedades podrían estar jugando un rol en nuestros catalizadores mejorando la actividad catalítica.

Por otro lado, se debe considerar que al incluir potasio en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se altera el entorno electrónico de los átomos de oxígeno con los que interacciona. Esto a su vez afectaría los ciclos redox de las especies de cobre activas, lo cual es esperado al ser el potasio un átomo electropositivo (Guerrero y col., 2012), lo que genera que disminuya la actividad catalítica cuando se utiliza este catalizador.

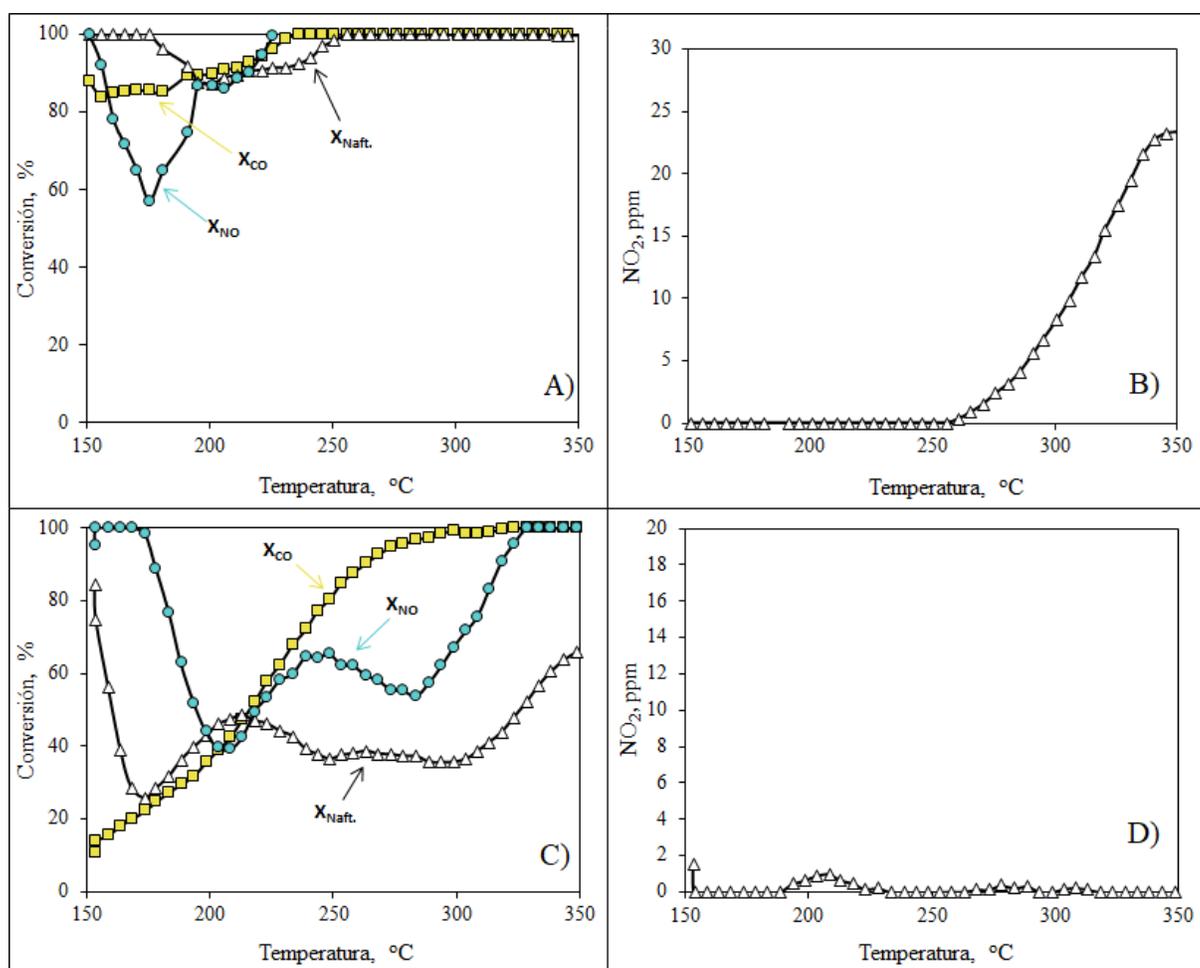


Figura 20. Actividad catalítica con CO, NO y Naftaleno en A) $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y en C) $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm). Formación de NO_2 en B) $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y D) $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

A pesar de la alta actividad catalítica del catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ en la reducción de NO con CO y naftaleno, se genera NO_2 (~20ppm) que sale con el efluente gaseoso, lo cual es opuesto a el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ que no genera emisiones de NO_2 (Figura 20B y 20D respectivamente). La adición de una especie alcalina como el potasio permite la posterior adsorción de NO_2 principalmente en la superficie del álcali en forma de nitratos y nitritos (Guerrero y col., 2012).

Por lo anterior, el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ es aquel elegido para la oxidación de naftaleno y otros contaminantes que simulen una combustión a leña.

La conversión de naftaleno en las actividades catalíticas realizadas permite que idealmente se obtenga como producto de reacción CO_2 y H_2O , pero, es probable que se generen productos de oxidación parciales, así como el ácido benzoico o el anhídrido ftálico (García y col., 2006). Por lo tanto, es una posibilidad que la conversión de naftaleno al no alcanzar un 100% pueda deberse a que hubo una formación de especies parcialmente oxidadas que no lograron la conversión hacia CO_2 y H_2O o por la pérdida de superficie del catalizador (Clarke y col., 2015) lo que podría ser respaldado con análisis DRIFTS.

Otros estudios indican que se obtiene una alta selectividad de CO_2 en la oxidación de naftaleno sólo a temperaturas de reacción más altas ya que la presencia de carbonatos a bajas temperaturas contamina la superficie del catalizador afectando negativamente la actividad catalítica del naftaleno (Aranda y col., 2009). Esto es una posibilidad pues la conversión máxima de naftaleno ocurre a los 350°C , la cual es una temperatura moderada en que puede existir la generación de subproductos de descomposición del naftaleno que contaminen al catalizador. A pesar de que no se obtuvo una conversión máxima de

naftaleno en la reacción, es posible definir al catalizador como activo en su abatimiento y en el de otros contaminantes.

Recordemos que en la reacción de reducción de NO con CO en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ se obtuvo un 83% de conversión de NO y un 100% de conversión de CO sobre los 320°C, pero, al adicionar naftaleno a la reacción el catalizador mejora su actividad catalítica convirtiendo CO y NO en un 100% a los 350°C. Por lo tanto, es probable que los productos de oxidación parciales de naftaleno que podrían ser compuestos tipo carbonato, naftoato, ftalato, formato entre otros productos presenten algún tipo de interacción con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador o directamente con los gases de reacción que fluyen hacia el catalizador permitiendo una completa oxidación de CO y reducción de NO.

3.1.6 Oxidación de Naftaleno y otros contaminantes

Al adicionar CO₂ a la reacción de CO, NO y naftaleno en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 21A), la conversión de CO decrece de un 100% a un 95.2%, el NO de un 100% a un 35.5% y naftaleno de un 65.8% a un 47.9% sobre los 330°C.

Si a la reacción de CO, NO y naftaleno se le adiciona CO₂ y material particulado (Figura 21B) el máximo de conversión de contaminantes cuando la reacción se encuentra a 350°C es de un 29% para NO y un 47.4% para naftaleno. La conversión de CO presenta un máximo de un 90% alrededor de los 300°C, pero al incrementar la temperatura hasta los 350°C se observa una tendencia al decaimiento hasta alcanzar una conversión del 80%.

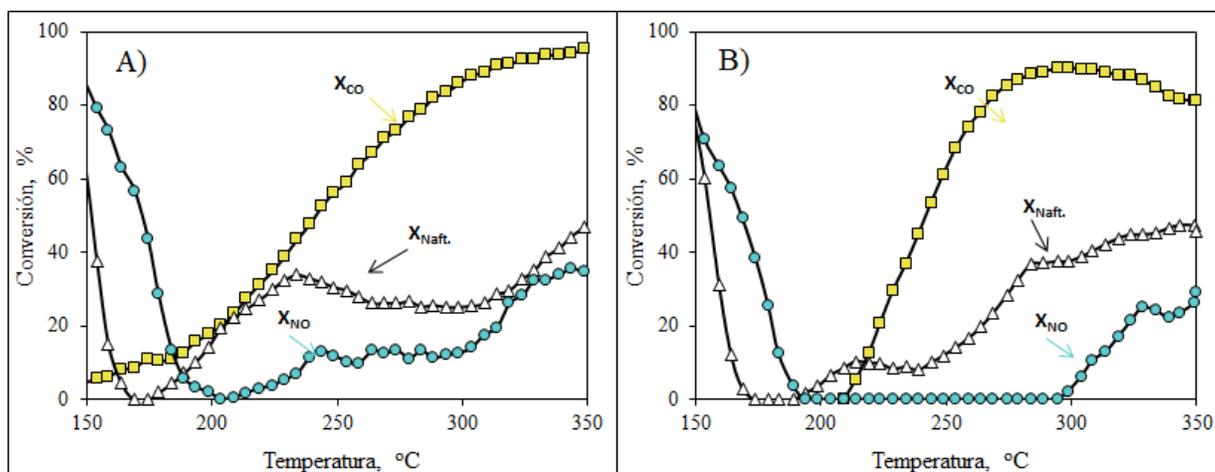


Figura 21. A) Actividad catalítica con CO, NO, Naftaleno y CO₂ en K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y B) Actividad catalítica CO, NO, Naftaleno, CO₂ y material particulado en K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

La adición de un mayor flujo de CO₂ en la primera reacción (Figura 21A) provoca una disminución evidente en la conversión de los contaminantes, posiblemente debido al aumento en la adsorción de las moléculas de CO₂ en la superficie del catalizador en la forma de carbonatos (efecto adición de CO₂). Estas últimas especies pueden generar una competencia con las especies de nitritos, nitratos y productos parciales del naftaleno que se adsorben sobre el catalizador.

La reacción de CO, NO, naftaleno, CO₂ y material particulado (Figura 21B) presenta una baja de alrededor de un 5% en las conversiones de los gases de reacción CO, NO y naftaleno en comparación a la reacción sin la presencia de material particulado (Figura 21A).

Al adicionar CO₂ a la reacción (Figura 21A) como CO₂ y material particulado (Figura 21B), el NO es mayormente afectado en la disminución de su conversión, mientras

que la disminución de la conversión de CO es leve. Por lo anterior, cada vez que se adicionen gases u otro tipo de contaminantes en la reacción con el catalizador, habrá una saturación en la superficie del mismo, lo que generará una disminución en la actividad catalítica.

La última reacción (Figura 21B) es la que simula de manera más cercana los gases y el material particulado que se presentan durante la combustión a leña en una estufa. Si bien, en la realidad existe un gran número de variables que no son controladas, así como la emisión de una variedad de otros gases originados por la combustión a leña, el catalizador de tipo *core-shell* de 2.7 nm de espesor de CeO₂ es activo en la conversión de contaminantes hacia gases inertes en altas temperaturas de reacción.

3.1.7 Durabilidad del catalizador de tipo *core-shell*

A través de la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno se probó la durabilidad que presenta el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) durante 5 días, dónde sólo en el primer día se aplicó al catalizador el pretratamiento de reducción con H₂/Ar a 500°C y se dio inicio a la reacción desde los 80°C (ya estabilizado). Para los 4 días restantes se utilizó el mismo catalizador sin aplicar el pretratamiento y se dio inicio a la reacción desde los 30°C (ya estabilizado) para simular el proceso desde una estufa a leña. La Figura 39A muestra el comportamiento del catalizador frente a la reacción de CO, NO y naftaleno para determinar su durabilidad en el día 1 por medio de las condiciones señaladas y la Figura 39B sólo para fines de comparación muestra nuevamente al catalizador frente a la reacción de CO, NO y naftaleno en las condiciones

preestablecidas en la sección metodología, dónde el inicio de la reacción fue a partir de 150°C aproximadamente.

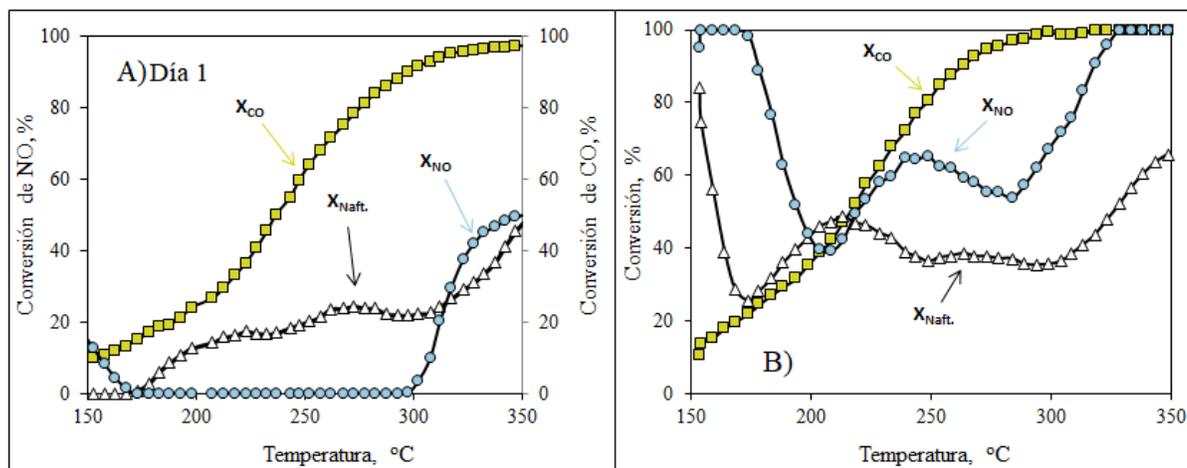


Figura 22. Reacción de CO, NO y naftaleno en A) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) partiendo de 80°C y B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) partiendo de 150 °C.

Al modificar las condiciones de temperatura de inicio de reacción de CO, NO y naftaleno (Figura 39A) hay una conversión máxima de un 97% para CO, 50% para NO y 48% para naftaleno, conversiones muy por bajo de las obtenidas con las condiciones iniciales de reacción (Figura 39B) dónde se obtuvo conversión completa de CO y NO y un máximo de conversión de 66% para naftaleno.

Al iniciar la reacción a temperaturas por bajo los 100°C (Figura 39A) no se produce la adsorción física de NO y naftaleno a bajas temperaturas (150°C) que sí se genera cuando la reacción empieza a temperaturas superiores a los 100°C (Figura 39B). Al no existir adsorción física de las especies intermediarias de reacción no da la posibilidad a que exista una conversión aceptable de los contaminantes a altas

temperaturas, ya que sólo se estaría produciendo una saturación de la superficie del catalizador con NO y naftaleno.

Por otro lado, el gas CO no presenta variaciones relevantes en su conversión a altas temperaturas, por lo que su interacción con el catalizador no se ve afectada considerablemente al modificar las condiciones de temperatura iniciales en la reacción, esto podría deberse a la alta capacidad oxidativa que presenta el cobre sobre el CO (Du y col., 2017).

Otra posible razón a los bajos porcentajes de conversión de los gases NO y naftaleno puede deberse a que existe un envenenamiento del catalizador que provoca la desactivación del mismo, esto debido a la descomposición del naftaleno hacia productos intermedios de reacción de peso molecular menor que presentan en su estructura carbón y no logran oxidarse totalmente a bajas temperaturas saturando los sitios activos del catalizador y a su vez evitando la adsorción de NO.

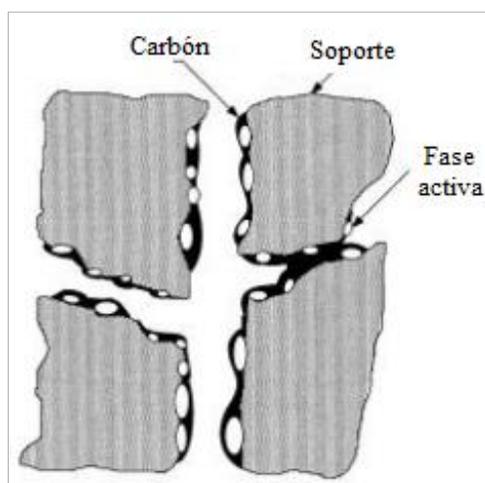


Figura 23. Modelo ilustrativo del tipo de envenenamiento “*fouling*” de un catalizador

Este tipo de desactivación debido a la presencia de carbón en los sitios activos del catalizador es denominado en la literatura como “*fouling*” (Mann y col., 1985). En la Figura 40, se observa un modelo ilustrativo de este tipo de envenenamiento.

Asimismo, es posible que existan sitios donde selectivamente ocurra la oxidación de CO, los cuales no se ven afectados por estos efectos de envenenamientos, que sí afectan aquellos sitios necesarios para la reacción de NO y naftaleno.

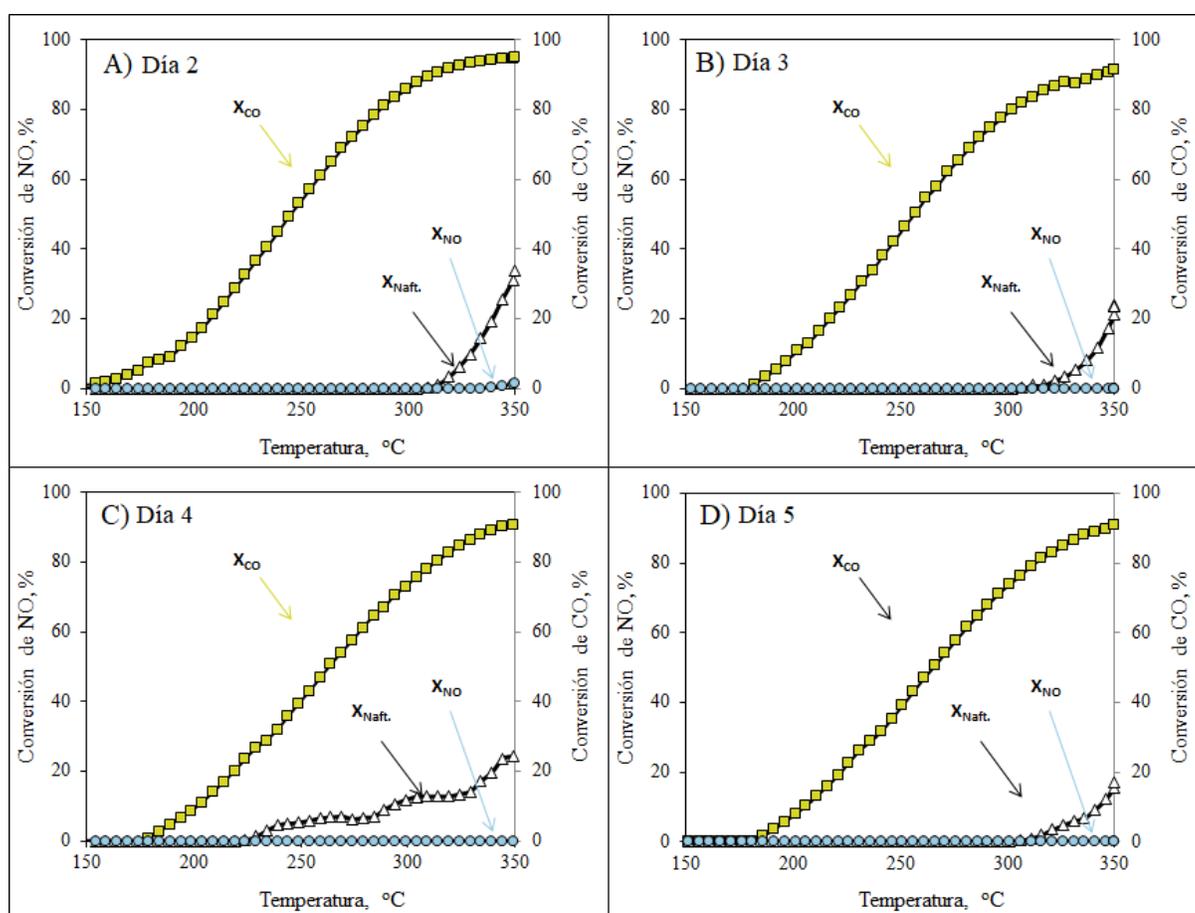


Figura 24. Reacción de CO, NO y naftaleno en $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{@TiO}_2$ (2.7 nm) para la durabilidad de la actividad catalítica en el A) día 2, B) día 3, C) día 4 y D) día 5

Al continuar con la determinación de la durabilidad de la actividad catalítica para los cuatro días restantes, no se obtuvieron resultados aceptables con las condiciones de temperatura iniciales de reacción ya descritas. Del día 2 al día 5 (Figura 41) la conversión máxima de CO se mantuvo relativamente constante en un 98% a los 350°C, pero la conversión máxima de NO fue nula en todo el rango de temperatura y la conversión máxima de naftaleno cayó cercano a un 20% a los 350°C.

Por lo tanto, para que existan conversiones altas de contaminantes y estas puedan mantenerse en el tiempo, se deben modificar o mantener las condiciones ya preestablecidas para que de esta manera el catalizador sea eficiente para el abatimiento de contaminantes por una cantidad considerable de días.

Ya conocida la serie de catalizadores con la mejor capacidad en el abatimiento de contaminantes, es decir, la serie con 2.7 nm de espesor de la capa de CeO₂, es posible caracterizarla con las distintas técnicas que a continuación se detallan.

3.2 Área específica BET y distribución de tamaño de poro

Se determinó las isotermas de adsorción y desorción, en conjunto con su histéresis, las cuales se clasificaron según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

La isoterma de adsorción para el soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 22), el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 23) y el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 24) están asociadas a una isoterma de tipo III la cuál es convexa en todo el rango de la presión relativa en dónde el adsorbato ocupa sitios libres interactuando con el

adsorbente o interactuando con otro adsorbato. Esto produce un recubrimiento disperejo sobre los poros de la superficie del sólido lo que permite conocer la distribución de los mismos como monocapa o multicapa.

Todas las isotermas presentan una histéresis de tipo H₃, lo cual indica que no hay una adsorción limitante a presiones relativas altas que generalmente ocurre en materiales que presentan poros en forma de hendidura. La histéresis generada se relaciona con la condensación capilar que ocurre en la fase final del proceso de adsorción permitiendo que se pueda determinar la distribución de tamaño de poro en sólidos mesoporosos.

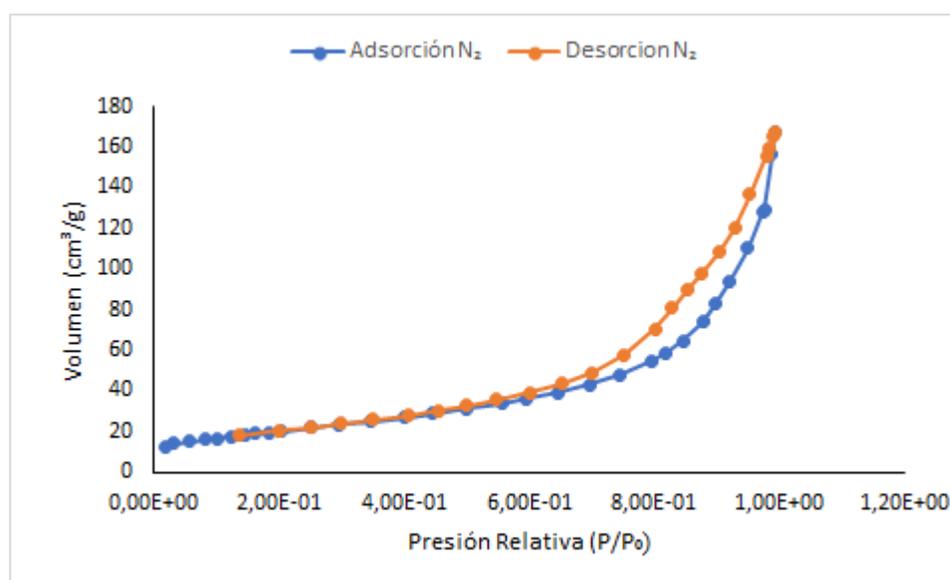


Figura 25. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ en Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

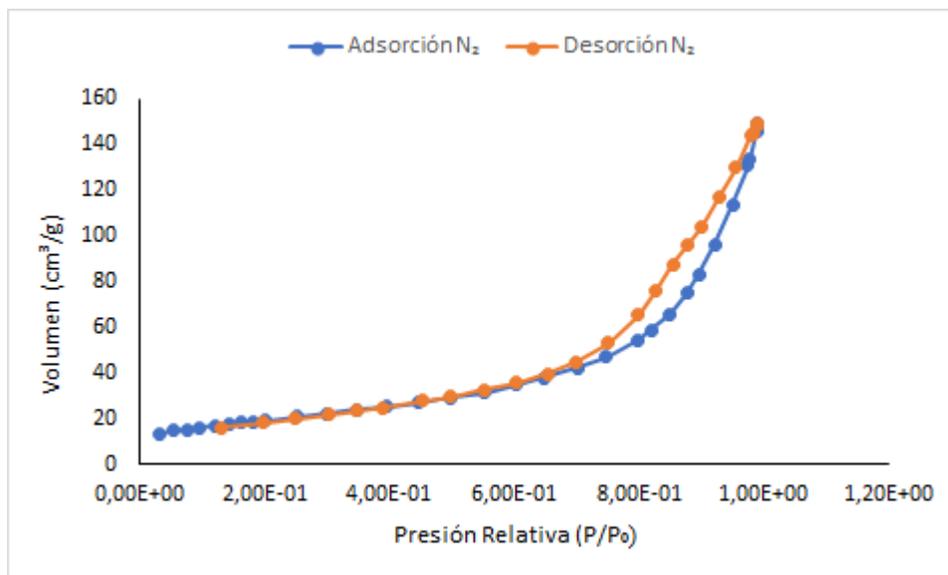


Figura 26. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ en Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

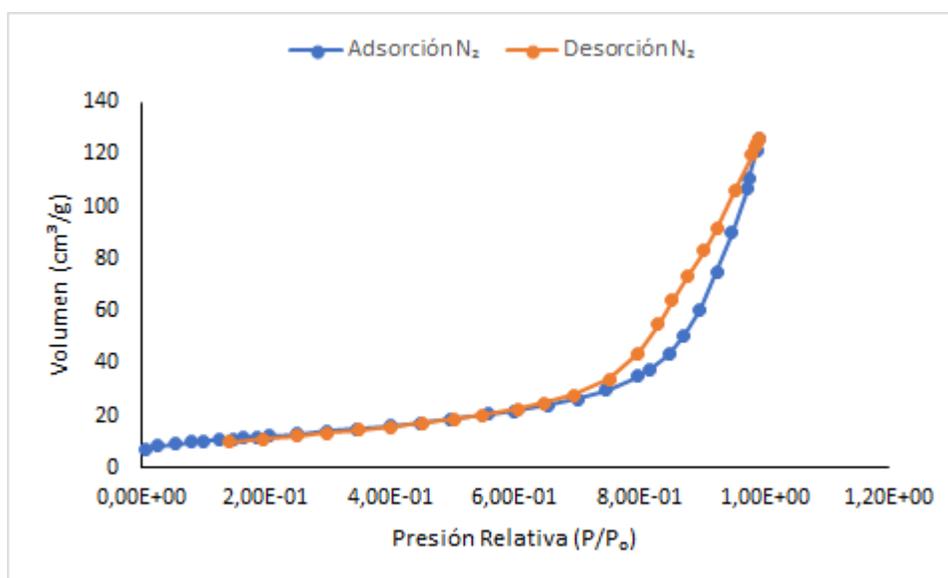


Figura 27. Isotherma de adsorción y desorción de N₂ en K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

La Figura 25 muestra la distribución de tamaño de poro para el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de acuerdo con la curva de color amarillo, el cual confirma la amplia variedad de tamaños de poro siendo predominante el radio de poro entre 40 a 100 Å seguido de los poros con radio entre 100 a 200 Å, habiendo una baja contribución de poros con radio menores a 40 Å y radios superiores a 350 Å.

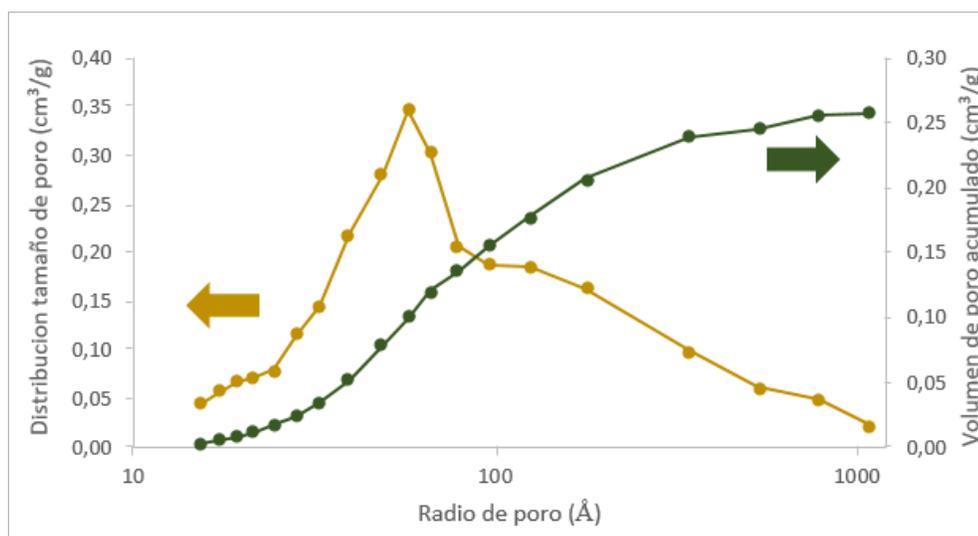


Figura 28. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

Asimismo, existe una contribución de distintos tamaños de poro en todo el rango de medición. Por otro lado, a medida que el radio de poro se va incrementando, el volumen del poro acumulado incrementa gradualmente, lo cual se observa en la curva de color verde. Se observa que los poros más predominantes son los de mayor tamaño pues contribuyen en mayor medida volumen de poro acumulado.

Con lo anterior, el área superficial BET obtenido para el soporte del catalizador corresponde a $79 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro a $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La distribución de tamaño de poro en el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 26) también es diversa en todo el rango de medición siendo más predominantes los poros con radio entre 40 a 100 Å y menos destacados los poros con radio inferior a 40 Å y radio superior a 350 Å.

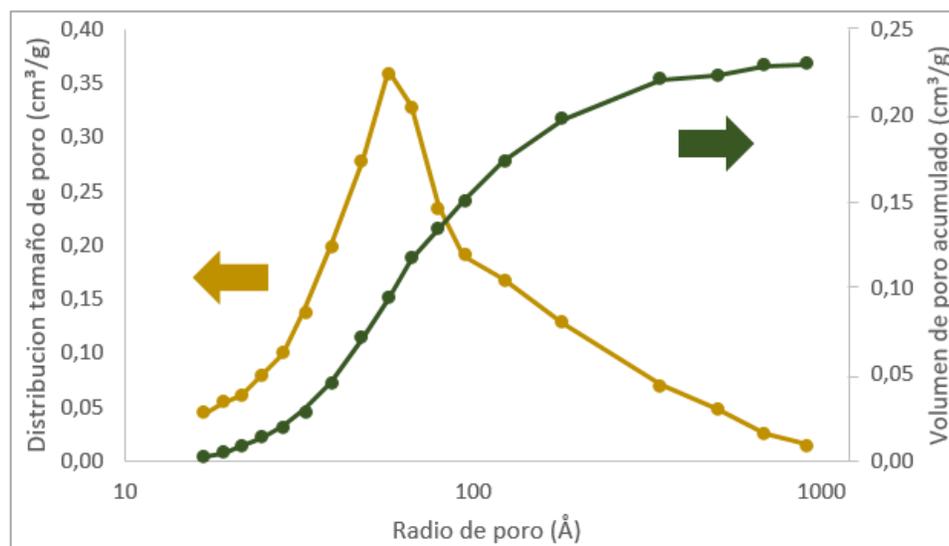


Figura 29. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm)

Al igual que con el soporte, el volumen de poro acumulado incrementa a medida que el radio de poro también aumenta, lo que corresponde a la curva color verde y la mayor contribución es por parte de los poros más grandes.

Como resultado, el área superficial BET obtenido corresponde a $73 \text{ m}^2/\text{g}$ y el volumen de poro a $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Al adicionar cobre, éste se dispersa fácilmente sobre el soporte durante el proceso de calcinación, por lo que la oclusión de poros tiene un efecto menor. Es por ello que la disminución de área superficial BET y del volumen del poro no son muy abruptas

Para el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 27) se observa que la distribución de tamaño de poro también es diversa teniendo una mayor predominancia de los poros con radio de 50 a 100 Å y siendo menos destacado los poros con radio menores a 50 Å y mayores a 350 Å. Además, al igual que con el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y con el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, el volumen de poro acumulado se incrementa a medida que el tamaño de poro lo hace (curva color verde) siendo los poros más grandes los que mayor contribuyen al volumen acumulado.

Para el catalizador completo el área superficial BET disminuyó a $54 \text{ m}^2/\text{g}$ presentando un volumen de poro de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Al adicionar K al catalizador, este puede quedar atrapado en el soporte calcinado lo que provoca que se obstruyan poros y, por ende, disminuya el área superficial (Salinas y col., 2010). Esta disminución en el área superficial del catalizador se puede deber a la oclusión de los poros de menor radio, que es concordante con la disminución de la distribución de tamaño de poro en radios de menor tamaño para el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (bajo $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$) comparado con el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y con el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

En la Tabla 7 se muestra a modo de resumen la disminución del área superficial BET a medida que la fase activa de cobre es adicionada ($\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$), seguido de la considerable disminución cuando la fase activa de potasio es adicionada ($\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$). Además, se observa como el volumen de poros disminuye a medida que se añaden las fases activas en el soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

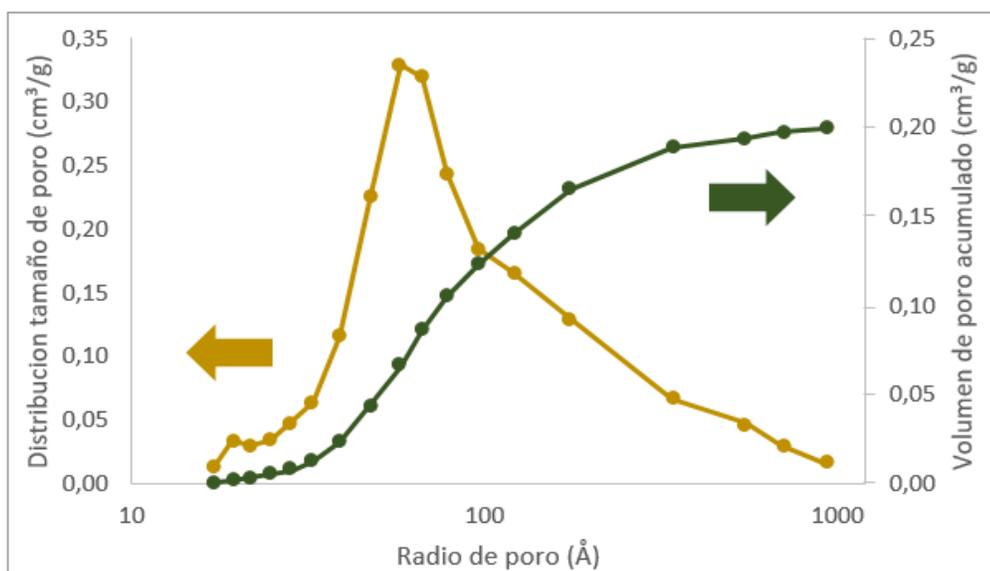


Figura 30. Determinación de área superficial BET y distribución de tamaño de poro para K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

Tabla 7. Área superficial BET y volumen de poro para Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂

Soporte o catalizador	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)
Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	79	0,26
Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	73	0,23
K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	54	0,20

3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 28 muestra los difractogramas asociados al soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, al catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y al catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂.

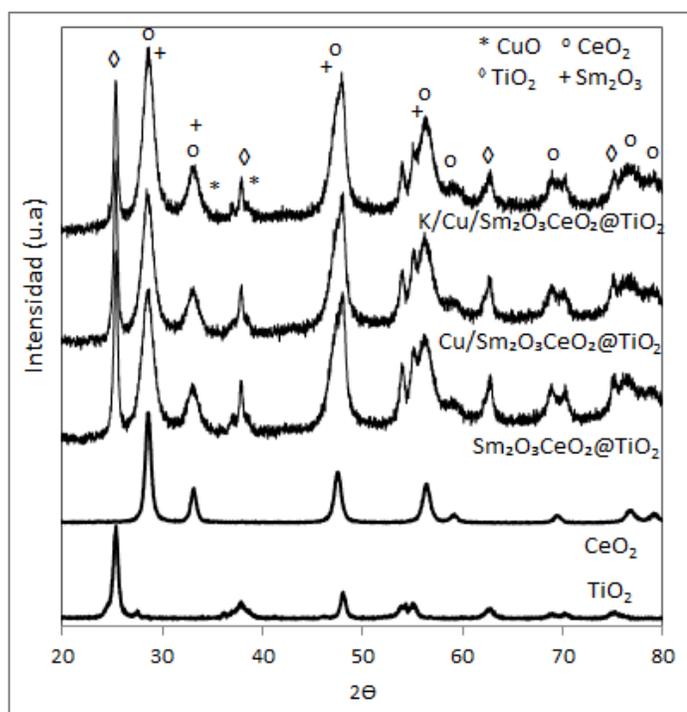


Figura 31. Difractogramas XRD para (de arriba a abajo) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

El soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ presenta una contribución de la fase cristalina de CeO₂ de tipo fluorita (carta JCPDS #33-0394) y de la fase cristalina anatasa de TiO₂ (carta JCPDS #84-1286) sin haber formación de la fase rutilo como otra de las fases cristalinas de TiO₂ (Kim y col., 2018). Se observan cuatro difracciones en 29,5°, 33,3°, 49° y 56° correspondientes a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) respectivamente correspondientes a la estructura de CeO₂ de tipo fluorita, en cambio, la fase anatasa de TiO₂ presenta señales débiles en los planos (101) y (004) ubicados a 25,5° y 38°. La débil contribución de la fase anatasa de TiO₂ podría deberse a que la carcasa del soporte CeO₂ se encuentra más expuesta que el núcleo de TiO₂ mostrando una difracción más aguda.

El catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ como el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presenta señales que coinciden con la composición del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, es decir, presencia de CeO_2 y TiO_2 en fase anatasa siendo la señal del primer compuesto más intensa. Además, no hay presencia de especies de CuO en el análisis siendo posible que exista una baja formación de cristales y que, por lo tanto, las fases de Cu se encuentren altamente dispersas sobre el soporte del catalizador, pudiendo ser esto respaldado con análisis TPR.

La señal de Sm_2O_3 (carta JCPDS #42-1461) en el difractograma del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ como en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ se superpone con la señal de CeO_2 , no distinguiéndose la contribución de esta especie que es quien facilitaría en conjunto con el óxido de cerio la presencia y movilidad de vacancias de oxígeno (Sriubas & Laukaitis, 2015; Polychronopoulou y col., 2018).

3.4 Espectroscopia Raman

Para complementar los resultados obtenidos de la estructura del catalizador mediante Difracción de Rayos X (XRD), como información adicional se utilizó la Espectroscopía Raman cuyos resultados se muestran en las Figuras 29, 30 y 31 correspondientes al análisis en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, respectivamente.

De acuerdo con lo reportado por Jun y colaboradores (2016), las señales alrededor de 397 cm^{-1} , 509 cm^{-1} y 633 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales B_{1g} , A_{1g} y E_g respectivamente, asociados a la presencia de la red de TiO_2 del tipo anatasa, se observa

en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, en el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y en el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ en condición de oxidación y reducción previo a la reacción y también durante la reacción, habiendo un leve desplazamiento en estas señales en el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

La señal observada alrededor de 465 cm^{-1} , que en concordancia con lo reportado por Gamarra y colaboradores (2013) en un catalizador en base a Cu y CeO_2 y por Bosco y colaboradores (2015) sobre un catalizador en base a CeO_2 , corresponde al modo vibracional de la simetría F_{2g} de la estructura cúbica del tipo fluorita de CeO_2 , siendo la banda menos predominante en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y más destacada en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ en condición de oxidación y reducción previo a la reacción y también durante la reacción. La falta de definición de esta señal, más sobresaliente en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, se debe a que existe un solapamiento con las bandas asociadas a la red de TiO_2 de tipo anatasa.

La señal muy débil y ancha en 825 cm^{-1} que se observa en el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ durante la reacción cuando el catalizador es oxidado (Figura 31A) y concordancia con lo reportado por Filtschew y colaboradores (2016), corresponde a un banda característica debido la presencia de defectos superficiales en el CeO_2 , que de acuerdo con Pushkarev y colaboradores (2004) es atribuido al tipo de vibración *stretching* de especies de dióxigeno que se adsorben en la superficie de CeO_2 por defecto de dos electrones para formar especies de peróxido (O_2^{2-}) superficiales. Por lo tanto, el defecto en la superficie de CeO_2 de dos electrones conduce a la formación de vacantes de oxígeno

que contribuye a que el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) presente una buena actividad catalítica, lo que concuerda con lo reportado por Zhou y colaboradores (2005) que, utilizando un catalizador en base a cerio, su defecto en la estructura y el efecto sinérgico con especies de CuO sobre el catalizador permitieron una mejor oxidación de CO.

Antes de iniciar la reacción de reducción de NO con CO en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ previamente oxidado (Figura 31A) se observa una señal en 277 cm^{-1} . Iniciada la reacción, esta señal permanece a lo largo del tiempo. Por el contrario, en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ previamente reducido no se observa la señal antes del inicio de la reacción, pero una vez que la reacción comienza la señal permanece constante. La aparición de la señal a 277 cm^{-1} ha sido reportado por Shuaishuai y colaboradores (2015) y se atribuye a un defecto de la estructura del tipo fluorita de CeO_2 debido al desplazamiento de átomos de oxígeno lábil, lo que conduce a la generación de vacancias de oxígeno que contribuyen a una mayor actividad catalítica.

Apoyado en lo anterior, estos resultados junto con lo descrito en XRD confirman la presencia de CeO_2 y TiO_2 en la estructura del soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$. Además, bandas asociadas a CuO no son observadas lo que indica se podrían encontrar en forma altamente dispersas y/o en pequeñas agrupaciones o *clusters* lo que es concordante con los resultados XRD.

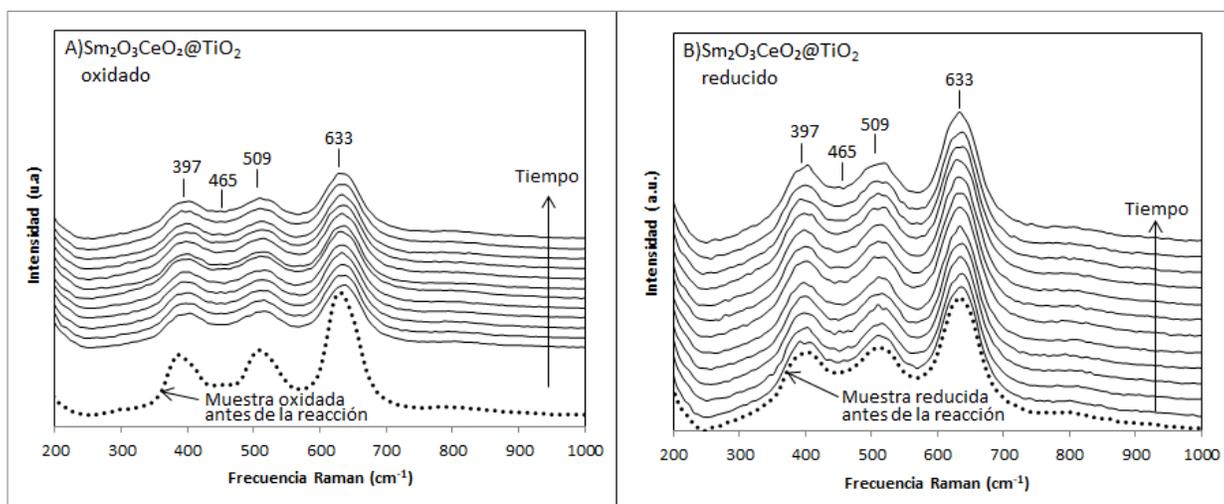


Figura 32. Espectros Raman en reacción de CO y NO en A) Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa reducción

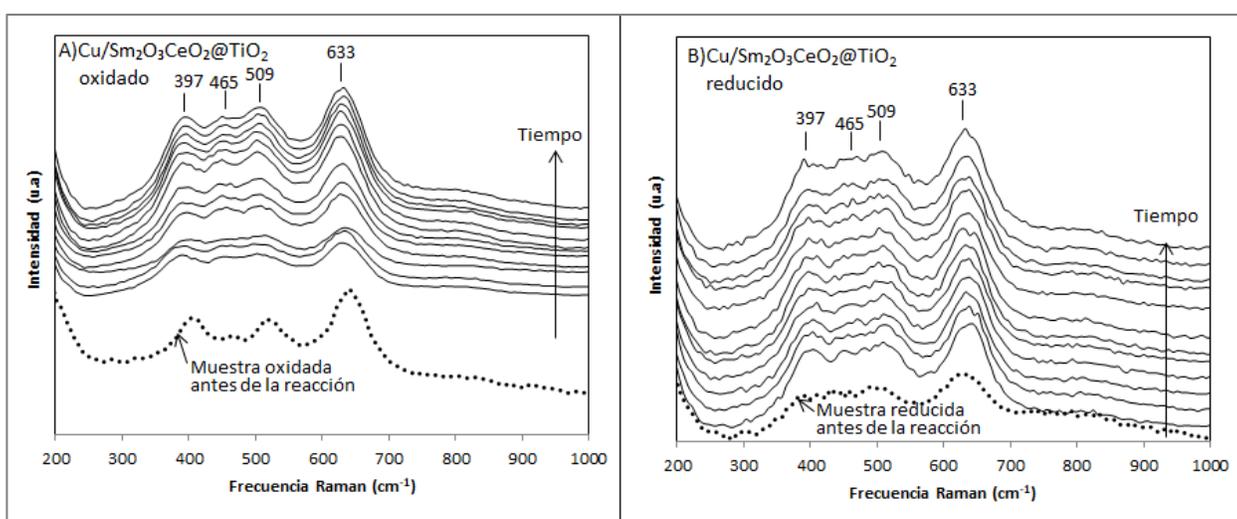


Figura 33. Espectros Raman en reacción de CO y NO en A) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa reducción

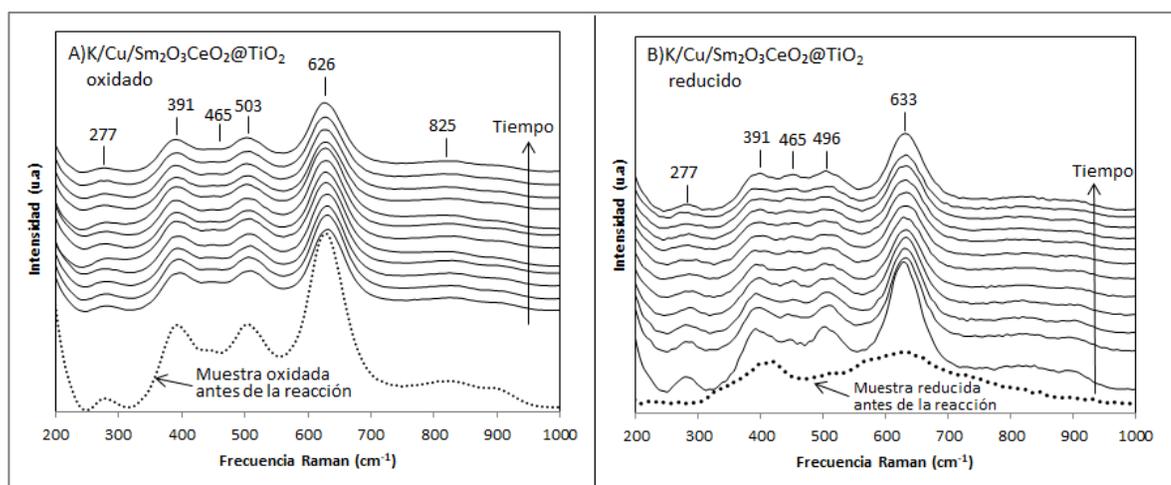


Figura 34. Espectros Raman en reacción de CO y NO A) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa oxidación y de B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) previa reducción

3.5 Reducción con Temperatura Programada (TPR)

La reducibilidad del soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, del catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y del catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, se estudió a través de la reducción con temperatura programada con H₂ y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 32.

La reducción del soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ por el flujo de H₂ se da entre 500 °C y 600 °C, siendo altas temperaturas en comparación con los catalizadores Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ que presentan un consumo de H₂ en rangos de temperatura menores. La reducción de los oxígenos lábiles que se encuentran almacenados en la superficie del soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, específicamente en la capa superficial de óxido de cerio (Aguila y col., 2008) requiere mayores temperaturas. Además, la señal de baja intensidad en el soporte indica que el consumo de H₂ es muy baja y por ende la reducción del soporte también es leve.

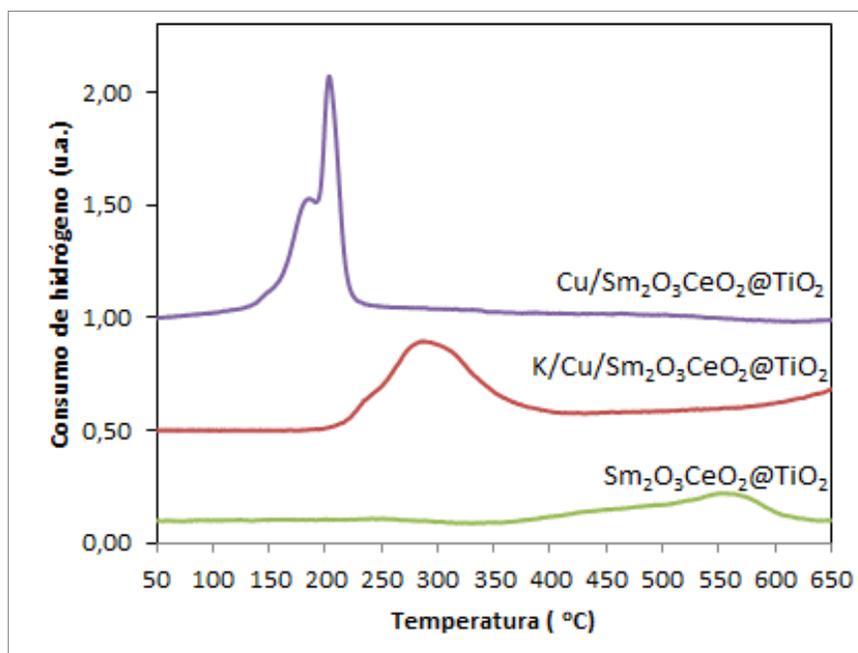


Figura 35. TPR con H₂ en (de arriba a abajo) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm)

En el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ hay una disminución en la temperatura de reducción siendo desplazada entre 140 °C a 240 °C comparada con la temperatura de reducción del soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. Además, la señal asociada es más sobresaliente lo que indica un mayor consumo de H₂ y una mayor reducción de las especies en el catalizador.

Al ser aplicada una deconvolución al conjunto de señales superpuestas en el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 33A), y de acuerdo con lo reportado en literatura, pueden ser atribuibles a la reducción gradual de las especies de CuO en la superficie del catalizador, es decir, la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ y, luego, de Cu⁺ a Cu⁰ (Rong y col., 2000). Estudios asocian la primera banda (183 °C) a especies de CuO altamente dispersos en la superficie del soporte debido a la gran área superficial del

catalizador y las vacancias de oxígeno que presenta siendo esto consistente con el análisis XRD previo. La segunda banda (186°C) se podría asociar a la formación de agrupaciones de especies de CuO o *clusters* dispersos que aún no forman cristales de CuO, mientras que la banda a 203°C es posible asignarlo a cristales pequeños de CuO dispersos (Rong y col., 2000; Xiaoyuan y col., 2004). Por otro lado, la presencia de especies de CuO *bulk* (acumulaciones importantes de CuO) no se observan, pues no se observan bandas sobre los 270°C en catalizadores de Cu (Ma y col., 2005) y siendo más probable su formación cuando el catalizador presenta un área superficial BET mas baja (Chien y col., 1997).

En el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ hay un aumento en la temperatura de reducción de las especies de CuO desplazándose entre 230°C a 360°C comparando con la temperatura de reducción del catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂. De acuerdo con la deconvolución (Figura 33B), no se observa formación de cristales de CuO correspondiente a la tercera señal solapada antes asignado, mientras que las primeras dos señales en 277°C y 310°C es posible asignarlos al igual que en el catalizador de Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ a especies de CuO altamente disperso en el soporte y a agrupaciones de especies de CuO o *clusters* dispersos que aún no forman cristales de CuO, respectivamente, pero con un desfase en la temperatura de reducción. De acuerdo con estudios previos, este incremento en la temperatura puede deberse a que hay una mayor interacción entre el álcali y las especies de CuO en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, provocando que estas especies sean más difíciles de reducir a menores temperaturas (Guerrero y col., 2009) demandando mayor energía calórica para su reducción.

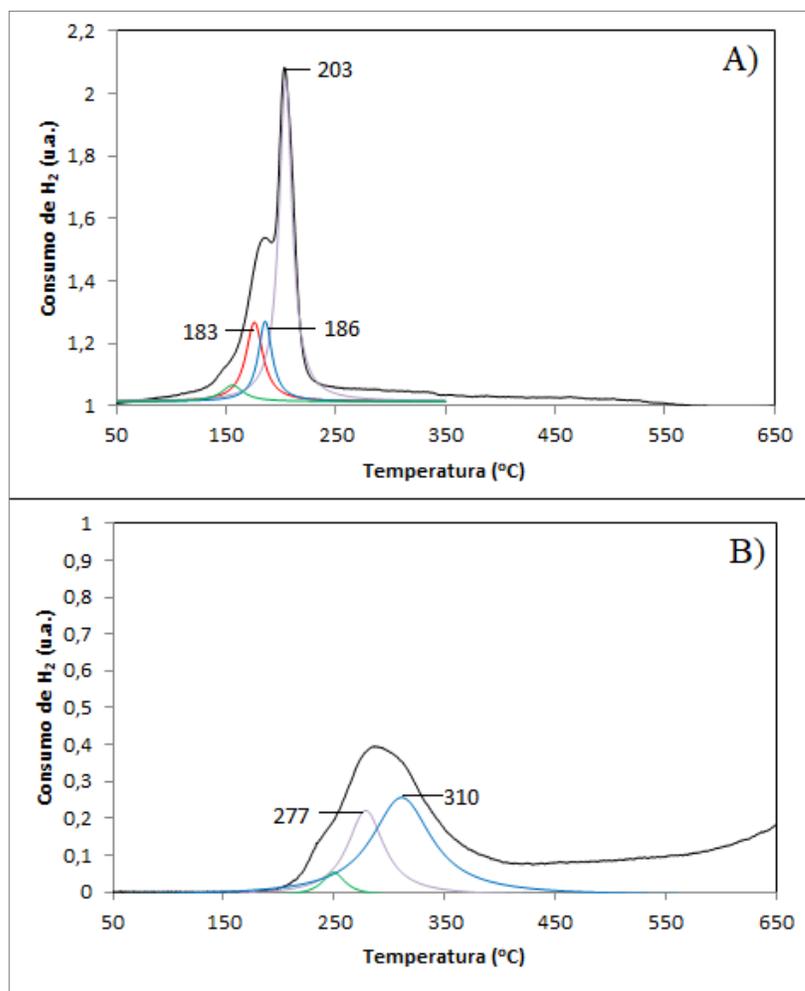


Figura 36. TPR con H₂ y deconvolución en A) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y en B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) con señales etiquetadas en grados centígrados

3.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa de Infrarrojo por Transformada de Fourier (DRIFTS)

Frente a la reacción de CO y NO se estudiaron las especies adsorbidas por medio de la Reflectancia Difusa de Infrarrojo en el soporte Sm₂O₃CeO₂@TiO₂, en el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y en el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la serie de 2.7 nm de espesor de la capa de CeO₂.

El análisis DRIFTS correspondiente al soporte del catalizador $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 34A) muestra a la banda en 1300 cm^{-1} que de acuerdo con lo reportado en la literatura se puede asignar a la formación de especies de nitrito. La banda a 1361 cm^{-1} es posible asociarla a especies de hiponitrito junto con la banda a 1450 cm^{-1} que podría corresponder a especies de nitrato monodentado (Liu y col., 2011). No se observa formación de especies de carbonato, lo que podría deberse a la rápida desorción de ellas en la superficie del soporte del catalizador que al interactuar con las especies de nitrato adsorbidas permiten que la oxidación de CO sea más factible, lo cual es concordante con los resultados de la actividad catalítica para esta reacción, donde solo hubo conversión de CO en un 60% a los 350°C , misma temperatura en la que se realizó el presente análisis.

En el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 34B) y de acuerdo con estudios previos, es probable que exista formación de nitratos bidentados quelante sobre el soporte correspondientes a las bandas en 1568 cm^{-1} y 1352 cm^{-1} (Szanyi y col., 2005; Say y col., 2013). Especies de carbonato no se observan por la elevada capacidad oxidativa del cobre desde temperaturas inferiores (150°C) y por la rápida reacción con las especies de nitrato en la superficie del catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, siendo estas últimas las más abundantes en su superficie.

En el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 34C) y de acuerdo con lo reportado en literatura, la banda a 1558 cm^{-1} se puede vincular a la formación de especies de nitrato bidentado quelante sobre la superficie del soporte (Guerrero y col., 2012), mientras que la banda en 927 cm^{-1} se podría asociar a nitritos quelantes (Mihaylov

y col., 2015). La banda con mayor intensidad se encuentra a 1363 cm^{-1} y según estudios previos, es posible asociarla a nitratos iónicos libres (Sedlmair y col., 2003), los cuales podrían estar encubriendo la formación de nitratos bidentados en 1246 cm^{-1} y 1294 cm^{-1} (señales solapadas). Estas últimas bandas se observan al inicio del análisis y es la especie que permite la posterior formación de los nitratos iónicos a medida que transcurre el tiempo (Sedlmair y col., 2003; Chi & Chuang, 2000) con la última banda asociada a la adsorción que ocurre en sitios alcalinos del catalizador (Guerrero y col., 2012).

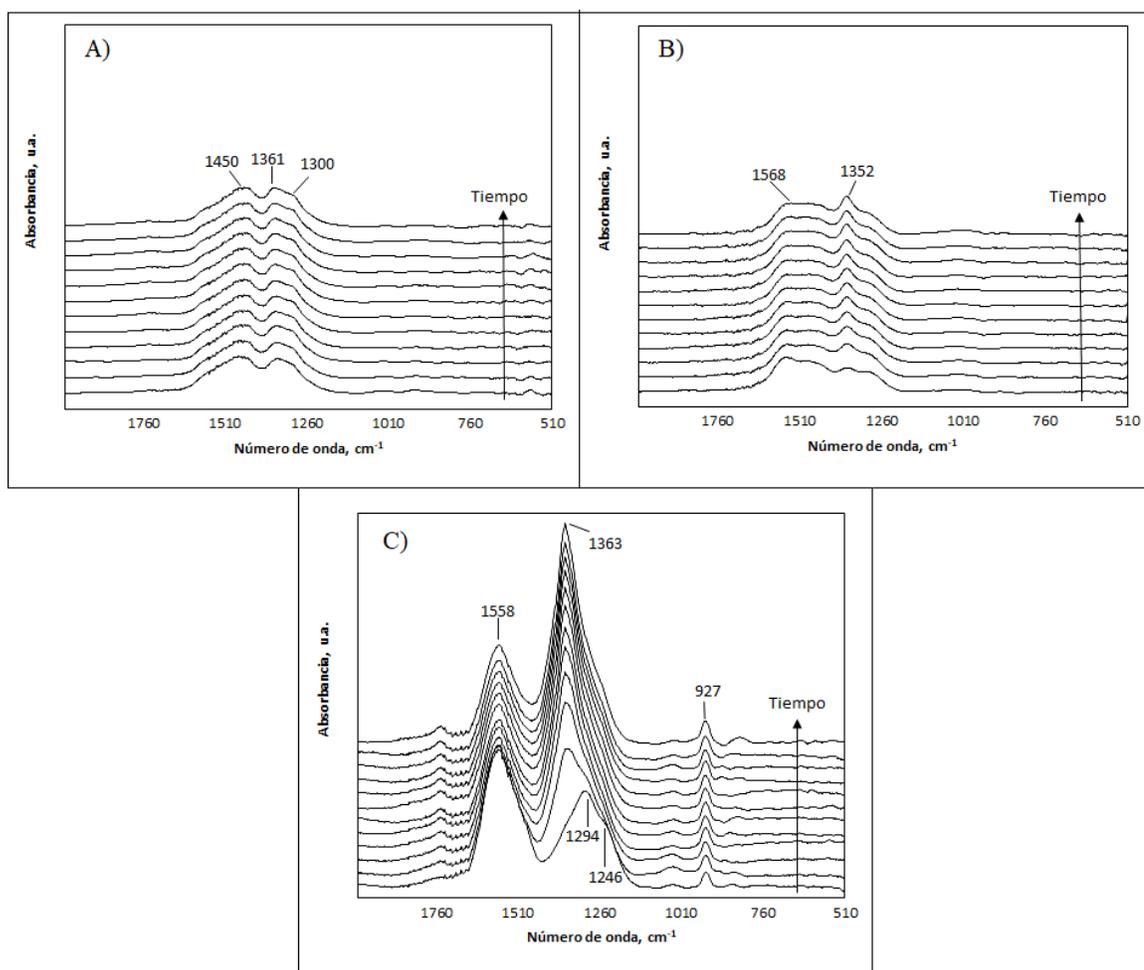


Figura 37. Análisis DRIFTs en flujo de CO y NO para A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda

Otros estudios indican que las especies de carbonatos están asociados al rango de 1560 a 1400 cm^{-1} (Drouet y col., 2001) y no son observados en este análisis ya que si bien existe una adsorción competitiva entre CO y NO, las especies de carbonato formadas en la superficie del catalizador se desorben y reaccionan rápidamente con NO. En estas condiciones, las especies de nitrato ya descritas son las que preponderantemente se establecen en la superficie del catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ al igual que como ocurre en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$.

De forma complementaria, se estudiaron las especies adsorbidas por medio de análisis DRIFTS frente a las reacciones por separado de oxidación de CO y frente a la reacción de oxidación de NO para el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ de la serie de 2.7 nm de espesor de la capa de CeO_2 .

Frente a la reacción de oxidación de CO en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 35A) se encuentra una banda a 1454 cm^{-1} que de acuerdo con estudios previos podría corresponder a especies de carbonato monodentado o polidentado sobre la superficie del soporte (Baidya & Bera, 2015). Además, la banda a 1346 cm^{-1} podría corresponder a especies de carbonato monodentado, mientras que la banda en 1317 cm^{-1} es posible asociarla a carbonatos bidentados (Baidya & Bera, 2015).

En la reacción de oxidación de CO en presencia del catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 35B) es posible observar especies de carbonato bidentado en 1558 cm^{-1} y especies de carboxilatos en 1357 cm^{-1} (Liu y col., 2015). Las especies de

carboxilato adsorbidas en el catalizador se forman cuando los cationes metálicos pueden ser fácilmente reducidos (Baidya & Bera, 2015), es decir, como Cu^{+2} .

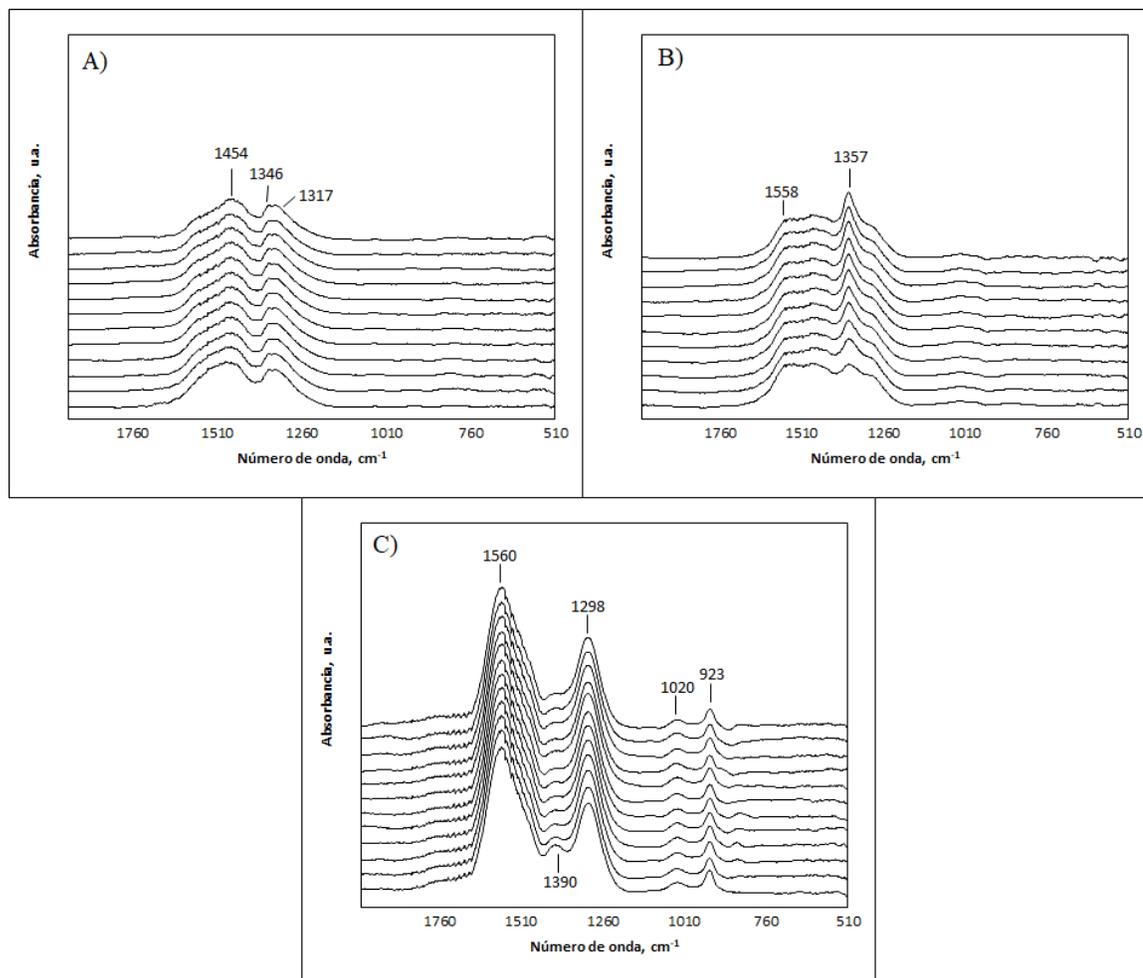


Figura 38. Análisis DRIFTs en flujo de CO para A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda

En el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ frente a la reacción de oxidación de CO (Figura 35C) los resultados muestran a la banda a 1390 cm^{-1} , que de acuerdo a lo reportado en la literatura podría ser asignado a especies de carbonato de hidrógeno. Además, la banda a 1298 cm^{-1} y a 923 cm^{-1} es posible asociarlas a especies de

carbonato bidentado, mientras que la banda en 1020 cm^{-1} podría corresponder a especies de carbonato monodentado o polidentado (Baidya & Bera, 2015). Por otra parte, la banda más predominante se encuentra en 1560 cm^{-1} y estudios indican que podría ser asociada a especies de carboxilato (Liu y col., 2015) como también a especies de formiato, estas últimas producidas por la interacción que se podría generar con especies hidroxílicas en superficie (Baidya & Bera, 2015).

Por otro lado, con respecto a la reacción de oxidación de NO en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 36A) se observa una banda en 1510 cm^{-1} que de acuerdo con lo reportado en literatura podría corresponder a especies de nitratos sobre el soporte (Martínez-Arias y col., 1995) al igual que la banda en 1296 cm^{-1} (Chen y col., 2014). Otros estudios indican que la banda en 1436 cm^{-1} es posible asociarla a especies de *trans*-hiponitrito (Mihaylov y col., 2015) que podrían estar encubriendo la formación de la banda más preponderante a 1363 cm^{-1} que de acuerdo con lo reportado en literatura puede corresponder a nitratos iónicos libres (Sedlmair y col., 2003).

Frente a la reacción con oxidación de NO para el caso del catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (Figura 36B) se observa una banda más predominante en 1363 cm^{-1} y de acuerdo con estudios previos la banda se puede asociar a la formación de nitratos iónicos libres (Sedlmair y col., 2003), mientras que la banda en 1298 cm^{-1} es posible asignarla a especies de nitrato bidentado (Sedlmair y col., 2003) que con el paso del tiempo permiten que exista la formación de los nitratos iónicos libres.

En el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ frente a la reacción de oxidación de NO (Figura 36C) se observa una banda en 1232 cm^{-1} que de acuerdo con lo reportado en

la literatura es posible asignarlo a especies de nitratos bidentados, la cual estaría encubriendo la formación de la banda en 1363 cm^{-1} que se puede asociar a nitratos iónicos libres (Sedlmair y col., 2003). La intensidad de la señal puede deberse a la presencia de la especie alcalina en el catalizador permitiendo una mayor adsorción en el soporte. Finalmente, de acuerdo con otros estudios la banda en 945 cm^{-1} se podría asignar a la formación de especies de *cis*-hiponitrito (Martínez-Arias y col., 1995).

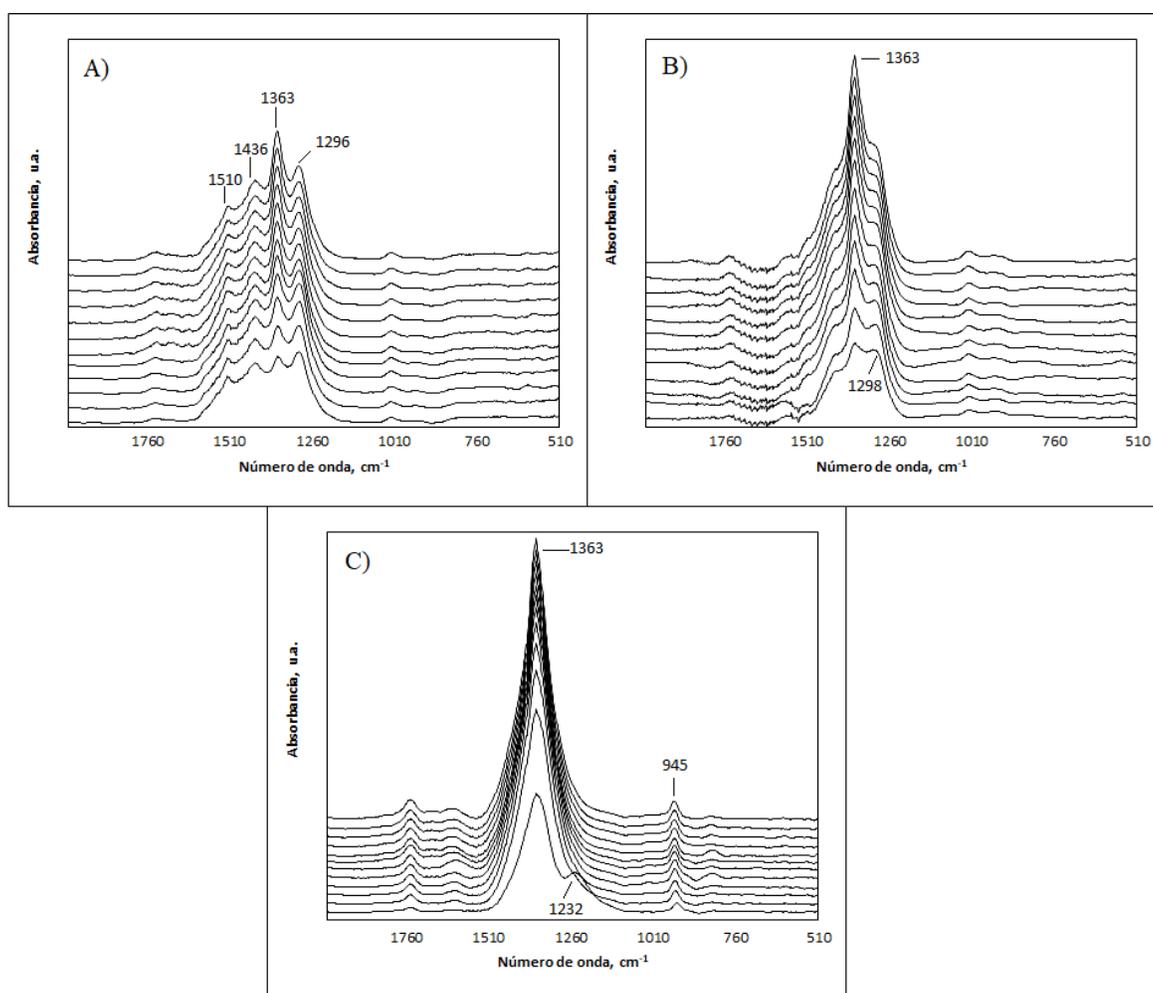


Figura 39. Análisis DRIFTs en flujo de NO para A) $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm), B) $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) y C) $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda

Adicionalmente, se estudiaron las especies adsorbidas por medio de análisis DRIFTs frente a la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno en presencia de oxígeno para los catalizadores Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ y K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ de la serie de 2.7 nm de espesor de la capa de CeO₂ los cuales se observan en la Figura 37A y 37B respectivamente.

La oxidación total del naftaleno tiene como productos asociados el CO₂ y el H₂O, es por ello que en la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno las señales encontrados a 1282 cm⁻¹ y 916 cm⁻¹ en el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (Figura 37A) podrían estar asociados al CO₂ que se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador como especies de formiato bidentado durante la oxidación parcial del naftaleno (Aranda y col., 2009). Además, la banda inversa en 1635 cm⁻¹ corresponde a hidroxilos desorbidos desde la superficie del catalizador (Yunbing & Hongbing, 2010).

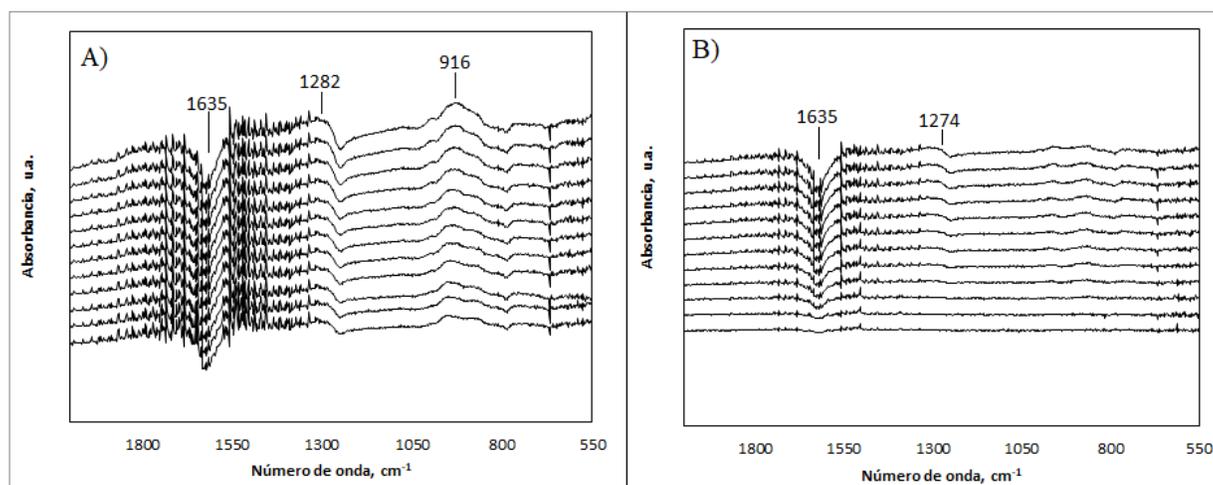


Figura 40. Análisis DRIFTs en flujo de CO, NO y naftaleno para A) Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) y B) K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) con señales etiquetadas en número de onda

En el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ (Figura 37B) de igual manera que en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ se observa una banda a 1274 cm^{-1} que de acuerdo con lo reportado en literatura puede asociarse a especies de formiato bidentado (Aranda y col., 2009). Finalmente, la señal invertida en 1635 cm^{-1} está asociado a hidroxilos desorbidos desde la superficie del catalizador (Yunbing & Hongbing, 2010).

En el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ la banda asociada a hidroxilos desorbidos desde la superficie del catalizador es mucho más predominante que en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$. Además, la banda alrededor de 1280 cm^{-1} asociada a especies de formiato bidentado también es más predominante en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$. Esto se debe a que la conversión de los gases CO, NO y naftaleno en el catalizador $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ fue completa y, en cambio, en el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ hubo una conversión completa de CO y NO, pero, la oxidación de naftaleno sólo fue de un 65,8% por lo que la intensidad de estas señales es menor al haber una menor conversión a CO_2 y H_2O .

Finalmente, no se observan bandas asociados a compuestos parciales de oxidación remanentes del naftaleno adsorbidos sobre la superficie de los catalizadores $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$ y $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$. Tampoco se observa adsorción predominante de especies de carbonatos, nitratos o nitritos sobre la superficie del catalizador, lo que probablemente se deba a la rápida desorción y reacción de estas especies en estas condiciones de reacción.

Por lo tanto, durante la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno en presencia de oxígeno en el mejor catalizador ($\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2\text{/TiO}_2$) ocurre una fuerte

interacción entre especies de carbonatos, nitratos y nitritos adsorbidos sobre la superficie del catalizador durante la reacción, lo que a posteriori permite que se obtengan los productos de reacción equivalentes a CO_2 , H_2O y N_2 sin la generación de productos secundarios con mayores índices de toxicidad que el naftaleno por sí mismo. Lo descrito anteriormente se ilustra esquemáticamente en la Figura 38.

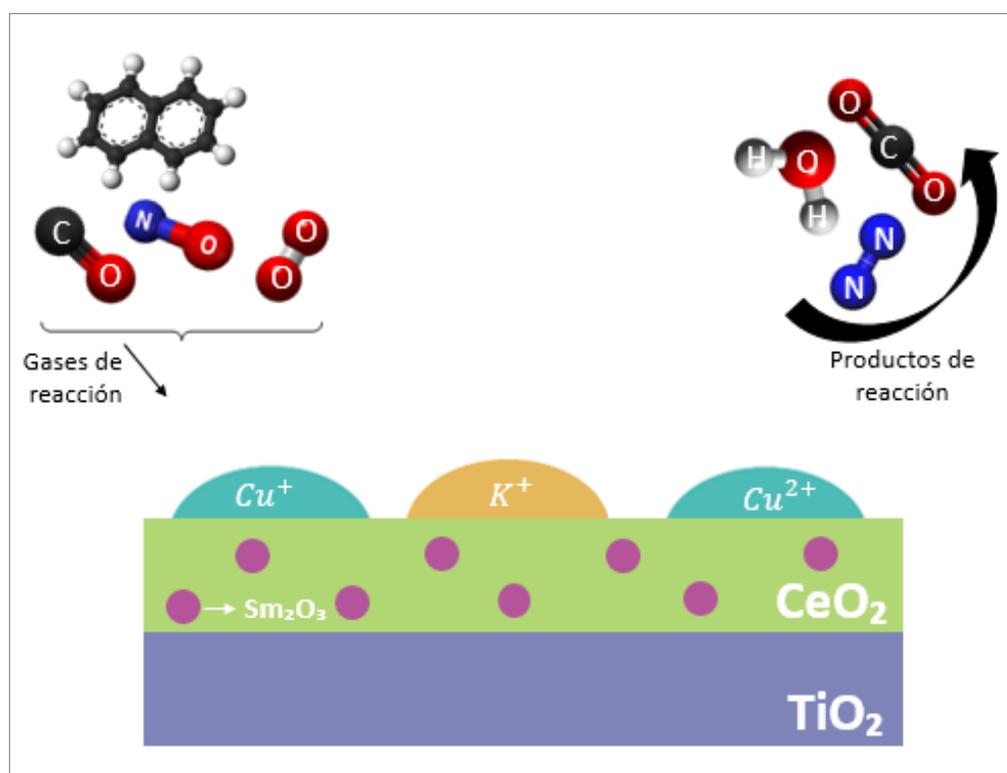
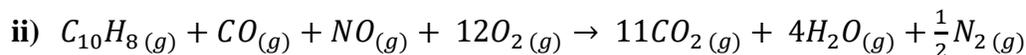
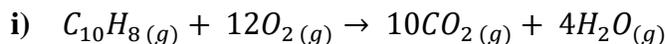


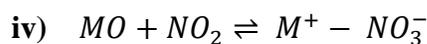
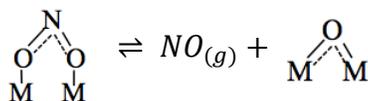
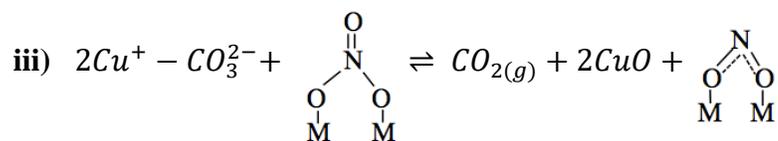
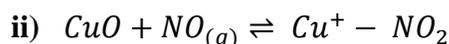
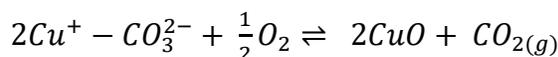
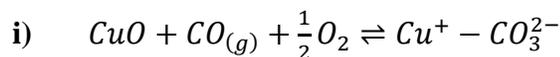
Figura 41. Esquema de la reacción de CO , NO y naftaleno en presencia de oxígeno en $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y productos de reacción asociados

Las reacciones que son posibles de ocurrir de acuerdo con las especies adsorbidas que se encontraron durante las reacciones en los análisis DRIFTS frente al catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ se muestran a continuación.

Con respecto a las reacciones que presentan naftaleno, al no encontrarse especies adsorbidas referentes a productos parciales de oxidación de este compuesto, las reacciones finales corresponderían a:



Frente a la reacción de reducción de NO con CO en presencia de oxígeno, se observaron especies adsorbidas durante la reacción frente al catalizador. Por lo que algunas de las interacciones entre el catalizador y los gases *podrían* ser:



Dónde M podría corresponder a K_2O o al soporte del catalizador sintetizado.

3.7 Comparación con catalizador sintetizado en base a metales nobles

A modo de generar una contraposición, a continuación, se describe una comparación entre el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) que resultó ser el más activo en la conversión de contaminantes versus catalizadores que presentan en su composición metales nobles.

Como se describió en secciones anteriores, el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ (2.7 nm) con respecto a la reacción de reducción de NO con CO tuvo una conversión completa de CO y de un 83% para NO sobre los 320°C de acuerdo con las condiciones preestablecidas.

Por otro lado, utilizando el mismo efluente de gases, pero en ausencia de oxígeno, Sui y colaboradores (2017) reportaron en literatura la actividad catalítica obtenida para un catalizador con fase activa rutenio ($\text{Ru/La}_{1.6}\text{Ba}_{0.4}\text{NiO}_4$). Se obtuvo una conversión aproximada de 65% para CO y NO sobre los 350°C, pero, al incrementar la temperatura de reacción hasta los 450°C se logró que el porcentaje de conversión de los contaminantes incrementara a un 100% para CO y a un 92% en el caso del NO.

Un catalizador con fase activa de oro ($\text{Au-CeO}_x/\text{AlTiO}_x$) sintetizado por Wang y colaboradores (2017) y utilizado para la reducción de NO con CO sin la presencia de oxígeno obtuvo una conversión catalítica de 87,8% para NO a los 250°C y una conversión de un 100% de CO a los 300°C.

Li y colaboradores (2013) utilizando un catalizador con fase activa de rodio ($\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$) lograron un 50% de conversión de NO y CO alrededor de los 310°C sin la

presencia de oxígeno, pero, al incrementar la temperatura de reacción a 350°C la conversión de ambos contaminantes se elevó hasta un 100%.

El catalizador de rutenio con respecto al catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) presenta un menor porcentaje de conversión con respecto a ambos contaminantes cuando la temperatura de reacción bordea los 350°C. En cambio, si la temperatura en la reacción con el catalizador de rutenio aumenta, la conversión de NO incrementa en un 9% con respecto a la conversión catalítica obtenida por el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm). En el caso del catalizador de oro, en temperaturas similares de reacción se incrementa la conversión de NO en un 5% con respecto al catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), mientras que el catalizador de rodio es quién presenta el mayor incremento en la conversión del contaminante NO en temperaturas similares de reacción con respecto al catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), siendo el aumento equivalente a un 17%.

El catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) frente a la reacción de naftaleno en presencia de oxígeno obtuvo una conversión para naftaleno de un 81,4% a los 350°C, mientras que el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) presentó una total conversión a los 250°C. Por otra parte, Solsona y colaboradores (2009) por medio de un catalizador con fase activa de oro (Au/CeO₂) y en condiciones similares de reacción obtuvieron una total conversión de naftaleno a los 300°C.

Por lo anterior, es posible notar que los porcentajes de conversión no presentan un incremento significativo cuando se utilizan en la composición del catalizador metales nobles. Al no ser un cambio abrupto, es más conveniente que en la síntesis de catalizadores

se utilice otro tipo de elementos ya que los metales nobles presentan un elevado costo económico al ser menos accesibles debido a su escasez. Al ser utilizados en la síntesis del catalizador incrementan consecuentemente el valor de las estufas que utilizan este tipo de sistemas para el abatimiento de contaminantes. Además, en el presente estudio se consideró la presencia de oxígeno en el efluente de gases de reacción. Esto permite que las conversiones de contaminantes sean resultados muchos más certeros al simular la reacción de combustión de manera más realista en comparación a los resultados reportados por la literatura en el caso de catalizadores en base a metales nobles.

Los catalizadores en base a metales nobles por lo demás, requieren de elevadas temperaturas para una mejor conversión catalítica, por lo que al utilizar otro tipo de metal se puede disminuir el coste energético y obtener mejores conversiones a menores temperaturas de reacción. Por ello, el catalizador sintetizado en presente seminario de título es una alternativa viable para ser utilizado en estufas.

3.8 Discusión general

A través de los ensayos de actividad catalítica se determinó que el catalizador $K/Cu/Sm_2O_3CeO_2@TiO_2$ más eficiente en la conversión de los gases CO y NO en presencia de oxígeno fue el catalizador con espesor de la capa de $Sm_2O_3CeO_2$ de 2,7 nm. Los resultados experimentales indican que se obtiene conversión completa de CO y una conversión máxima de 83% de NO sobre los 320°C.

La carga óptima de óxido de cerio en el catalizador permite que el número de vacancias de oxígeno en su estructura sea la adecuada para una buena conversión de los gases. Lo anterior es atribuido a la presencia de defectos superficiales que el óxido de

cerio presenta en su estructura (Filtschew y col., 2016). Además, la presencia de samario en el soporte de catalizador permite la estabilidad térmica del óxido de cerio durante la reacción, permitiendo que la movilidad de oxígeno superficial desde la fase de cerio sea más factible (Sriubas & Laukaitis, 2015). Por otro lado, la presencia de óxido de titanio en el soporte del catalizador podría estar generando un efecto positivo cuando la carga de óxido de cerio es moderada, aun cuando la naturaleza de este efecto no es todavía clara. Tanto la fase cristalina de CeO_2 como la de TiO_2 fueron observadas por medio de análisis de Difracción XRD y Espectroscopía Raman.

Para una fase posterior de este estudio, se recomienda sintetizar el catalizador $\text{K/Cu/Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ modificando el espesor de la capa de CeO_2 entre el rango de 2,0 a 3,0 nm. Lo anterior con el fin de otorgar mayor especificidad a la carga óptima y así obtener conversiones mucho mejores a las presentadas en este trabajo de investigación

Con respecto a la fase activa del catalizador, por medio de análisis TPR, se observó la presencia de CuO altamente dispersas sobre la superficie del catalizador. El cobre permite la adsorción de CO en sitios superficiales previamente reducidos (Xie y col., 2017). Esto ocurre principalmente en sitios Cu^{+1} del catalizador, generando altas conversiones de CO desde bajas temperaturas. Por otro lado, la presencia de una especie alcalina (potasio) como fase activa en el catalizador permite que una vez se oxide el gas NO a NO_2 , el NO_2 se absorba en la superficie del catalizador en forma de nitritos y nitratos principalmente en los sitios alcalinos del catalizador (Guerrero y col., 2012). Lo anterior fue respaldado por resultados experimentales mediante análisis DRIFT. Por ello, la

presencia simultánea de ambos metales permiten que el catalizador presente una alta conversión de CO y NO.

El naftaleno ha sido asignado como posible carcinógeno humano (USEPA, 1986) y se encuentra presente en el efluente de estufas a leña (CENMA, 2011), por lo que su abatimiento es de gran relevancia. Al adicionar naftaleno como representante de los COVs en el efluente de CO y NO en presencia de oxígeno, tanto el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ como el catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ presentaron altas conversiones para estos tres contaminantes. El catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ convierte CO y NO completamente a los 300 °C y naftaleno en un 66% a los 350 °C, en cambio, el catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ convierte los tres gases completamente desde los 250°C. A pesar de la alta actividad catalítica del catalizador Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ se generan pequeñas cantidades de NO₂ a la salida del reactor, lo cual es indeseado debido a las reacciones paralelas que podría generar. Además, la adición de naftaleno a la reacción de CO y NO en presencia de oxígeno permite inferir que los productos de oxidación parciales de naftaleno y otras especies que se podrían adsorber y desorber en el catalizador, potencien las conversiones de los gases, a diferencia cuando naftaleno no se encuentra presente. Finalmente, es interesante destacar que la conversión de naftaleno es selectiva hacia los productos de reacción CO₂ y H₂O como se comprobó con análisis DRIFTS para el caso de esta reacción a altas temperaturas.

Por otro lado, la adición de otros contaminantes en la reacción de CO, NO y naftaleno, como CO₂ y carbón (simulación de material particulado) frente al catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm), disminuyen de manera considerable la conversión de

los contaminantes, obteniéndose un máximo de conversión de 29% para NO, 47% para naftaleno y cerca de un 80% para CO sobre los 300°C. El CO₂ se adsorbe como especies de carbonato en la superficie del catalizador (Liu y col., 1999) pudiendo generar una competencia con las especies de nitritos, nitratos y productos parciales del naftaleno que se adsorben sobre el catalizador a bajas temperaturas de reacción, disminuyendo la conversión a altas temperaturas. Por otro lado, la adición de carbón en la reacción podría estar saturando los sitios activos del catalizador evitando principalmente la adsorción de NO que es la conversión catalítica más afectada. La formación y/o adición de carbón en el catalizador es un tipo de envenenamiento denominado “*fouling*” (Mann y col., 1985).

Los efectos generados por la presencia de CO₂ y carbón disminuyen la actividad del catalizador considerablemente. Pese a ello, esta reacción es la que representa de manera más cercana los contaminantes emitidos durante la combustión a leña en una estufa, por lo que el catalizador sintetizado sí podría contribuir en el abatimiento de estos contaminantes.

Además, para que el catalizador presente una durabilidad prolongada en el tiempo se recomienda utilizar temperaturas óptimas en el inicio de la reacción para que de esta forma las conversiones de los contaminantes sean lo más altas posibles. Para una fase posterior del presente estudio, se propone determinar la durabilidad del catalizador considerando temperaturas más altas para el inicio de la reacción con el catalizador.

El catalizador K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (2.7 nm) frente a la reacción de CO y NO en presencia de oxígeno y frente a la reacción de oxidación de naftaleno, presenta conversiones de contaminantes muy cercanas a las expuestas en la literatura en comparación a catalizadores con metales nobles frente a la reacción de CO y NO (en

ausencia de oxígeno) y frente a la reacción de oxidación de naftaleno. La presencia de oxígeno principalmente en la reacción de CO y NO en el presente estudio permite que los resultados obtenidos sean más realistas, ya que permiten simular la reacción de combustión de manera más cercana. Por lo tanto, el presente trabajo demuestra que, al utilizar metales diferentes a un metal noble, se disminuye el costo de producción de un catalizador y se incorporan mejoras en las conversiones de contaminantes.

IV. CONCLUSIONES

La variación del espesor de la capa de CeO_2 permitió identificar a la serie de catalizadores con la mejor actividad catalítica, resultando ser una capa de CeO_2 de 2.7 nm. Es por ello, que través de las diversas técnicas utilizadas para comprender cómo actúa la superficie del catalizador para llevar a cabo la reacción se determinó que:

- ✓ La presencia de cobre y potasio en el soporte $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ disminuyen el área superficial del catalizador, siendo más evidente su disminución al adicionar potasio.
- ✓ Por medio de XRD y Raman se indentificaron fases cristalinas correspondientes a CeO_2 y TiO_2 . Además, a través de Raman se identificó la presencia de defectos superficiales en el CeO_2 que permiten la formación de vacancias de oxígeno.
- ✓ El análisis TPR mostró que el catalizador $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presenta un perfil secuencial equivalente a la reducción de especies de cobre altamente dispersas. Lo mismo ocurre con el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, pero a temperaturas más altas debido a la mayor interacción entre el cobre y la fase alcalina.
- ✓ Los análisis DRIFTS en la reacción de CO, NO y naftaleno en los catalizadores no muestran especies adsorbidas como nitratos, nitritos o carbonatos en la superficie del catalizador debido a la posible rápida desorción e interacción de ellas con los productos parciales de oxidación del naftaleno.

A través de las diversas actividades catalíticas realizadas fue posible determinar que:

- ✓ Se requiere de una óptima cantidad de carga de CeO_2 en el catalizador de tipo núcleo-carcasa para obtener conversiones de contaminantes aceptables.
- ✓ La adición de naftaleno en la reacción de CO y NO permite la conversión completa de los gases en los catalizadores $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ y $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, a excepción del naftaleno que presenta un 65,8% de conversión a los 350°C en el catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$, siendo una conversión aceptable.
- ✓ El catalizador $\text{K}/\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ a diferencia de $\text{Cu}/\text{Sm}_2\text{O}_3\text{CeO}_2@\text{TiO}_2$ presenta mejor actividad catalítica al tener el álcali la capacidad de adsorber el NO_2 emitido en la reacción de reducción de NO con CO y naftaleno.
- ✓ La adición de otros contaminantes en la reacción como CO_2 y material particulado disminuyen la actividad catalítica del catalizador por la saturación de sitios de adsorción en la superficie.
- ✓ Para que el catalizador presente una actividad catalítica duradera a través del tiempo se debe considerar utilizar una temperatura de inicio de reacción sobre los 100°C para hacer posible la adsorción de especies intermediarias sobre el soporte.

Es por lo anterior que este tipo de catalizadores con ausencia de metales nobles en su estructura permiten ser una alternativa para el abatimiento de contaminantes en espacios de interiores que utilicen sistemas de calefacción en base a leña u otro tipo de biomasa y son una opción más accesible para la producción en el mercado como para un posible consumidor.

V. BIBLIOGRAFÍA

Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR]. (2005). *Toxicological profile for naphthalene, 1-methylnaphthalene and 2-methylnaphthalene*. Recuperado el 16 de Octubre de 2017, de <https://www.atsdr.cdc.gov>

Aguila, G. (2010). *Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportado y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH₄ Y CO (Tesis doctoral)*. Universidad de Chile, Santiago, Chile.

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, 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.

Aranda, A., Agouram, S., López, J., Mastral, A., Sellick, D., Solsona, B. y otros (2012). Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 77-88.

Aranda, A., López, J., Murillo, R., Mastral, A., Dejoz, A., Vázquez I. y otros (2009). Total oxidation of naphthalene with high selectivity using a ceria catalyst prepared by a combustion method employing ethylene glycol. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 393-399.

Aranda, A., Puértolas, B., Solsona, B., Agouram, S., Murillo, R., Mastral, A., & García, T. (2010). Total oxidation of naphthalene using mesoporous CeO₂ catalysts synthesized by nanocasting from two dimensional SBA-15 and three dimensional KIT-6 and MCM-48 silica templates. *Catalysis letters*, 134(1-2), 110-117.

Baidya, T., & Bera, P. (2015). Investigation of support effect on CO adsorption and CO+O₂ reaction over Ce_{1-x-y}M_xCu_yO_{2-δ} (M= Zr, Hf and Th) catalysts by in situ DRIFTS. *Catalysis, Structure & reactivity*, 1(3), 110-119.

Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., & Rirksomboon, T. (2008). Catalytic oxidation of naphthalene over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts. *Catalysis Communications*, 9(14), 2349-2352.

- Bolden, A., Rochester, J., Schultz, K., & Kwiatkowski, C.** (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons and female reproductive health: A scoping review. *Reproductive Toxicology*, *73*, 61-74.
- Bormann, C., Rodríguez, N., Araya, P., & Guerrero, S.** (2016). Highly active Rb/Cu/YCeO₂ catalyst for the storage of nitric oxide under lean conditions. *Catalysis Communications*, *76*, 76-81.
- Bosco, M., Bañares, M., Martínez-Huerta, M., Bonivardi, A., & Collins, S.** (2015). In situ FTIR and Raman Study on the distribution and Reactivity of Surface Vanadia Species in V₂O₅/CeO₂ catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *408*, 75-84.
- Brunauer S., Deming L., Deming E., & Teller E.** (1940). Theory of the Van der Waals Adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, *62*, 1723-1732.
- Centro Nacional del Medio Ambiente.** (2011). *Evaluación de impacto atmosférico de sistemas de calefacción domiciliaria*. Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://studylib.es/doc/691667>
- Cerda, C., Romero, L., Jimenez, R., Fuentes, G., Centeno, M., & Alarcon, N.** (2006). Catalytic oxidation of emissions in combustion systems for forest biomass, using catalysts with TiO₂ support. *Journal of the Chilean chemical society*, *51*(4), 1015-1021.
- Chen, L., Si, Z., Wu, X., & Weng, D.** (2014). DRIFT study of CuO-CeO₂-TiO₂ mixed oxides for NO_x reduction with NH₃ at low temperatures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *6*(11), 8134-8145.
- Chi, Y., & Chuang, S.** (2000). Infrared and TPD of nitrates adsorbed on Tb₄O₇, La₂O₃, BaO and MgO/γ-Al₂O₃. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*, 4673-4683.
- Chien, C., Shi, J., & Huang, T.** (1997). Effect of oxygen vacancy on CO-NO-O₂ reaction over yttria-stabilized zirconia-supported copper oxide catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *36*, 1544-1551.
- chimCat.** (2011). *Biomasse, D. P.* Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://www.chimcat.com/chimcat>
- Ciencia Libre.** (2010). *Reducción a Temperatura Programada*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de <http://cienciacatalisislibre.blogspot.cl>
- Clark, M., Peel, J., Balakrishnan, K., Breysse, P., Chillrud, S., Naeher, L., Balbus, J. y otros** (2013). Health and household air pollution from solid fuel use: the need for improved exposure assessment. *Environmental Health Perspective*, *121* (10), 1120–1128.
- Clarke, T., Kondrat, S., & Taylor, S.** (2015). Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts. *Catalysis Today*, *258*, 610-615.
- Colman, J., Orte, M., Giuliani, D., Matamoros, N., Sanchez, E., & Porta, A.** (2016). Volatile and Semivolatile Organic Compounds Determination in Air. *Comprehensive Analytical Chemistry*, *73*, 321-342.

Comisión Nacional de Energía. (2008). *Análisis del potencial energético de la leña en la matriz energética chilena*. Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://www.ced.cl>

Cortés, J. (2005). *Espectroscopia de Transformada de Fourier*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de <https://www.unizar.es>

Drouet, C., Alphonse, P., & Rousset, A. (2001). IR spectroscopic study of NO and CO adsorptions on nonstoichiometric nickel copper manganites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*, 3826-3830.

Du, L., Wang, W., Yan, H., Wang, X., Zhao, J., Song, Q., Si, R. & Jia, C. (2017). Copper -ceria sheets catalysts: Effect of copper species on catalytic activity in CO oxidation reaction. *Journal of Rare Earths*, *35(12)*, 1186-1196.

Duque, L. (2010). *Cualificación por Infrarrojo de Transformada de Fourier del Polietileno producido en Ecopetrol S.A.* Recuperado el 14 de Noviembre de 2017, de <http://repositorio.utp.edu.co/dspace>

Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., & Boutonnet, M. (2004). Preparation of catalyst from microemulsions and their application in heterogeneous catalysis. *Catalysis*, *265*, 207-219.

European Chemical Agency. (2018). *Substance information*. Recuperado el 11 de Marzo de 2018, de <https://echa.europa.eu/es>

Ferrandon, M., Carnö, J., Järas, S., & Björnbom, E. (1999). Total oxidation catalysts based on manganese or copper oxides and platinum or palladium II: Activity, hydrothermal stability and sulphur resistance. *Applied Catalysis A: General*, *180(1)*, 153-161.

Filtschew, A., Hofmann, K., & Hess, C. (2016). Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*, *120(12)*, 6694-6703.

Gamarra, D., López, A., Monte, M., Rasmussen, S., Chinchilla, L., Hungría, A., Martínez-Arias, A. y otros (2013). Preferential oxidation of CO in excess H₂ over CuO/CeO₂ catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO₂ support. *Applied Catalysis B: Environmental*, *130-131*, 224-238.

García, T., Solsona, B., & Taylor, S. (2006). Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, *66(1)*, 92-99.

Guerrero, S., Águila, G., & Araya, P. (2012). Lean NO adsorption on copper catalysts supported on ceria promoted with sodium. *Catalysis Communications*, *28*, 183-190.

Guerrero, S., Guzmán, I., Aguilá, G., & Araya, P. (2009). Sodium-promoted NO adsorption under lean conditions over Cu/TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, *11*, 38-42.

Guerrero, S., Guzmán, I., Aguila, 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.

Instituto de Física Aplicada. (2009). *Introducción a la Superficie Específica*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2017, de <http://infap.unsl.edu.ar/>

Izquierdo, O. (2014). *Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. catalizador de platino*. Recuperado el 15 de Noviembre de 2017, de <https://addi.ehu.es/>

Jun, L., Liang, W., Zhao, F., Xian, C., Ji, T., Mi, C., & Xu, Q. (2016). Structure and properties of amorphous CeO₂@TiO₂ catalyst and its performance in the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 44(8), 954-960.

Kim, A., Debecker, D., Devred, F., Dubois, V., Sanchez, C., & Sasseo, C. (2018). CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 615-625.

Kim, S., & Shim, W. (2008). Complete oxidation of volatile organic compounds over Ce/Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Environmental Technology*, 29(5), 535-542.

Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas. (2013). *TPD/TPR/TPO*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de <http://www.labte.es>

Laboratorio de Técnicas Instrumentales. (2016). *Difractometría de Rayos X (Polvo)*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es>

Lee, M., Hang, J., Zhang, F., Dai, H., Su, L., & Christiani, D. (2012). In-home solid fuel use and cardiovascular disease: a cross-sectional analysis of the Shanghai Putuo study. *Environmental Health*, 11 (1), 11-18.

Li, M., Wu, X., Cao, Y., Liu, S., Weng, D., & Ran, R. (2013). NO reduction by CO over Rh/Al₂O₃ and Rh/AlPO₄ catalysts: Metal-support interaction and thermal aging. *Journal of Colloid and Interface Science*, 408, 157-163.

Li, W., Wang, J., & Gong, H. (2009). Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. *Catalysis Today*, 148, 81-87.

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.

Liotta, L. (2010). Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(3), 403-412.

Liu, L., Cao, Y., Sun, W., Yao, Z., Liu, B., Gao, F., & Dong, L. (2011). Morphology and nanosize effects of ceria from different precursors on the activity for NO reduction. *Catalysis Today*, 175, 48-54.

- Liu, N., Chen, X., Zhang, J., & Schwank, J.** (2015). DRIFTS study of photo-assisted catalytic CO+NO redox reaction over CuO/CeO₂-TiO₂. *Catalysis Today*, 258, 139-147.
- Liu, Y., Zhang, J., Li, N., & Lin, B.** (1999). The effect of CO₂ on catalytic activity of Cu-Ce-O complex oxides for CO oxidation. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 15(2), 99-100.
- López, N., Aguila, G., Araya, P., & Guerrero, S.** (2018). Highly active copper-based Ce@TiO₂ core-shell catalysts for the selective reduction of nitric oxide with carbon monoxide in the presence of oxygen. *Catalysis Communications*, 104, 17-21.
- Ma, Z., Yang, C., Wei, W., Li, W., & Sun, Y.** (2005). Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 231, 75-81.
- Mann, R., El-Kady, F., & Marzin, R.** (1985). Catalyst deactivation by fouling: A wedge-layering analysis of the consecutive reaction. *Chemical engineering science*, 40(2), 249-257.
- Martínez-Arias, A., Soria, J., Conesa, J., Seoane, X., Arcoya, A., & Cataluña, R.** (1995). NO reaction at Surface Oxygen Vacancies generated in Cerium Oxide. *Journal of the Chemical Society Faraday transaction*, 91(11), 1679-1687.
- Matarrese, R., Castoldi, L., & Lietti, L.** (2017). Oxidation of model soot by NO₂ and O₂ in the presence of water vapor. *Chemical Engineering Science*, 173, 560-569.
- Mihaylov, M., Ivanova, E., Aleksandrov, H., Petkov, P., Vayssilov, G., Hadjiivanov, K. y otros** (2015). FTIR and density functional study of NO interaction with reduced ceria: Identification of N₃⁻ and NO₂⁻ as new intermediates in NO conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, 107-119.
- Ministerio de Energía.** (2014). *Guía práctica para el buen uso de la leña: Leña seca-Leña eficiente*. Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://www.energia.gob.cl>
- Ministerio de Energía.** (2015). *Política de uso de la leña y sus derivados para calefacción*. Recuperado el 31 de Julio de 2017, de <http://www.minenergia.cl>
- Ministerio del Medio Ambiente.** (30 de Julio de 2012). *Norma de emisión de material particulado para los artefactos que combustionen o puedan combustionar leña y pellet de madera [Decreto N°39]*. Recuperado el 16 de Octubre de 2017, de <http://bcn.cl/1w2p1>
- Ministerio del Medio Ambiente.** (2016). *Programa de fomento a la leña seca y otros combustibles para calefacción*. Recuperado el 27 de Julio de 2017, de <http://portal.mma.gob.cl>
- Ministerio del Medio Ambiente.** (2017). *Programa de Recambio de Calefactores*. Recuperado el 27 de Julio de 2017, de <http://www.calefaccionsustentable.cl>
- moreCat.** (2011). *Catalyst, m. G.* Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://www.morecat.de>

Ndifor, E., García, T., Solsona, B., & Taylor, S. (2007). Influence of preparation conditions of nano-crystalline ceria catalysts on the total oxidation of naphthalene, a model polycyclic aromatic hydrocarbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76(3), 248-256.

Organización Mundial de la Salud. (2005). *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide*. Recuperado el 11 de Octubre de 2017, de <http://www.who.int/en>

Organización Mundial de la Salud. (2015). *WHO Guidelines for Indoor Air Quality: household Fuel Combustion*. Recuperado el 26 de Julio de 2017, de <http://www.who.int/indoorair>

Organización Mundial de la Salud. (2016). *Global Urban ambient air pollution database*. Recuperado el 28 de Julio de 2017, http://www.who.int/phe/health_topics

Palacio, L., Silva, J., Ribeiro, F., & Ribeiro M.F. (2008). Catalytic oxidation of volatile organic compounds with a new precursor type copper vanadate. *Catalysis Today*, 133, 502-508.

Pârvulescu, V., Grangeb, P., & Delmonb, B. (1998). Catalytic removal NO. *Catalysis Today*, 46, 233-316.

Polychronopoulou, K., Zedan, A., AlKetbi, M., Stephen, S., Ather, M., Katsiotis, M. & AlHassan, S. (2018). Tailoring the efficiency of an active catalyst for CO abatement through oxidation reaction: The case study of samarium-doped ceria. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 266-280.

Pushkarev, V., Kovalchuk, V., & D'Itri, J. (2004). Probing Defect Sites on the CeO₂ Surface with Dioxygen. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(17), 5341-5348.

Ramanathan, V., & Feng, Y. (2009). Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmospheric environment*, 43(1), 37-50.

Rong, Z., Yuhan, S., & Shaoyi, P. (2000). Comparative study of Cu/TiO₂ and Cu/ZrO₂ for methanol dehydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 9(2), 110-118.

Salinas, D., Guerrero, S., & Araya, P. (2010). Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 11, 773-777.

Say, Z., Vovk, E., Bukhtiyarov, V., & Ozensoy, E. (2013). Influence of ceria on the NO_x reduction performance of NO_x storage reduction catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 89-100.

Sedlmair, C., Seshan, K., Jentys, A., & Lercher, J. (2003). Elementary steps of NO_x adsorption and surface reaction on a commercial storage-reduction catalyst. *Journal of Catalysis*, 214, 308-316.

Serrano, J. (s.f.). *Espectroscopía Infrarroja Fundamentos*. Recuperado el 21 de Noviembre de 2017, de <https://www.upct.es/>

Shuashuai, S., Dongsen, M., & Jun, Y. (2015). Enhanced CO oxidation activity of CuO/CeO₂ catalyst prepared by surfactant-assisted impregnation method. *Journal of Rare Earths*, 33(12), 1268-1274.

Shuang, L., Xiaodong, W., Duan, W., & Rui, R. (2015). Ceria-based catalysts for soot oxidation: a review. *Journal of Rare Earths*, 33(6), 567-590.

Sierra Pereira, C., & Urquieta González, E. (2014). Reduction of NO with CO on CuO or Fe₂O₃ catalysts supported on TiO₂ in the presence of O₂, SO₂ and water steam. *Fuel*, 118, 137-147.

Solsona, B., García, T., Murillo, R., Mastral, A., Ntainjua, E., Hetrick, C., Taylor, S. y otros (2009). Ceria and Gold/Ceria Catalysts for the Abatement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An In Situ DRIFTS Study. *Topics in Catalysis*, 52, 492-500.

Sriubas, M., & Laukaitis, G. (2015). The influence of the technological parameters on the ionic conductivity of samarium doped ceria thin films. *Materials Science*, 21, 105-110.

Sui, C., Yuan, F., Zhang, Z., Wang, D., Niu, X., & Zhu, Y. (2017). Catalytic activity of Ru/La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄ perovskite-like catalyst for NO+CO reaction: Interaction between Ru and La_{1.6}Ba_{0.4}NiO₄. *Molecular Catalysis*, 437, 37-46.

Sun, S., Mao, D., Yu, J., Yang, Z., Lu, G., & Ma, Z. (2015). Low-temperature CO oxidation on CuO/CeO₂ catalysts: the significant effect of copper precursor and calcination temperature. *Catalysis Science & Technology*, 5(6), 3166-3181.

Szanyi, J., Kwak, J., Kim, D., Burton, S., & Peden, C. (2005). NO₂ adsorption on BaO/Al₂O₃: The Nature of Nitrate Species. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 27-29.

Takeuchi, M., & Matsumoto, S. (2004). Nox storage-reduction catalysts for gasoline engines. *Topics in Catalysis*, 28(1), 151-156.

Trovarelli, A., Boaro, M., Rocchini, E., De Leitenburg, C., & Dolcetti, G. (2001). Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts. *Journal of Alloys and Compounds*, 584-591.

United States Environmental Protection Agency. (1986). *Guidelines for Carcinogen Risk Assessment*. Recuperado el 16 de Octubre de 2017, de <https://nepis.epa.gov>

Universidad Autónoma de México. (s.f.). *Efecto y Espectroscopia Raman*. Recuperado el 8 de Noviembre de 2017, de <http://depa.fquim.unam.mx/amyd>

Universidad de Almería. (s.f.). *Interferómetro de Michelson*. Recuperado el 13 de Noviembre de 2017, de <https://w3.ual.es>

Universidad Politécnica de Cartagena. (s.f.). *Difracción de Rayos X*. Recuperado el 9 de Noviembre de 2017, de <https://www.upct.es>

Universidad Simón Bolívar de Venezuela. (s.f.). *La ley de Bragg*. Recuperado el 9 de Noviembre de 2017, de <http://prof.usb.ve>

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.

Wang, X., Wu, X., Maeda, N., & Baiker, A. (2017). Striking activity enhancement of gold supported on Al-Ti mixed oxide by promotion with ceria in the reduction of NO with CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 62-68.

Xiaoyuan, J., Guanghui, D., Liping, L., Yingxu, C., & Xiaoming, Z. (2004). Catalytic activities of CuO/TiO₂ and CuO-ZrO₂/TiO₂ in NO+CO reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 218, 187-195.

Xie, Y., Yin, Y., Zeng, S., Gao, M., & Su, H. (2017). Coexistence of Cu⁺ and Cu²⁺ in star-shaped CeO₂/Cu_xO catalyst for preferential CO oxidation. *Catalysis Communications*, 110-114.

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

Yunbing, H., & Hongbing, J. (2010). In-situ DRIFTS study on catalytic oxidation of formaldehyde over Pt/TiO₂ under mild conditions. *Chinese Journal of Catalysis*, 31(2), 171-175.

Zarur, A., Neville, Z., Heibel, A., & Ying, J. (2000). Phase Behavior, Structure, and Applications of Reverse Microemulsions Stabilized by Nonionic Surfactants. *Langmuir*, 16(24), 9168-9176.

Zhang, J., & Smith, K. (2007). Household air pollution from coal and biomass fuels in China: measurements, health impacts, and interventions. *Environmental Health Perspective*, 6, 848-855.

Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., & Li, Y. (2005). Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods. *Catalysis letters*, 101(3-4), 169-173.

ANEXOS

A. Notación de soportes y catalizadores preparados en cada serie.

Serie	Soporte/Catalizador	Serie	Soporte/Catalizador
1	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)	3	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
	Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)		Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
	K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (5.0 nm)		K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (1.0 nm)
2	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)	4	Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	K/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (0.5 nm)
	K/Cu/Sm ₂ O ₃ CeO ₂ @TiO ₂ (2.7 nm)		-

Dónde:

Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (X nm): Soporte tipo *core-shell* con núcleo de nanopartículas de TiO₂ recubierto por una capa de CeO₂ de espesor X nm dopado en samario.

Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (X nm): Catalizador con soporte tipo *core-shell* con núcleo de nanopartículas de TiO₂ recubierto por una capa de CeO₂ de espesor X nm dopado en samario e impregnado en cobre al 2,5% p/p.

K/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (X nm): Catalizador con soporte tipo *core-shell* con núcleo de nanopartículas de TiO₂ recubierto por una capa de CeO₂ de espesor X nm dopado en samario e impregnado con potasio al 5% p/p.

K/Cu/Sm₂O₃CeO₂@TiO₂ (X nm): Catalizador con soporte tipo *core-shell* con núcleo de nanopartículas de TiO₂ recubierto por una capa de CeO₂ de espesor X nm dopado en samario e impregnado en cobre al 2,5% p/p y potasio al 5% p/p.

B. Fundamento técnicas de caracterización

Para caracterizar los catalizadores sintetizados, a continuación, se describen los fundamentos de las distintas técnicas utilizadas.

B.1. Área específica BET y distribución del tamaño de poro

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el procedimiento más utilizado para la determinación del área de superficie en materiales sólidos y se basa en la técnica desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas, donde supone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto a las otras capas, pero que el resto de ellas presentan el mismo calor de adsorción.

El método consiste en que un gas, particularmente nitrógeno, a bajas temperaturas va a adsorberse físicamente sobre una superficie sólida previamente desgasificada y llenará la superficie disponible formando multicapas dando información para conocer la superficie específica, además de la distribución del tamaño de poro y el volumen específico de poros (Instituto de Física Aplicada, 2009).

Durante la interfase sólido-gas, las moléculas de la fase gaseosa pueden seguir la teoría cinética de los gases y rebotar sobre la superficie, o bien, adherirse a ella, es decir, adsorberse. Dependiendo de las fuerzas de enlace comprometidas existe la adsorción física (fisorción) y la adsorción química (quimisorción). En la fisorción las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido a través de las fuerzas de Van der Waals y la energía de interacción es cercana a la energía de condensación de la fase gaseosa permitiendo mantener la identidad de la molécula.

El equilibrio generado entre la cantidad de gas adsorbido en función de la presión de equilibrio del gas en contacto con el sólido es representado por medio de isotermas de adsorción, donde es utilizada la presión relativa del gas P/P_0 , siendo P la presión parcial del adsorbato (gas N_2) y P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de medición. Existen seis isotermas de adsorción (Figura 42). Hasta la isoterma del tipo V fueron propuestas originalmente por Brunauer S., Deming L., Deming E. y Teller E. y se

conoce como la clasificación BDDT (Brunauer y col., 1940), mientras que la isoterma de tipo VI fue propuesta por la IUPAC y es conocida como la isoterma escalonada.

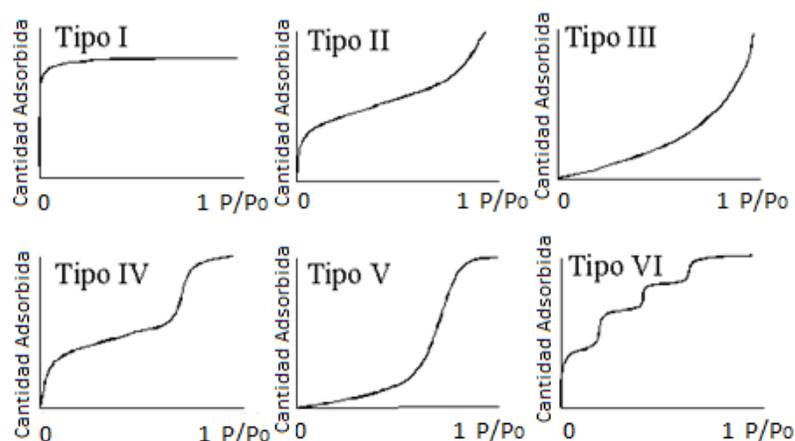


Figura 42. Clasificación de isothermas de adsorción de acuerdo con la clasificación IUPAC

De la misma manera, las isothermas de adsorción y desorción determinan la cantidad de gas que es adsorbido o desorbido en la superficie del sólido que depende de la presión del gas y la temperatura. Si la isoterma de desorción no se sobrepone a la isoterma de adsorción, el fenómeno se denomina histéresis y ocurre principalmente por la condensación capilar en el interior de los poros (Izquierdo, 2014). Los ciclos de histéresis que se pueden generar se observan en la Figura 43 dónde a corresponde a la cantidad adsorbida del adsorbato.

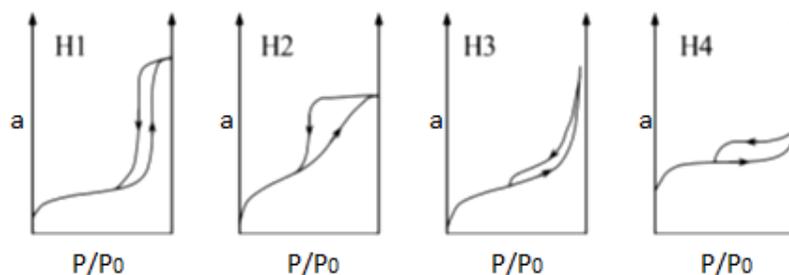


Figura 43. Clasificación IUPAC para los ciclos de histéresis.

Las isotermas de adsorción y desorción nos permitirán determinar si la muestra a analizar clasifica como material microporoso (2 nm), mesoporoso (2-50 nm) o macroporoso (sobre 50 nm) ya que informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión permitiendo conocer también el tamaño del poro y su distribución.

Utilizando el método BET multipunto que requiere un mínimo de tres puntos en el rango de presión relativa y a través de la ecuación BET se puede determinar el área superficial del sólido. La ecuación BET (1.14) utiliza una expresión lineal que presenta una región limitada en la presión relativa de la isoterma de adsorción ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) que está determinada por el uso de nitrógeno como adsorbato.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m C} \quad /1.14/$$

Dónde, **V**: Volumen de gas adsorbido en condiciones normales (760 mmHg y 273,15 K)

V_m: Volumen de gas adsorbido en la monocapa

P/P₀: Presión parcial adsorbato en relación con la presión de saturación del mismo

C: Constante BET, interacción entre adsorbente/adsorbato

Para determinar el volumen de gas adsorbido de la monocapa se debe realizar un ajuste lineal entre $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ y $\frac{P}{P_0}$. Esto permite obtener el valor de la pendiente $\frac{C-1}{V_m C}$ y la ordenada en el origen correspondiente a $\frac{1}{V_m C}$.

Para conocer el volumen del gas adsorbido en la monocapa (**V_m**) se debe combinar la expresión de la pendiente y el intercepto antes mencionadas, obteniéndose (1.15):

$$V_m = \frac{1}{\text{pendiente} + \text{intercepto}} \quad /1.15/$$

Una vez conocido el volumen del adsorbato en la monocapa se puede obtener la superficie BET de la muestra a partir de la Ecuación 1.16.

$$S_{BET} = \frac{V_m N A_{st}}{M} \quad /1.16/$$

Dónde, **S_{BET}**: Área superficial de la muestra

A_{st}: Sección transversal molecular del adsorbato

N: Número de Avogadro ($6,0221415 \times 10^{23}$ moléculas/mol)

M: Masa molar del adsorbato

B.2. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina, por lo que es altamente utilizado en la rama de la cristalografía y permite determinar el ordenamiento espacial y la composición de la muestra.

La radiación de rayos X se obtiene por medio del tubo de rayos X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre estos últimos dirige los electrones hacia el ánodo desde el cátodo y al golpear sobre el a una elevada velocidad permite producir los rayos X en un punto de impacto que luego irradia en todas direcciones. Este tipo de radiación es considerada radiación dispersa coherente, ya que al incidir sobre un material a una intensidad I_0 y una longitud de onda λ_0 la energía incidente que se vuelve a emitir no cambia su longitud de onda (Universidad Politécnica de Cartagena, s.f.)

El fenómeno de la difracción de rayos X es un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en direcciones concretas del espacio. Para que se produzca una interferencia totalmente constructiva entre las ondas propagadas, estas deben ser *ondas en fase*, es decir, que las amplitudes en un mismo punto de la trayectoria presenten la misma dirección y magnitud. De esta manera, dos ondas que se encuentren en fase producirán una nueva onda con un máximo en la amplitud. La

dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados por un cristal se predice a través de la Ley de Bragg (1.17) (Universidad Simón Bolívar de Venezuela, s.f.):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad /1.17/$$

Dónde, **n**: Orden de la difracción

λ : Longitud de onda rayos X

d: Distancia entre los planos de la red cristalina

θ : Ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Esta ley permite entender a la difracción como una reflexión de los rayos X a causa de los planos de átomos de la red cristalina los cuales se muestran en la Figura 44 como líneas horizontales y los círculos azules corresponden a los átomos dispersores. Como se trata de compuestos de naturaleza cristalina los planos son repetitivos y son separados entre sí por distancias constantes d .

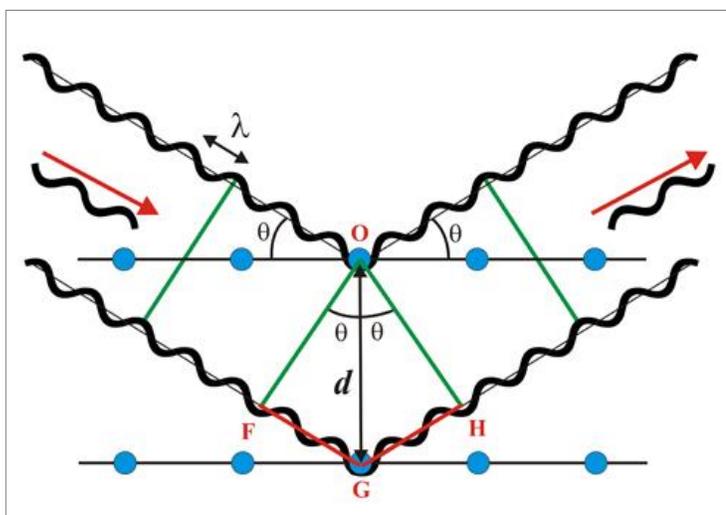


Figura 44. Difracción de rayos X en planos cristalinos de una muestra

Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre los planos cristalinos con un ángulo de incidencia o de Bragg θ forman un frente de ondas correspondiente a la primera línea verde a la izquierda de la Figura 44. Para que la reflexión exista es necesario

que ambos haces continúen estando en fase, así como la última línea verde a la derecha de la Figura 44, lo cual solo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por el frente de onda antes de la reflexión OF y después de la reflexión OH son n veces la longitud de onda, siendo n un número entero, lo cual es equivalente a que la suma de los segmentos FG y GH también lo sean.

El método de difracción de rayos X en polvos cristalinos es la técnica que se aplica para determinar la composición de elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado por un solo cristal, dónde por medio de una radiación monocromática y la desorientación de ella provocados por los distintos cristales que forman la muestra se obtiene un espectro o patrón de difracción de intensidad en función del ángulo que refleja las distintas fases cristalinas que la componen (Laboratorio de Técnicas Instrumentales, 2016).

B.3. Espectrometría Raman

Es una técnica fotónica de alta resolución que permite identificar compuestos orgánicos y/o inorgánicos al proporcionar información acerca de su composición y estructura química.

Se basa en el efecto Raman el cual consiste en un fenómeno de dispersión de luz que tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica polarizable, dónde para que una vibración sea activa en Raman la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Además, la región espectroscópica dónde se observa este efecto depende de la energía de la radiación incidente y de la energía de los niveles moleculares involucrados dónde para la mayoría de los casos estas energías se encuentran en la región del visible (Universidad Autónoma de México, s.f.).

Cuando un fotón interactúa con una molécula este puede ser dispersado de tres maneras. La dispersión elástica ocurre cuando el fotón emitido tiene la misma longitud de

onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente, a este tipo de dispersión se le denomina dispersión de Rayleigh.

Por otro lado, la dispersión inelástica se da cuando hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Esta variación puede ocurrir de dos maneras: Si el fotón transfiere energía a la molécula esta se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual y luego se relaja a un estado vibracional excitado, por lo que la energía de la radiación dispersada será menor que la energía de la radiación incidente denominándose Dispersión Stokes, por el contrario, si el fotón recibe energía de la molécula que ya presenta un estado elevado de energía vibracional, la radiación dispersada será mayor que la energía de la radiación incidente denominándose Dispersión Anti-Stokes. Lo anterior se muestra esquemáticamente en la Figura 45.

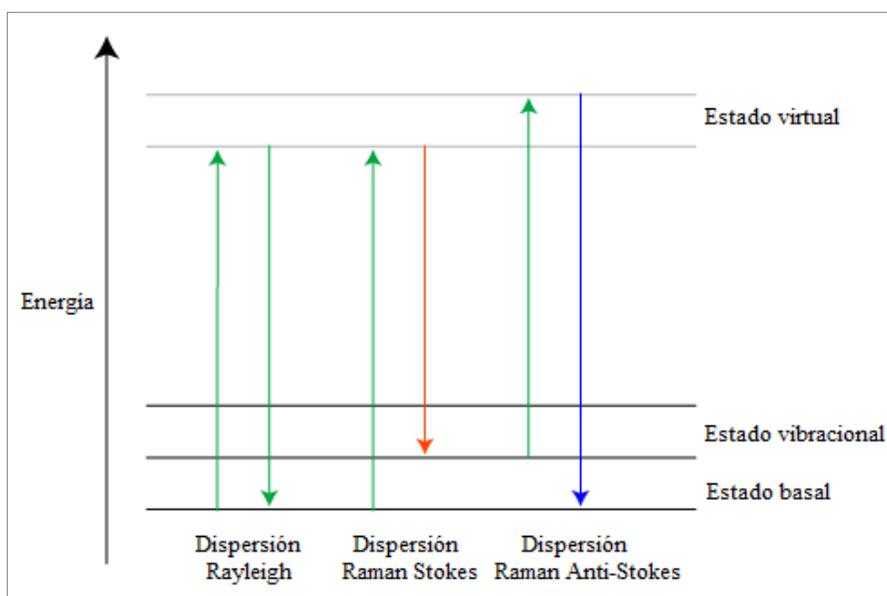


Figura 45. Diagrama de niveles de energía para la dispersión electromagnética de Rayleigh, Raman Stokes y Raman Anti-Stokes.

La dispersión de Rayleigh no proporciona información acerca del compuesto a identificar, en cambio, la luz dispersada a distinta frecuencia si y es denominada Dispersión Raman Stokes y Anti-Stokes.

El equipo de espectroscopia Raman presenta fuentes de excitación monocromáticas intercambiables de distinta longitud de onda incidente. La radiación va siendo guiada a través de fibra óptica de excitación y se focaliza con un cabezal óptico formado por lentes y filtros en la zona de la muestra a analizar. Luego, la luz dispersada o señal Raman se capta y se guía por fibra óptica hasta un monocromador con el fin de separar las distintas longitudes de onda para ser detectadas simultáneamente por medio de un detector CCD (Dispositivo de carga acoplada), es decir, convirtiendo la señal luminosa en una señal eléctrica para finalmente ser enviadas al ordenador que recopila la información obtenida.

B.4. Reducción con Temperatura Programada (TPR)

En la técnica de Reducción a Temperatura Programa con hidrógeno (TPR-H₂) el catalizador es sometido a un incremento en la temperatura mientras una mezcla de gas reductor (hidrógeno) balanceado en un gas inerte como el argón fluyen por él.

Esta técnica se basa en la reducción de especies en un medio reductor sobre el catalizador generado por la presencia del hidrógeno y el enlace químico que pueda formar que va a depender del compuesto que la especie esté formando, dónde el incremento de la temperatura en la técnica favorece la reducción de las especies presentes en el catalizador. Es por ello que se debe considerar el estado de oxidación, el tamaño de la partícula y la naturaleza química (Ciencia Libre, 2010)

Por lo tanto, permite que se conozca información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de las especies, cinéticas de reducción y la interacción del metal con el soporte (Laboratorio de Técnicas Espectroscópicas, 2013). Lo anterior se obtiene por medio de medición constante y por el seguimiento del cambio en la composición de la mezcla de gas posterior a su paso por el reactor a través del espectrómetro de infrarrojo que permite obtener perfiles de reducción de las especies superficiales del catalizador en función de la temperatura.

B.5. Espectrometría de Reflectancia Difusa con Transformada de Fourier (DRIFTS)

La espectroscopia de reflexión difusa consiste en captar la radiación que es reflejada en todas direcciones por la superficie de las partículas de una muestra.

Al incidir radiación IR sobre una muestra, la radiación se puede reflejar regularmente (reflexión especular) en caso de una superficie plana (Figura 46A), dispersarse en diferentes direcciones sobre una superficie irregular (Figura 46B) o ser temporalmente adsorbida en el interior de la muestra y luego presentar reflexión difusa (Figura 46C). La reflexión regular distorsiona el espectro de reflexión difusa por lo que no debe ser considerado en esta técnica (Duque, 2010).

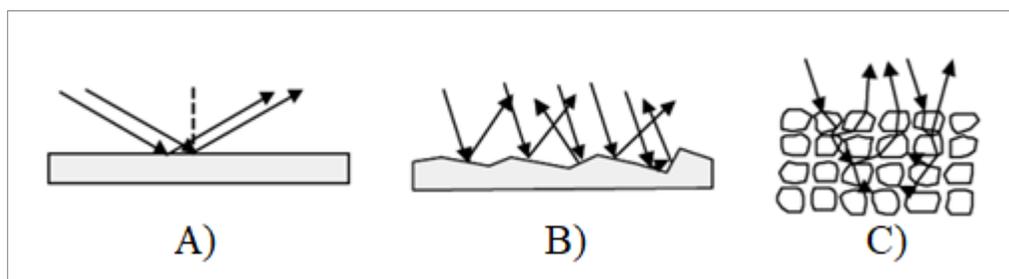


Figura 46. A) Reflexión especular de la radiación sobre una superficie plana, B) Reflexión en una superficie irregular y C) Reflexión difusa

Al irradiar energía sobre las moléculas se produce un cambio rotacional y vibracional único para cada especie asociado a un espectro característico. Por ello, esta técnica permite identificar especies que estén presentes en la superficie del catalizador.

Para obtener un espectro IR con la menor interferencia es ideal que el tamaño de las partículas sea pequeño y con una distribución homogénea, así se evita que partículas de mayor tamaño reflejen la radiación más eficientemente haciendo desfavorable la interacción de las especies que puedan estar en la superficie de partículas de menor tamaño. En el caso que el coeficiente de absorción molar de la muestra del catalizador sea elevado esta debe ser homogenizada con una matriz no absorbente de la radiación IR como KBr o KCl de 10% en relación a la muestra. Esta dilución incrementa la incidencia de la

radiación por lo que mejora la interacción con las especies que puedan estar en la superficie del catalizador.

Para registrar los espectros de reflexión difusa, el haz de la radiación IR es focalizado sobre la muestra. Luego, un espejo colecta la radiación difusa que es reflejada por la muestra y la envía al detector. Como en el interior de la muestra se adsorbe radiación implica una atenuación de la intensidad de la radiación IR, por ello un conjunto de espejos móviles permiten que la radiación difusa sea amplificada para que el detector logre captar la señal.

B.6. Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo

La espectroscopia de absorción es una herramienta para la determinación estructural de especies en el espectro vibracional al interactuar la materia con la luz infrarroja. Cuando se emiten fotones de radiación infrarroja, estos son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando a niveles vibracionales superiores. Como cada tipo de enlace absorbe radiación a una frecuencia distinta, el espectro IR que se obtiene permite que sea único y característico para cada molécula, siendo la zona fundamental o medio del espectro IR la región de operación correspondiente a un rango de número de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} .

La limitación de las diferencias de energía de los estados vibracionales en la absorción de la radiación IR para las especies moleculares se debe a que los fotones producidos en el IR poseen poca energía para producir transiciones eléctricas, pero pueden provocar que los enlaces presenten un cambio en el momento dipolar causando la vibración en las moléculas. Por lo anterior, los átomos cambien su posición relativa siendo el fundamento en esta técnica (Serrano, s.f.) .

Los espectros de IR que se obtienen dan cuenta de las zonas en que los enlaces de las moléculas absorben radiación infrarroja. Si la variación del momento dipolar durante la vibración es mayor, la banda de absorción del espectro será más intensa. Por otra parte,

las moléculas diatómicas homonucleares no poseen espectro infrarrojo debido a su simetría y no se logran detectar sus espectros.

Además de identificar estructuras químicas, esta técnica permite cuantificar. Para esto, se debe conocer la intensidad del haz antes de incidir en la muestra (I_0) y posterior a ello (I). Si un haz de radiación atraviesa un medio de espesor L y la especie absorbente tiene una concentración C , hace que la potencia del haz disminuya de I_0 a I por la interacción entre los fotones y las moléculas absorbentes, que es lo que se denomina transmitancia (T) y corresponde a la fracción de radiación incidente transmitida por él medio. Por lo tanto, la absorbancia (A) de un medio está definida como:

$$A = -\log_{10} T = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad /1.18/$$

Dónde al contrario de la transmitancia, la absorbancia se incrementa cuando la atenuación del haz también lo hace. Además, el análisis cuantitativo se debe a la Ley de Lambert-Beer (1.19) que permite relacionar la concentración y la absorbancia considerando la absortividad molar (ϵ), constante de proporcionalidad que varía de acuerdo con la molécula y al número de onda.

$$A = \epsilon L C \quad /1.19/$$

Desde un espectro de infrarrojo la absorbancia también puede ser determinada como el área de una señal, así se obtiene una relación entre la absorbancia medida y la cantidad de la especie identificada para cierto número de onda.