

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias



TESIS

“Estudio cinético de catalizadores basados en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la conversión catalítica de hollín”

Para obtener el título profesional de Licenciado en Química

Elaborado por

Nelson Gustavo Arcos Bartolo

 0009-0007-1917-6937

Asesora

M.Sc. Rosario Cristina López Cisneros

 0000-0002-8420-497X

LIMA – PERÚ

2023

Citar/How to cite	Arcos Bartolo [1]
Referencia/Reference Estilo/Style: IEEE	[1] N. Arcos Bartolo, "Estudio cinético de catalizadores basados en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la conversión catalítica de hollín" [Tesis de licenciatura]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.

Citar/How to cite	(Arcos, 2023)
Referencia/Reference Estilo/Style: APA (7ma ed.)	Arcos, N. (2023). Estudio cinético de catalizadores basados en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la conversión catalítica de hollín. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.

Dedicatoria

Para Natividad Bartolo Cuya, mi madre, y a toda mi familia que desde un comienzo me
brindaron todo su apoyo incondicional.

Agradecimientos

1. A Dios, que siempre supo guiarme, brindándome mucha salud e inteligencia, además de cuidar mucho a mi familia.
2. A mi madre Natividad Bartolo Cuya, por ser una mujer admirable y luchadora en esta vida y por motivarme siempre a seguir avanzando con mi desarrollo profesional. A mi abuelo de parte madre, Macario, por darme una buena formación de pequeño, guiándome y cuidándome como un padre. A mi tía Dora, por haberme cuidado de pequeño y brindarme todo su cariño. Además, a David y Alfonso, mis tíos y a Valeria y Naomi, mis primas.
3. A mi asesora MSc. Rosario López Cisneros, por la exigencia y paciencia en el avance y culminación de esta tesis. Al Dr. Gino Picasso Escobar, por todo su conocimiento y apoyo en las sugerencias para hacer de este un buen trabajo. Además, al Mg. Mario Hurtado Cotillo por todo su apoyo profesional.
4. Al proyecto N° 384-2019, del Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT), por el apoyo económico brindado para hacer este trabajo. A la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI-FC), por brindarme una buena formación universitaria, por brindarme el apoyo en el acceso de materiales y caracterizaciones para la realización de este trabajo.

Resumen

En esta tesis se realizó el estudio de la adición del níquel hacia el CeO_2 en función a las propiedades fisicoquímicas y las actividades catalíticas para la combustión del hollín. Los catalizadores mixtos NiCe fueron preparados mediante el método de evaporación de solvente en proporciones molares Ni:Ce de 0.5:9.5, 1:9, 5:5, y 9:1, además de los máxicos CeO_2 y NiO. Los catalizadores fueron caracterizados por sorción de N_2 (método BET), difracción de rayos X (XRD), termogravimetría (TGA), reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La actividad catalítica se evaluó por TGA bajo aire sintético en contacto directo para la combustión del hollín. Los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ mostraron baja área superficial ($3 - 74 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) con tamaños de cristalita que variaron con los distintos valores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ ($9 - 22 \text{ nm}$). Sin embargo, se observó un incremento en el volumen del poro mesoporoso, un importante parámetro para la oxidación del hollín con aire. Asimismo, los difractogramas de rayos X mostraron una introducción parcial de los iones Ni^{2+} a la red de la fluorita del CeO_2 . El catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$ calcinado a 600°C obtuvo la mejor actividad catalítica ($T_{50} = 519.43 \text{ }^\circ\text{C}$). Se realizó la cinética de oxidación del hollín a través de curvas light off, donde se determinó la energía de activación (E_a) y se concluyó que el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ mejoró efectivamente la actividad catalítica ($E_a = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$) generando la eliminación del hollín a una temperatura más baja.

Palabras clave: Hollín, catalizador mixto, evaporación de solvente, curvas light off.

Abstract

In this thesis, the study of the addition of nickel to CeO₂ was carried out based on the physicochemical properties and catalytic activities for the soot combustion. The NiCe mixed catalysts were prepared by solvent evaporation method in Ni:Ce molar ratios of 0.5:9.5, 1:9, 5:5, and 9:1, furthermore CeO₂ and NiO catalysts were prepared like mass catalysts. The catalysts were characterized by N₂ sorption (BET method), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TGA), temperature programmed reduction with H₂ (TPR-H₂), Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalytic activity was evaluated by TGA under synthetic air in tight contact for soot combustion. The Ni_xCe_{10-x} catalysts showed low surface area (3 – 74 m²g⁻¹) with different crystallite sizes to each Ni_xCe_{10-x} studied (9 – 22 nm). However, an increase in mesoporous pore volumen was obtained wich it's an important parameter for soot oxidation with air. Likewise, the X-ray diffractograms showed a partial introduction of Ni²⁺ ions to the CeO₂ fluorite lattice. The Ni_{0.5}Ce_{9.5} catalyst calcined at 600°C had the best catalytic activity (T₅₀ = 519.43 °C). The kinetics of soot oxidation was carried out through light off curves, where the activation energy (E_a) was determined and it was concluded that Ni_{0.5}Ce_{9.5}(600) catalyst effectively improved the catalytic activity (E_a = 73 kJ mol⁻¹) generating the elimination of soot at a lower temperature.

Keywords: Soot, mixed catalyst, solvent evaporation, light off curves.

Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen.....	V
Abstract.....	V
Introducción.....	XII
Capítulo 1. Parte introductoria del trabajo	1
A. Generalidades.....	1
B. Descripción del problema de investigación.....	1
C. Objetivos del estudio.....	3
1) Objetivo General	3
2) Objetivos específicos:.....	3
D. Antecedentes investigativos.....	4
Capítulo 2. Marco Teórico y conceptual	9
A. Marco teórico.....	9
B. Marco conceptual.....	13
Capítulo 3. Desarrollo del trabajo de investigación	22
A. Metodología.....	22
B. Materiales de partida.....	24
C. Procedimiento experimental.....	24
1) Preparación de los catalizadores básicos.....	24
2) Preparación de los catalizadores mixtos Niquel-Cerio (NiCe).....	25
D. Técnicas de caracterización.....	27

1) Difracción de rayos X (XRD).....	27
2) Sorción de N ₂ (BET).....	29
3) Termogravimetría (TGA).....	30
4) Reducción de temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	30
5) Espectroscopía Raman.....	30
6) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	31
7) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	31
E. Actividad catalítica.....	31
F. Estudio cinético.....	32
Capítulo 4. Análisis y discusión de los resultados.....	34
A. Caracterización de los catalizadores.....	34
1) Difracción de rayos X (XRD).....	34
2) Sorción de N ₂ (BET).....	37
3) Termogravimetría (TGA).....	41
4) Reducción de temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂).....	42
5) Espectroscopía Raman.....	44
6) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
7) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	49
B. Actividad catalítica.....	51
C. Estudio cinético.....	54
Conclusiones.....	58
Referencias bibliográficas.....	59
Anexos.....	69

Lista de Tabla

	Pág.
Tabla 1: Evaluación de la actividad comparativa de algunos catalizadores NiO-CeO ₂ reportados en las referencias para la oxidación del hollín. Las pruebas de hollín fueron hechas bajo contacto rígido (tight contact) y ligero (loose contact)	7
Tabla 2: Recopilación de artículos para la oxidación del hollín utilizando catalizadores basados en óxido de Cerio y óxido de Niquel	12
Tabla 3: Masas trabajadas para la síntesis de catalizadores de óxidos mixtos Ni y Ce, por el método de evaporación de solvente.	26
Tabla 4: Parámetros estructurales de los catalizadores Ni _x Ce _{10-x} (T) calcinados a una temperatura. T=600°C. y T=800°C.....	35
Tabla 5: Propiedades texturales de los catalizadores Ni _x Ce _{10-x} (T), donde x: proporción molar Ni. y T: temperatura de calcinación del catalizador.....	40
Tabla 6: Posición del pico F _{2g} , su ancho completo en la mitad de la máxima (FWHM) de los catalizadores calcinados a 600°C.....	46
Tabla 7: Análisis XPS de las composiciones superficiales para CeO ₂ y Ni ₁ Ce ₉ calcinados a 800°C.....	48
Tabla 8: Temperaturas características de la oxidación del hollín en aire bajo modo de contacto directo (tight contact) para catalizadores mixtos Ni _x Ce _{10-x}	53
Tabla 9: Energía de activación calculada por el método KAS al 50% de conversión.....	57

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Enfermedades ocasionadas debido a la alta exposición al hollín.....	2
Figura 2. Composición y estructura del hollín emitida de un motor diésel	9
Figura 3. (a) Imagen SEM de hollín mostrando los agregados de hollín en forma de collar; (b) Sub- estructura de una partícula de hollín en diésel	10
Figura 4. Estructura cristalina del NiO	13
Figura 5. Estructura de la ceria: (a) iones Ce^{4+} con ocho iones O^{2-} . (b) ión O^{2-} con cuatro iones Ce^{4+} . (c) estructura fluorita del CeO_2	14
Figura 6. (a) Superficie CeO_2 (110). (b) Superficie CeO_2 (111) y (c) superficie CeO_2 (100)	15
Figura 7. Diagrama de preparación de los catalizadores máxicos de níquel y cerio	25
Figura 8. Diagrama de preparación de catalizadores de óxido mixto NiCe a distintas proporciones molares	27
Figura 9. Difractogramas de rayos X para catalizadores mixto Ni_xCe_{10-x} calcinados a $800^\circ C$	36
Figura 10. Difractogramas de rayos X para catalizadores mixto Ni_xCe_{10-x} calcinados a $600^\circ C$	36
Figura 11. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} calcinados a $800^\circ C$	38
Figura 12. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} calcinados a $600^\circ C$	38
Figura 13. Distribución del tamaño de poro determinado por el método BJH de las isotermas de adsorción de N_2 sobre catalizadores NiCe y CeO_2 calcinados a $600^\circ C$	40

Figura 14. Perfiles de TGA para las sales catalizadoras NiCe: (a) Sal Ni _{0.5} Ce _{9.5} ; (b) Sal Ni ₁ Ce ₉ ; (c) Sal Ni ₅ Ce ₅	42
Figura 15. Perfiles de reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂) de catalizadores mixtos Ni _x Ce _{10-x} , NiO y CeO ₂ después de ser calcinados a 800°C	43
Figura 16. Perfiles de reducción a temperatura programada con H ₂ (TPR-H ₂) de catalizadores mixtos Ni _x Ce _{10-x} calcinados a 600 y 800°C.....	44
Figura 17. Espectros Raman de los catalizadores mixtos Ni _x Ce _{10-x} calcinados a 600°C...45	
Figura 18. Resultados XPS de los catalizadores Ni ₁ Ce ₉ y CeO ₂ respecto a Ce 3d.....47	
Figura 19. Resultados XPS del Ni ₁ Ce ₉ y CeO ₂ respecto al O 1s.....49	
Figura 20. Espectros FTIR de los catalizadores Ni _x Ce _{10-x} antes de ser calcinados: (a) Ni _{0.5} Ce _{9.5} ; (b) Ni ₁ Ce ₉ ; (c) Ni ₅ Ce ₅	50
Figura 21. Espectros FTIR de los catalizadores Ni _x Ce _{10-x} después de ser calcinados a 600°C: (a) Ni _{0.5} Ce _{9.5} ; (b) Ni ₁ Ce ₉ ; (c) Ni ₅ Ce ₅	50
Figura 22. Oxidación del hollín en aire sobre catalizadores Ni ₁ Ce ₉ , Ni ₅ Ce ₅ y Ni ₉ Ce ₁ calcinados a 800°C. Condiciones: TGA, catalizador: hollín-1:10 (p/p), contacto: directo, rampa: 10°C/min ⁻¹	52
Figura 23. Oxidación del hollín en aire sobre catalizadores Ni _{0.5} Ce _{9.5} , Ni ₁ Ce ₉ y CeO ₂ calcinados a 600°C. Condiciones: TGA, catalizador: hollín-4:1 (p/p), contacto: directo, rampa: 10°C/min ⁻¹	52
Figura 24. Gráficos de isoconversión en X = 0.5 para hollín(600) (a), CeO ₂ (600) (b) y Ni _{0.5} Ce _{9.5} (600) (c) a diferentes rampas de calentamiento (10, 15, 20 y 25°C min ⁻¹). Modo de contacto: directo (tight contact).....	56
Figura 25. Oxidación del hollín en aire sobre catalizador NiO. Condiciones: TGA, catalizador: hollín - 4:1 (p/p), contacto: directo, rampa: 10°C min ⁻¹	57

Introducción

En esta tesis se realizó el estudio de la adición del Níquel (Ni) hacia el CeO₂ en función a las propiedades fisicoquímicas y las actividades catalíticas para la combustión del hollín. Los catalizadores basados en óxidos mixtos de NiO-CeO₂ fueron preparados mediante el método de evaporación de solvente con proporciones molares Ni:Ce de 0.5:9.5, 1:9, 5:5, y 9:1, denotados como Ni_{0.5}Ce_{9.5}, Ni₁Ce₉, Ni₅Ce₅ y Ni₉Ce₁, respectivamente y los máxicos CeO₂ y NiO.

Todas las muestras fueron caracterizadas por diferentes técnicas en función a su composición química, estructural, morfológica, textural y propiedades redox. Las técnicas de caracterización fueron por sorción de N₂ (método BET), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó mediante TGA bajo aire sintético como gas alimentador en condiciones de contacto directo (tight contact) para la combustión del hollín. Las calcinaciones a 800°C y 600°C de los catalizadores mixtos mostraron una baja área superficial específica (3 – 74 m²g⁻¹) con tamaños de cristallita promedios que variaron con los distintos valores Ni_xCe_{10-x} (9 – 22 nm). Sin embargo, se observó un incremento en el volumen del poro mesoporoso, un importante parámetro para la oxidación del hollín con aire. Asimismo, los difractogramas de rayos X de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} mostraron una introducción parcial de los iones Ni²⁺ a la red de la fluorita del CeO₂ a través de un desplazamiento con respecto a la posición inicial del difractograma del CeO₂. El catalizador Ni_{0.5}Ce_{9.5} calcinado a 600°C, representado como Ni_{0.5}Ce_{9.5}(600), obtuvo la mejor actividad catalítica (T₅₀ = 519.43 °C) comparada con los catalizadores Ni₁Ce₉, Ni₅Ce₅ y Ni₉Ce₁ y CeO₂ calcinados a 800°C y a 600°C.

Se evaluó la cinética de oxidación del hollín, donde se determinó la energía de activación (E_a), tanto para el hollín catalizado como no catalizado bajo TGA con flujo de aire. Por lo tanto, se concluyó que el catalizador $Ni_{0.5}Ce_{9.5}(600)$ mejoró efectivamente la actividad catalítica del catalizador ($E_a = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$) y redujo la temperatura de combustión, lo cual genera la eliminación del hollín a una temperatura más baja.

Capítulo 1. Parte introductoria del trabajo

A. Generalidades

Actualmente, la preocupación principal de la comunidad científica es la lucha que existe contra la contaminación del aire causada por las emisiones de contaminantes generadas por varias fuentes, las cuales están relacionadas a las emisiones de compuestos perjudiciales para la salud como la generación de material carbonoso particulado (PM 2.5) mayoritariamente compuesto de hollín, estas partículas de hollín son formadas como sub-productos no deseados que, en particular, son emitidos de la combustión interna incompleta en motores junto con NO_x, CO e hidrocarburos [2].

B. Descripción del problema de investigación

Las fuentes que producen altamente estos contaminantes son los vehículos, barcos, máquinas industriales, las industrias, etc. Estos contaminantes han sido relacionados con las enfermedades respiratorias, cáncer, problemas de memoria, disminución del coeficiente intelectual (IQ) e incluso pueden contribuir hacia los defectos de nacimiento (Figura 1).

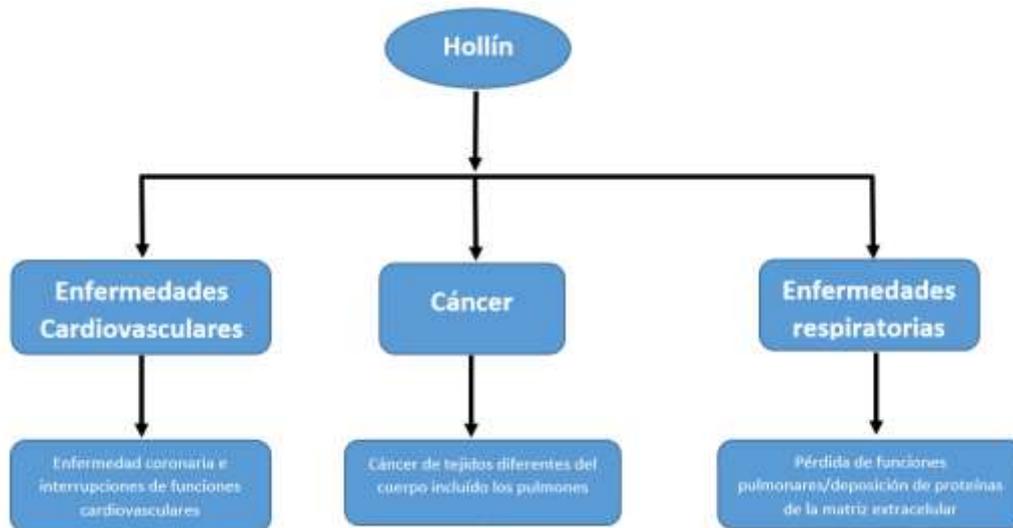


FIGURA 1. Enfermedades ocasionadas debido a la alta exposición al hollín [2].

El impacto negativo causado por estos tipos de contaminantes ha permitido que investigadores desarrollen nuevas innovaciones con nuevos métodos sintéticos que sean más económicos y no contaminantes que puedan trabajar bajo condiciones razonables para reducir estas emisiones de hollín. Las actuales tecnologías están basadas en una combinación de filtros (filtros particulados de diesel, DPF) y materiales catalíticos [3]. El objetivo de estas nuevas tecnologías ayudará con la eliminación eficiente de los problemas relacionados a la emisión partícula-hollín. El atrapamiento de hollín mediante filtros (DPF) es una buena manera de disminuir la emisión de hollín de los gases de escape, sin embargo, se necesita una regeneración periódica de estos filtros para evitar que se bloqueen o se dañen. Durante la regeneración, se incrementa la temperatura del filtro ya que el hollín oxida a altas temperaturas (alrededor de 600-700°C) y esto requiere un ingreso de energía significativa [4]. La alta temperatura que se necesita para la regeneración del filtro no catalizado generalmente se consigue por inyección de diésel o por gasolina hacia el sistema de escape. Generalmente, el rango de temperatura del sistema de escape es alrededor de 600-800°C para gasolina y 150-500°C para diésel. Esta inyección

hacia el sistema de escape, ya sea de diésel o gasolina, conduce a un fenómeno exotérmico incontrolable, lo cual puede dañar el filtro, siendo esto una desventaja [5]. Recientemente, se han hecho mejoramientos significativos equipando los sistemas de escape con un convertidor catalítico. Los catalizadores de metales nobles (Pt, Pd y Rh) han sido los más usados debido a su actividad y durabilidad, sin embargo, estos metales nobles son muy caros y sus usos son limitados en la reacción de oxidación catalítica del hollín [4]. Por lo tanto, es de gran interés el desarrollo de catalizadores efectivos y activos que puedan incrementar significativamente la velocidad de oxidación de hollín.

C. Objetivos del estudio

1) Objetivo General

El objetivo general de la tesis es realizar un estudio cinético no mecanístico del mejor catalizador mixto basado en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la combustión catalítica del hollín.

2) Objetivos específicos:

- Sintetizar catalizadores de óxidos de NiCe a proporciones molares de 0.5, 1, 5 y 9 ($\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Ni_1Ce_9 , Ni_5Ce_5 y Ni_9Ce_1 , respectivamente) por el método de evaporación de solvente, calcinados a 600°C y 800°C.
- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores de óxidos de NiCe mediante análisis por Difracción de rayos X (XRD), análisis de sorción de N_2 (método BET), análisis de termogravimetría (TGA), análisis de reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

- Evaluar las actividades catalíticas de los catalizadores $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Ni_1Ce_9 , Ni_5Ce_5 y Ni_9Ce_1 con el hollín mediante análisis termogravimétrico (TGA).
- Elaborar un estudio cinético del catalizador $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ con mejor actividad catalítica mediante curvas “light off” variando las rampas de calentamiento en el análisis termogravimétrico.
- Determinar la Energía de activación del mejor catalizador $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ frente al hollín mediante el método Kissinger, Akahira y Sunose (KAS).

D. Antecedentes investigativos

Investigadores han reportado varios tipos de catalizadores que muestran una buena actividad catalítica para la oxidación del hollín, estos catalizadores incluyen óxidos de metales [6], óxidos de metales mixtos combinados con metales nobles [7], perovskita [8], óxidos de metales de transición [9], catalizadores modificados con tierras raras [10] y metales nobles [11]. Los catalizadores de ceria y basados en ceria (mixtos) han adoptado ampliamente este propósito, por lo cual, investigadores han estudiado y reportado estos sistemas en varias investigaciones de oxidación del hollín [3]. Los catalizadores basados en ceria son considerados buenos catalizadores para la oxidación del hollín debido principalmente a su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y por sus propiedades rédox (disponibilidad de cambiar de Ce^{4+} a Ce^{3+}) [10]. Sin embargo, existe una pérdida de la capacidad de almacenamiento de oxígeno de la ceria cuando está a altas temperaturas, ocasionando una pérdida de actividad por la sinterización de las partículas de ceria y el crecimiento del grano [12]. Por lo tanto, es ampliamente investigado y requerido el desarrollo de catalizadores avanzados con resistencia térmica mejorada para la sinterización y una alta capacidad de almacenamiento de oxígeno. La actividad catalítica de la ceria puede mejorarse tras la adición de distintos elementos dentro de la red cristalina de la ceria, es decir, se debe aprovechar la fuerte interacción

que existen entre óxidos de metales distintos. Se han usado diferentes heteroátomos para dopar la ceria y así modificar sus propiedades químicas y mejorar la actividad catalítica y estabilidad térmica; entre ellos tenemos al Zr y metales de tierras raras (La y Pr) [13], [14], metales de transición (Cu, Co, Mn, Cr y Fe) [15], [16], metales alcalinos y alcalinos térreos (K, Cs, Na, Ca, Ba y Mg) [17], y metales nobles (Ag, Au, Pd, Ru y Rh) [18], [19], con los cuales, cada uno de ellos han presentado un mejor rendimiento oxidativo comparado con la ceria sola. Liu [20] analizó el comportamiento catalítico en la combustión de hollín de diferentes sistemas de ceria dopados y concluyó que las actividades de oxidación del hollín de los catalizadores siguen el siguiente orden: metales alcalinos > metales de transición \geq metales nobles > CeO_2 dopado con Zr y tierras raras en condiciones catalíticas tanto en O_2 como en $\text{NO} + \text{O}_2$ [20]. Sin embargo, catalizadores de ceria modificados con metales alcalinos generalmente son térmicamente inestables debido a su naturaleza volátil de los metales alcalinos [21], y los catalizadores de ceria modificados con metales nobles tienen un costo restringido. Por lo tanto, los metales de transición y metales de tierras raras, especialmente $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, son las mejores opciones en términos de actividad, estabilidad térmica y eficiencia de costo [22]. Aberkane [3] estudió el efecto del pH en la estructura y propiedades de una serie de óxidos mixtos de NiO-CeO_2 y relacionó la estructura de los óxidos con la actividad catalítica en la oxidación del hollín. Sus catalizadores fueron preparados por el método de coprecipitación modificada en distintos valores de pH, la actividad catalítica de estos catalizadores fue bajo condiciones de contacto rígido y ligero. Su mejor performance catalítico fue con Ni-Ce-8 (pH = 8) en contacto rígido (catalizador-hollín) y en atmósfera de aire/ N_2 ($T_{50} = 417$ °C) [3]. Además, Sellers-Anton [23] sintetizó un catalizador macroporoso de orden tridimensional (3DOM) NiO-CeO_2 , es decir, un catalizador con características de gran volumen de poro,

gran área superficial y una alta porosidad. Este catalizador fue sintetizado por infiltración sucesiva de Ni para mejorar la generación del oxígeno activo por modificación con NiO y transferir este oxígeno activo desde el catalizador hacia las partículas de hollín. Su mejor performance catalítico fue con (Ni-Ce)-3DOM en presencia del 5% O₂ en N₂ (T₅₀ = 530.2 °C). Rajvanshi [70] sintetizó catalizadores de ceria dopados con praseodimio modificados en níquel (xNi-PDC, x = %mol) a través del método de síntesis de combustión de solución. Su mejor catalizador con una óptima actividad en la oxidación del hollín fue el 10Ni-PDC con un T₅₀ = 360°C. Esta actividad catalítica se debió a la buena tensión reticular y a las vacantes de oxígenos presentes. Zhang [71] sintetizó catalizadores de Co_{2-x}Ni_xAlO derivados de hidrotalcitas mediante el método de co-precipitación. El efecto sinérgico de los iones binarios Co y Ni en estos catalizadores pueden aumentar las propiedades de activación de adsorción de O₂ y NO. Estos catalizadores mostraron gran actividad catalítica para la combustión del hollín, donde el catalizador Co_{1.5}Ni_{0.5}AlO obtuvo la actividad catalítica más alta (T₅₀ = 333°C). Por último, Guillén-Hurtado [31] sintetizó catalizadores Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} (x = %mol, x = 0.8, 0.5 y 0.2) mediante el método de co-precipitación. El catalizador Ce_{0.5}Pr_{0.2}O₂ fue el más activo bajo un contacto ligero (loose contact) ante el hollín y bajo un ambiente del 5%O₂ logrando un T₅₀ = 542°C.

TABLA 1

Evaluación de la actividad comparativa de algunos catalizadores NiO-CeO₂ reportados en las referencias para la oxidación del hollín. Las pruebas de hollín fueron hechas bajo contacto rígido (tight contact) y ligero (loose contact).

Método de preparación	Catalizador	Relación molar	T ₅₀ (°C)	Hollín +		Flujo de gas	Referencia
				catalizador, p/p (hollín: catalizador)	Tipo de contacto		
Coprecipitación modificada	NiO-CeO ₂ - pH=8	3/1 – Ni/Ce	417	(1:20)	Tight contact**	Aire, 100 mL min ⁻¹	[3]
Infiltración sucesiva	Ni-Ce-3DOM	8.5 p% Ni	530.2	(1:4)	Loose contact***	NO+5%O ₂ , 500 mL min ⁻¹	[23]
síntesis de combustión de solución	10Ni-PDC*	10% mol Ni	360	(1:10)	Tight contact	Aire, 100 mL min ⁻¹	[70]
co-precipitación	Co _{1.5} Ni _{0.5} AlO	3/1 – Co/Ni	333	(1:10)	Loose contact	0.2%NO+5%O ₂ , 50 mL min ⁻¹	[71]
co-precipitación	Ce _{0.5} Pr _{0.2} O ₂	2/5 – Pr/Ce	542	(1:4)	Loose contact	5%O ₂	[31]

* Ni-PDC: Ceria dopados con Praseodimio modificados en níquel

** Tight contact: Mezcla rigurosa entre el hollín y el catalizador a través de un mortero por un determinado tiempo.

*** Loose contact: Mezcla entre el hollín y el catalizador mediante una espátula.

Estos reportes previos, resumidos en la tabla 1, demuestran el potencial del compuesto NiO-CeO₂ para funcionar como un catalizador eficiente de oxidación del hollín a baja temperatura. Sin embargo, estos métodos de preparación, indicados en la tabla 1, son complicados y, por lo tanto, difíciles de implementar a grandes escalas. Bajo este contexto, en este trabajo, se han preparado catalizadores mixtos NiO-CeO₂ a distintas proporciones molares (Ni_xCe_{10-x}, x= 0.5, 1, 5 y 9) mediante el método de evaporación de solvente para elegir el catalizador con mejor performance catalítico. Finalmente, se realizará un estudio cinético no mecanístico evaluando la energía de activación (E_a) del mejor catalizador Ni_xCe_{10-x} mediante las curvas light off a través del método KAS.

Capítulo 2. Marco Teórico y conceptual

A. Marco teórico

1. Composición y estructura del hollín

El hollín es una sustancia sólida que está constituida de un átomo de hidrógeno sobre 8 átomos de carbono (C_8H), teniendo una densidad de aproximadamente 1.847 g cm^{-3} (Figura 2) [24]. Normalmente el hollín en áreas urbanas está formado por la combustión del combustible que generan los motores, además, el hollín se convierte en parte del carbón negro cuando se libera en grandes cantidades de tamaño y número de partículas de los gases de escape [25]. El hollín está formado desde el combustible no quemado que se nuclea desde el vapor hacia una fase sólida en las regiones ricas en combustible de las cámaras de combustión a elevadas temperaturas [26].

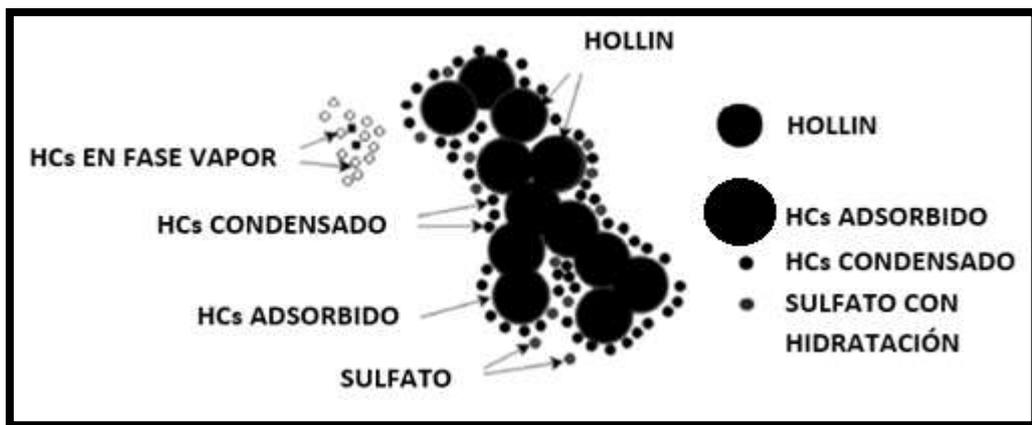


FIGURA 2. Composición y estructura del hollín emitida de un motor diésel [24]

El hollín se encuentra alrededor de un tamaño de $100 \mu\text{m}$ y aparece como un aglomerado en forma de collar. Jun Xi [28] realizó caracterizaciones del hollín en diesel, las cuales, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) mostró que estos aglomerados están compuestos por unidades de partículas básicas y pequeñas que tienen forma esférica o cercanos a ella (Figura 3.a). Los patrones de difracción de rayos X (XRD)

mostraron que los átomos de carbono de una partícula primaria de hollín están encerrados dentro de matrices hexagonales centrados en la cara, generalmente denominados como plaquetas. Estas plaquetas están ordenadas en capas para formar cristalitos, los cuales, cada cristalito está conformado por 2-5 plaquetas (Figura 3.b).

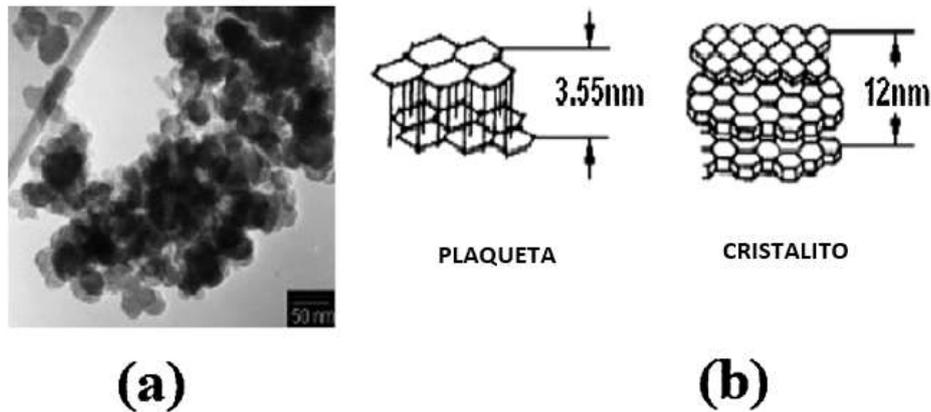


FIGURA 3. (a) Imagen SEM de hollín mostrando los agregados de hollín en forma de collar; (b) Sub-estructura de una partícula de hollín en diésel [27].

2. Tipos de catalizadores usados en la combustión del hollín

Los aportes científicos en base a la oxidación del hollín se resumen en la tabla II, donde los investigadores han trabajado con diferentes óxidos metálicos. El óxido de cerio-(IV) (CeO_2), en la mayoría de trabajos, es utilizado debido a su capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno, lo cual logra ser muy beneficioso para la reacción de oxidación del hollín. Esta propiedad se debe a la disponibilidad de intercambio de estado de oxidación del cerio (entre Ce^{4+} y Ce^{3+}) e incorporar más o menos oxígeno dentro de la estructura cristalina dependiendo de varios parámetros como son la composición del gas, temperatura y presión [27]. Una desventaja preocupante con el uso del CeO_2 es la baja área superficial que posee ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), gran tamaño de cristal (110 nm) y una baja cantidad de iones Ce^{4+} reducibles a Ce^{3+} en su superficie cuando se calcinan a altas temperaturas ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [36]. Por lo tanto, para

superar la desactivación del CeO_2 en la calcinación a altas temperaturas (problema de sinterización), el enfoque usado es el dopaje con otros elementos de tierras raras, tal como La^{3+} [37]. La especie La^{3+} mejoró significativamente la actividad catalítica del CeO_2 (calcinado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$) para la oxidación del hollín en O_2 , y esta mejora se relacionó al incremento del área superficial específica y a las propiedades rédox mejoradas del CeO_2 dopado con La. Por otra parte, recientemente se ha reportado que el dopaje del CeO_2 con metales de transición (Zr y Fe) y elementos de tierras raras (La, Pr, Sm y Tb) forma catalizadores más activos para la oxidación del hollín en O_2 , es decir, la introducción de estos metales de transición y elementos de tierras raras a la red de la ceria favorecieron en el T_{50} ante la combustión del hollín, generando menores temperaturas de combustión comparadas con el CeO_2 solo ($T_{50} \text{ CeO}_2 \approx 700^\circ\text{C}$ y $T_{50} \text{ M-CeO}_2 < 600^\circ\text{C}$, M: Metal introducido a la red del CeO_2) [38]. Por lo tanto, para este trabajo de investigación se utilizó el óxido de níquel (NiO) como material adecuado para la oxidación del hollín debido a que es químicamente estable, abundante, barato y eco-amigable [73]. Este óxido de metal de transición será agregado a la red del CeO_2 mediante el método de evaporación de solvente para poder evaluar la actividad catalítica en la oxidación del hollín. Luego con el mejor catalizador NiCe, elaborar un estudio cinético no mecanístico, determinando la energía de activación (E_a) tanto al CeO_2 como al catalizador con Ni.

TABLA 2

Recopilación de artículos para la oxidación del hollín utilizando catalizadores basados en óxido de Cerio y óxido de Níquel

Preparación del catalizador	Condiciones de reacción	Conclusiones	Referencias
CeO ₂ , Ce-Zr, Ce-Pr y Ce-Zr-Pr: Reactor Vortex de entrada múltiple (MIVR)	Contacto directo (tight contact); 50% v/v Aire/N ₂ ; Caudal total (TFR): 100 mL min ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> • Para MIVR con flujo de 20 ml min⁻¹: T₅₀ (CeO₂): 359°C T₅₀ (Ce₈₀Zr₂₀): 347°C T₅₀ (Ce₈₀Pr₂₀): 301°C 	[30]
Óxidos mixtos Ce _x Pr _{1-x} O _{2-δ} (x=0.8, 0.5 y 0.2): Co-precipitación y calcinación de nitrato	Contacto superficial (loose contact); catalizador:hollín =4:1; 500 ppm de NO _x /5%O ₂ /N ₂ ; TFR: 500 mL min ⁻¹ ; GHSV = 30000 h ⁻¹	T ₅₀ (Ce _{0.5} Pr _{0.5} O _{2-δ}) calcinado a 500 °C = 477°C	[31]
Cuatro óxidos mixtos de CePr con diferentes estructuras: Molienda en fase sólida	Contacto directo; catalizador:hollín = 1:10; 10% O ₂ en N ₂ ; TFR = 50 mL min ⁻¹	Mejor catalizador: CePr-NN (T ₅₀ = 413 °C). *NN: Catalizador preparado con sales precursoras de Nitrato.	[32]
Catalizadores Ag-Mn _x Ce _{1-x} O _y : Co-precipitación	Contacto superficial; catalizador:Hollín = 1:10; 0.1%NO/5%O ₂ balanceado con Ar; TFR: 50 mL.min ⁻¹	Ag-Mn _x Ce _{1-x} O _y con relación óptima de x = 0.1 (T _m = 321°C)	[34]
Catalizador 10Ni-PDC: Combustión de solución	Contacto superficial, aire, 100 mL min ⁻¹ , catalizador:hollín = 10:1	Mejor catalizador al dopamiento de Ni 10%mol hacia el óxido mixto Ce-Pr (T ₅₀ = 360°C)	[70]
Catalizadores Co _{2-x} Ni _x AlO: Co-precipitación	Contacto superficial, 0.2%NO+5%O ₂ , 50 mL min ⁻¹ , catalizador:hollín = 10:1	Mejor catalizador: Co _{1.5} Ni _{0.5} AlO (T ₅₀ = 333°C)	[71]
Nanopartículas de K/NiO-NiCo ₂ O ₄ : Método de impregnación	Contacto superficial, catalizador:hollín = 10:1, 10%O ₂ , 5 mL min ⁻¹	Buena estabilidad en el progreso de la oxidación catalítica del hollín (T ₅₀ = 347°C)	[72]

B. Marco conceptual

1. Óxido de níquel (NiO)

Compuesto químico de fórmula NiO, cuya forma mineralógica, la bunsenita, es muy rara. La estructura que adopta el NiO es similar al del NaCl con sitios octaédricos Ni^{2+} y O^{2-} . Esta estructura es conocida normalmente como la estructura de sal de roca. Como se presenta en muchos óxidos metálicos binarios, el NiO es no estequiométrico, lo cual significa que la relación Ni:O se desvía de la relación 1:1. La estructura cristalina del NiO se muestra en la Figura 4, cuya estructura es cúbica centrada en la cara; cada uno de los iones O^{2-} están rodeados por seis iones Ni^{2+} ; también se presenta que cada ión Ni^{2+} está rodeado por seis iones O^{2-} , lo que hace tener al NiO una coordinación 6:6 [39].

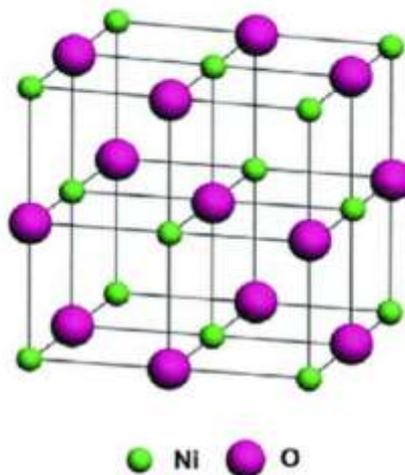


FIGURA 4. Estructura cristalina del NiO [39]

El óxido de níquel es altamente insoluble y térmicamente estable, lo cual es adecuado para aplicaciones cerámicas, ópticas y de vidrio. Este sólido cristalino es de apariencia verdosa y aunque el NiO es raro en la naturaleza, anualmente se producen millones de kilogramos de este compuesto [39].

2. Óxido de cerio (CeO_2)

Los cristales de CeO_2 tienen una estructura de fluorita cuyos cationes de cerio están en posición cúbica centrada en la cara; los aniones de oxígeno están incorporados en un simple arreglo cúbico dentro de la red cúbica centrada en la cara del cerio. Es así que, cada catión Ce^{4+} está coordinado por ocho aniones de O^{2-} y cada anión de O^{2-} está tetraédricamente enlazado a cuatro cationes Ce^{4+} (Figura 5) [40]. Las caras principales de bajo índice de Miller para la red superficial del CeO_2 son (111), (110) y (100), lo cuales lo apreciamos en la Figura 6. Para el CeO_2 (110), la superficie del CeO_2 tiene carga cero debido al balance estequiométrico que existe entre los aniones y cationes en cada plano. En CeO_2 (111) se presenta una superficie donde cada plano está cargado, la unidad de repetición consiste de tres planos en una configuración simétrica, por lo cual no existe un momento dipolar neto en la dirección perpendicular a la superficie. En CeO_2 (100), la superficie tiene planos cargados alternativamente con una unidad de repetición de solamente dos planos, produciendo un momento dipolar perpendicular a la superficie. Las estabildades de los tres planos siguen el siguiente orden: (111) > (110) > (100), es decir, el plano (111) es el más estable. Por otro lado, el plano (100) es el plano más activo [40].

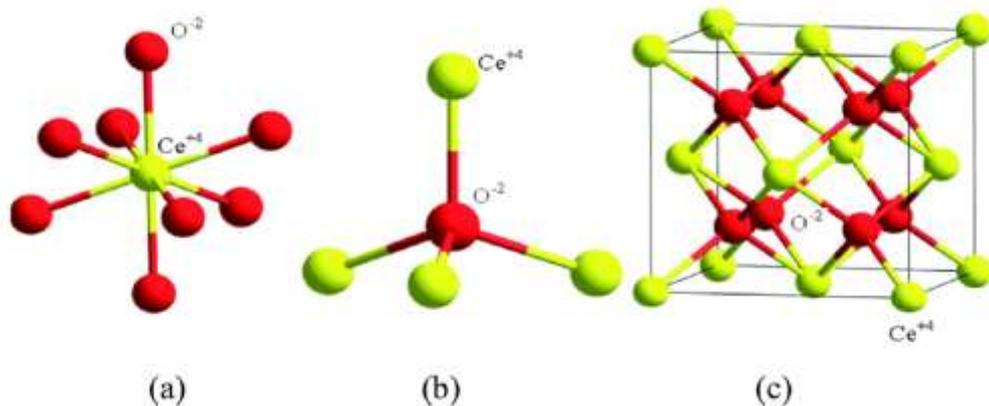


FIGURA 5. Estructura de la ceria: (a) iones Ce^{4+} con ocho iones O^{2-} . (b) ion O^{2-} con cuatro iones Ce^{4+} . (c) estructura fluorita del CeO_2 [40].

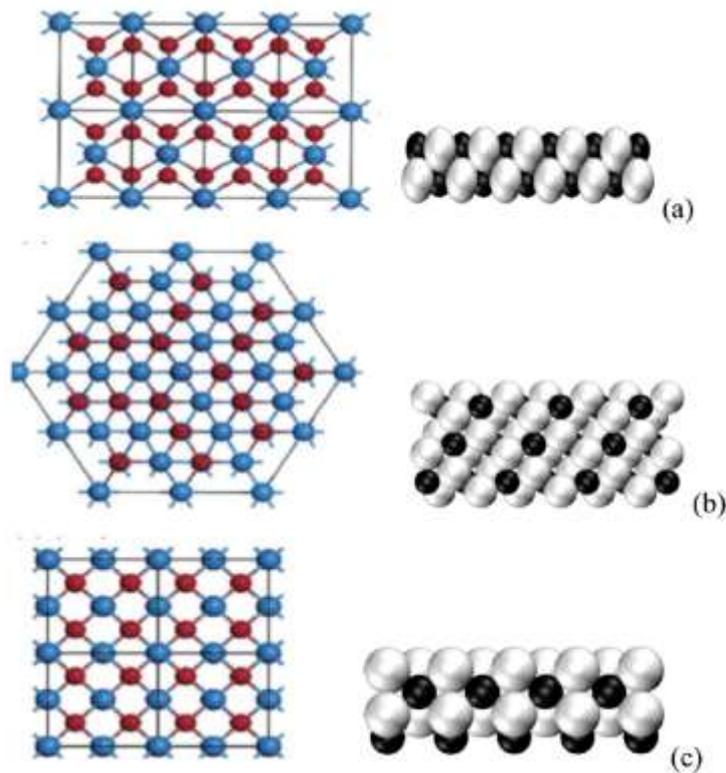


FIGURA 6. (a) Superficie CeO_2 (110). (b) Superficie CeO_2 (111) y (c) superficie CeO_2 (100) [40].

3. Estudio cinético

Dentro de la fabricación y síntesis de materiales, producción industrial, almacenamiento de energía, catálisis, etc., es importante la determinación de parámetros cinéticos, tales como la energía de activación (E_a), el factor pre-exponencial (A), la constante de velocidad (r) y el orden de reacción (n) mediante técnicas de análisis térmico [41]. Dentro del estudio cinético, tenemos dos tipos de métodos de estudio, el método isotérmico y el no isotérmico. De los cuales, nos enfocaremos en el método no isotérmico debido a que tienen muchas ventajas comparado al método isotérmico. El método no isotérmico para el análisis cinético fue desarrollado por primera vez en el año 1930, donde las técnicas experimentales involucradas fueron el análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico

diferencial (DTA), termogravimetría derivativa (DTG), etc [42]. Este método es ampliamente usado debido a su disponibilidad para determinar directamente la Energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) usando solamente las rampas de calentamiento (β) [74].

4. Método Kissinger y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Este método fue desarrollado por Homero E. Kissinger en el año 1957. Debido a su rapidez y facilidad de uso, este método ha sido el más popular y usado para poder determinar los parámetros cinéticos via análisis térmico; este uso lo demuestra las 5600 referencias en webs de ciencia, 9757 citas en Scopus y 12505 citas en google scholar [44]. El método Kissinger está basado en una serie de experimentos de calentamiento de muestras en diferentes rampas de calentamiento usando instrumentos de análisis térmico tales como DSC y DTA. Luego, se apunta la temperatura de pico exotérmico de reacción en cada rampa para calcular los parámetros cinéticos. Para una reacción térmica, la velocidad de conversión puede ser descrita por dos funciones, $f(x)$ y $k(T)$: [43]

$$\frac{dx}{dt} = f(x)k(T) \quad (1)$$

Donde “x” es la conversión, $f(x)$ es la función de conversión, “t” es el tiempo, $k(T)$ es la constante de velocidad y T es la temperatura en Kelvin.

De la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Donde "A" es el factor pre-exponencial para la reacción térmica, R es la constante universal de los gases y E_a es la energía de activación.

La velocidad de conversión puede ser expresada como:

$$\frac{dx}{dt} = f(x)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

Para la función de conversión $f(x)$:

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (4)$$

Donde "n" es el orden empírico de la reacción, entonces la velocidad de conversión puede expresarse como:

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Derivando en ambos lados:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = A(1 - x)^n \frac{d[\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)]}{dt} + A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{d[(1 - x)^n]}{dt} \quad (6)$$

Cuando calentamos una muestra a velocidad constante β , la temperatura cambia linealmente:

$$T = T_0 + \beta t \quad (7)$$

Derivando en ambos lados:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (8)$$

Entonces la ecuación (6) se puede escribir como:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = A(1-x)^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{\beta E_a}{RT^2} - A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) n(1-x)^{n-1} \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \left[\frac{\beta E_a}{RT^2} - nA(1-x)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \right] \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

La velocidad de reacción $\frac{dx}{dt}$ aumentará hasta un valor máximo y luego volverá a cero cuando se agote el reactivo. La velocidad máxima ocurre cuando $\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right)$ es cero.

Entonces la ecuación (10) puede ser escrita como:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = nA(1-x)^{n-1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (11)$$

Donde T_m es la temperatura pico exotérmica de reacción.

Asumiendo $n = 1$:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_m}\right) \quad (12)$$

Para $n \neq 0$ y $n \neq 1$, basado en la aproximación de Coats-Redfern: [45]

$$n(1-x)^{n-1} \approx 1 + (n-1)\left(\frac{2RT_m}{E_a}\right) \quad (13)$$

Además, debido a

$$\frac{2RT_m}{E_a} \ll 1 \quad (14)$$

Entonces,

$$(n-1)\left(\frac{2RT_m}{E_a}\right) \approx 0 \quad (15)$$

De esta manera,

$$n(1-x)^{n-1} \approx 1 \quad (16)$$

Por lo tanto, podemos escribir la ecuación (11) como:

$$\frac{\beta E_a}{RT_m^2} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (12)$$

Cambiando esta ecuación de la siguiente manera:

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} \exp\left(\frac{-E_a}{RT_m}\right) \quad (17)$$

Tomando logaritmo natural en ambos lados en la ecuación (17), el método Kissinger queda expresado como:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (18)$$

Esta ecuación está relacionada con la gráfica $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_m}$ y el ajuste lineal de todos los datos, donde la pendiente (k) y el intercepto de la recta (b) son iguales a $-\frac{E_a}{R}$ y $\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$, respectivamente. Finalmente, se puede determinar la energía de activación (E_a) mediante la multiplicación $-k \times R$ (donde $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y el factor pre-exponencial de Arrhenius como $\frac{bE_a}{R}$. [43]

En base a este método, se desarrolló el método KAS, donde se considera la ecuación (8) y (3) como:

$$\beta \frac{dx}{dT} = f(x) A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (19)$$

Entonces:

$$\frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (20)$$

Definimos $g(x)$ como la forma integral $f(x)$, entonces:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \equiv \frac{AE_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{R}\right) \quad (21)$$

Donde $p\left(\frac{E_a}{R}\right)$ es una aproximación.

Sacando logaritmo natural en ambos lados en la ecuación (21), obtenemos

$$\ln g(x) = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln\beta + \ln p\left(\frac{E_a}{R}\right) \quad (22)$$

En base a la aproximación de Coats-Redfern: [45]

$$p\left(\frac{E_a}{R}\right) \approx \frac{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}{\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2} \quad (23)$$

Reemplazando en la ecuación (22):

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln g(x) - \ln\left(\frac{E_a}{RT}\right)^2 - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Reordenando esta ecuación, obtenemos la ecuación KAS como:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(x)E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (25)$$

De la misma manera que el método Kissinger, el gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ versus $\frac{1}{T_m}$ desarrollará una línea recta, donde la E_a es calculada mediante la multiplicación $-k \times R$ (donde $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). [43]

Capítulo 3. Desarrollo del trabajo de investigación

A. Metodología

La metodología de este trabajo para el estudio cinético de catalizadores basados en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la combustión catalítica del hollín, se basa en cuatro etapas.

1. Síntesis de catalizadores de óxidos mixtos NiCe a través del método de evaporación de solvente, los precursores utilizados son sales de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
2. Las caracterizaciones de los catalizadores basados en óxidos mixtos NiCe fueron: análisis por Difracción de rayos X (XRD), técnica utilizada para determinar los tipos de fase cristalina que presentan nuestros catalizadores NiCe, además, a través de esta técnica se determinará el tamaño de cristalita y los parámetros de red de los catalizadores NiCe mediante la ecuación de Scherrer y la ecuación de Bragg, respectivamente. Análisis de sorción de N_2 (método BET), técnica utilizada para obtener información sobre las propiedades texturales de los catalizadores NiCe, tales como el área superficial, tamaño de poro, etc. Análisis por termogravimetría (TGA), realizado para evaluar las etapas de descomposición de cada proceso de formación de los catalizadores NiCe y determinar su temperatura óptima de calcinación. Análisis de reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2), técnica que nos permitirá evaluar la reducibilidad de los catalizadores NiCe. Espectroscopía Raman, nos brindará información sobre la estructura del catalizador NiCe (defectos) tanto en el bulk como en la superficie, así como la presencia de adsorbatos e intermediarios de reacción. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), técnica utilizada para

obtener información sobre el efecto que tiene el Níquel agregado en un catalizador mixto en la superficie química del CeO_2 . Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), usado para obtener información sobre los grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores NiCe.

3. Evaluaciones catalíticas del hollín con los catalizadores basados en óxidos mixtos de níquel-(II) y cerio-(IV) mediante el tipo de contacto directo o también denominado "*tight contact*" (proceso de molienda durante 5 minutos entre hollín y catalizador). Estas evaluaciones serán entre el hollín y los catalizadores $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Ni_1Ce_9 , Ni_5Ce_5 y Ni_9Ce_1 calcinados a distintas temperaturas (600°C y 800°C). Además, estos estudios de los catalizadores de óxidos mixtos NiCe se evaluarán mediante análisis termogravimétrico (TGA) en aire ($30\% \text{O}_2$) como gas alimentador. La relación másica de la muestra catalizador: hollín será de 4:1 (p/p), inicialmente evaluada a un rango de temperatura de $35\text{-}150^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, luego manteniendo constante la temperatura de 150°C durante 60 minutos, seguido de un enfriamiento de $150^\circ\text{C}\text{-}100^\circ\text{C}$ en rampa de $50^\circ\text{C}/\text{min}$, para finalmente evaluar a un rango de temperatura de $100^\circ\text{-}800^\circ\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.
4. Realizar un estudio cinético no mecanístico del mejor óxido mixto de Ni-(II) y Ce-(IV) mediante curvas "light off" variando las rampas de calentamiento (10 , 15 , 20 y $25^\circ\text{C min}^{-1}$) en el análisis termogravimétrico. De esta manera, se conseguirán las energías de activación (E_a) del mejor catalizador mixto NiCe y del catalizador másico CeO_2 frente al hollín (proporción másica catalizador: hollín de 4:1 (p/p)).

B. Materiales de partida

Para la preparación de los catalizadores másicos de Níquel (NiO) y Cerio (CeO₂), por el método de evaporación de solvente, se utilizaron los siguientes reactivos:

- a) Sal de Nitrato de níquel hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O al 99% de pureza proporcionado de EMSURE MERCK.
- b) Sal de Nitrato de cerio hexahidratado, Ce(NO₃)₃·6H₂O al 99% de pureza proporcionado de EMSURE MERCK.

El método de evaporación de solvente está basado en las siguientes etapas:

1. Disolución completa de los reactivos precursores.
2. Secado de las disoluciones.
3. Calcinación de los catalizadores.

C. Procedimiento experimental

1. Preparación de los catalizadores másicos

Los materiales de partida fueron las sales Ni(NO₃)₂·6H₂O y Ce(NO₃)₃·6H₂O. Además, se utilizó agua desionizada (miliq) como solvente. Se prepararon soluciones de nitrato de níquel y nitrato de cerio a 0.27 y 0.12 molar respectivamente, ambas soluciones fueron llevadas a 50 mL como volumen total. Se agitó la solución constantemente a 80°C durante 24 horas para la evaporación de la parte acuosa de cada sal disuelta. Una vez evaporada la parte acuosa, se secó a 50°C en una estufa por 1 día. Por último, la muestra seca se calcinó a 800°C y a 600°C en una mufla por 4 horas cuya rampa de calentamiento fue de 2 °C min⁻¹ (Figura 7) [63].

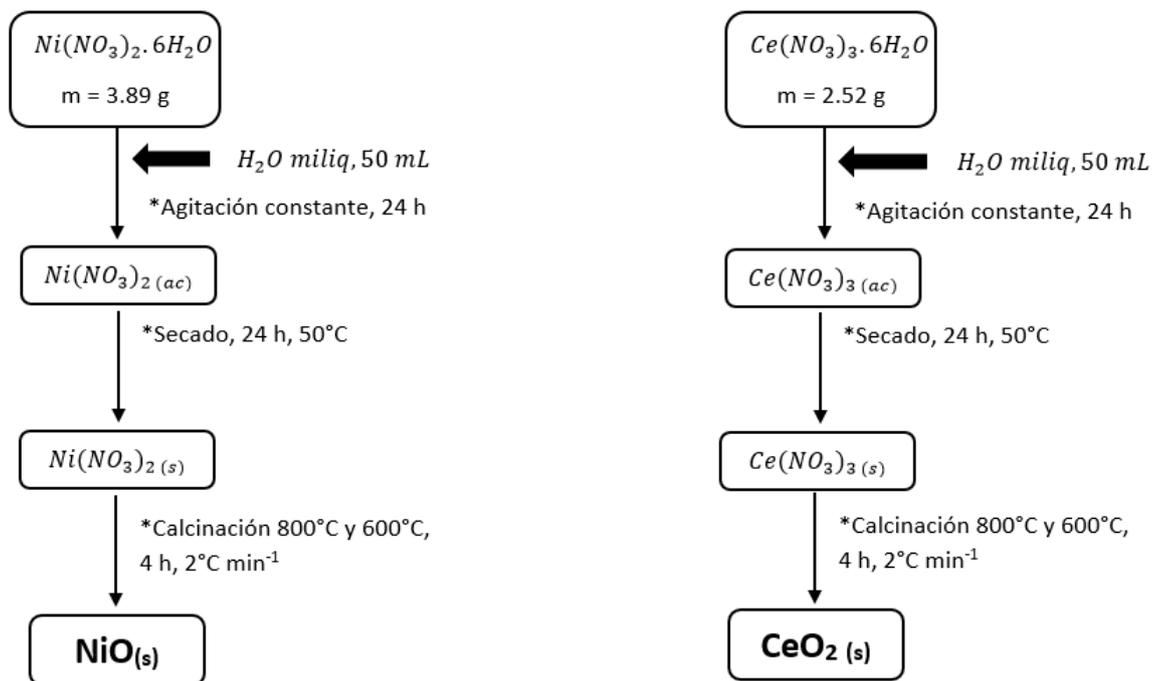


FIGURA 7. Diagrama de preparación de los catalizadores básicos de níquel y cerio.

2. Preparación de los catalizadores mixtos Níquel-Cerio (NiCe)

Para la síntesis de catalizadores de óxido mixto NiCe mediante el método de evaporación de solvente, se adicionaron distintas cantidades de soluciones acuosas de sales de níquel y cerio para obtener diferentes relaciones molares de catalizadores Ni:Ce en un volumen total de 50 mL. Las cantidades que se adicionaron se pueden observar en la Tabla 3.

TABLA 3

Masas trabajadas para la síntesis de catalizadores de óxidos mixtos Ni y Ce por el método de evaporación de solvente.

Catalizadores	Cantidad molar de Ni-Ce(0.25M) en 50 mL		Masa de las sales precursoras		
	Niquel (mol)	Cerio (mol)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (gramos)	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (gramos)	%Ni peso (%p/p)
Ni _{0.5} Ce _{9.5}	0.000625	0.011875	0.1818	5.1564	3%
Ni ₁ Ce ₉	0.0025	0.0225	0.7270	9.8000	7%
Ni ₉ Ce ₁	0.0225	0.0025	6.5432	1.0856	86%
Ni ₅ Ce ₅	0.0125	0.0125	3.6351	5.4278	40%

Donde los catalizadores se representan de la siguiente manera:



De esta manera, si nos referimos al catalizador mixto Ni₁Ce₉, queremos decir que para un total de n = 10 moles, la proporción molar de este catalizador mixto es de

$$\frac{1 \text{ mol de Niquel}}{9 \text{ moles de Cerio}}$$

Una vez conseguido las cantidades adecuadas de las sales de níquel y cerio para cada catalizador mixto, se disolvió con agua desionizada hasta un volumen total de 50 mL bajo agitación constante a 80 °C durante 24 horas. Luego, se secaron estos catalizadores mixtos a 50 °C por 24 horas. Finalmente, se calcinaron a 800 °C y 600°C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹ (Figura 8).

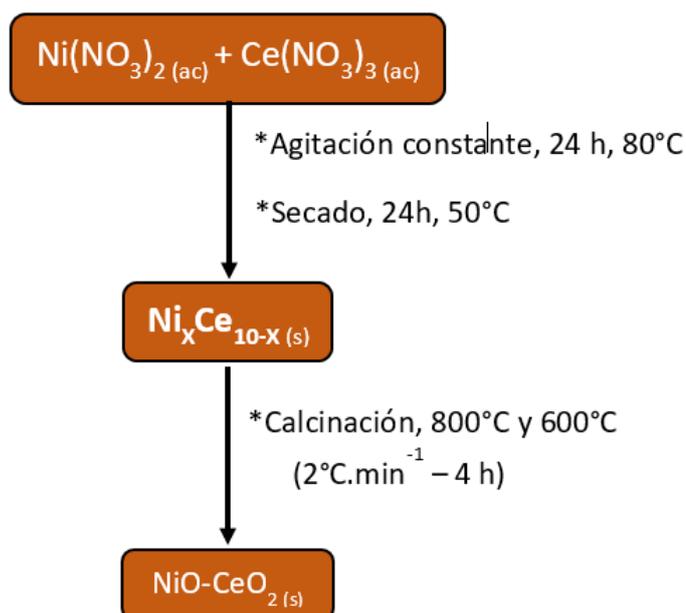


FIGURA 8. Diagrama de preparación de catalizadores de óxido mixto NiCe a distintas proporciones molares

D. Técnicas de caracterización

Las caracterizaciones realizadas a los catalizadores de óxidos NiCe fueron mediante análisis de Difracción de rayos X (XRD), análisis de sorción de N₂ (método BET), análisis de termogravimetría (TGA), análisis de reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂), espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

1. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica nos mostró la presencia de las fases cristalinas en los catalizadores mixtos de óxidos de NiCe. El equipo de difracción de rayos X utilizado fue un D2 PHASER BRUKER. La radiación utilizada fue correspondiente a la transición de CuKα ($\lambda = 0.154184$ nm) y el rango angular (2θ) utilizado fue $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ a 0.050 °/s, 30 kV y 10 mA. Se utilizó la ecuación de Scherrer (ecuación 27) para determinar el tamaño de

crystalita de los catalizadores y la ecuación de Bragg (ecuación 28) para calcular los parámetros de red de los catalizadores. [46]

$$L = \frac{0.9\lambda_{k\alpha 1}}{B_{(2\theta)}\cos\theta_{max}} \quad (27)$$

Donde:

L = Tamaño de cristalita

0.9 = Valor en radianes cuando $B_{(2\theta)}$ es el ancho total a la mitad del máximo del pico (FWHM)

$\lambda_{k\alpha 1}$ = Longitud de onda de la radiación rayos X (0.15406 nm)

θ_{max} = Posición angular del máximo pico del NiO o CeO₂

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda \quad (28)$$

Donde:

d_{hkl} = Distancia entre las capas de cada cristal (distancia interplanar).

λ = Longitud de onda de la radiación rayos X.

θ = Ángulo incidente (ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión).

Luego, conociendo d_{hkl} , podemos calcular el parámetro de red (c) de la siguiente ecuación:

$$c = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (29)$$

2. Sorción de N₂ (BET)

Esta técnica se utilizó para hallar las propiedades texturales de los catalizadores (área superficial, tamaño de poro, etc). El equipo utilizado fue el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t. Se utilizó gas N₂ como gas de análisis (N_{2(g)} de pureza al 99%) y como refrigerante se utilizó nitrógeno líquido (TECNOGAS, punto de ebullición a -195.79 °C), este refrigerante se utilizó para la condensación del N₂. Antes de mandar a analizar nuestros catalizadores mediante esta técnica, se degasificaron bajo He a 250°C durante 2 horas para eliminar componentes adsorbidos físicamente y otros gases adsorbidos de la superficie de los catalizadores. Para el cálculo del área BET, el rango de presiones p/p₀ trabajados fue de 0.05 a 0.33, esto asigna a la adsorción de una monocapa. El software utilizado para medir los puntos de equilibrio fue gas micromeritics, con un total de 50 puntos en el rango: 0.09 ≤ p/p₀ ≤ 0.98. El tiempo de equilibrio en cada punto fue de 7 s. Se utilizó el método de Brunnauer-Emmett-Teller (BET) para calcular el área superficial de los catalizadores. Este método se basa en la siguiente ecuación: [47]

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P/P_0}{V_m C} \quad (30)$$

Donde:

V_a = Volumen adsorbido a una presión P

V_m = Volumen adsorbido en la monocapa

P₀ = Presión saturada del N₂

C = Constante relacionada con el calor

3. Termogravimetría (TGA)

Se realizaron análisis termogravimétricos a los catalizadores para determinar las condiciones térmicas de preparación de estos catalizadores, tanto másicos como mixtos. Se tomaron los catalizadores en su etapa seca para evaluar las etapas de descomposición de cada proceso y de esta manera, se determinó la temperatura óptima de calcinación de los catalizadores. El equipo utilizado fue un Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer (STA 6000). Las condiciones de análisis para estos catalizadores fueron a una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a una velocidad de flujo de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ en aire y a un rango de temperatura de $35\text{-}800^{\circ}\text{C}$.

4. Reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2)

Se utilizó esta técnica para evaluar la reducibilidad de los catalizadores. El equipo utilizado fue un equipo TPR Chemisorb 2720 Micromeritics equipado con un detector de termoconductividad (TCD). Las condiciones de trabajo estuvieron bajo un flujo gaseoso mixto del 10% H_2/N_2 ($25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) y una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, en un rango de temperatura desde 25°C a 800°C .

5. Espectroscopía Raman

La Espectroscopía Raman nos brinda información sobre la estructura del catalizador (defectos) tanto en el bulk como en la superficie, así como la presencia de adsorbatos e intermediarios de reacción. Esta técnica es una herramienta poderosa para el estudio de los materiales catalíticos incluyendo los procesos químicos de caracterización que ocurren en la superficie activa. Los espectros Raman fueron medidos a temperatura ambiente con un espectrómetro Horiba Scientific, con un láser de 532 nm , aplicando una potencia de 10% .

6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Técnica utilizada ampliamente en la caracterización de las superficies de los materiales. Esta técnica es adecuada para probar el efecto que tiene un segundo metal agregado en un catalizador mixto en la superficie química del CeO₂. La química superficial caracterizada por XPS modelo K-ALPHA Thermo Scientific, usando una radiación Al K α (1486.6 eV). El punto de rayos X estuvo enfocado en los catalizadores con un diámetro de 400 μm en 3mA x 12 kV. La escala de energía de ligadura fue ajustada configurando la transición C 1s en 284.6 V.

7. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de los catalizadores preparados. El equipo utilizado fue un FTIR – Alpha Fourier Transform Infrared Spectrometer – Bruker sobre 60 barridos (scan) para mejorar la relación señal – ruido en un rango de longitud de onda entre 2500 y 400 cm^{-1} .

E. Actividad catalítica

Para el estudio de la actividad catalítica, se utilizó como modelo de hollín al carbón oscuro de marca Micromeritics, número de parte 004-16833-00 y número de lote D-7, ya que sus propiedades son similares a las partículas de hollín. El test catalítico se midió con un tipo de contacto específico a la mezcla catalizador-hollín (contacto directo, también conocido como “*tight contact*” en el término inglés), este tipo de contacto consistió en moler la mezcla catalizador-hollín durante 10 minutos en un mortero, la mezcla de proporción catalizador:hollín fue de 4:1 (p/p), respectivamente. Las medidas catalíticas de las mezclas se realizaron por análisis termogravimétrico (TGA, Perkin Elmer Simaltenous Thermal Analyzer, STA 6000), calentando desde 25°C hasta los 850°C, bajo un flujo de aire con 15 mL min^{-1} de flujo de O₂ (flujo total de 50 ml min^{-1}).

F. Estudio cinético

El estudio cinético de los catalizadores de óxidos mixtos NiCe frente al hollín, se llevó a cabo tras la evaluación de la rampa de calentamiento en el TGA (Perkin Elmer Simaltenous Thermal Analyzer, STA 6000), es decir, el modo rampa consistió en evaluar los análisis termogravimétricos de los catalizadores a distintas rampas constantes de calentamiento de 10, 15, 20 y 25 °C min⁻¹ en aire con un flujo del 30%O₂ como gas oxidante (50 mL.min⁻¹). El modo rampa principalmente se llevó a cabo para evaluar el rendimiento catalítico basado en la temperatura donde la mitad del hollín ha sido combustionado (T₅₀).

La conversión y velocidad de reacción se calcularon de la siguiente manera: [48]

$$X = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (31)$$

Donde:

X: Conversión de oxidación del hollín.

m₀: Peso inicial del hollín.

m_t: Peso restante del hollín en el tiempo t.

La velocidad de reacción, r_s, fue descrita como la pérdida de masa restante de carbono por unidad de tiempo t.

$$r_s = \frac{dX}{dt} \quad (32)$$

La velocidad de oxidación para este tipo de reacción puede ser expresado como:

$$\frac{dX}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(X) \quad (33)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (34)$$

Donde:

T = Temperatura absoluta.

X = Conversión de oxidación del hollín.

β = Rampa de calentamiento.

f(X) = Modelo de conversión.

R = Constante universal de los gases.

A y E_a = Parámetros de Arrhenius, factor pre-exponencial y la energía de activación, respectivamente.

La función f(X) es la dependencia de la velocidad en la fracción del sólido que permanece invariable a medida que avanza la reacción. Por último, en base al modelo Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), la ecuación (33) puede ser integrada y obtener la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AE_a}{Rg(X)}\right] - \frac{E_a}{RT} \quad (35)$$

Este modelo de análisis generalmente asume que el modelo conversión es invariante para todas las curvas de oxidación de TGA consideradas. [48]

Capítulo 4. Análisis y discusión de los resultados

A. Caracterización de los catalizadores

1. Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 9 y Figura 10 nos muestran los difractogramas de los catalizadores máxicos y mixtos de níquel y cerio calcinados a 800°C y 600°C respectivamente. El difractograma del CeO₂ mostró la presencia de la fase fluorita con estructura cristalina cúbica centrada en la cara en los picos de difracción de $2\theta = 28.59^\circ$, 33.13° , 47.56° , 56.43° y 59.18° , correspondientes a los planos cristalinos (111), (200), (220), (311) y (222), respectivamente [1]. El difractograma del NiO mostró la presencia de la fase cúbica con picos de difracción en $2\theta = 37.3^\circ$ y 43.36° , correspondientes a los planos cristalinos (111) y (200), respectivamente [3]. En el caso de los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(800), solamente se detectaron menores intensidades en las líneas de difracción atribuidas al CeO₂ para Ni₁Ce₉(800). Además, no se detectaron los picos de difracción del NiO en el catalizador Ni₁Ce₉(800), debido a que se introdujo especies de Ni a la red de la fluorita de la ceria, formando un sólido compacto [49]. Otra evidencia de la incorporación de los iones Ni²⁺ a la red del CeO₂ es que el pico de los catalizadores mixtos NiCe relacionado al CeO₂ presenta un ligero desplazamiento con respecto a la posición inicial del pico del CeO₂(800), $2\theta = 28.52^\circ$. De la misma manera, los catalizadores calcinados a 600°C presentan el ligero desplazamiento hacia la izquierda comparada con el pico del CeO₂(600) como se muestra en la Figura 10. La tabla 4 nos muestra dichas variaciones que presentan estos catalizadores NiCe para ambas temperaturas de calcinación. Los catalizadores mixtos Ni₅Ce₅ y Ni₉Ce₁ presentaron picos de difracción de ambas fases, esto indicó que con el incremento del contenido de NiO, a parte de los iones Ni²⁺ ingresados a la red de la ceria, una parte de los iones Ni²⁺ se cristalizaron en su superficie [49]. Esta introducción de iones Ni²⁺ sugiere que se ha

formado una buena estructura sólida en $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$, insertando iones Ni^{2+} dentro de la red cristalina del CeO_2 . El incremento en el valor de la constante de red de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{(10-x)}$ es debido a la cristalización de parte de los iones Ni^{2+} en la superficie de la ceria [68]. Adicionalmente, la introducción de iones Ni^{2+} es muy ventajosa para obtener una reducción en el tamaño de cristalita determinado del pico de difracción del plano (111) por la ecuación de Debye-Scherrer (Tabla 4). En general, el tamaño de cristalita de estas soluciones sólidas que contienen ceria son más pequeñas que el CeO_2 , en particular, el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ tiene el tamaño de cristalita más pequeño entre todos los catalizadores estudiados. Este fenómeno evita el crecimiento de la estructura de fase cúbica [67] y es debido a un incremento de iones Ce^{3+} en la superficie, lo cual contribuye a la adsorción de especies de oxígeno y como consecuencia, promueve la actividad catalítica [41].

Por otro lado, la actividad catalítica no es proporcional al área superficial específica, como lo veremos más adelante (Tabla 5).

TABLA 4

Parámetros estructurales de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}(\text{T})$ calcinados a una temperatura $\text{T}=600^\circ\text{C}$ y $\text{T}=800^\circ\text{C}$

Catalizador	Ángulo (2θ) más intenso	Tamaño de cristalita	Parámetro de red (c)
	Fase CeO_2	Fase CeO_2	Fase CeO_2
	(111) (°)	(111) (nm)	(111) (Å)
$\text{Ni}_9\text{Ce}_1(800)$	28.50	20	5.4179
$\text{Ni}_5\text{Ce}_5(800)$	28.61	22	5.3977
$\text{Ni}_1\text{Ce}_9(800)$	28.51	18	5.4160
$\text{CeO}_2(800)$	28.52	21	6.0387
$\text{Ni}_1\text{Ce}_9(600)$	28.70	10	5.3814
$\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$	28.64	9	5.3922
$\text{CeO}_2(600)$	28.82	10	5.3596

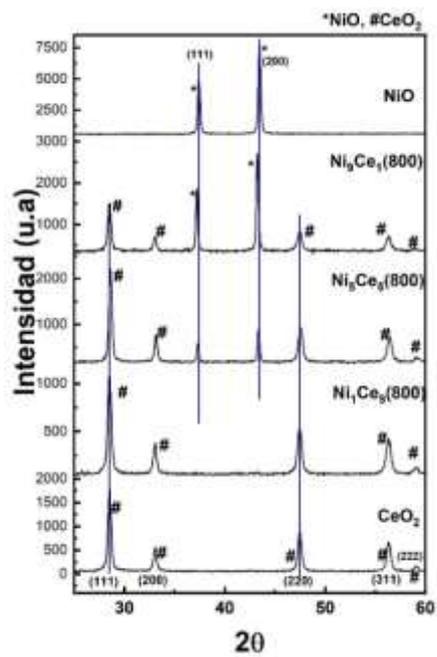


FIGURA 9. Difractogramas de rayos X para catalizadores mixto Ni_xCe_{10-x} calcinados a 800°C

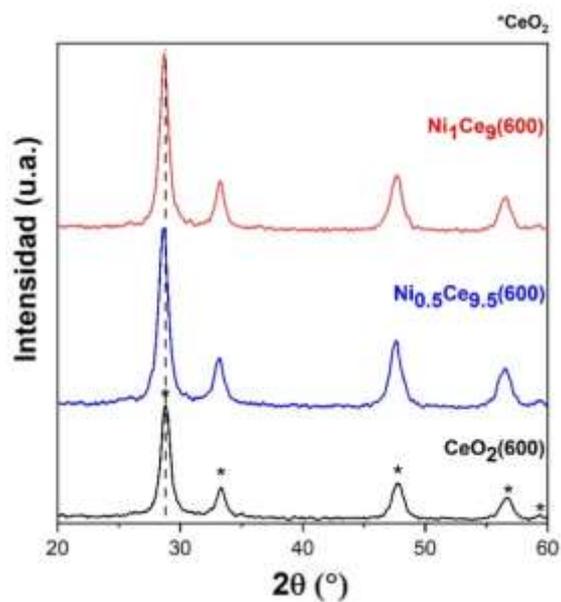


FIGURA 10. Difractogramas de rayos X para catalizadores mixtos Ni_xCe_{10-x} calcinados a 600°C

2. Sorción de N₂(BET)

Se caracterizaron los catalizadores mixtos Ni_xCe_{10-x}(T) (x: proporción molar en base al níquel, donde “x” toma valores de 0.5, 1, 5 y 9 y T es la temperatura de calcinación, 600° y 800°C) por adsorción-desorción de N₂ para obtener información de las propiedades texturales de estos catalizadores mixtos cuyas isothermas están representadas en la Figura 11 para los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(800) y en la Figura 12 para los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(600). Estas isothermas mostraron un comportamiento clásico de tipo II para los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(800), lo cual nos indicó la presencia de materiales microporosos (2-3 nm, Tabla 5). Además, al ser isoterma de tipo II, las curvas de desorción prácticamente coinciden con la trayectoria de adsorción de las respectivas isothermas de sorción de todas las muestras, independientemente de la composición de los catalizadores [51]. Todas las isothermas de adsorción presentaron una inflexión a altas presiones relativas ($P/P_0 > 0.8$), debido al llenado de vacíos de antipartículas (poros secundarios) a través de la condensación capilar de nitrógeno [52]. Sin embargo, se observó una diferencia significativa entre los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(600). Los catalizadores Ni_xCe_{10-x}(600) son materiales más porosos como lo podemos apreciar en sus isothermas de sorción de N₂ (Figura 12), ya que se aprecia unas isothermas de tipo IV, donde se denota una mayor adsorción de N₂ con sus ciclos de histéresis bien definidas. Además, al ser isothermas de tipo IV, nos indicó la presencia de materiales mesoporosos (10-11 nm, Tabla 5) [23].

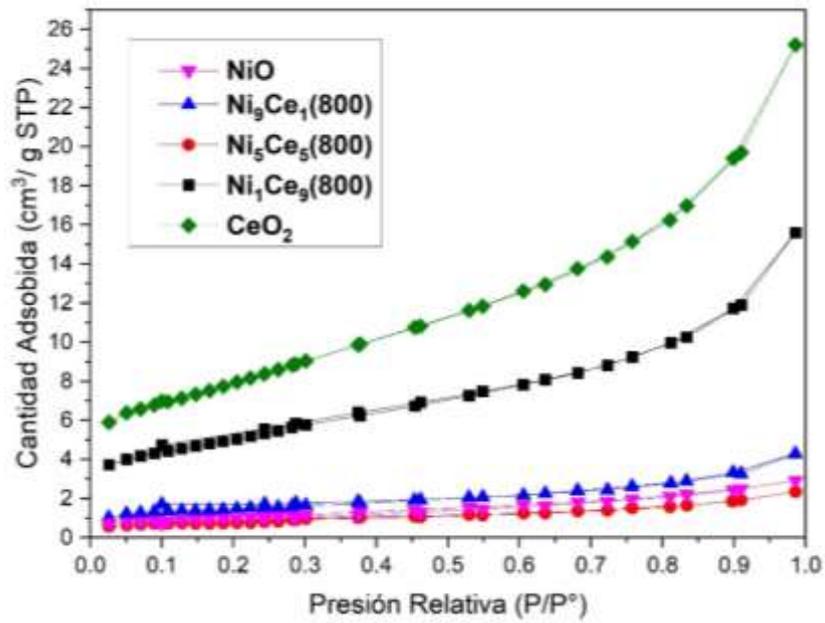


FIGURA 11. Isotermas de sorción de N₂ de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} calcinados a 800°C

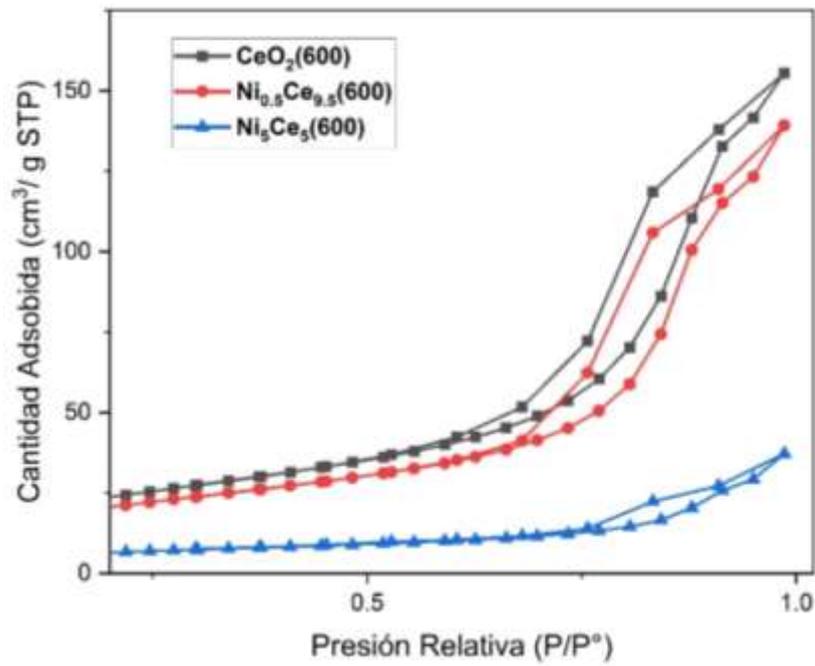


FIGURA 12. Isotermas de sorción de N₂ de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} calcinados a 600°

Por otra parte, comparando las propiedades texturales del soporte (CeO_2) y los catalizadores mixtos $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$, se observó que la adición de los iones Ni^{2+} en la estructura del soporte CeO_2 produce un bloqueo de los microporos y mesoporos, es decir, no se observó una diferencia significativa en la porosidad entre las muestras CeO_2 y $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ tanto para las calcinaciones a 800°C y a 600°C (Tabla 5). Este hecho denota que el área superficial de estos materiales es lo suficientemente alta para dispersar las partículas de óxido de níquel sin bloquear la entrada de los poros medidos por la adsorción de N_2 [23]. Este hecho también se corroboró a través del estudio del diámetro promedio de poro por el método BJH (Figura 13). Se obtuvo una distribución modal de tamaño de poro para los catalizadores CeO_2 y $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ calcinados a 600°C , en la cual, se observó un máximo centrado en 15 nm para el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$, relacionado a los espacios intersticiales [23]. Además, de acuerdo a los isothermas de sorción de N_2 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ es el único catalizador con los mesoporos más desarrollados (11 nm, tabla 5). Esto demuestra que el área superficial específica no es el mayor factor para controlar la actividad catalítica en la combustión del hollín. Pueden existir muchos otros factores que afecten la actividad catalítica, como por ejemplo el número de puntos de contacto entre el hollín y las partículas del catalizador, debido a que la oxidación del hollín ocurre en un contacto triple entre gas (O_2)-sólido (catalizador)-sólido(hollín) [68].

TABLA 5

Propiedades texturales de los catalizadores $Ni_xCe_{10-x}(T)$, donde x : proporción molar Ni y T : temperatura de calcinación del catalizador

Muestra	Área superficial, S_{BET} (m^2g^{-1})	Diámetro promedio de poro BJH (nm)	Tamaño de cristalita (nm)
$Ni_9Ce_1(800)$	5	2	20
$Ni_5Ce_5(800)$	3	3	22
$Ni_1Ce_9(800)$	18	3	18
$Ni_5Ce_5(600)$	23	10	10
$Ni_{0.5}Ce_{9.5}(600)$	74	11	9
$CeO_2(600)$	85	10	10
$CeO_2(800)$	28	3	21

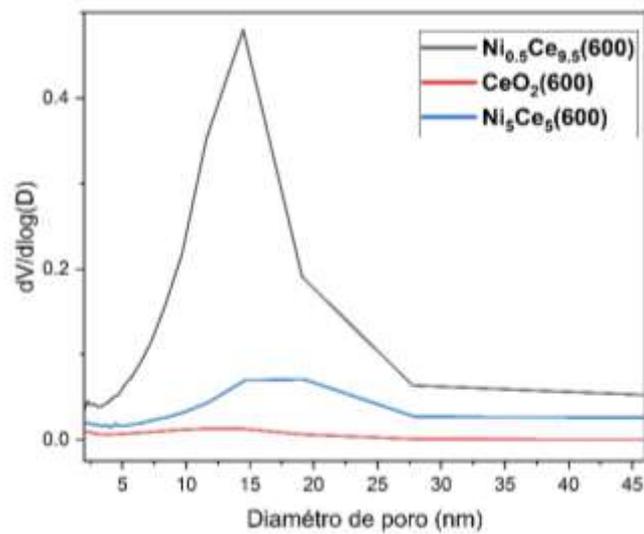


FIGURA 13. Distribución del tamaño de poro determinado por el método BJH de las isotermas de adsorción de N_2 sobre catalizadores NiCe y CeO_2 calcinados a $600^\circ C$.

3. Termogravimetría (TGA)

Se estudió la descomposición térmica de los catalizadores NiCe en su forma de sal, es decir, el proceso de evaporación de solvente de la mezcla de sales precursoras a distintas proporciones molares en base al níquel (Sal $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Sal Ni_1Ce_9 y Sal Ni_5Ce_5). Este estudio termogravimétrico se evaluó desde 25°C hasta los 800°C bajo un flujo de aire sintético. Los resultados se muestran en la Figura 14.

En general, la evolución térmica de estas sales catalizadoras NiCe involucraron tres pasos principales de pérdida de masa durante la descomposición hasta los 600°C . Para temperaturas mayores a los 600°C no se observó pérdida de masa. Por lo tanto, este enfoque indicó que no ocurre ningún cambio de fase luego de los 600°C . Por lo tanto, los resultados de TGA para estas sales $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ muestran que la temperatura apropiada para su calcinación es a los 600°C debido a que a esta temperatura es lo suficientemente alto para la eliminación de agua, carbonatos y nitratos [46]. Adicionalmente, se evaluó una calcinación de 800°C para estos catalizadores con la finalidad de apreciar las diferencias significativas que ocurren tanto en la superficie, en la absorción de las moléculas de oxígeno, en el tamaño de sus parámetros de red, etc. para estas distintas temperaturas de calcinación.

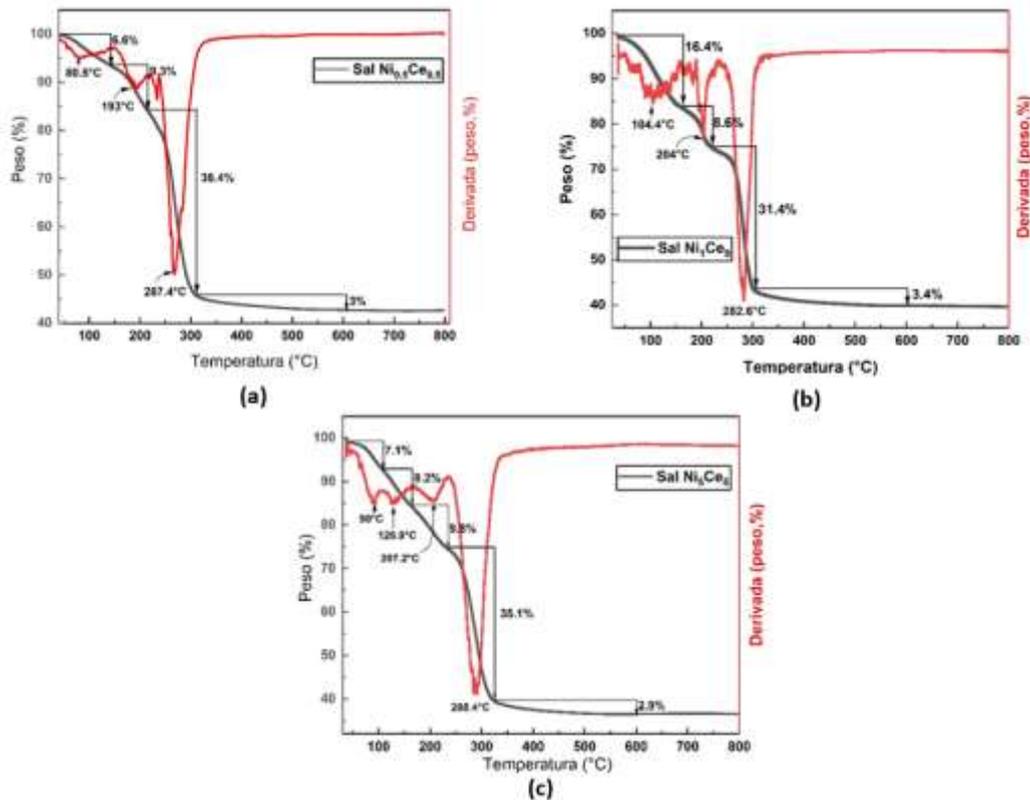


FIGURA 14. Perfiles de TGA para las sales catalizadoras NiCe: (a) Sal $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$; (b) Sal Ni_1Ce_9 ; (c) Sal Ni_5Ce_5

4. Reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2)

La reducibilidad de un catalizador es un parámetro muy importante que está relacionado con su actividad en la reacción de oxidación del hollín. Los perfiles de TPR- H_2 son mostrados en la Figura 15 para catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ calcinados a 800°C . Como referencia, la reducción del CeO_2 empezó a notarse a una temperatura mayor de 300°C , cuyo pico de reducción se mostró a los 500°C , esto puede ser atribuido a la reducción del Ce^{4+} a Ce^{3+} en la superficie de la ceria [23]. En el caso del $\text{CeO}_2(600)$, el pico de reducción de H_2 fue menor (440°C , Figura 16). La introducción de níquel a la red de la ceria mejoró la reducibilidad, es decir, todos los perfiles de los catalizadores de óxidos mixtos mostraron picos principales de reducción asimétricos en el rango de $200\text{-}400^\circ\text{C}$

lo cual podría proporcionar más oxígeno reticular generando una velocidad de combustión más rápida debido al mayor aumento en la cantidad de oxígeno activo disponible [32], siendo el $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ el catalizador mixto con la reducibilidad más baja (205°C), lo cual se debe a la formación de una estructura de solución sólida (combinación de los precursores de Ni y Ce que al ser fundidos a alta temperatura y luego de enfriarse forman este nuevo sólido) causada por la introducción completa del Ni dentro de la red cristalina del CeO_2 [32]. Además, es importante notar que no existe señales de consumo de H_2 a temperaturas mayores a 400°C , lo cual implica que todo el proceso de reducción ocurrió hasta los 400°C , incluyendo la reducción del CeO_2 [55].

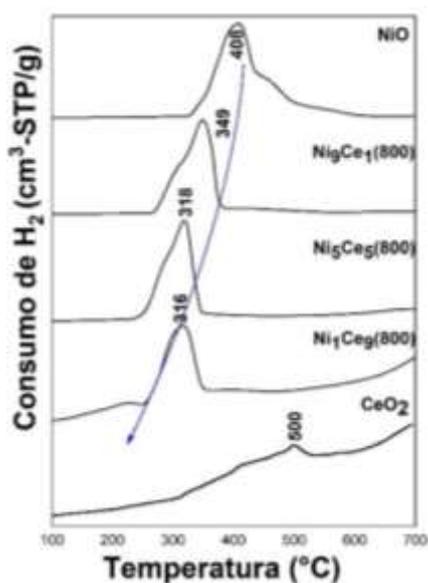


FIGURA 15. Perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 (TPR- H_2) de catalizadores mixtos $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$, NiO y CeO_2 calcinados a 800°C .

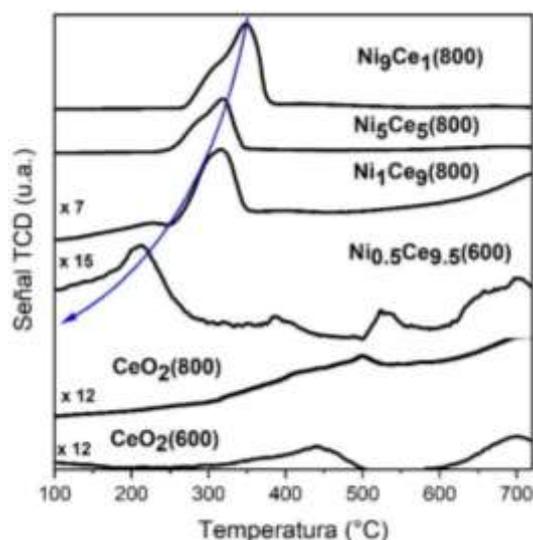


FIGURA 16. Perfiles de reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂) de catalizadores mixtos Ni_xCe_{10-x} calcinados a 600 y 800°C.

5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica muy apropiada para la caracterización estructural de óxidos a base de cerio. Esta técnica nos brinda información estructural complementaria con los análisis XRD estudiados. La técnica XRD nos brinda información principalmente en relación a la posición de los cationes grandes en la red cristalina, tales como el cerio. Sin embargo, esta técnica ofrece una sensibilidad muy baja respecto a los elementos ligeros como el oxígeno [31]. La espectroscopía Raman nos brinda información sobre la red de aniones, por lo que la técnica de XRD no es muy sensible. En este sentido, esta técnica revela la presencia de defectos en este sistema y la disposición de los enlaces Metal-Oxígeno (M-O). La Figura 17 muestra los espectros Raman de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} calcinados a 600°C. Para el CeO₂, los resultados mostraron un espectro característico de una banda muy intensa alrededor de 458 cm⁻¹, esta banda definida es atribuida al modo de vibración del enlace Ce-O activo en Raman (modo F_{2g}) de la estructura cúbica tipo fluorita en la que cristaliza este óxido,

correspondiendo a un modo de vibración simétrica de los átomos de oxígeno que rodean a los cationes de cerio [31].

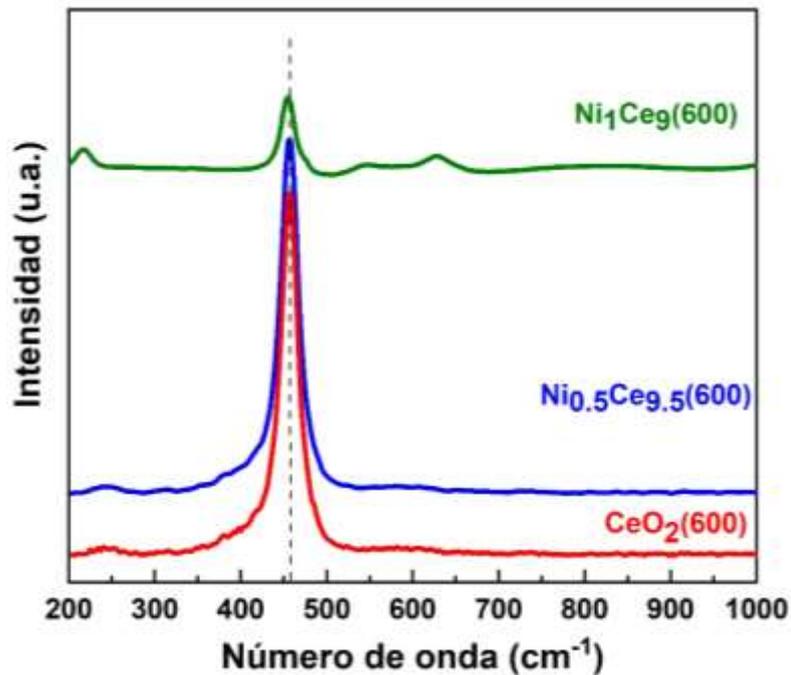


FIGURA 17. Espectros Raman de los catalizadores mixtos Ni_xCe_{10-x} calcinados a 600°C .

Para los catalizadores mixtos $Ni_xCe_{10-x}(600)$, se mantuvo la banda Raman con el modo de vibración F_{2g} , lo cual confirma que estos óxidos mixtos también cristalizan en una estructura cúbica tipo fluorita. Sin embargo, se pueden observar tres efectos en esta banda F_{2g} a medida que aumenta la cantidad de níquel en el óxido:

- I. Una disminución en la intensidad de la banda.
- II. Un ensanchamiento de la banda F_{2g} .
- III. Un ligero cambio de esta banda F_{2g} a números de onda más bajos.

Respecto al efecto de la pérdida de intensidad de la banda F_{2g} tras el incremento del níquel, esto es causado por el efecto de pérdida de simetría en la red del CeO_2

cuando se introduce el níquel. Aquello afecta a la vibración del oxígeno con respecto a su posición de equilibrio [31]. Además, el ensanchamiento de los picos puede ser relacionado a las vacantes de oxígeno [63]. El catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ mostró relativamente un gran número de vacantes de oxígeno (Tabla 6). Por último, tras la introducción del níquel a la red del CeO_2 , promueve un cambio de la banda F_{2g} hacia números de onda más bajo, lo cual es consecuencia del aumento en las distancias de enlace M-O [31]. Esto estaría en concordancia con los valores de parámetro de red obtenidos en el estudio por XRD (tabla IV).

TABLA 6

Posición del pico F_{2g} , su ancho completo en la mitad de la máxima (FWHM) de los catalizadores calcinados a 600°C.

Muestra	Pico F_{2g} (cm^{-1})	FWHM del pico F_{2g} (cm^{-1})
$\text{CeO}_2(600)$	456.6	29.8
$\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$	456.1	30.1
$\text{Ni}_1\text{Ce}_9(600)$	454.6	20.5

6. Espectroscopía Fotoelectrónica De Rayos X (XPS)

Las medidas XPS se realizaron para conocer los estados de oxidación de los elementos, así como para determinar la proporción atómica en los catalizadores sintetizados. La Figura 18 mostró el espectro XPS para el Ce 3d de las muestras. Las etiquetas u y v correspondieron a los componentes de órbita y spin $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$, respectivamente [10]. Los picos denotados como u' , v' son los picos característicos de los iones Ce^{3+} , mientras que los picos denotados como u'' , v'' , u''' y v''' son de los iones Ce^{4+} . Por lo tanto, se puede inferir que todas las muestras poseen ambos iones Ce^{4+} y Ce^{3+} .

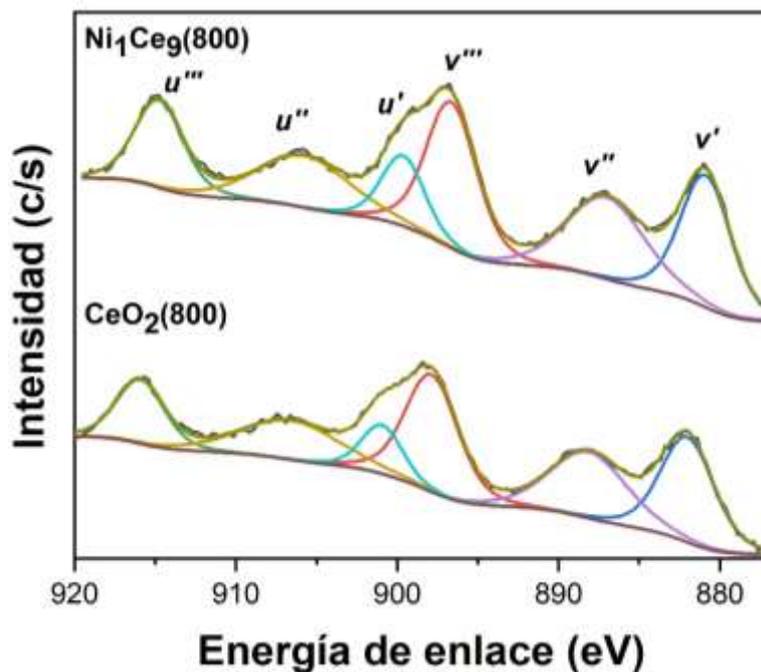


FIGURA 18. Resultados XPS de los catalizadores Ni_1Ce_9 y CeO_2 respecto a Ce 3d

La relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ de las muestras fueron calculadas de la relación de suma de todas las áreas integradas del Ce^{3+} (u' y v') con la suma de las áreas integradas del Ce^{4+} (u'' , v'' , u''' , v'''). Los valores obtenidos se mostraron en la Tabla 7, lo cual, se encontró que el catalizador $\text{Ni}_1\text{Ce}_9(800)$ mostró una mayor concentración de iones Ce^{3+} . Este resultado indica que el catalizador $\text{Ni}_1\text{Ce}_9(800)$ contiene mayor vacante de oxígeno [10].

TABLA 7

Análisis XPS de las composiciones superficiales para CeO₂ y Ni₁Ce₉ calcinados a 800°C

Muestra	$(A_{u^+} + A_{v^+}) / A_{Ce^{4+}}$	$O_{ads} / (O_{ads} + O_{red})$	Concentración atómica (%)			
			C	Ce	Ni	O
CeO ₂ (800)	0.4509	0.09	37.98	3.39	-	58.63
Ni ₁ Ce ₉ (800)	0.4536	0.28	41.17	2.88	0.35	55.6

Se mostró en la Figura 19 el espectro XPS para el O 1s de las muestras, donde se observó dos tipos de especies de oxígeno en los catalizadores sintetizados. La aparición de un pico alrededor de ~529 eV muestra la red de oxígeno presente en la Ceria (O_{red}) [10]. La presencia de otro pico en ~532 eV indica la existencia de varios grupos hidróxilo y/o carbonilos (O_{ads}) [23]. El pico de la red de oxígeno del catalizador Ni₁Ce₉(800) cambió hacia una menor energía de ligadura comparada con el CeO₂(800). Este cambio indica que los iones Ni²⁺ están combinados con el CeO₂ para formar tipos de enlace Ce-O-Ni. Estos enlaces pueden mejorar la movilidad del oxígeno que eventualmente conduce a la generación de vacantes de oxígeno adecuadas en la solución sólida Ce-Ni [10].

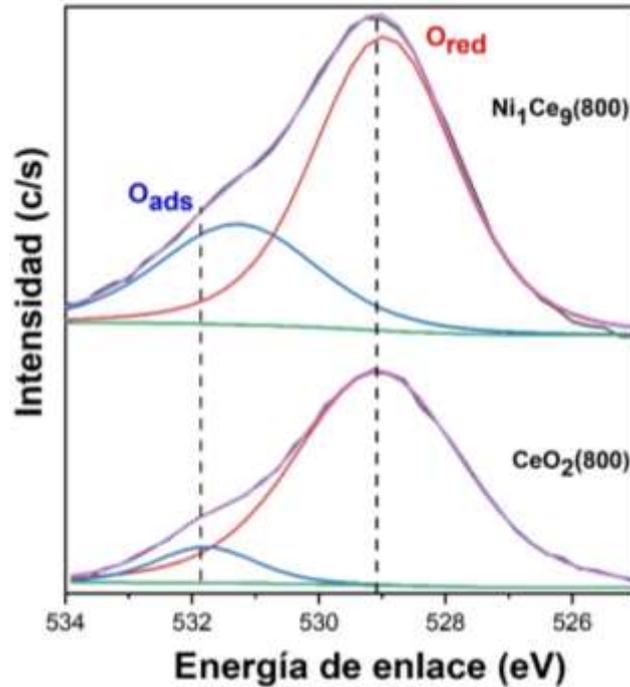


FIGURA 19. Resultados XPS del Ni_1Ce_9 y CeO_2 respecto al O 1s

7. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de los catalizadores antes de ser calcinados se muestran en la Figura 20 y la Figura 21 muestra los espectros FTIR de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ calcinados a 600°C . Aproximadamente se observaron las mismas bandas, pero con absorbancias más débiles. Las bandas post-calcinación disminuyeron debido a la eliminación de moléculas de carbonatos, nitratos y agua de la estructura del catalizador [46]. Además, para los catalizadores calcinados, la presencia de bandas de baja frecuencia en 1638 , 1533 , 1337 y 521 cm^{-1} pueden ser atribuidos a las vibraciones que existen entre (M-O) y (M-O-M) [46]. Por último, la débil absorbancia e intensidades disminuídas de las bandas indican que la calcinación a 600°C condujo a la conversión completa de la estructura del catalizador a óxidos metálicos [46].

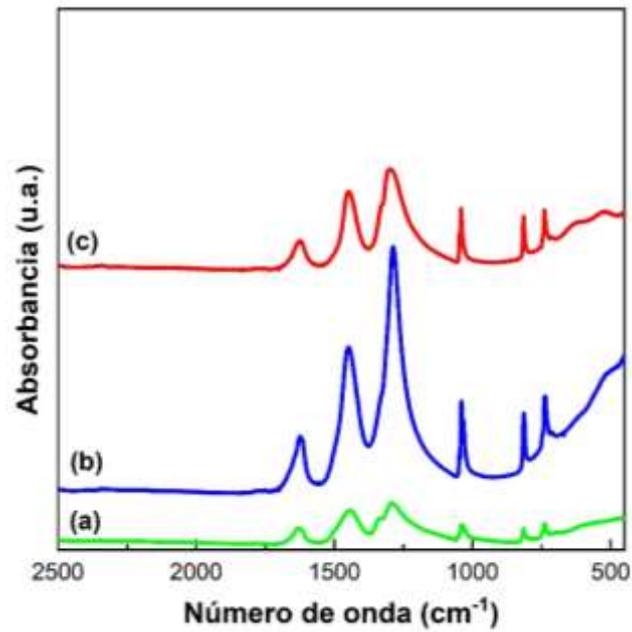


FIGURA 20. Espectros FTIR de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} antes de ser calcinados: (a) $Ni_{0.5}Ce_{9.5}$; (b) Ni_1Ce_9 ; (c) Ni_5Ce_5

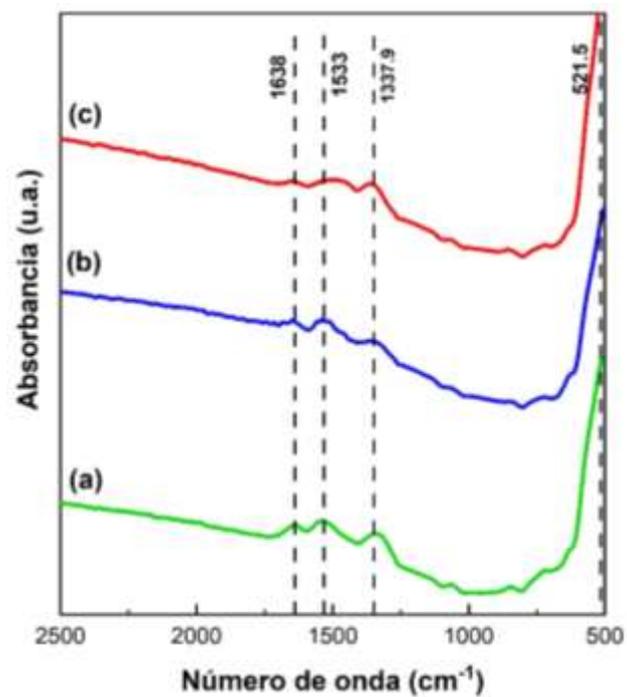


FIGURA 21. Espectros FTIR de los catalizadores Ni_xCe_{10-x} después de ser calcinados a 600°C : (a) $Ni_{0.5}Ce_{9.5}$; (b) Ni_1Ce_9 ; (c) Ni_5Ce_5

B. Actividad catalítica

Los catalizadores mixtos $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ fueron evaluados en la reacción de oxidación catalítica del hollín, además, se realizó la combustión del hollín propio (no catalizado). Las medidas de actividades catalíticas fueron hechas por el método *tight contact* debido a que el modo de contacto en esta reacción es muy importante porque es un factor clave en la reacción. Existen varias razones de porqué la mezcla por contacto directo es más reactiva:

- (1) El catalizador tendrá más puntos de contacto con el hollín [61].
- (2) Las partículas del catalizador serán más pequeñas y mejor dispersadas [61].
- (3) El tipo de contacto controla el mecanismo que está ocurriendo [61].

Todos los perfiles del TGA ($\text{Ni}_1\text{Ce}_9 + \text{C}$, $\text{Ni}_5\text{Ce}_5 + \text{C}$, $\text{Ni}_9\text{Ce}_1 + \text{C}$ y el hollín no catalizado) fueron normalizados eliminando las respuestas debajo de los 500 °C, debido a la desorción del H_2O adsorbido [54]. La oxidación del hollín frente a los catalizadores mixtos $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ calcinados a 800°C y el hollín no catalizado se muestran en la Figura 22 y los resultados están resumidos en la Tabla 8.

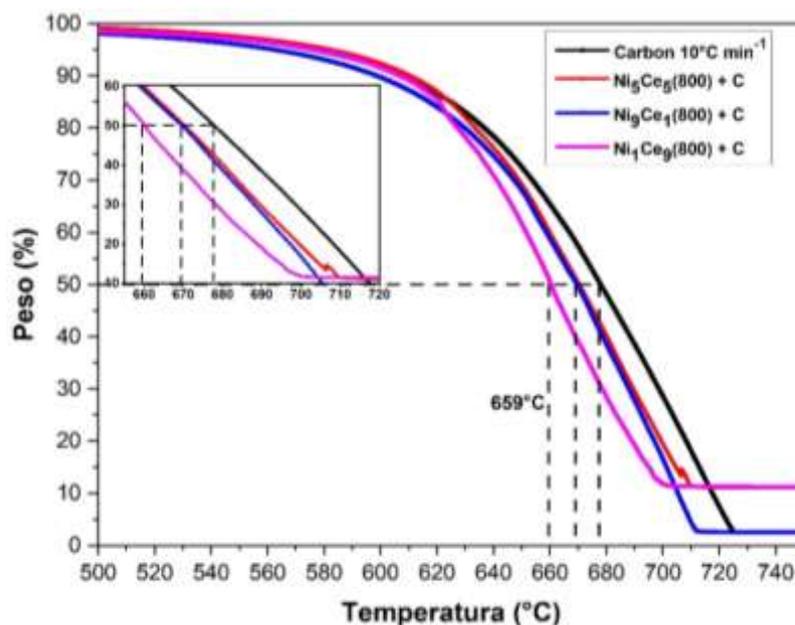


FIGURA 22. Oxidación del hollín en aire sobre catalizadores Ni_1Ce_9 , Ni_5Ce_5 y Ni_9Ce_1 calcinados a 800°C . Condiciones: TGA, catalizador: hollín-1:10 (p/p), contacto: directo, rampa: $10^\circ\text{C min}^{-1}$

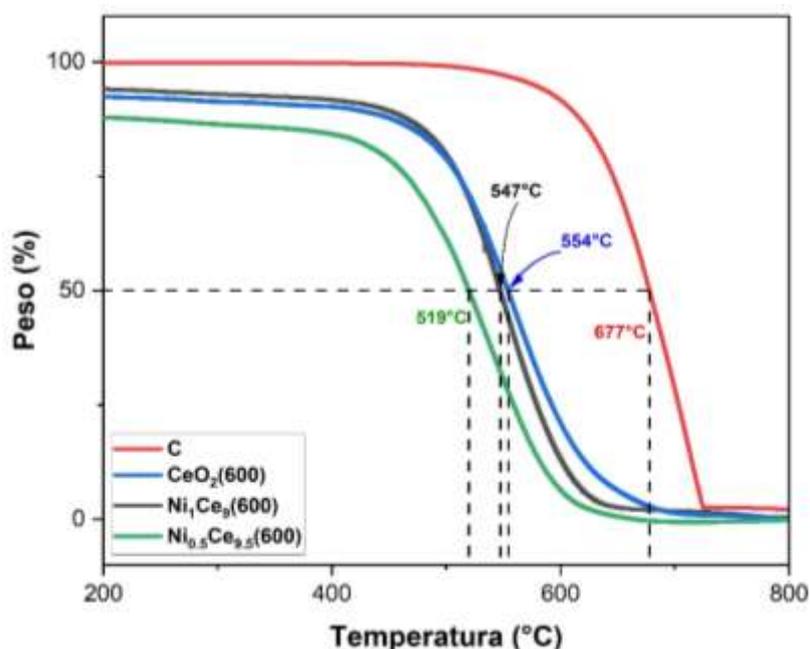


FIGURA 23. Oxidación del hollín en aire sobre catalizadores $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Ni_1Ce_9 y CeO_2 calcinados a 600°C . Condiciones: TGA, catalizador: hollín-4:1 (p/p), contacto: directo, rampa: $10^\circ\text{C min}^{-1}$

La Figura 23 muestra los resultados TGA de los catalizadores calcinados a 600°C en contacto directo con el hollín. Los catalizadores $\text{CeO}_2(600)$ y $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ mostraron una disminución considerable en la temperatura de oxidación del hollín en T_{50} . El catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ mostró un rendimiento superior por más de 100°C. Estos catalizadores calcinados a 600°C fueron más activos que los catalizadores calcinados a 800°C (Figura 22).

TABLA 8

Temperaturas características de la oxidación del hollín en aire, bajo modo de contacto directo (tight contact) para catalizadores mixtos $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$

Modo de contacto	Catalizador	T_{50}^* (°C)
No catalizado	Carbón puro (Printex-U)	677
Directo (Tight)	$\text{Ni}_9\text{Ce}_1(800)$	669
	$\text{Ni}_5\text{Ce}_5(800)$	669
	$\text{Ni}_1\text{Ce}_9(800)$	659
	$\text{Ni}_1\text{Ce}_9(600)$	547
	$\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$	519

*Temperatura al 50% de conversión del hollín

Según la Tabla 8, la temperatura T_{50} calculada para la oxidación del hollín en los catalizadores estudiados siguió la tendencia de: Carbón puro > $\text{Ni}_9\text{Ce}_1(800) \approx \text{Ni}_5\text{Ce}_5(800)$ > $\text{Ni}_1\text{Ce}_9(800)$ > $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$. Estos resultados para la oxidación del hollín en base a catalizadores Ce son mejores que otras referencias encontradas, por ejemplo, Rangaswamy [62]. En este caso, las partículas de Ni y la temperatura de calcinación de los catalizadores contribuyeron un gran rol en la disminución del T_{50} y el incremento de la actividad catalítica. Wen [68] indicó que el área superficial y la estructura mesoporosa de los materiales cumplen un rol importante en el mejoramiento de contacto entre el hollín y

los sitios activos del catalizador. En este trabajo de investigación, la estructura mesoporosa de nuestros catalizadores calcinados a 600°C dieron lugar a la actividad más alta. Además, otro factor que predomina en el contacto directo es la cantidad de especies de oxígeno activo en la superficie [21]. Como se observó en los resultados del TPR-H₂, es posible crear especies de oxígenos muy reactivos en los óxidos mixtos de cerio y níquel debido al efecto sinérgico causado por la incorporación del Ni dentro de la red del CeO₂ [65], es decir, la incorporación del Ni a la estructura del CeO₂ resultó mejores resultados que los efectos individuales de cada uno de ellos. Por lo tanto, en base a los resultados, el catalizador Ni_{0.5}Ce_{9.5}(600) es el catalizador mixto con mayor actividad catalítica debido a la incorporación del níquel a la red del CeO₂.

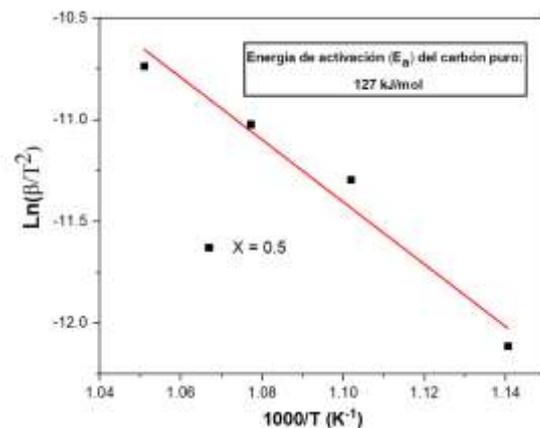
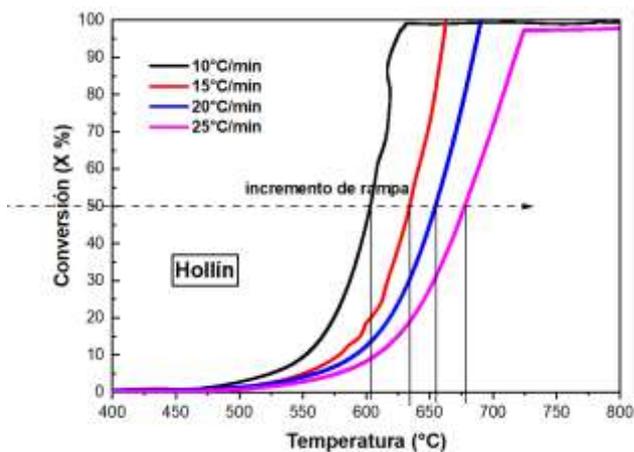
C. Estudio cinético

En el análisis cinético debemos tener en cuenta que, durante una reacción química, lo primero que se forma es un estado de transición, donde la energía de activación (E_a) se forma tras la diferencia de energía entre el estado de transición y el estado inicial. Cada reacción tiene su propia energía de activación, lo cual es un factor importante para determinar la velocidad de una reacción química. Si reducimos la E_a de la reacción usando un catalizador, la reacción procede más rápido, indicando que la actividad catalítica de la muestra ha mejorado efectivamente hasta cierto punto. Por otra parte, durante el proceso de reacción específica, algunos contaminantes como el CO y el NO serán absorbidos en la superficie del catalizador y luego desorbidos desde la superficie hacia el interior, generando una colisión entre contaminante y moléculas del catalizador. Esta colisión dará inicio a una reacción química para formar gases inofensivos tales como CO₂ y N₂. [75]

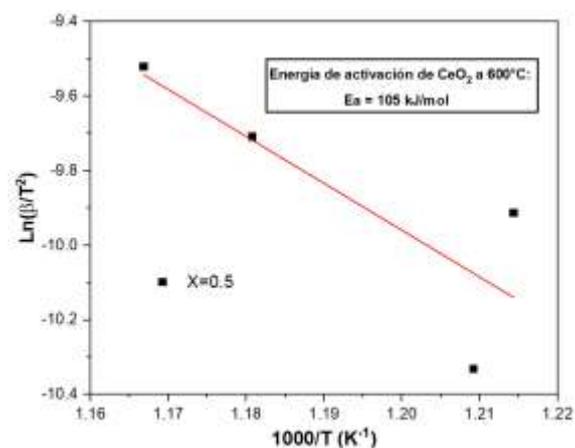
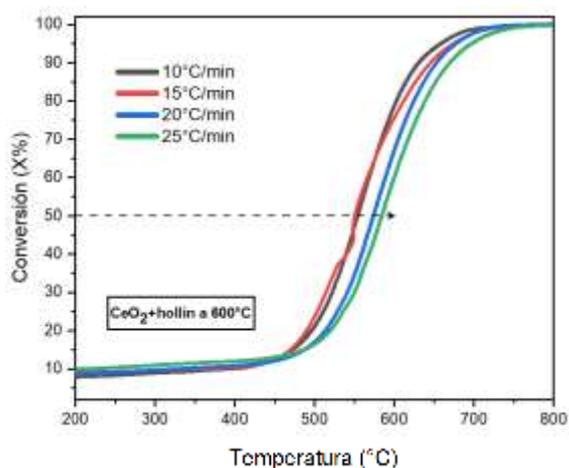
Para este trabajo de investigación, se usó diferentes rampas de calentamiento ($\beta = 10, 15, 20$ y $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) durante la oxidación del hollín en TGA. Se realizaron los gráficos de isoconversión para un nivel de conversión del 50% ($X = 0.5$) en base al método KAS

para los catalizadores CeO_2 , $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$ y el hollín calcinados a 600°C (Figura 24). El NiO presentó un $T_{50} = 668^\circ\text{C}$ (Figura 25) por el cual es muy similar a las muestras mixtas calcinadas a 800°C (Tabla 8). Sin embargo, la adición de pequeñas proporciones de níquel a la red del CeO_2 disminuyó los T_{50} . Por lo tanto, no es necesario realizar un estudio cinético al NiO. En la Tabla IX se mostraron las E_a calculadas desde la pendiente del ajuste lineal por mínimos cuadrados de $\ln(\beta/T^2)$ vs $1/T_x$ graficadas por el método KAS a un nivel de conversión del 50%.

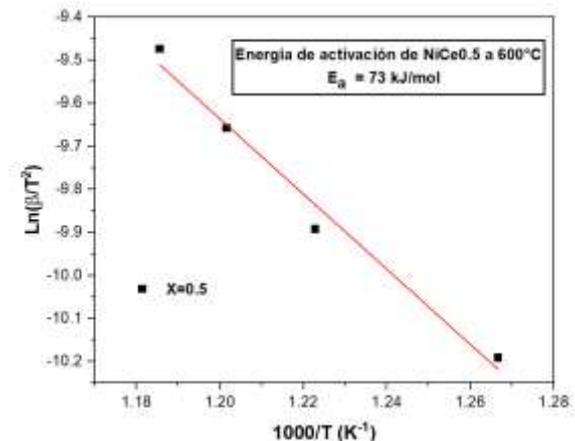
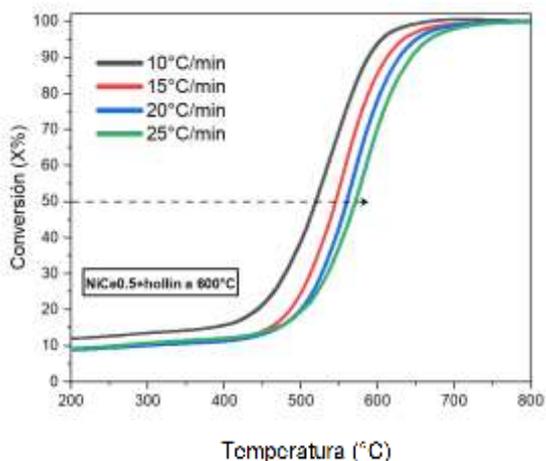
De la Tabla 9 se observa que la E_a del hollín no catalizado es 127 kJ mol^{-1} , lo cual, tras la presencia de un catalizador en modo de contacto directo (*tight contact*), influyó significativamente esta energía de activación, disminuyendo dramáticamente a $73\text{-}105 \text{ kJ mol}^{-1}$. La buena interacción de las partículas de níquel incorporadas en la red de la Ceria obtuvo un efecto altamente positivo en la energía de activación, reduciendo la barrera energética para la combustión del hollín. Esto se observó en el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ que obtuvo la energía de activación más baja (73 kJ mol^{-1}). Por lo tanto, esto comprueba que el componente Ni es un componente eficiente para activar oxígeno y formar más vacantes de oxígeno, lo cual es beneficioso para acelerar la combustión catalítica del hollín.



a



b



c

FIGURA 24. Gráficos de isoconversión en $X = 0.5$ para hollín(600) (a), $\text{CeO}_2(600)$ (b) y $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ (c) a diferentes rampas de calentamiento ($10, 15, 20$ y $25^\circ\text{C min}^{-1}$). Modo de contacto: directo (tight contact).

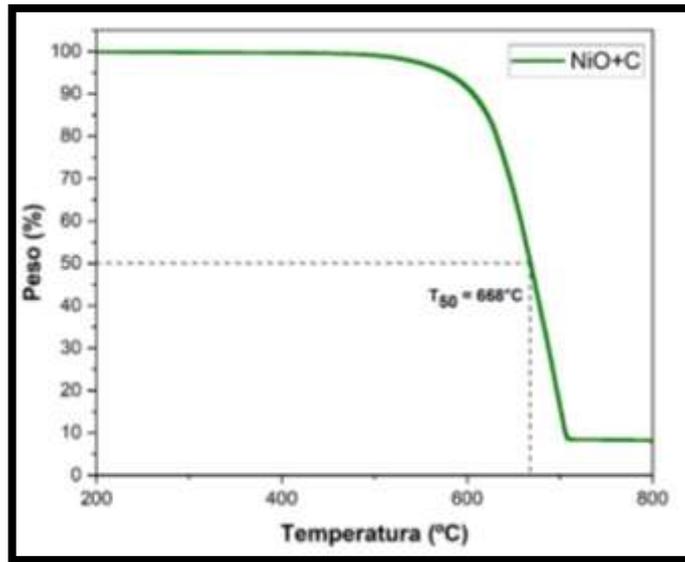


FIGURA 25. Oxidación del hollín en aire sobre catalizador NiO. Condiciones: TGA, catalizador: hollín- 4:1 (p/p), contacto: directo, rampa: 10°C min⁻¹

TABLA 9

Energía de activación calculada por el método KAS al 50% de conversión

Catalizador	Energía de activación (kJ mol ⁻¹) al
	50% de conversión
Hollín(600)	127
CeO ₂ (600)	105
Ni _{0.5} Ce _{9.5} (600)	73

Conclusiones

- Se prepararon exitosamente los catalizadores básicos CeO_2 y NiO , así como los catalizadores mixtos $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}$, Ni_1Ce_9 , Ni_5Ce_5 y Ni_9Ce_1 mediante el método de evaporación de solvente a distintas temperaturas (600°C y 800°C).
- Los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ preparados a distintas cantidades de Ni mostraron diferentes propiedades fisicoquímicas al ser caracterizados rigurosamente, marcando gran influencia en sus actividades catalíticas en la combustión del hollín con aire. De los resultados del XPS, se ha concluido que la incorporación de Ni al CeO_2 mejoró la producción de oxígenos activos y la capacidad de almacenamiento de oxígeno del catalizador. Además, el tamaño de los cristales del catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ disminuyeron a 9 nm, indicio de que el Ni está incorporado dentro de la red de la Ceria. El estudio Raman confirmó el gran número de vacantes de oxígeno del $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ y el parámetro de red más alto (5.3922 \AA). Por otra parte, la reducibilidad mejoró (205°C) y su diámetro de poro fue el más alto (11 nm), aumentando el contacto superficial entre el hollín y el catalizador.
- Se estudió la actividad catalítica de los catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$ para la combustión del hollín bajo las condiciones de contacto directo (*tight contact*) usando la técnica TGA. Se encontró que el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ fue el catalizador más activo ($T_{50} = 519^\circ\text{C}$) comparado con los demás catalizadores $\text{Ni}_x\text{Ce}_{10-x}$, obteniéndose una disminución de 157.7°C en la combustión del hollín.
- De acuerdo al método KAS, los valores de E_a al 50% en conversión durante la combustión del hollín siguieron el siguiente orden: hollín > $\text{CeO}_2(600)$ > $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$, siendo el catalizador $\text{Ni}_{0.5}\text{Ce}_{9.5}(600)$ con la E_a más baja (73 kJ mol^{-1}), catalizador mixto capaz de activar oxígeno y formar más vacantes de oxígeno, beneficioso para acelerar la combustión catalítica del hollín.

Referencias bibliográficas

- [1] N. Arcos Bartolo, “Estudio cinético de catalizadores basados en óxidos de níquel-(II) y cerio-(IV) para la conversión catalítica de hollín” [Tesis de licenciatura]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.
- [2] Medina, J. C., Rodil, S. E., & Zanella, R. (2020). Synthesis of a CeO₂/Co₃O₄ catalyst with a remarkable performance for the soot oxidation reaction. *Catalysis Science and Technology*, 10(3), 853–863. <https://doi.org/10.1039/c9cy01821b>
- [3] Niranjana, R., & Thakur, A. K. (2017). The toxicological mechanisms of environmental soot (black carbon) and carbon black: Focus on Oxidative stress and inflammatory pathways. In *Frontiers in Immunology* (Vol. 8, Issue JUN). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2017.00763>
- [4] Aberkane, A. B., Yeste, M. P., Fayçal, D., Goma, D., & Cauqui, M. Á. (2019). Catalytic soot oxidation activity of NiO-CeO₂ catalysts prepared by a coprecipitation method: Influence of the preparation pH on the catalytic performance. *Materials*, 12(20). <https://doi.org/10.3390/ma12203436>
- [5] Neelapala, S. D., & Dasari, H. (2018). Catalytic soot oxidation activity of Cr-doped ceria (Ce_{1-x}Cr_xO_{2-δ}) synthesized by sol-gel method with organic additives. *Materials Science for Energy Technologies*, 1(2), 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.06.009>
- [6] Shimizu, K. ichi, Kawachi, H., & Satsuma, A. (2010). Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1–2), 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.016>
- [7] Oi-Uchisawa, J., Wang, S., Nanba, T., Ohi, A., & Obuchi, A. (2003). Improvement of Pt catalyst for soot oxidation using mixed oxide as a support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(3), 207–215. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00055-9)

- [8] Jin, B., Wei, Y., Zhao, Z., Liu, J., Li, Y., Li, R., Duan, A., & Jiang, G. (2017). Three-dimensionally ordered macroporous CeO₂/Al₂O₃-supported Au nanoparticle catalysts: Effects of CeO₂ nanolayers on catalytic activity in soot oxidation. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 38(9), 1629–1641. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62798-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62798-0)
- [9] Liu, J., Zhao, Z., Lan, J., Xu, C., Duan, A., Jiang, G., Wang, X., & He, H. (2009). Catalytic combustion of soot over the highly active (La_{0.9}K_{0.1}CoO₃)_x/nmCeO₂ catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(39), 17114–17123. <https://doi.org/10.1021/jp9056303>
- [10] Guilhaume, N., Bassou, B., Bergeret, G., Bianchi, D., Bosselet, F., Desmartin-Chomel, A., Jouguet, B., & Mirodatos, C. (2012). In situ investigation of Diesel soot combustion over an AgMnO_x catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120, 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.009>
- [11] Rangaswamy, A., Sudarsanam, P., & Reddy, B. M. (2015). Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*, 33(11), 1162–1169. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60541-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60541-X)
- [12] Bueno-López, A., Krishna, K., van der Linden, B., Mul, G., Moulijn, J. A., & Makkee, M. (2007). On the mechanism of model diesel soot-O₂ reaction catalysed by Pt-containing La³⁺-doped CeO₂. A TAP study with isotopic O₂. *Catalysis Today*, 121(3–4), 237–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.06.048>
- [13] Zhao, M., Chen, S., Zhang, X., Gong, M., & Chen, Y. (2009). Performance of Pd/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ catalyst for motorcycle. *Journal of Rare Earths*, 27(5), 728–732. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60324-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60324-5)
- [14] Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M., & Russo, N. (2016). A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: From

- powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, 509, 75–96. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.10.016>
- [15] Harada, K., Oishi, T., Hamamoto, S., & Ishihara, T. (2014). Lattice oxygen activity in Pr- and La-Doped CeO₂ for low-temperature soot oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(1), 559–568. <https://doi.org/10.1021/jp410996k>
- [16] Huang, H., Liu, J., Sun, P., Ye, S., & Liu, B. (2017). Effects of Mn-doped ceria oxygen-storage material on oxidation activity of diesel soot. *RSC Advances*, 7(12), 7406–7412. <https://doi.org/10.1039/c6ra27007g>
- [17] Laguna, O. H., Centeno, M. A., Boutonnet, M., & Odriozola, J. A. (2011). Fe-doped ceria solids synthesized by the microemulsion method for CO oxidation reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3–4), 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.025>
- [18] Castoldi, L., Matarrese, R., Lietti, L., & Forzatti, P. (2009). Intrinsic reactivity of alkaline and alkaline-earth metal oxide catalysts for oxidation of soot. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1–2), 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.03.022>
- [19] Lim, C. B., Kusaba, H., Einaga, H., & Teraoka, Y. (2011). Catalytic performance of supported precious metal catalysts for the combustion of diesel particulate matter. *Catalysis Today*, 175(1), 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.062>
- [20] Aouad, S., Abi-Aad, E., & Aboukaïs, A. (2009). Simultaneous oxidation of carbon black and volatile organic compounds over Ru/CeO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3–4), 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.10.002>
- [21] Liu, S., Wu, X., Weng, D., & Ran, R. (2015). Ceria-based catalysts for soot oxidation: A review. *Journal of Rare Earths*, 33(6), 567–590. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60457-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60457-9)
- [22] Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2008). Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals. *Catalysis Today*, 136(1–2), 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.01.002>

- [23] Xiong, J., Mei, X., Liu, J., Wei, Y., Zhao, Z., Xie, Z., & Li, J. (2019). Efficiently multifunctional catalysts of 3D ordered meso-macroporous Ce_{0.3}Zr_{0.7}O₂-supported PdAu@CeO₂ core-shell nanoparticles for soot oxidation: Synergetic effect of Pd-Au-CeO₂ ternary components. *Applied Catalysis B: Environmental*, 251(December 2018), 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.03.078>
- [24] Sellers-Anton, B., Bailon-García, E., Cardenas-Arenas, A., Davo-Quiñonero, A., Lozano-Castello, D., & Bueno-Lopez, A. (2020). Enhancement of the generation and transfer of active oxygen in Ni/CeO₂ catalysts for soot combustion by controlling the Ni-ceria contact and the three-dimensional structure. *Environmental Science and Technology*, 54(4), 2439–2447. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07682>
- [25] Choi, M. Y., Hamins, A., Rushmeier, H., & Kashiwagi, T. (1994). *Temperature, and COa in heptane pool fire*.
- [26] Omidvarborna, H., Kumar, ; Ashok, Kim, D.-S., Pavan, ;, Penumalla Venkata, K., Siva, V., & Bollineni, P. (2014). *Characterization and Exhaust Emission Analysis of Biodiesel at Different Temperatures and Pressures: Laboratory Study*. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ)
- [27] Di Iorio, S., Magno, A., Mancaruso, E., & Vaglieco, B. M. (2016). Diesel/methane dual fuel strategy to improve environmental performance of energy power systems. *International Journal of Heat and Technology*, 34(Special Issue 2), S581–S588. <https://doi.org/10.18280/ijht.34S254>
- [28] Neha, Prasad, R., & Singh, S. V. (2020b). A review on catalytic oxidation of soot emitted from diesel fuelled engines. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103945>
- [29] Xi, J., & Zhong, B. J. (2006). Soot in diesel combustion systems. In *Chemical Engineering and Technology* (Vol. 29, Issue 6, pp. 665–673). <https://doi.org/10.1002/ceat.200600016>
- [30] Neha, Prasad, R., & Singh, S. V. (2020a). A review on catalytic oxidation of soot

- emitted from diesel fuelled engines. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103945. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103945>
- [31] Bensaid, S., Piumetti, M., Novara, C., Giorgis, F., Chiodoni, A., Russo, N., & Fino, D. (2016). Catalytic Oxidation of CO and Soot over Ce-Zr-Pr Mixed Oxides Synthesized in a Multi-Inlet Vortex Reactor: Effect of Structural Defects on the Catalytic Activity. *Nanoscale Research Letters*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1713-1>
- [32] Guillén-Hurtado, N., Giménez-Mañogil, J., Martínez-Munuera, J. C., Bueno-López, A., & García-García, A. (2020). Study of Ce/Pr ratio in ceria-praseodymia catalysts for soot combustion under different atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, 590. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117339>
- [33] Fan, L., Xi, K., Zhou, Y., Zhu, Q., Chen, Y., & Lu, H. (2017). Design structure for CePr mixed oxide catalysts in soot combustion. *RSC Advances*, 7(33), 20309–20319. <https://doi.org/10.1039/c6ra28722k>
- [34] Wang, H., Chen, Z., Chen, D., Yu, Q., Yang, W., Zhou, J., & Wu, S. (2019). Facile, template-free synthesis of macroporous SiO₂ as catalyst support towards highly enhanced catalytic performance for soot combustion. *Chemical Engineering Journal*, 375. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121958>
- [35] Chen, L., Shi, M., Gao, S., Li, S., Mao, J., Zhang, H., Sun, Y., Bai, Z., & Wang, Z. (2017). Assessment of population exposure to PM_{2.5} for mortality in China and its public health benefit based on BenMAP. *Environmental Pollution*, 221, 311–317. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.080>
- [36] Zhao, H., Li, H., Pan, Z., Feng, F., Gu, Y., Du, J., & Zhao, Y. (2020). Design of CeMnCu ternary mixed oxides as soot combustion catalysts based on optimized Ce/Mn and Mn/Cu ratios in binary mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118422>
- [37] Atribak, I., Bueno-López, A., & García-García, A. (2008). Thermally stable ceria-zirconia catalysts for soot oxidation by O₂. *Catalysis Communications*, 9(2), 250–255.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.047>

- [38] Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, 230(1), 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.027>
- [39] Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2008). Diesel soot combustion activity of ceria promoted with alkali metals. *Catalysis Today*, 136(1–2), 3–10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.01.002>
- [40] Dey, S., & Mehta, N. S. (2020). Oxidation of carbon monoxide over various nickel oxide catalysts in different conditions: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 1, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100008>
- [41] Kurian, M. (2020). Cerium oxide based materials for water treatment-A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104439>
- [42] Yao, Z., Yu, S., Su, W., Wu, D., Wu, W., & Tang, J. (2020). Kinetic modeling study on the combustion treatment of cathode from spent lithium-ion batteries. *Waste Management and Research*, 38(1), 100–106. <https://doi.org/10.1177/0734242X19879224>
- [43] Vyazovkin, S., & Wight, C. A. (1998). Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. *International Reviews in Physical Chemistry*, 17(3), 407–433. <https://doi.org/10.1080/014423598230108>
- [44] Zhang, X. (2021). Applications of kinetic methods in thermal analysis: A review. In *Engineered Science* (Vol. 14, pp. 1–13). Engineered Science Publisher. <https://doi.org/10.30919/es8d1132>
- [45] Kissinger, H. E. (1956). Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. In *Helv. Chim. Acta* (Vol. 28, Issue 5).
- [46] Rana, S., Parikh, J. K., & Mohanty, P. (2013). Thermal degradation and kinetic study for different waste/rejected plastic materials. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 64

- 30(3), 626–633. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0157-2>
- [47] Aberkane, A. B., Yeste, M. P., Fayçal, D., Goma, D., & Cauqui, M. Á. (2019). Catalytic soot oxidation activity of NiO-CeO₂ catalysts prepared by a coprecipitation method: Influence of the preparation pH on the catalytic performance. *Materials*, 12(20). <https://doi.org/10.3390/ma12203436>
- [48] Ambroz, F., Macdonald, T. J., Martis, V., & Parkin, I. P. (2018). Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. In *Small Methods* (Vol. 2, Issue 11). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/smtd.201800173>
- [49] Su, C., Wang, Y., Kumar, A., & McGinn, P. J. (2018). Simulating real world soot-catalyst contact conditions for lab-scale catalytic soot oxidation studies. *Catalysts*, 8(6). <https://doi.org/10.3390/catal8060247>
- [50] Anushree, Kumar, S., & Sharma, C. (2015). NiO–CeO₂ nano-catalysts: Synthesis, characterization and application in catalytic wet air oxidation of wastewater. *Materials Express*, 5(5), 419–428. <https://doi.org/10.1166/mex.2015.1251>
- [51] Ayastuy, J. L., Iglesias-González, A., & Gutiérrez-Ortiz, M. A. (2014). Synthesis and characterization of low amount tin-doped ceria (CeXSn_{1-X}O_{2-δ}) for catalytic CO oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 244, 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.077>
- [52] Mishra, A., & Prasad, R. (2017). Catalysis and kinetics of diesel soot oxidation over nano-size perovskite catalyst. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 19(10), 2405–2416. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1428-8>
- [53] Pierce, C. (1959). Effects of interparticle condensation on heats of adsorption and isotherms of powder samples. *Journal of Physical Chemistry*, 63(7), 1076–1079. <https://doi.org/10.1021/j150577a011>
- [54] Anushree, Kumar, S., & Sharma, C. (2015). NiO–CeO₂ nano-catalysts: Synthesis, characterization and application in catalytic wet air oxidation of wastewater. *Materials Express*, 5(5), 419–428. <https://doi.org/10.1166/mex.2015.1251>

- [55] Aberkane, A. B., Yeste, M. P., Fayçal, D., Goma, D., & Cauqui, M. Á. (2019). Catalytic soot oxidation activity of NiO-CeO₂ catalysts prepared by a coprecipitation method: Influence of the preparation pH on the catalytic performance. *Materials*, 12(20). <https://doi.org/10.3390/ma12203436>
- [56] Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W., & Park, E. D. (2016). CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.036>
- [57] Atzori, L., Cutrufello, M. G., Meloni, D., Cannas, C., Gazzoli, D., Monaci, R., Sini, M. F., & Rombi, E. (2018). Highly active NiO-CeO₂ catalysts for synthetic natural gas production by CO₂ methanation. *Catalysis Today*, 299(May), 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.065>
- [58] Fang, J., Zhuang, C., Meng, J., Cheng, L., & Lu, J. (2018). Selective Hydrogenation of Butyne-1,4-diol to Butane-1,4-diol over Ni/Al₂O₃-SiO₂ Catalysts. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 20(4), 20–28.
- [59] Long, R. Q., & Yang, R. T. (2002). Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe₂O₃-TiO₂ prepared with a sol-gel method. *Journal of Catalysis*, 207(2), 158–165. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3545>
- [60] Adamu, S., Xiong, Q., Bakare, I. A., & Hossain, M. M. (2019). Ni/Ce[sbnd]Al₂O₃ for optimum hydrogen production from biomass/tar model compounds: Role of support type and ceria modification on desorption kinetics. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(30), 15811–15822. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.136>
- [61] Yao, X., Tang, C., Ji, Z., Dai, Y., Cao, Y., Gao, F., Dong, L., & Chen, Y. (2013). Investigation of the physicochemical properties and catalytic activities of Ce_{0.67}M_{0.33}O₂ (M = Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺) solid solutions for NO removal by CO. *Catalysis Science and Technology*, 3(3), 688–698. <https://doi.org/10.1039/c2cy20610b>
- [62] Van Setten, B. A. A. L., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2001). Science and technology

- of catalytic diesel particulate filters. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 43(4), 489–564. <https://doi.org/10.1081/CR-120001810>
- [63] Rangaswamy, A., Sudarsanam, P., & Reddy, B. M. (2015). Rare earth metal doped CeO₂-based catalytic materials for diesel soot oxidation at lower temperatures. *Journal of Rare Earths*, 33(11), 1162–1169. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60541-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60541-X)
- [64] Krishna, K., Bueno-López, A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2007). Potential rare earth modified CeO₂ catalysts for soot oxidation. I. Characterisation and catalytic activity with O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3–4), 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.010>
- [65] Guillén-Hurtado, N., Bueno-López, A., & García-García, A. (2012). Catalytic performances of ceria and ceria-zirconia materials for the combustion of diesel soot under NO_x/O₂ and O₂. Importance of the cerium precursor salt. *Applied Catalysis A: General*, 437–438(2), 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.028>
- [66] Liu, Y. M., Wang, L. C., Chen, M., Xu, J., Cao, Y., He, H. Y., & Fan, K. N. (2009). Highly selective Ce-Ni-O catalysts for efficient low temperature oxidative dehydrogenation of propane. *Catalysis Letters*, 130(3–4), 350–354. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9977-z>
- [67] Stanmore, B. R., Brilhac, J. F., & Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39(15), 2247–2268. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00109-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00109-9)
- [68] Bueno-López, A., Krishna, K., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2005). Enhanced soot oxidation by lattice oxygen via La³⁺-doped CeO₂. *Journal of Catalysis*, 230(1), 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.027>
- [69] Wen, Z., Duan, X., Hu, M., Cao, Y., Ye, L., Jiang, L., & Yuan, Y. (2018). Efficient low-temperature soot combustion by bimetallic Ag–Cu/SBA-15 catalysts. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 64, 122–129.

<https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.12.021>

- [70] Nehls, T., & Wessolek, G. (2011). Urban soils, functions. In *Encyclopedia of Earth Sciences Series: Vol. Part 4*. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3585-1>
- [71] Rajvanshi, K., Patil, S. S., Lakhanlal, Dasari, H. P., Saidutta, M. B., & Dasari, H. (2020). Promotional effect of nickel addition on soot oxidation activity of Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂ oxide catalysts. *Chemical Papers*, 74(12), 4581–4592. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01275-2>
- [72] Zhang, Y., Zhang, P., Xiong, J., Wei, Y., Jiang, N., Li, Y., Chi, H., Zhao, Z., Liu, J., & Jiao, J. (2022). Synergistic effect of binary Co and Ni cations in hydrotalcite-derived Co_{2-x}Ni_xAlO catalysts for promoting soot combustion. *Fuel*, 320(March), 123888. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123888>
- [73] Ma, A., Zhao, Y., Liu, Q., Wu, X., Hu, S., Liu, D., Kuvarega, A. T., Mamba, B. B., & Gui, J. (2023). Diesel soot oxidation over potassium-promoted urchin-structured NiO-NiCo₂O₄ catalyst. *Fuel*, 344(February), 128117. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128117>
- [74] Vijay, M. P. A., Patil, S. S., Madhura, D. R., Anantharaman, A. P., Gouramma, P., Dasari, H. P., Arya, S. B., & Dasari, H. (2022). Effect of morphology and oxidation state of nickel on diesel soot oxidation activity. *Materials Today: Proceedings*, 57, 1865–1870. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.119>
- [75] Liu, Y., Fu, P., Bie, K., Xu, T., & Ahsan, M. (2022). Non-isothermal kinetics of coal char oxyfuel combustion by isothermal model-fitting method. *Energy Reports*, 8, 2062–2071. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.01.125>
- [76] Yang, L., Hu, J., Zhang, C., Song, Q., Xue, Z., Zhang, X., & Tong, L. (2020). Mechanism of Pd and K co-doping to enhance the simultaneous removal of NO_x and soot over LaMnO₃. *Catalysis Science and Technology*, 10(17), 6013–6024. <https://doi.org/10.1039/d0cy00064>

Anexos

Anexo 1: Contribución a Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020



El comité científico del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, el XVIII COLACRO, el X COCOCRO, el II SPAE y el IV C2B2.

Certifican que el trabajo titulado:

“Preparación de catalizadores basados en óxidos de níquel(II) y cerio(III) másicos para la conversión catalítica de hollín proveniente de arenas de fundición”

Fue presentado por: Nelson Gustavo Arcos Bartolo, Rómulo Cruz, Mario Hurtado-Cotillo, Rosario Lopez Cisneros

Presentado en modalidad póster

En el marco del 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020.
Llevado a cabo en la ciudad de Cartagena, Colombia del 11 al 15 de octubre de 2021.


Dr. Harold Ardila
Presidente Comité organizador


Dra. Elena Stashenko
Presidente Comité Científico
CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE


Dra. Maricela Viola
Presidente Comité Científico IV C2B2