



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del grado académico de:

**DOCTORA EN QUÍMICA**

En el campo de Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

***“Síntesis, caracterización y evaluación de catalizadores basados en fibras para reacciones de oxidación”***

Autora: **Lic. María Ángeles Stegmayer**

Director: **Dr. Eduardo E. Miró**

Co-Directora: **Dra. Viviana G. Milt**

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
(INCAPE, UNL - CONICET)

Miembros del Jurado:

**Dra. Ileana Lick**

**Dr. Miguel Peluso**

**Dra. Mónica Quiroga**

**- Año 2021 -**



## **Agradecimientos**

Agradezco en primer lugar a Dios, gracias.

Gracias Vivi y Cabe, todo este camino hubiera sido imposible sin el apoyo, paciencia y dedicación de ustedes. Guardo el cariño recibido por ustedes y todas las anécdotas que siempre me harán reír.

Gracias Laurita, Pauli, Nico, Albano y Brenda por ayudarme muchísimo en el laboratorio y por cada consejo que me dieron. No puedo explicar lo agradecida que estoy de la amistad que me llevo para toda la vida.

Gracias a todo el grupo de Fisicoquímica, porque detrás de una Tesis siempre, pero siempre hubo personas que lograron que se lleve a cabo. Cada palabra, cada consejo o almuerzo compartido es un motivo más para estar agradecida.

Gracias a mis amigas Sele, Romi y Mari. Siempre me acompañan incondicionalmente en todos los caminos de la vida.

Gracias a mis hermanas, siempre apoyándome en todo.

Y gracias a Nico, mi compañero de vida que me tranquilizó innumerables veces en este camino recorrido.



## **RESUMEN**

En los últimos tiempos, se generó un gran interés por los catalizadores con una morfología definida, entre las que encontramos: esferas, cubos, barras, fibras. De todas las morfologías, sin dudas, las fibras se destacan por su alta relación de aspecto (longitud/diámetro), alta relación superficie/volumen, menor caída de presión, mayor transferencia de calor y masa, generación de poros o espacios vacíos (entre y en las fibras), y menor costo en su fabricación. Éstas pueden ser de distintos materiales: metálicas, cerámicas o de vidrio; y escalables mediante la construcción de sistemas estructurados con ellas.

Entonces, en esta Tesis, se planteó explorar catalizadores fibrosos y su actividad para reacciones de oxidación de importancia ambiental, teniendo en cuenta sus características destacables reportadas en bibliografía. Entre los diversos métodos reportados para obtener fibras, tanto en tamaño micrométrico como nanométrico, se eligieron explorar los métodos: hidrotermal, biomórfico y electrohilado, dedicándole un Capítulo de esta Tesis a cada uno. Entre los diversos métodos reportados en la bibliografía, éstos se seleccionaron por sus características particulares que se detallan más adelante.

Se estudiaron tanto fibras simples como mixtas, investigando la preparación de estas últimas tanto por síntesis en un paso como por síntesis secuencial. Se usaron como fases activas  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ya que poseen un muy buen desempeño en la combustión de hollín y en la oxidación de  $\text{CO}$ , que son las reacciones test seleccionadas. El  $\text{CeO}_2$ , es conocido como buen catalizador de oxidación debido a su capacidad de cambiar fácilmente su estado de oxidación ( $\text{Ce}^{+3} \leftrightarrow \text{Ce}^{+4}$ ), con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. Se estudió el agregado de  $\text{Co}$  en la formulación catalítica, ya que mejora la reducción de los oxígenos superficiales de la ceria, lo que resulta en una mejora en la actividad catalítica con la dupla  $\text{Co-Ce}$  para la oxidación. También se usó  $\text{ZrO}_2$ , que si bien no presenta antecedentes de un buen desempeño catalítico, se encuentra reportado que genera una buena dispersión del cobalto, mejorando el desempeño de los catalizadores.

Se comenzó por el método hidrotermal, que fue utilizado por años en nuestro grupo en la síntesis de catalizadores, aunque se empleó un método modificado para la síntesis de fibras de  $\text{CeO}_2$ , el cual une la precipitación y envejecimiento en un solo paso. Fue necesario estudiar distintos tiempos de síntesis hasta obtener la morfología y rendimiento de síntesis buscados. Las fibras obtenidas se presentaron como haces de nanofibras de  $\text{CeO}_2$  y nanobarras de  $\text{ZrO}_2$ .

El siguiente método se utilizó porque presenta muchas ventajas, y se denomina biomórfico. Es económico, simple y ecológico, ya que utiliza como molde fibras biológicas. En el caso de esta Tesis, por simplicidad y disponibilidad, se eligieron fibras de algodón, las cuales se impregnaron con una solución de la sal precursora y luego por calcinación se eliminó la matriz biológica obteniéndose así las fibras inorgánicas. Se destacan los buenos rendimientos de síntesis y la facilidad del método. Las fibras obtenidas resultaron de tamaño micrométrico y huecas, donde estos huecos se generan durante la eliminación de las fibras molde.

El último método de síntesis de fibras estudiado fue el de electrohilado, el cual es novedoso y permite el desarrollo tanto de nanofibras orgánicas como inorgánicas. Éste requiere del uso de un equipo especial. En esta Tesis, como se describe en el capítulo 2, se utilizaron dos equipos, uno de ellos para realizar fibras basadas en  $\text{CeO}_2$ , y el otro para las fibras basadas en  $\text{ZrO}_2$ . Las fibras realizadas por este método resultaron de tamaño nanométrico, y se presentaron como una trama de nanofibras. Estas características son propias del método utilizado, y resultaron beneficiosas para la actividad catalítica.

Por último, se anclaron fibras de ceria sobre monolitos de cordierita, por síntesis *in situ*. El sustrato de monolito de cordierita es muy utilizado para la aplicación práctica de estos catalizadores en reacciones de oxidación. El crecimiento *in situ* de fibras es muy novedoso, y sugiere muchas ventajas con respecto al método tradicional de washcoating. La síntesis se realizó utilizando el método hidrotermal, el cual fue estudiado anteriormente para el desarrollo de fibras aisladas, lo que sirvió como experiencia para la preparación de catalizadores estructurados. Se estudió la influencia de las soluciones y concentraciones a utilizar, como el recipiente físico donde se realizó la síntesis.

El recipiente fue clave, ya que fue necesaria la agitación de las soluciones para favorecer la transferencia de masa necesaria para el crecimiento de fibras de manera homogénea en todo el monolito.

Finalmente, en el último Capítulo se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas durante la Tesis Doctoral y se plantean las actividades futuras.





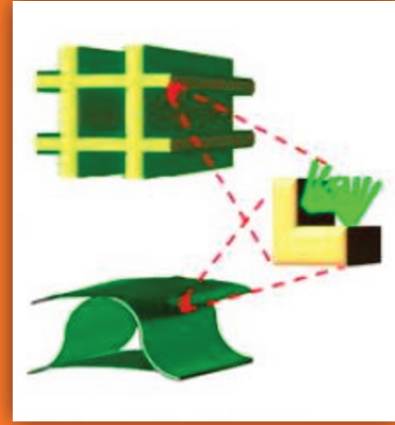
# ÍNDICE

<b>1. Introducción .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Reacciones de oxidación catalítica .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Fibras catalíticas en reacciones de oxidación.....</b>	<b>4</b>
<b>1.3. Métodos para sintetizar fibras cerámicas catalíticas.....</b>	<b>7</b>
1.3.1. Fibras aisladas .....	7
1.3.2. Fibras conformando estructuras.....	10
<b>1.4. Aplicación de las fibras catalíticas como una alternativa para la remediación ambiental .....</b>	<b>12</b>
1.4.1. Monóxido de carbono .....	14
1.4.2. Material particulado diésel .....	16
1.4.3. Control de las emisiones .....	19
1.4.4. Alternativas para cumplir las normativas en los vehículos diésel .....	21
<b>1.5. Catalizadores utilizados para la oxidación de hollín diésel y de CO. ....</b>	<b>25</b>
1.5.1. Reacción de combustión de hollín diésel.....	25
1.5.2. Reacción de oxidación de CO .....	27
1.5.3. Elección del catalizador a estudiar .....	28
<b>1.6. Objetivos.....</b>	<b>32</b>
1.6.1. Objetivos generales.....	32
1.6.2. Objetivos específicos.....	32
<b>1.7. Estructura de la Tesis.....</b>	<b>33</b>
<b>1.8. Referencias .....</b>	<b>34</b>
<b>2. Desarrollo experimental .....</b>	<b>49</b>
<b>2.1. Introducción.....</b>	<b>49</b>
<b>2.2. Preparación de los catalizadores fibrosos.....</b>	<b>49</b>
2.2.1. Materiales utilizados .....	49
2.2.2. Métodos de síntesis de fibras .....	50
<b>2.3. Caracterización fisicoquímica de las fibras cerámicas aisladas y de las fibras desarrolladas sobre sistemas estructurados .....</b>	<b>65</b>
2.3.1. Microscopio estereoscópico .....	65
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	66
2.3.3. Difracción de Rayos X (XRD).....	68
2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM).....	70

2.3.5. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDXRF)	72
2.3.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	74
2.3.7. Espectroscopia Láser Raman (LRS)	74
2.3.8. Análisis termogravimétrico (TGA)	75
2.3.9. Reducción a temperatura programada con CO (CO-TPR)	76
2.3.10. Superficie específica (BET)	77
2.3.11. Ensayos de adherencia de las fibras catalíticas a los sustratos	78
<b>2.4. Desempeño catalítico en las reacciones de combustión de hollín y de oxidación de monóxido de carbono</b>	<b>78</b>
2.4.1. Equipos utilizados para las evaluaciones catalíticas	78
2.4.2. Descripción de las experiencias	84
<b>2.5. Referencias</b>	<b>86</b>
<b>3. Catalizadores fibrosos sintetizados por método hidrotermal</b>	<b>89</b>
<b>3.1. Introducción</b>	<b>89</b>
<b>3.2. Desarrollo de fibras catalíticas</b>	<b>92</b>
3.2.1. Síntesis de fibras de ceria	93
3.2.2. Síntesis de fibras de cobalto	99
3.2.3. Síntesis de fibras de zirconia	100
3.2.4. Síntesis en un paso de fibras mixtas	103
3.2.5. Síntesis secuencial de fibras mixtas	105
<b>3.3. Caracterización de las fibras catalíticas desarrolladas mediante síntesis hidrotermal</b>	<b>106</b>
3.3.1. Análisis mediante XRD y LRS	106
3.3.2. Reducibilidad de las fibras	111
3.3.3. Análisis textural	113
3.3.4. Análisis de la distribución de cobalto por STEM	113
<b>3.4. Desempeño catalítico de las fibras desarrolladas por síntesis hidrotermal</b>	<b>117</b>
3.4.1. Combustión catalítica de hollín diésel	117
3.4.2. Oxidación de monóxido de carbono	121
<b>3.5. Resumen de resultados</b>	<b>125</b>
<b>3.6. Conclusiones</b>	<b>126</b>
<b>3.7. Referencias</b>	<b>127</b>
<b>4. Catalizadores fibrosos sintetizados por método biomórfico</b>	<b>135</b>

<b>4.1. Introducción.....</b>	<b>135</b>
<b>4.2. Desarrollo de fibras catalíticas .....</b>	<b>138</b>
4.2.1. Fibras de ceria .....	139
4.2.2. Fibras de cobalto .....	143
4.2.3. Fibras de zirconia.....	143
4.2.4. Síntesis en un paso de fibras mixtas .....	145
4.2.5. Síntesis secuencial de fibras mixtas .....	146
<b>4.3. Caracterización de las fibras sintetizadas por el método biomórfico .....</b>	<b>146</b>
4.3.1. Estructura y morfología.....	146
4.3.2. Fases cristalinas y tamaños de cristalitas.....	153
4.3.3. Análisis Láser Raman .....	157
4.3.4. Reducción a temperatura programada con CO .....	158
4.3.5. Análisis textural .....	161
4.3.6. Análisis superficial .....	161
<b>4.4. Desempeño catalítico .....</b>	<b>163</b>
4.4.1. Oxidación catalítica de hollín diésel.....	163
4.4.2. Oxidación de monóxido de carbono .....	167
<b>4.5. Resumen de resultados .....</b>	<b>170</b>
<b>4.6. Conclusiones .....</b>	<b>171</b>
<b>4.7. Referencias .....</b>	<b>171</b>
<b><i>5. Catalizadores fibrosos sintetizados por el método de electrohilado .</i></b>	<b>181</b>
<b>5.1. Introducción.....</b>	<b>181</b>
<b>5.2. Desarrollo de fibras catalíticas .....</b>	<b>185</b>
5.2.1. Síntesis de nanofibras de ceria y cobalto.....	186
5.2.2. Síntesis de nanofibras de zirconia.....	188
5.2.3. Síntesis en un paso de nanofibras mixtas .....	191
5.2.4. Síntesis secuencial de nanofibras de mixtas .....	192
<b>5.3. Caracterización de las fibras sintetizadas por el método de electrohilado....</b>	<b>193</b>
5.3.1. Estructura y morfología.....	193
5.3.2. Fases cristalinas y tamaño de cristalita .....	198
5.3.3. Análisis Láser Raman .....	201
5.3.4. Reducción a temperatura programada con CO .....	204
5.3.5. Análisis textural .....	208

5.3.6. Análisis superficial .....	208
5.3.7. Análisis de la distribución de cobalto por STEM y EDX .....	213
<b>5.4. Desempeño catalítico .....</b>	<b>215</b>
5.4.1. Combustión catalítica de hollín diésel .....	215
5.4.2. Oxidación de monóxido de carbono .....	218
<b>5.5. Determinación de parámetros cinéticos para la reacción de oxidación de CO</b> .....	<b>223</b>
<b>5.6. Resumen de resultados .....</b>	<b>225</b>
<b>5.7. Conclusiones .....</b>	<b>225</b>
<b>5.8. Referencias .....</b>	<b>226</b>
<b>6. Crecimiento de fibras en sistemas estructurados .....</b>	<b>235</b>
6.1. Introducción.....	235
6.2. Procedimientos para el desarrollo de crecimiento in situ de fibras en monolito de cordierita .....	241
6.2.1. Protocolos de síntesis en autoclave.....	242
6.2.2. Protocolos de síntesis en frasco.....	255
6.3. Caracterización.....	260
6.4. Desempeño catalítico .....	263
6.5. Resumen de resultados .....	266
6.6. Conclusiones .....	267
6.7. Referencias .....	267
<b>7. Conclusiones y actividades futuras .....</b>	<b>273</b>
7.1. Conclusiones generales .....	273
7.2. Actividades futuras.....	275



# Capítulo 1

## Introducción



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Reacciones de oxidación catalítica

Hoy en día, los catalizadores y las tecnologías catalíticas están en la raíz de la industria química moderna, del procesamiento de petróleo y gas, de la industria petroquímica, y del desarrollo de productos como combustibles, polímeros, fertilizantes, etc. Incluso, una variedad de tecnologías para la protección del medio ambiente y la utilización de desechos también se basan en catalizadores. Se puede considerar que las tecnologías catalíticas desempeñan un papel cada vez más importante en el desarrollo de energías limpias, así como en el campo de las materias primas renovables y de los combustibles. En estos tiempos más del 90% de los productos industriales se fabrican con el uso de catalizadores. Por ello es que resulta imposible el desarrollo de los sectores de producción y almacenamiento de energía sin un crecimiento avanzado de los procesos catalíticos [1].

Un buen número de reacciones catalíticas ocurren vía reacciones redox, que involucran procesos de reducción y de oxidación y son de gran interés tanto para la industria química como para el control de contaminantes ambientales. La oxidación catalítica tiene un rol crucial en la industria química actual para la producción de productos intermedios claves como aldehídos, alcoholes, epóxidos, cetonas y ácidos inorgánicos [2]. Además, sigue siendo desafiante la producción de productos por nuevos procesos químicos verdes y sostenibles. Algunas reacciones químicas implican reacciones de oxidación selectiva, en las cuales se busca selectividad de la reacción a un producto deseado como por ejemplo la oxidación selectiva de metano con oxígeno. Por otro lado, algunas reacciones de oxidación, como la oxidación aeróbica de alcoholes en fase líquida y la oxidación preferencial de monóxido de carbono (COPROx), han atraído mucha atención en los últimos años debido a su gran importancia en la química verde o energética [3].

En la práctica, hoy en día la mayoría de los procesos catalíticos usados son de naturaleza heterogénea, típicamente involucran un catalizador sólido y reactivos en fase gaseosa o líquida. En comparación con los catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos son más fáciles de preparar,

manipular, separar de la mezcla de reacción, recuperar y reutilizar, y a menudo son más estables, más baratos y menos tóxicos [4].

## 1.2. Fibras catalíticas en reacciones de oxidación

Aunque la mayoría de las aplicaciones en catalizadores que se estudiaron se basan en una morfología no bien definida de los mismos, algunos estudios han revelado que las propiedades catalíticas de dichos catalizadores convencionales pueden mejorarse significativamente al adaptar a una forma y tamaño específico el catalizador. Entonces, se puede afirmar que la actividad del catalizador depende no sólo de los elementos que lo componen, sino también de la morfología, tamaño de partícula, tamaño de cristal y facetas del cristal expuesto [5–7]. Es por esto que en los últimos tiempos se han investigado los comportamientos de los catalizadores con diferentes morfologías, entre las que se encuentran esferas, cubos, barras y fibras y con diferentes tamaños de agregados y porosidades, entre los que se pueden mencionar estructuras mesoporosas y nanomateriales [8]. Estos últimos comprenden materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en la nanoescala (1-100 nm) y su importancia radica en que muchas propiedades físicas varían cuando se reduce el tamaño a la escala nanométrica. El criterio para clasificar los nanomateriales se basa en la consideración de la dimensión que supera el rango de la nanoescala: 0D cuando son nanopartículas esféricas, 1D cuando tiene longitud variable conservando dos dimensiones (ejemplo nanofibras) y 2D cuando supera en dos dimensiones a la nanoescala (ejemplo nanoláminas) [9].

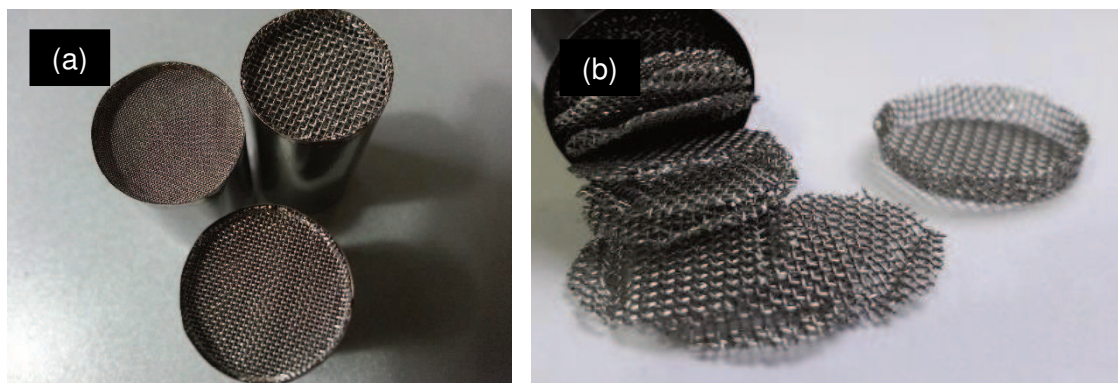
Dentro de los nanomateriales se destacan como caso particular las nanofibras y los derivados nanotubos. Desde que Mattson et al. [10] reportaron la primera aplicación de la tecnología de nanotubos de carbono a la investigación en neurociencia, la bioaplicación de nanomateriales de dos dimensiones (2D) ha atraído una gran atención. En la última década, los materiales inorgánicos nanotubulares han atraído gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas y potenciales aplicaciones en una amplia variedad de áreas tales como celdas de combustible, sistemas de liberación de fármacos, sensores, catálisis y separación [7]. Las aplicaciones hacen uso de las características inherentes de los nanotubos de óxidos que implican la posible formación de un núcleo hueco,



altas relaciones de superficie a volumen, alta relación de aspecto (longitud/diámetro), así como propiedades catalíticas superficiales.

Además, con el objetivo de intensificar los procesos en la industria química, se desarrollaron nuevos materiales estructurados basados en fibras para la obtención de catalizadores [11]. Esta clase de materiales comprende una amplia gama de soportes hechos de metal, vidrio o cerámica. Se destacan algunos beneficios para las aplicaciones catalíticas, como la ya mencionada alta relación de superficie/volumen y las altas fracciones de huecos que ofrecen estas estructuras. En general, exhiben menores costos y una mejor capacidad de recubrimiento en comparación con los microrreactores [12].

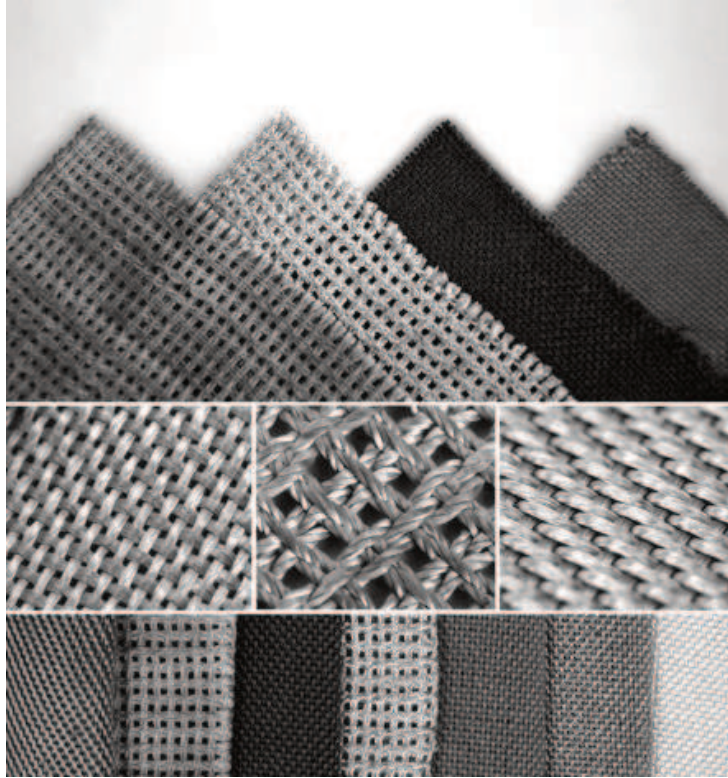
Los materiales a base de fibras metálicas han atraído un interés creciente como soporte catalítico estructurado. Existen dos tipos de sustratos metálicos basados en fibras, (i) las estructuras desordenadas en forma de hojas metálicas sinterizadas que son utilizadas industrialmente como filtros, y (ii) las estructuras ordenadas de alambres metálicos tejidos, o mallas metálicas, aplicadas como catalizadores (**Figura 1.1**) [12,13]. Los monolitos construidos con fibras metálicas se comenzaron a utilizar como sustratos debido a que presentan propiedades interesantes, como elevada resistencia y conductividad térmica, baja caída de presión, y combinan excelentes características de transferencia de masa y calor junto con el bajo costo de construcción [13]. Aunque, las fibras metálicas deben recubrirse con una capa de material de gran área superficial, lo que sigue siendo una tarea desafiante [14].



**Figura 1.1.** Imágenes de (a) monolito de mallas metálicas apiladas y (b) mallas sueltas del monolito [15].

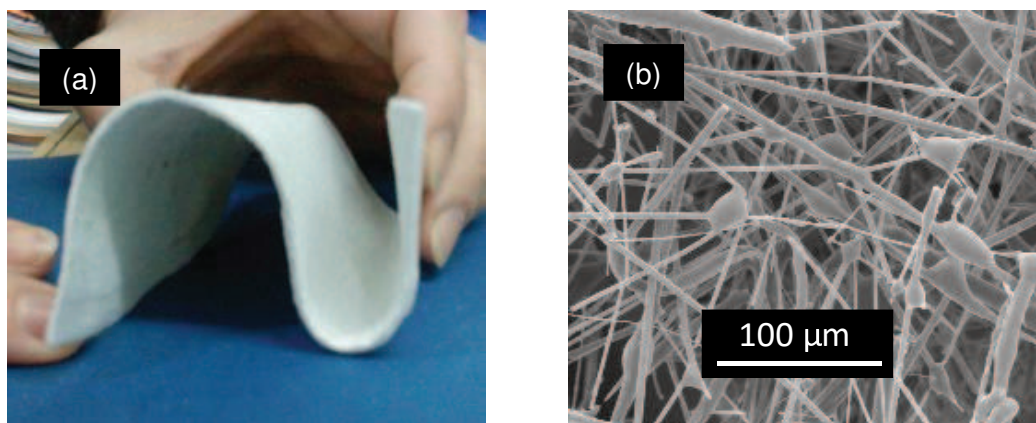
Los catalizadores basados en fibra de vidrio son un tipo sistema catalítico que utiliza microfibras de vidrio como soporte estructurado (ver **Figura 1.2**).

Estas fibras se conocen desde hace tiempo, pero el desarrollo como soporte de catalizadores comenzó en la década 1990, aprovechando su inercia química, área superficial elevada sin necesidad de un recubrimiento, resistividad, flexibilidad y bajo costo [1,16].



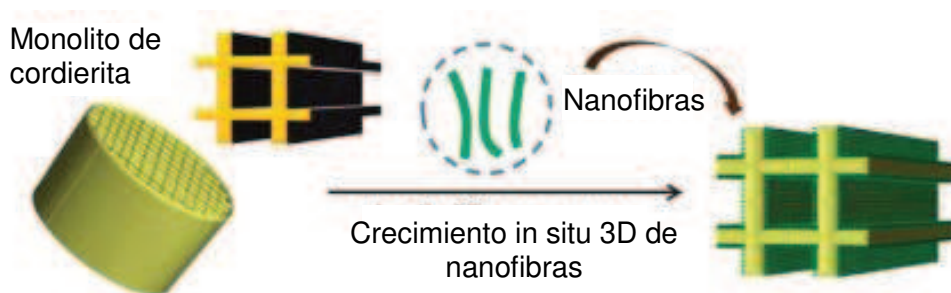
**Figura 1.2.** Imágenes de fibras catalíticas de vidrio con distintas tramas [1].

Entre las opciones basadas en fibras, desde hace un tiempo se emplean estructuras flexibles compuestas por fibras cerámicas, las cuales tienen la ventaja de ser adaptables a diferentes geometrías, alta estabilidad térmica y una alta relación superficie volumen lo que permite una buena deposición y distribución de especies activas, con lo cual se mejora la eficiencia catalítica [17,18]. Ejemplo de estas estructuras constituidas por fibras son los papeles y telas cerámicas (**Figura 1.3**).



**Figura 1.3.** (a) Papel cerámico y (b) imagen SEM de las fibras que componen el papel [19].

Como una alternativa totalmente novedosa, se ha logrado con éxito el crecimiento in situ de fibras cerámicas en las paredes de los canales de sustratos monolíticos cerámicos y metálicos, como se muestra en la **Figura 1.4** [20–22].



**Figura 1.4.** Esquema ilustrativo para desarrollar monolitos catalíticos estructurados con nanofibras 3D [23].

Estos materiales catalíticos presentan propiedades realmente interesantes, entre las que se destacan: (i) estabilidad mecánica, buena adhesión entre las fibras catalíticas y el sustrato; (ii) estabilidad térmica, menor pérdida de superficie por la sinterización a alta temperatura; (iii) reciclabilidad, facilidad de recolectar y reciclar debido a su unión con el sustrato; y (iv) eficiencia estructural y funcional, mejor dispersión y economía de materiales, así como rendimiento catalítico [21].

### 1.3. Métodos para sintetizar fibras cerámicas catalíticas

#### 1.3.1. Fibras aisladas

Como se mencionó anteriormente, las fibras se destacan entre distintas morfologías de los catalizadores, pero a su vez se determinó que las propiedades

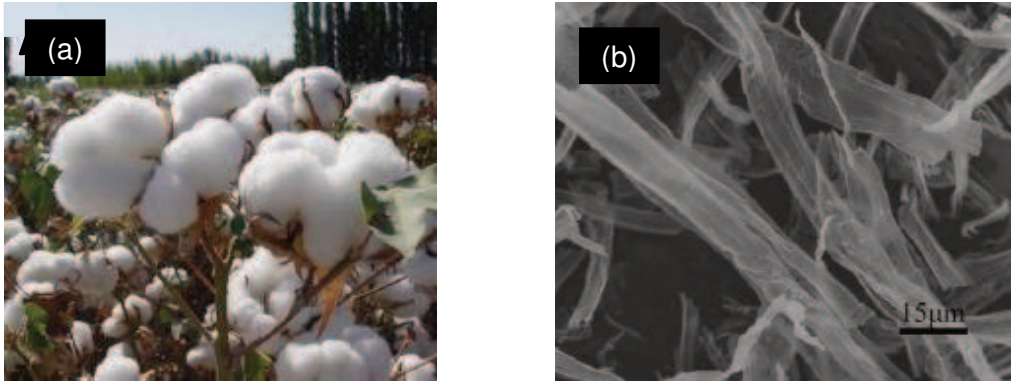
de las fibras dependen de los métodos de síntesis por los cuales se preparen. Cada método produce fibras que poseen características que las identifican, por ejemplo el tamaño, diámetro y longitud. Entre las posibilidades para realizar fibras se reportan los siguientes métodos de síntesis: método hidrotermal o solvotermal, método de electrohilado, método con plantillas o moldes, método sonoquímico, método de plantilla de cristal coloidal, entre otros [24,25]. En esta Tesis se ahondará fundamentalmente en los métodos de síntesis hidrotermal, biomórfico y electrohilado para la obtención de fibras cerámicas.

El método hidrotermal se encuentra ampliamente estudiado ya que permite obtener nanoestructuras con morfología controlable de una amplia variedad de óxidos inorgánicos, zeolitas y compuestos órgano-metálicos (MOFs). Este método generalmente se realiza en condiciones altamente alcalinas, bajo presión y temperatura adecuadas. Diversos estudios muestran que las temperaturas de síntesis y concentraciones de los compuestos precursores influyen en la nucleación y el crecimiento de cristales de las nanofibras. En general, a través de una vía de reacción hidrotérmica suave, la maduración de Ostwald es la responsable del mecanismo de formación de las fibras [26].

Kumar et al. y Yu et al. [27,28] reportaron un método hidrotermal modificado, llamado método de precipitación/envejecimiento, el cual utiliza el compuesto alcalino (NaOH) y ácido cítrico para sintetizar fibras de ceria. Este método resulta muy interesante, ya que utiliza condiciones menos alcalinas de síntesis e implica un solo paso donde ocurren la precipitación y el envejecimiento, siendo que en el método hidrotermal convencional estos procesos ocurren en dos pasos diferentes, agregando una etapa más a la síntesis. La morfología de los precipitados de ceria se controló variando las relaciones molares de NaOH/ácido cítrico, las concentraciones del precursor de ceria y la temperatura de síntesis.

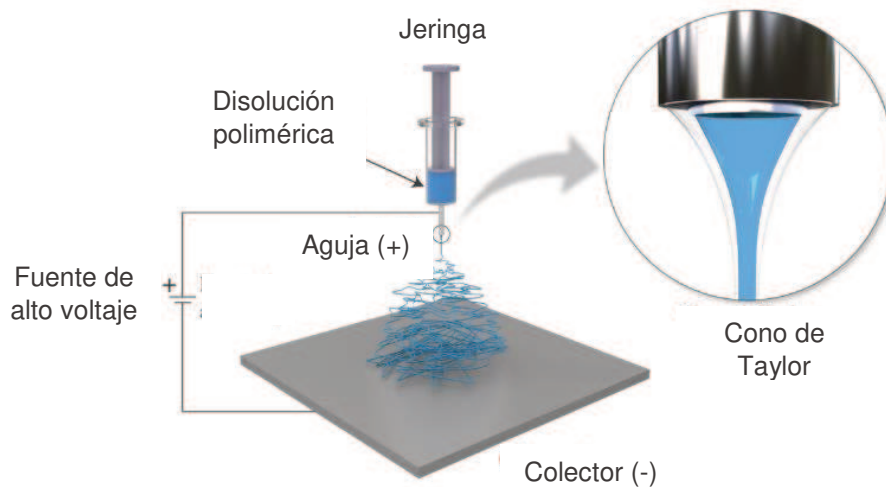
El método de síntesis biomórfico utiliza moldes biológicos para la obtención de diferentes materiales fibrosos. Las fibras inorgánicas realizadas por esta estrategia se caracterizan por tener un tamaño, forma y configuración bien definidos, que provienen del efecto director de la plantilla o molde utilizado [24]. Este método se encuentra reportado que es barato, conveniente y más ecológico que otros métodos sintéticos. En esta Tesis se eligió el algodón comercial como

plantilla, el cual es barato y de fácil accesibilidad. En la **Figura 1.5 (a)** se muestra la planta de algodón de donde se obtiene el algodón comercial, extrayéndose las fibras de algodón del fruto de la planta. En la **Figura 1.5 (b)** se muestra el aspecto que tienen las fibras de algodón al ser observadas en un microscopio electrónico de barrido.



**Figura 1.5.** (a) Imagen de la planta de algodón, y (b) microestructura de las fibras de algodón observadas en microscopio.

El tercer método a estudiar es el electrohilado (electrospinning), el cual consiste en la aplicación de alta tensión a una solución polimérica (en este caso polímero/cerámico), de modo de deformar y atraer el fluido polimérico desde una boquilla o inyector hacia una superficie colectora. En su camino al colector se evapora el solvente y se depositan nanofibras sólidas, las cuales forman membranas no-tejidas. El esquema del equipo utilizado se muestra en la **Figura 1.6**.

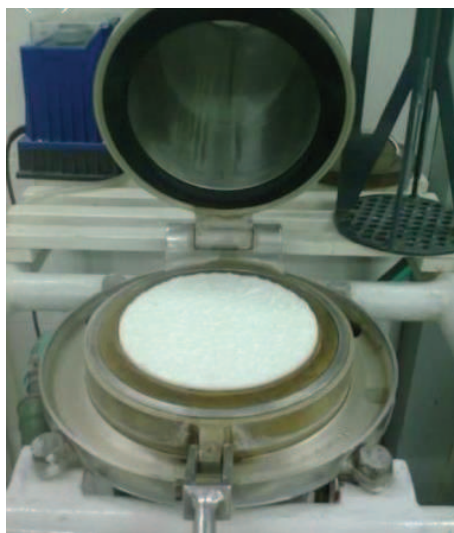


**Figura 1.6.** Esquema de la configuración básica del equipo de electrohilado para la obtención de fibras.

Este método es relativamente costoso debido a que requiere el equipamiento específico, pero tiene muchas ventajas respecto a otros: obtención de fibras del menor tamaño (nanométrico), morfología definida, fibras con gran longitud, reproducibilidad y síntesis de fibras individuales [29].

### 1.3.2. Fibras conformando estructuras

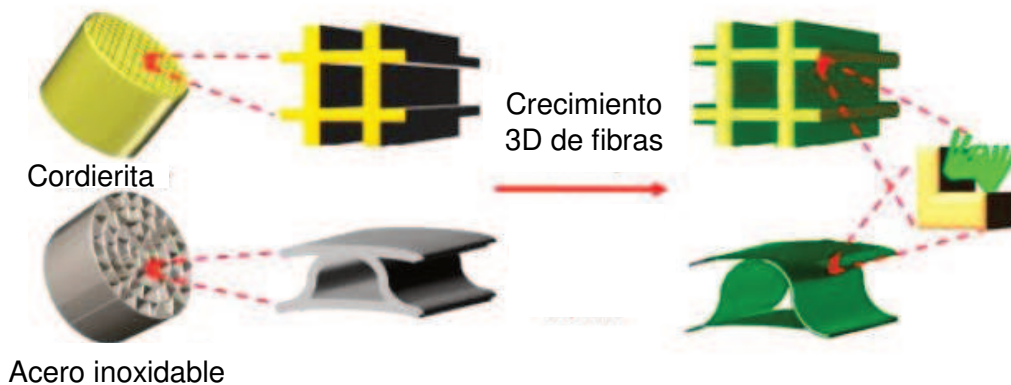
En cuanto a sistemas estructurados basados en fibras, anteriormente se mencionaron los papeles cerámicos y el crecimiento de fibras cerámicas en sustratos. Los papeles cerámicos se obtienen reemplazando parcialmente las fibras celulósicas por fibras cerámicas, aplicando las técnicas convencionales de fabricación de papel [17] (**Figura 1.7**). Las fibras celulósicas se utilizan para ayudar a la conformación de la mata y luego en la calcinación se queman. Como las fibras cerámicas tienen un tamaño menor que las celulósicas, es necesario la utilización de ligantes para unir las fibras de conferir mayor resistencia mecánica y elasticidad a los papeles que permitan la fácil manipulación de los mismos. Las fibras cerámicas más comúnmente utilizadas están compuestas por una mezcla de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30]. El empleo de suspensiones coloidales de  $\text{CeO}_2$  y compuestos del tipo boratos como ligantes han dado muy buenos resultados con respecto a la tracción y elasticidad de los papeles preparados [19].



**Figura 1.7.** Fotografía de la máquina formadora utilizada en la fabricación del papel cerámico [17].

Por otro lado, pueden obtenerse sistemas estructurados basados en fibras a partir del crecimiento de las mismas sobre sustratos. Recientemente, se

propuso un nuevo método por el cual se obtienen fibras sobre monolitos tanto cerámicos como metálicos. Se trata del método de síntesis in situ de fibras sobre monolitos, el cual tiene muchas ventajas respecto al clásico de washcoating, donde las más importantes son la disposición y configuración de las fibras (**Figura 1.8**) [31]. Asimismo, al realizar washcoating se presentan problemas inherentes a este método, que no ocurren si se utiliza el método de síntesis in situ de fibras. Entre los posibles problemas se encuentra la calidad de la capa catalítica depositada la cual se ve afectada por muchos factores, entre ellos la concentración, el pH y la viscosidad de la suspensión necesaria para hacer las capas, así como el material del sustrato. Generalmente se forman grietas, que resultan de la evaporación del solvente durante los procesos térmicos y son originadas por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la capa. Además, frecuentemente se observa una débil adhesión de las diferentes capas en la superficie del monolito debido a su naturaleza electrostáticamente incompatible.



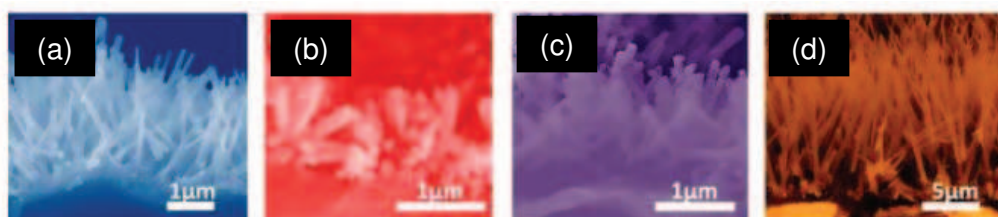
**Figura 1.8.** Ilustración esquemática del crecimiento in situ de nanofibras sobre monolitos de cordierita y metálicos [32].

El problema de las grietas puede mitigarse agregando aglutinantes y aditivos, pero se introducen más parámetros a controlar en el proceso de washcoating, lo que genera como resultado un sistema mucho más complejo. El espesor de la capa depositada también es un parámetro crítico para el rendimiento del catalizador. Una capa más delgada proporciona un área superficial inadecuada para la deposición de una fase catalíticamente activa, mientras que una capa más gruesa generalmente produce baja difusión de masa y provoca una alta caída de presión. Finalmente, una capa no uniforme dificulta

la determinación de las relaciones entre la estructura del catalizador, la porosidad y la cinética de reacción en las interfases gas-sólido y el rendimiento catalítico [33].

En comparación con el método de washcoating convencional, la síntesis de nanofibras *in situ* por síntesis hidrotermal se realiza en un solo recipiente, es un proceso que no utiliza aditivos y benigno para el ambiente, y crecen nanoestructuras con geometría y orientación determinada. La nucleación de las fibras comienza en la superficie del sustrato, lo que generalmente garantiza una buena adherencia a los mismos [21].

En los últimos años, se ha logrado con éxito el crecimiento *in situ* de nanofibras de diferentes tipos de óxidos metálicos en las paredes de los canales de sustratos monolíticos de cordierita comerciales utilizando síntesis hidrotermal [20–22].



**Figura 1.9.** Imágenes SEM de nanofibras de: a) ZnO, b) TiO<sub>2</sub>, c) CeO<sub>2</sub> y d) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, todas soportadas sobre monolitos de cordierita [32].

En la **Figura 1.9** se muestran imágenes SEM de nanofibras de ZnO, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Las nanofibras de ceria (**Figura 1.9 (c)**) son un caso especial, ya que fueron realizadas por un método combinado, en el que primero se realizó el crecimiento *in situ* de fibras de ZnO y luego sobre estas fibras se realizó una deposición hidrotermal de nanocapas de CeO<sub>2</sub>, seguido de la eliminación de la plantilla de ZnO mediante grabado químico húmedo. Al momento de escritura de esta Tesis, todavía no se encuentra publicado el crecimiento *in situ* directo de fibras de CeO<sub>2</sub> en monolitos.

#### 1.4. Aplicación de las fibras catalíticas como una alternativa para la remediación ambiental

La eliminación de contaminantes tanto en matrices líquidas como gaseosas, se lleva a cabo frecuentemente por reacciones de oxidación mediadas



por catalizadores. En las emisiones gaseosas es posible eliminar compuestos altamente tóxicos, tales como monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COVs) y partículas carbonosas; mientras que en matrices líquidas la oxidación catalítica permite eliminar compuestos orgánicos e hidrocarburos presentes en aguas residuales.

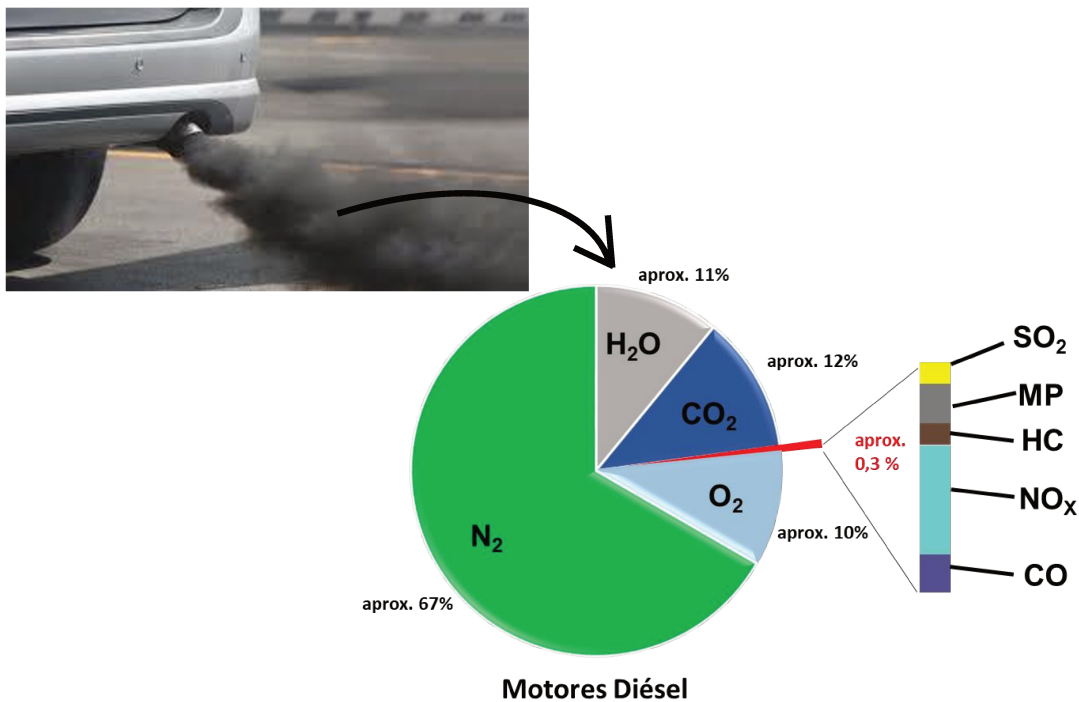
Lamentablemente, debido a la urbanización y al estilo de vida próspero de la humanidad, fue necesario encontrar soluciones para mitigar la problemática ambiental dada principalmente por el impacto antropogénico. El transporte motorizado se ha convertido en una parte inseparable de la vida actual, muestra de esto es que en 2019 se fabricaron casi 100 millones de automóviles y en la actualidad se utilizan más de 1200 millones de automóviles en todo el mundo [34,35]. Millones de toneladas de combustible se queman en estos automóviles que generan gases de escape, contribuyendo a la contaminación del aire. Sin dudas, los vehículos seguirán siendo uno de los principales contribuyentes a la contaminación en todo el mundo (**Figura 1.10**).



**Figura 1.10.** Contaminación evidente del aire causada por los vehículos.

En la actualidad, la emisión vehicular de contaminantes se da por vehículos con motor de combustión interna, ellos son: el motor de Ciclo Otto (motores nafteros) y los de ciclo Diésel (motores gasoleros). Cabe destacar, que si bien en el futuro la tendencia es el uso de vehículos que utilizarán energía eléctrica e hidrógeno, a mediano plazo sigue siendo inevitable usar combustibles para la generación de energía, siendo todavía necesarios los procesos de eliminación de contaminantes emitidos por los vehículos [36].

Las emisiones por el tubo de escape del vehículo se producen por la quema del combustible, y están compuestas mayoritariamente por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) que proviene del aire. Pero también se emiten pequeñas proporciones de: material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), óxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y compuestos orgánicos o hidrocarburos (HC) (incluidos alcanos, alquenos, compuestos carbonílicos, ácidos carbónicos, aromáticos y sus derivados nitrados) (**Figura 1.11**) [37]. Aunque estos últimos componentes se emiten en pequeñas proporciones, tienen gran importancia ya que la toxicidad y el tamaño pequeño en el caso del MP representan una verdadera preocupación para la salud humana.



**Figura 1.11.** Composición aproximada de los gases de escape de motor diésel [38].

#### 1.4.1. Monóxido de carbono

Entre los contaminantes mencionados anteriormente, el CO es un gas incoloro, inodoro e insípido, siendo tóxico y perjudicial particularmente para los seres humanos y, en general, para todas las formas de vida que respiran, generando la muerte en casos extremos [39]. Afecta a los seres humanos aún en pequeñas cantidades, generando envenenamiento que causa daño hipóxico y neurológico; también causa daño a la vegetación al interferir con la respiración

de las plantas y la fijación de nitrógeno. El monóxido de carbono es uno de los principales gases traza en la atmósfera terrestre, influyendo en la química atmosférica y en el clima. También contribuye indirectamente al calentamiento global y al agotamiento del ozono [40]. Por lo tanto, los niveles de CO en el aire son determinantes de la calidad del aire de una región.

Obviamente, hay muchas fuentes de CO, que se pueden clasificar ampliamente en procesos naturales y antropogénicos. La mayor cantidad de CO emitida a la atmósfera es aportada por fuentes antropogénicas, constituyendo aproximadamente el 60% de las emisiones totales y siendo el resto fuentes naturales. Además, dichas fuentes antropogénicas se clasifican en actividades móviles, industriales y residenciales [41], donde las móviles representan la mayoría de las emisiones de CO [42]. Estas actividades hacen referencia a vehículos de ruta (automóviles, autobuses y camiones) y vehículos o motores de mayor porte pero que no circulan por la ruta (máquinas excavadoras, maquinaria agrícola, trenes), registrándose los niveles más altos de CO generalmente en áreas con congestión de tráfico pesado [40]. Cabe destacar que en las ciudades, las emisiones de CO pueden provenir cuatro veces más de los motores nafteros que de los gasoleros [43].

**Tabla 1.1.** Componentes y concentraciones de los gases de escape de motores diésel y motores nafteros. Extraído de [40].

<i>Componentes</i>	<i>Motor Diésel</i>	<i>Motor Naftero</i>
CO	300-1200 ppm	1500-4000 ppm
Hidrocarburos	50-330 ppm	50-5000 ppm
NO <sub>x</sub>	350-1000 ppm	100-4000 ppm
Material particulado	20-200 mg/m <sup>3</sup>	12-40 mg/m <sup>3</sup>

La **Tabla 1.1** muestra las concentraciones de los componentes más importantes emitidos por ambos tipos de motores. En cuanto a la evaluación de los gases emitidos, se puede observar que el motor naftero emite más CO a la atmósfera. Aunque, se debe tener en cuenta que las emisiones de los vehículos también dependen del diseño del motor, el mantenimiento, las condiciones de operación y la composición del combustible, entre otras [40].

Existen otras fuentes de CO provenientes de procesos industriales como por ejemplo la oxidación del metanol a formaldehído [44] y la oxidación del

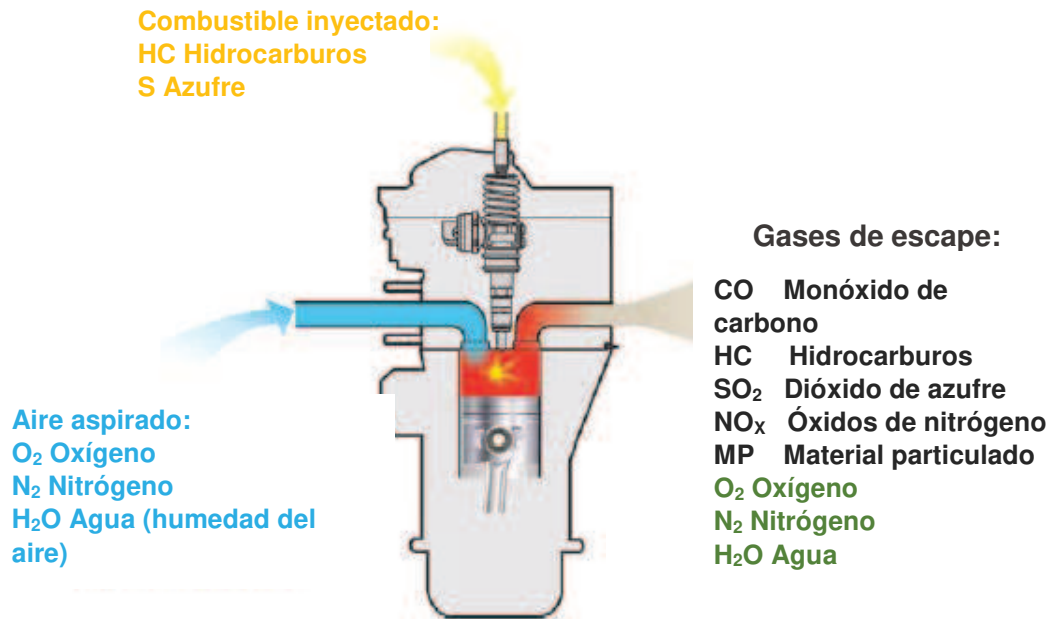
etilenglicol a glioxal [45], que si bien representan la menor proporción de CO producido es importante identificarlas, ya que como se nombró anteriormente el CO puede producir la muerte de una persona. Las fuentes industriales son fuentes estacionarias; incluyen centrales térmicas, siderúrgicas, hornos de coque, producción de hidrógeno, refinado de petróleo y otras industrias que utilizan diversos combustibles de carbono como fuente de energía.

#### 1.4.2. Material particulado diésel

El motor diésel ha sido una fuente de energía ampliamente difundida durante más de cien años debido a su alta eficiencia, economía y durabilidad. En las últimas décadas, se ha observado un crecimiento sin precedentes en su participación en el mercado de vehículos de transporte de carga y pasajeros [28].

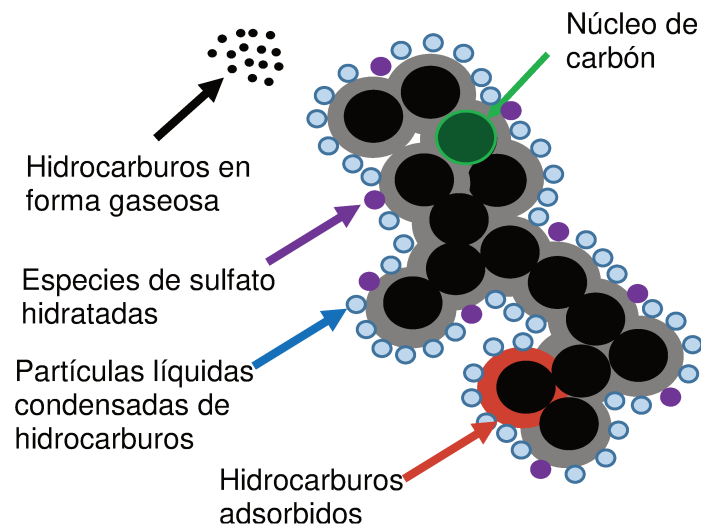
La ventaja de estos motores es la eficiencia térmica, que se debe a las características de combustión durante el ciclo diésel. El combustible se inyecta en un entorno de alta temperatura y presión y cuanto mayor es la relación de compresión, más eficiente es el ciclo [46]. Sin embargo, por algunas de las mismas razones por las que el motor diésel es altamente eficiente, su densidad de potencia y emisiones de escape han sido tradicionalmente menos deseables que las de los motores nafteros (encendido por chispa).

La emisión de los automóviles diésel incluye contaminantes que tienen efectos altamente adversos para la salud y/o el medioambiente. La mayoría de estos contaminantes provienen de varios procesos no ideales que ocurren en el cilindro del motor, como la combustión incompleta del combustible, las reacciones entre los componentes de la mezcla a altas temperaturas y presiones, la combustión del aceite lubricante del motor y los aditivos del aceite, así como la combustión de componentes no hidrocarbonados del combustible diésel, tales como compuestos de azufre y aditivos del combustible. Como consecuencia, se emite una parte gaseosa compuesta por óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) e hidrocarburos (HC); una porción líquida que contiene combustible no quemado y aceites lubricantes; y una parte sólida de carbono (**Figura 1.12**).



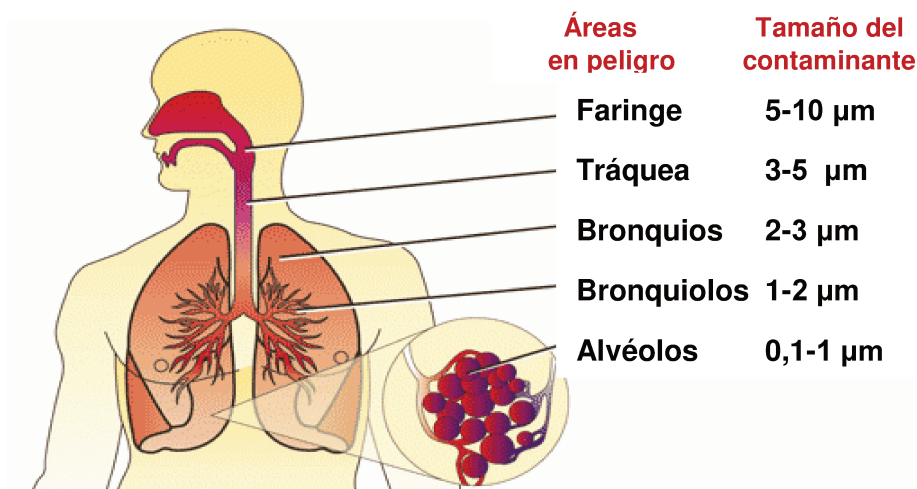
**Figura 1.12.** Principales componentes de entrada y salida del motor diésel en el ciclo de la combustión.

El material particulado (MP) es la combinación de la parte sólida (llamada “dry soot” u hollín) y líquidos condensados, donde las partículas de hollín representan cerca del 50% del MP. La formación de hollín, generalmente tiene lugar en regiones ricas en combustible a temperatura elevada sin suficiente concentración de oxígeno. Los materiales en fase líquida y los hidrocarburos se absorben en la superficie del hollín, dependiendo de las condiciones de funcionamiento del motor (**Figura 1.13**) [47]. Además, el MP producido contiene hidrocarburos adsorbidos que son sustancias mutagénicas y SO<sub>x</sub> que en contacto con el agua forma compuestos ácidos fuertes [48]. De todos los componentes de los gases de escape diésel, las partículas de hollín compuestas principalmente de carbono causan serios problemas a nivel local, así como a nivel global, afectando la salud humana, el medioambiente y el clima, por lo que deben ser desarrollados nuevos materiales y procesos para reducir estas emisiones [46,49].



**Figura 1.13.** Representación esquemática del material particulado (MP) [47].

Otro factor, que se considera el más importante, es el tamaño de las partículas de carbono producidas, el cual varía en un rango de tamaño de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$  [50]. Por ello, es probable que los seres humanos inhalen fácilmente estas partículas de carbono diminutas. Según el tamaño del material particulado se puede identificar el efecto que tendrá en el sistema respiratorio, como indica la **Figura 1.14**.



**Figura 1.14.** Áreas en peligro del sistema respiratorio según en tamaño del contaminante particulado inhalado [51].

Las partículas se identifican según su diámetro (D), donde: PM10 denota las partículas que tienen  $D < 10 \mu\text{m}$ ; PM2,5 (partículas finas) tienen  $D < 2,5 \mu\text{m}$ ; partículas ultrafinas tienen  $D < 0,10 \mu\text{m}$  y nanopartículas tienen  $D < 0,05 \mu\text{m}$  [50]. Existe evidencia que los efectos severos sobre la salud están asociados con las

partículas de menor diámetro, o sea las ultrafinas y nanopartículas [52]. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ya en 2006 ha considerado al MP como factor relacionado al cáncer de pulmón, cardiopatías, neuropatías y defunciones prematuras [53], debido a que las partículas más pequeñas pueden llegar hasta los alvéolos pulmonares representando la peor situación [54]. Desde el año 2012 la OMS ha elevado el grado de peligrosidad de las partículas emitidas por motores diésel al Grupo 1, catalogando a las mismas como cancerígenas [55].

### 1.4.3. Control de las emisiones

En vista a los efectos que causan los diversos contaminantes emitidos por los gases de escapes de vehículos diésel, en los últimos 20 años se trabajó en la realización de normas que limiten el control de las emisiones, tanto de vehículos ligeros como de vehículos pesados, lo que permitió el desarrollo y la optimización de tecnologías de combustión diésel y catalizadores [56]. Las Normas Euro regulan las emisiones de distintos componentes tanto en motores diésel como en nafteros, y se agrupan según el tipo de vehículos (por ejemplo livianos o pesados haciendo referencia a autos o camiones respectivamente, entre varios) [47].

**Tabla 1.2.** Estándares de emisiones Euro-X, para motores livianos diésel [56].

<i>Norma</i>	<i>Fecha</i>	<i>CO</i> <i>g/km</i>	<i>HC</i> <i>g/km</i>	<i>HC + NO<sub>x</sub></i> <i>g/km</i>	<i>NO<sub>x</sub></i> <i>g/km</i>	<i>MP</i> <i>g/km</i>	<i>NP</i> <i>Número</i> <i>partículas/km</i>
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	-	
Euro 2, IDI	1996	1	-	0,7	-	0,08	
Euro 2, ID	1996	1	-	0,9	-	0,1	
Euro 3	2000	0,64	-	0,56	0,5	0,05	
Euro 4	2005	0,5	-	0,3	0,25	0,025	
Euro 5 a	2009	0,5	-	0,23	0,18	0,005	
Euro 5 b	2011	0,5	-	0,23	0,18	0,005	6 x 10 <sup>11</sup>
Euro 6	2014	0,5	-	0,17	0,08	0,005	6 x 10 <sup>11</sup>

NO<sub>x</sub>: óxidos de nitrógeno; HC: Hidrocarburos; CO: monóxido de carbono; MP: material particulado; NP: número de partículas.

Se encuentran publicadas Normas Euro para vehículos livianos nombradas con números arábigos (Euro 4, 5, 6), y para vehículos pesados nombradas con números romanos (Euro IV, V, VI). A partir del año 1992 entró en vigencia la primera norma Euro 1 y fue así como cada 4 años aproximadamente, se van actualizando nuevos valores que deben cumplir los vehículos; de esta forma su evolución ha exigido ser más rigurosa en las normas Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5, siendo la más reciente la norma Euro 6, la cual ya ha pasado por varias revisiones.

Las **Tablas 1.2 y 1.3** contienen un resumen de los estándares de emisión, junto a la fecha de implementación, para motores livianos y pesados. Como se puede observar, las legislaciones europeas sobre emisiones son cada vez más estrictas e incluso respecto al material particulado no solo legislan la masa (mg/km) sino también el número de partículas en la última versión de las normas (es decir, Euro 6 y VI). Esto se debe a que las partículas muy pequeñas de MP están presentes en mayor número, pero contribuyen poco a la masa total; mientras que las partículas más grandes representan la menor cantidad pero dominan la masa de partículas [52]. Como se explicó anteriormente, las partículas más pequeñas son las más dañinas para la salud humana [58].

**Tabla 1.3.** Estándares de emisiones Euro-X, para motores diésel pesados [57].

<i>Norma</i>	<i>Fecha</i>	<i>CO g kW/h</i>	<i>HC g kW/h</i>	<i>NO<sub>x</sub> g kW/h</i>	<i>MP mg kW/h</i>	<i>NP Número partículas kW/h</i>	<i>Humo m<sup>-1</sup></i>
Euro I, <85 kW	1992	4,5	1,1	8	612		-
Euro I, >85 kW	1992	4,5	1,1	8	360		-
Euro II a	1996	4	1,1	7	250		-
Euro II b	1998	4	1,1	7	150		-
Euro III	2000	2,1	0,66	5	100		0,8
Euro IV	2005	1,5	0,46	3,5	20		0,5
Euro V	2008	1,5	0,46	2	20		0,5
Euro VI	2013	1,5	0,13	0,4	10	8 x 10 <sup>11</sup>	-

NO<sub>x</sub>: óxidos de nitrógeno; HC: Hidrocarburos; CO: monóxido de carbono; MP: material particulado; NP: número de partículas.



Argentina, por medio de resoluciones unificó la certificación de emisiones de vehículos livianos y pesados en los mismos conjuntos de normas de referencia (Resolución SAyDS 1270/2002, 731/2005 y 1464/2014), de esta manera se fueron actualizando y ajustando los límites de emisión. Se incorporaron las normas Euro II en 2004, Euro III en 2007, Euro IV en 2009 y Euro V en 2016. Esta evolución ha determinado un camino común con la Comunidad Europea en la tecnología de motores de combustión interna, sistemas de control de emisiones y desarrollo de gestión electrónica [59]. En la actualidad, los precios más altos de los combustibles de mejor calidad (con menor contenido de azufre, necesario para cumplir con el control de emisiones Euro IV y Euro V) y los programas de incorporación de biocombustibles (composición actual del 12% de bioetanol en la gasolina y 10% de biodiesel en el diésel) generan un escenario local particular que podría modificar la composición de las emisiones.

#### **1.4.4. Alternativas para cumplir las normativas en los vehículos diésel**

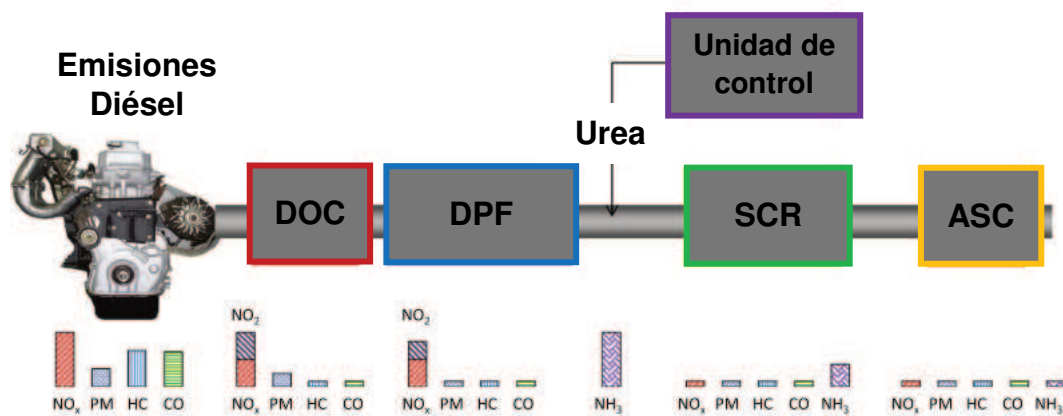
A la luz de los límites de emisión cada vez más estrictos impuestos por las normas, fueron necesarias urgentes mejoras en el modo de combustión convencional, cambios en el combustible, adición de elementos activos al combustible o post tratamiento de los gases de escape [60].

En cuanto a las modificaciones en el motor se destacan la recirculación de gases de escape (RGE), cambios en la inyección de combustible y modificación en la cámara de combustión. Con respecto a los cambios en el combustible se destaca el uso de biodiesel como también el agregado de aditivos, como por ejemplo el agregado de ceria para reducir el MP, pero esto puede traer otro problema que es la emisión de ceria por los gases de escape.

Las importantes reducciones impuestas por las normas de emisión de la Unión Europea se lograron mediante la introducción de dispositivos adicionales en la línea de gases de escape, lo que constituye tecnologías de postratamiento [61]. Por lo tanto, las tecnologías de postratamiento fueron objeto de intensos esfuerzos de investigación. Se han propuesto una variedad de tecnologías para reducir los NO<sub>x</sub> y el hollín; la combinación de filtros y catalizadores de combustión para la eliminación de partículas y trampas catalíticas para la reducción de NO<sub>x</sub> se encuentran entre aquellas más ampliamente investigadas [60]. Una vez que

se recolecta el hollín en el filtro, se pueden aplicar diferentes estrategias de regeneración del mismo. La combustión térmica del hollín diésel generalmente necesita temperaturas superiores a 550°C, por lo tanto los catalizadores desempeñan un papel clave para reducir esta temperatura de ignición [48]. El problema de las emisiones de los motores diésel se ve agravado debido a que, con las tecnologías tradicionales resultaba imposible reducir MP y NO<sub>x</sub> en forma simultánea, ya que los factores que tienden a disminuir uno generalmente aumentan el otro [46]. Sin embargo, el NO<sub>2</sub> formado en presencia de O<sub>2</sub> es un oxidante fuerte, por lo que reduce la temperatura de combustión, favoreciendo la oxidación del hollín [7].

En la **Figura 1.15** se muestra una representación del sistema de tratamiento que se realiza en la actualidad a los gases de escape de los vehículos diésel pesados para que cumplan con lo estipulado en la norma Euro VI.



**Figura 1.15.** Sistema estándar de tratamiento de los gases de escape para un motor diésel que cumple la norma Euro VI. Las barras representan el efecto de cada catalizador en la composición de los gases de escape [62].

En la **Figura 1.15** se pueden identificar cuatro unidades diferentes para el tratamiento de los gases de escape:

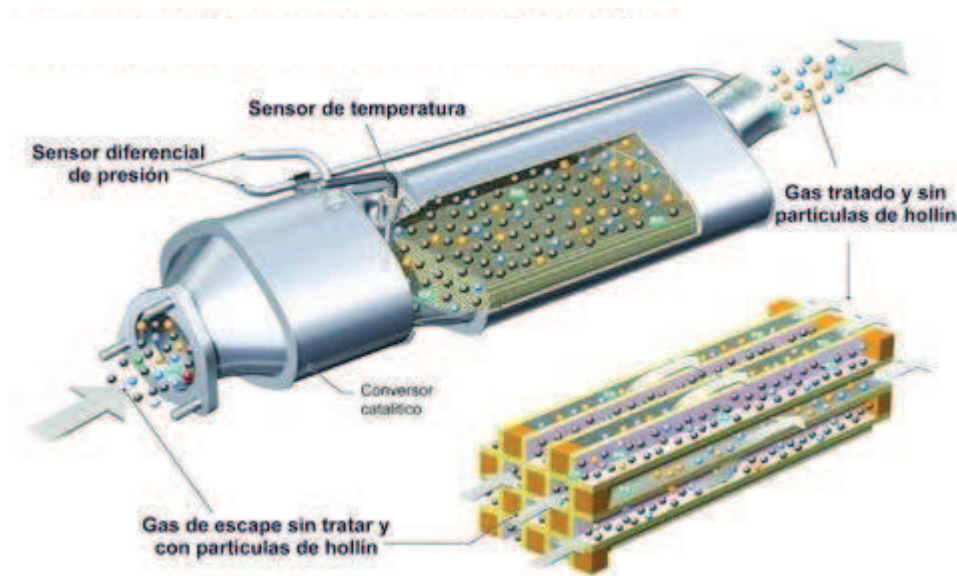
- **catalizador de oxidación diésel (DOC)** que oxida HC y CO en H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, y NO en NO<sub>2</sub>,
- **filtro de partículas diésel (DPF)** que retiene el MP,
- **catalizador de reducción catalítica selectiva (SCR)** que elimina NO y NO<sub>2</sub>, funcionando con inyección de urea y

- **catalizador de oxidación de amoníaco (ASC)** que elimina el exceso de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) transformándolo en  $\text{N}_2$  antes de que los gases se liberen a la atmósfera.

El **DOC** es un monolito catalítico y se utiliza para la oxidación de HC, CO y también de la fracción orgánica soluble de las partículas diésel (SOF). El monolito está recubierto con un metal precioso (generalmente Platino) que ayuda a reducir las emisiones tóxicas. Adicionalmente, oxida el NO a  $\text{NO}_2$ , siendo el  $\text{NO}_2$  de gran interés, ya que facilita las regeneraciones pasivas del DPF y a mejorar el rendimiento de algunos catalizadores de SCR [46].

El filtro de partículas diésel (**DPF**) se construye combinando un filtro cerámico con algún método de regeneración del filtro. En el DPF se debe alcanzar el compromiso entre su alta eficiencia de filtración y el inevitable aumento de la caída de presión debido a la acumulación de hollín para mantener elevadas tanto la potencia como el rendimiento del motor [63].

La quema periódica del hollín atrapado (fase denominada “regeneración del filtro”) calentando hasta su temperatura de combustión (aproximadamente  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) es obligatoria para mantener el nivel de hollín y una presión relativamente baja, y de esta manera, las condiciones de flujo ideal se mantienen. Los procedimientos de regeneración se dividen en dos categorías: (i) activa, en la que se aumenta la temperatura de escape mediante post-inyecciones de combustible o por quemado localizado del hollín aguas arriba del DPF (de esta manera, el combustible se oxida en el DOC que produce fácilmente gases de escape con una temperatura apta para la combustión del hollín [64]); y (ii) regeneración pasiva, en la que la disminución de la temperatura de oxidación del hollín se produce mediante aditivos o catalizadores [65] o aprovechando el  $\text{NO}_2$  formado en el catalizador de oxidación (DOC), ya que este tiene mayor poder oxidante que el  $\text{O}_2$  [66].



**Figura 1.16.** Imagen representativa del filtro de partículas diésel y sus partes constitutivas.

Actualmente, el dispositivo de control de emisiones de MP más exitoso y ampliamente utilizado es el filtro tipo “wall flow”, también conocido como DPF. Por lo general, se construye a partir de cordierita, carburo de silicio (SiC) o titanato de aluminio ( $Al_2TiO_5$ ) [67]. Estas estructuras con canales ordenados, pueden utilizarse como filtros de partículas cuando los canales se bloquean en los extremos alternadamente, a través de los cuales el flujo penetra en las paredes atrapando las partículas de hollín dentro de la pared porosa, como se muestra en la **Figura 1.16**. El uso de filtros de partículas de hollín con recubrimiento catalítico (CDPF) es una alternativa que permite atrapar las partículas y quemarlas a medida que son atrapadas, no requiriendo de post-inyecciones de combustible. Esto es posible cuando el vehículo funciona en forma continua en ruta, puesto que así se alcanzan las temperaturas necesarias para la regeneración pasiva del filtro. El propósito principal del recubrimiento con catalizador es ayudar a la quema de hollín, ya sea promoviendo la formación de  $NO_2$  o catalizando la oxidación del hollín o ambas, reduciendo así la temperatura de combustión y permitiendo que el filtro se auto-regenere a temperaturas de escape moderadas, minimizando el uso de combustible extra.

## 1.5. Catalizadores utilizados para la oxidación de hollín diésel y de CO.

A continuación, se realiza un análisis bibliográfico de estudios reportados en la literatura abierta respecto a los catalizadores más eficientes para las reacciones de oxidación que son motivo de estudio en esta Tesis. Con el correr de los años, se ha buscado desarrollar materiales catalíticos que sean eficientes energéticamente, concentrando el interés en reducir el impacto ambiental y trabajar con reactivos y productos menos contaminantes. La limpieza del aire es un desafío fundamental y se requieren nuevos desarrollos de materiales. La oxidación catalítica de los contaminantes como CO y hollín diésel en el producto CO<sub>2</sub> es la forma más efectiva de enfrentar este desafío.

### 1.5.1. Reacción de combustión de hollín diésel

Hay numerosos artículos que informan sobre el uso de metales preciosos (Au, Pt, Pd) soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>x</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> [68,69] y óxidos mixtos como Ce-Zr [70,71] para la reacción de combustión de hollín diésel. Aunque los catalizadores de metales nobles mostraron una excelente actividad, tienen un uso limitado en la vida real debido a los altos costos de los metales y relativamente baja estabilidad en condiciones extremas de oxidación, que pueden causar la pérdida del componente activo como también la sinterización de las partículas metálicas [72].

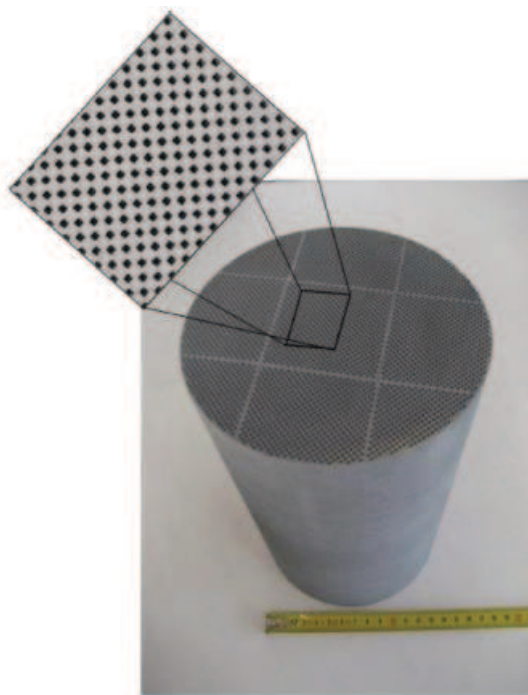
Por lo anteriormente dicho, otros catalizadores en polvo han sido ampliamente estudiados en las últimas décadas, como los compuestos similares a hidrotalcita (CuMgAl [73] y Mn<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>AlO [74]), espinelas (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [75] y CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [76]), perovskitas (LaMnO<sub>3</sub> [77] y BaCoO<sub>3-y</sub> [78]), óxidos mixtos (óxidos de La-Ce, Nd-Ce, Fe-Ce, Cu-Ce [79]) y óxidos simples (ZrO<sub>2</sub>, SrO, CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80]). Además, las formulaciones catalíticas que contienen óxidos soportados han resultado buenos catalizadores para el control de las emisiones de los gases de escape de los motores diésel. Por ejemplo, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> y BaCO<sub>3</sub> soportados en ZrO<sub>2</sub> (Co, Ba, K/ZrO<sub>2</sub>) o CeO<sub>2</sub> (Co, Ba, K/CeO<sub>2</sub>), donde ocurre una combinación de las actividades de ZrO<sub>2</sub> o CeO<sub>2</sub> con la alta actividad del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersado, junto con el hecho de que KNO<sub>3</sub> favorece la oxidación del hollín al mejorar el contacto entre el hollín y la superficie catalítica [81,82].

La actividad global del catalizador hacia la oxidación del hollín está directamente relacionada tanto con la disponibilidad de  $O_{ads}$  activos en la superficie del catalizador como, especialmente, con el tipo de contacto hollín-catalizador [83]. Se encuentran reportadas condiciones de contacto hollín-catalizador débil e íntimo (loose and tight contact), mezclando la cantidad apropiada del material particulado y catalizador, de manera de obtener una relación hollín/catalizador buscada (1/5, 1/10 ó 1/20 (p/p)). El contacto débil se logra mezclando el hollín y el catalizador en polvo con una espátula, mientras que para lograr el contacto íntimo el hollín y el catalizador se mezclaron de manera mecánica en un mortero de ágata durante tres minutos. Además, en el grupo de trabajo se adoptó hacer el contacto entre hollín y las fibras catalíticas mediante la impregnación húmeda con el solvente n-hexano donde luego se evapora bajo calentamiento.

En general, la aplicación práctica de catalizadores no puede realizarse con los mismos en forma de polvo debido a las importantes caídas de presión que se generan. Mediante el uso de sistemas estructurados se evita dicho problema y a su vez se puede promover la difusión efectiva de calor y de reactivos en los procesos catalíticos [84].

En bibliografía se encuentran variados sistemas estructurados, cada uno de ellos con características propias a su diseño, geometría y material. En cuanto a la reacción de combustión de hollín diésel existe una variedad de sistemas estructurados aplicables: monolitos cerámicos (cordierita y SiC) [48,85,86], mallas metálicas [15], papeles cerámicos [19,84] y esponjas [60,87].

Las tecnologías clásicas emplean sustratos cerámicos monolíticos de cordierita con estructura de panal de abeja, que consisten en canales paralelos dispuestos regularmente. Los monolitos cerámicos ocupan casi el 95% del mercado de convertidores catalíticos para motores de automóviles por presentar alta estabilidad térmica (hasta 1200°C) y mecánica. Sin embargo presentan ciertas desventajas, como pesadez, escasa difusión lateral de los gases y baja conductividad térmica [88].



**Figura 1.17.** Imagen de filtro de partícula diésel comercial (DPF) [48].

La **Figura 1.17** muestra un filtro comercial de partículas diésel (DPF) de SiC. La estructura de este tipo de filtros es similar a la de los monolitos panel de abeja, pero con los canales tapados alternadamente en los extremos (50% de los canales conectados en un lado de la pieza y los canales restantes conectados en el lado opuesto), formando así un filtro de partículas tipo wall flow. Se permite que la corriente de gas ingrese al filtro solo a través de los canales abiertos y atraviese las paredes porosas, mientras que las partículas de hollín se retienen en las paredes. Finalmente, la corriente purificada abandona el filtro por los canales opuestos a los de entrada [48].

### 1.5.2. Reacción de oxidación de CO

En cuanto a catalizadores aplicados a la oxidación de CO, se han estudiado una gran variedad de materiales catalíticos, y los más utilizados contienen metales nobles, por ejemplo, Pt/CeO<sub>2</sub> o Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> [89], Pd/FeMnO<sub>3</sub> [90], Pd/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y nanopartículas de Au depositadas sobre CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO o MgO [91]. Sin embargo, como se mencionara anteriormente, los metales nobles son escasos, caros y las partículas tienden a sinterizar a alta temperatura. Por lo tanto, es deseable diseñar catalizadores de CO eficientes y de bajo costo [92]. Con esta finalidad, han surgido diversos

catalizadores conformados por metales de transición como Cu, Co, Ni, Zn soportados sobre óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  [93], como por ejemplo  $\text{CuO}_x\text{-CeO}_2$  o  $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$  [94].

También, se ha reportado que son efectivos diferentes catalizadores estructurados, tales como  $\text{Au/TiO}_2$  soportado en monolitos de acero inoxidable [95],  $\text{Pd/MMnO}_x$  ( $M = \text{Co, Ni, Fe y Cu}$ ) sobre monolitos de cordierita [96],  $\text{Au/CeO}_2$  sobre espumas metálicas [93],  $\text{Pt/SnO}_2$  sobre espumas de alúmina [46] y  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  sobre espumas de acero inoxidable [97]. En un trabajo de Pérez et al., se estudiaron microrreactores de  $\text{CuO/CeO}_2$  sobre zeolitas para la oxidación de CO, obteniendo resultados interesantes [98]. Teniendo en cuenta que más del 90% del CO se produce tanto a partir de motores de nafta [39], como de muchos procesos industriales, los catalizadores de estructura flexible como los papeles cerámicos son interesantes, ya que pueden adaptarse a fuentes móviles o fijas [84].

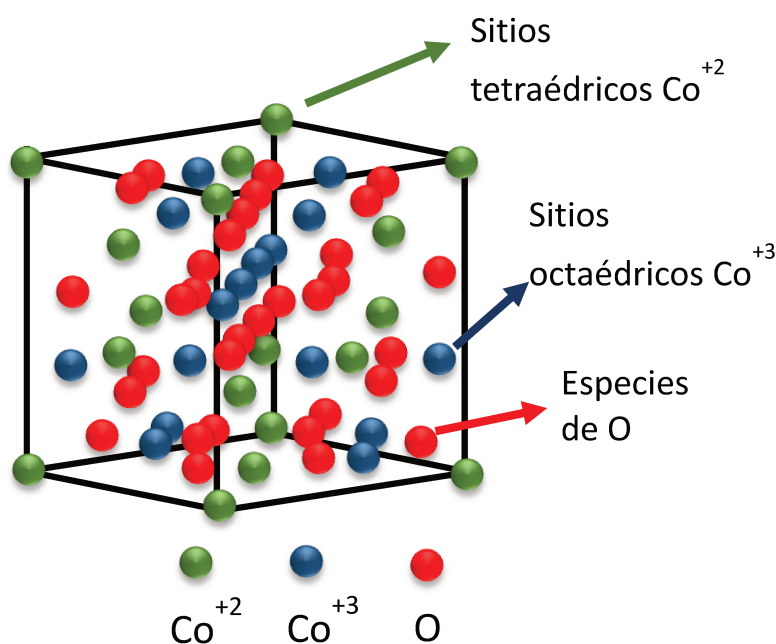
### 1.5.3. Elección del catalizador a estudiar

Como se puede observar de lo anteriormente expuesto, los catalizadores de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  son muy utilizados como soportes en las dos reacciones de interés a estudiar, por ello fueron seleccionados para este trabajo de Tesis. Además, teniendo en cuenta la excelente actividad de los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  en diferentes reacciones de oxidación, tales como la combustión de  $\text{CH}_4$ , la oxidación del CO, la oxidación del hollín, etc. [8,99,100], se eligió trabajar con el óxido de cobalto como especie activa para las reacciones planteadas. Harrison et al. [101] dedujeron que la alta actividad catalítica de  $\text{Co/CeO}_2$  en la combustión del hollín se debió a la presencia de cobalto en el catalizador en la forma  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y las propiedades redox de  $\text{CeO}_2$ . Además se encontró que el mecanismo redox es asistido por spillover de oxígeno sobre la ceria para la reacción de combustión de hollín en presencia de NO y  $\text{O}_2$  [102]. También, se encuentran publicados estudios de dispersión de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre óxidos simples como promotor de las reacciones de oxidación en general, aumentando la actividad catalítica [93,103–105].

El  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ha atraído una atención considerable debido a su bajo costo y alta actividad. En la estructura de espinela del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$ ),  $\text{Co}^{2+}$  y



$\text{Co}^{3+}$  se encuentran en los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, como se muestra en la **Figura 1.18**.

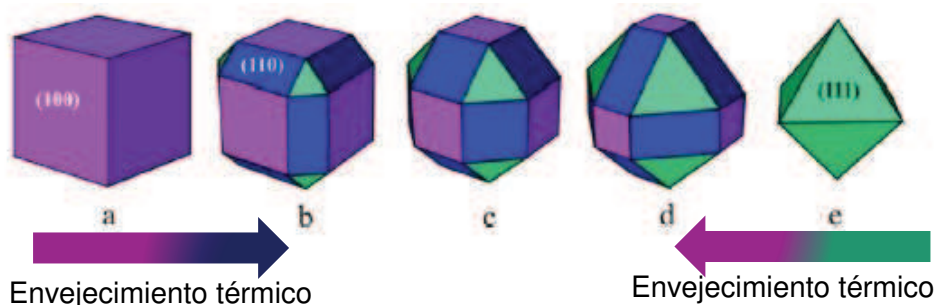


**Figura 1.18.** Estructura del óxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [105].

En los sitios de  $\text{Co}^{2+}$  se puede adsorber efectivamente  $\text{O}_2$  para formar superóxido ( $\text{O}_2^-$  (ad)) y peróxido ( $\text{O}_2^{2-}$  (ad)), ambas especies de oxígeno activas para la oxidación mientras que el  $\text{Co}^{3+}$  se considera generalmente como el sitio activo de adsorción de CO [8].

Los materiales basados en ceria son de interés debido a que tienen una gran capacidad de almacenamiento y alta movilidad de oxígeno, lo que resulta altamente favorable en reacciones de oxidación completa. Por lo tanto, la estructura cristalina con una gran cantidad de sitios con defectos (o vacantes de oxígeno) es necesaria para la implementación efectiva del proceso. La razón es la donación de oxígeno de la ceria causada por la reducción parcial de  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  [103,106]. Sin embargo, la aplicación práctica de  $\text{CeO}_2$  pura no se utiliza debido a la poca actividad catalítica, estabilidad térmica y baja superficie. La presencia de metales de transición en la red de la ceria puede mejorar los factores mencionados [94,107]. Cuando se incorporan dopantes con radios similares o más pequeños a la red de ceria, aumentan las vacancias de oxígeno, lo que aumenta la actividad catalítica.

En general, los defectos estructurales en los catalizadores de óxidos metálicos son altamente deseables, ya que pueden aumentar el número de vacancias de oxígeno y, por lo tanto, se favorecen las propiedades electrónicas, es decir, la movilidad de los electrones y los iones cargados negativamente en el sólido [108]. Además, en estudios de óxidos mixtos de Ce-Zr se ha demostrado que el uso de  $Zr^{4+}$  isovalente mejora tanto la actividad de oxidación como la estabilidad térmica de los catalizadores de ceria [109].



**Figura 1.19.** Transición de partículas de ceria cúbicas (a) y octaédricas (e) pasando por cubos truncados en los bordes y esquinas, y octaedros (b, c, d) por el efecto térmico del tratamiento.

En el caso particular de la reacción de combustión de hollín, es necesario un buen contacto entre el catalizador y las partículas de hollín para reducir considerablemente las temperaturas de oxidación; esto se logra ajustando la morfología y tamaño del catalizador, por ejemplo utilizando fibras en el tamaño nanométrico [56,83]. Aneggi et al. sintetizaron en su estudio nanobarras y nanocubos de ceria, como también ceria policristalina convencional mediante el método hidrotérmico [110]. En la **Figura 1.19** se muestra la transición de las superficies expuestas de la ceria bajo el envejecimiento térmico durante la síntesis. Estas muestras fueron estudiadas mediante la técnica HRTEM, donde se observa la exposición de diferentes superficies:  $\{100\}$  para nanocubos;  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y en parte  $\{111\}$  para nanobarras; y principalmente superficie  $\{111\}$  para ceria policristalina convencional o también llamada ceria en polvo. A partir de esto, demostraron que la actividad en la oxidación de las partículas de hollín depende de la forma de las nanopartículas de ceria, como también está muy influenciada por el área superficial. Al comparar muestras dentro del mismo rango de área superficial, observaron una mayor actividad y conversión sobre nanocubos y nanovarillas en comparación con partículas octaédricas de ceria policristalina. A partir de este estudio, quedó claro que las propiedades de los

nanomateriales se ven afectadas no solo por el tamaño del cristal, sino también por la forma del mismo y, por lo tanto, por la naturaleza de las facetas expuestas, y por el tipo y disposición de los átomos presentes en la superficie.

En la reacción de combustión de hollín los catalizadores con morfología de fibras comparados a los ya muy estudiados catalizadores tradicionales (o en polvo) presentan mayor actividad catalítica, debido fundamentalmente a la mayor de puntos de contactos entre las fibras catalíticas y el hollín diésel [7]. También, los nanotubos presentan mayor desempeño en la reacción de oxidación de CO, este consenso dado por varios autores se atribuye a la mayor cantidad de sitios  $\text{Co}^{+3}$  en la superficie debido a la exposición predominante de la faceta {110} [111]. Por lo tanto, es de suma la importancia el control de la morfología en la preparación de los óxidos de metales de transición como catalizadores de oxidación para que resulten altamente eficientes.

Como se expresó anteriormente, para la aplicación de las fibras en la industria es necesario desarrollar sistemas estructurados catalíticos. Estos se pueden hacer por el uso de telas o papeles cerámicos, o el método conocido como “washcoating” sobre sustratos. Kumar et al. [28] publicaron acerca de la preparación de monolitos de SiC con fibras de  $\text{CeO}_2$  que fueron previamente realizadas por síntesis hidrotermal. Las fibras son colocadas en monolitos por el método washcoating, y estos catalizadores estructurados obtenidos mostraron muy buenos resultados catalíticos en la oxidación de hollín.

El nuevo método de síntesis in situ de fibras se presenta como un método más eficaz y con mayores ventajas respecto al método convencional de washcoating. Guo et al. [32] reportaron fibras de ceria mediante la eliminación de la plantilla de ZnO, por lo que sigue siendo un desafío la síntesis directa de fibras de  $\text{CeO}_2$ . Además, las fibras in situ se basan en la aplicación de la síntesis hidrotermal convencional, la cual se caracteriza por condiciones de alta alcalinidad.

Debido a que en esta Tesis se pretende utilizar el método hidrotermal modificado para la síntesis de fibras, también surge como una alternativa utilizarlo para realizar fibras in situ en monolitos de cordierita, donde las condiciones de menor alcalinidad y el no requerimiento de dos pasos (precipitación y luego envejecimiento) resultan muy convenientes para el desarrollo de fibras.

## 1.6. Objetivos

### 1.6.1. Objetivos generales

El objetivo general de este trabajo de Tesis es el **desarrollo de catalizadores de oxidación basados en micro y nano fibras cerámicas para su aplicación en reacciones de interés ambiental.**

Para lograr el mismo se planteó el desarrollo de nano y micro fibras cerámicas ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y sus óxidos mixtos) mediante distintos métodos de síntesis, y la deposición de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como promotor para las reacciones de oxidación de hollín diésel y CO. A su vez, la investigación de distintas estrategias para incluir el cobalto en la estructura misma de las fibras. Por último, se propuso el crecimiento de fibras de ceria en sustratos estructurados por el método in situ, de modo que resulten distribuidas en forma homogénea y con alta adherencia. Este trabajo contempla el estudio de la influencia del tipo de síntesis de las fibras, como también el estudio de la fase promotora y el desarrollo de fibras en catalizadores estructurados. Además, se propone comparar estos resultados con los reportados en bibliografía con el fin de determinar la influencia de todos estos parámetros en el desempeño de los catalizadores.

### 1.6.2. Objetivos específicos

En este contexto, y teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos, en esta Tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de catalizadores activos a partir de una morfología definida para la oxidación de hollín diésel y de CO.
- Desarrollo de fibras catalíticas de óxidos simples de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por los siguientes métodos: hidrotérmico, biomórfico y electrohilado.
- Mejora del desempeño catalítico mediante la incorporación de cobalto por impregnación húmeda en las fibras de óxidos simples.
- Puesta a punto de metodologías adecuadas y reproducibles para la síntesis de fibras catalíticas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  con el agregado del promotor (cobalto) en la propia síntesis para generar fibras mixtas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$ .

- Desarrollo de una metodología eficiente y reproducible para el crecimiento in situ de fibras de ceria en estructuras monolíticas.
- Obtención de correlaciones entre las propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las fibras y el desempeño catalítico en las reacciones de oxidación que permitan generar conocimientos de los sistemas catalíticos preparados.

## 1.7. Estructura de la Tesis

Para lograr tales objetivos se realizaron fibras de óxidos simples de: cobalto, cerio y zirconio; como fibras mixtas de óxidos por diferentes métodos de síntesis, donde el cobalto es el componente activo. Para cada uno de los métodos, fue necesario profundizar en los protocolos para la realización de las fibras. Además, se estudió el agregado de dos porcentajes de cobalto en las fibras mixtas (2 y 12% Co/óxido soporte).

Se dedicó un Capítulo para cada método de síntesis de fibras, siendo estos los Capítulos 3, 4 y 5. En cada capítulo, se evalúan diferentes protocolos para la obtención de las fibras y luego se caracterizaron por diversas técnicas. Además, se evalúan las fibras catalíticas en las dos reacciones de oxidación a las que se eligió aplicarlas, ambas reacciones de interés ambiental. Se realizó la discusión abordando la caracterización y las evaluaciones catalíticas, profundizando en el tamaño, morfología y especies superficiales de las fibras realizadas por cada método. Las características intrínsecas de las fibras juegan un rol importante y pueden llegar a tener diferentes efectos en las reacciones de oxidación.

En el Capítulo 6, se presenta la síntesis de fibras de ceria en los canales de monolitos de cordierita, utilizando como base la síntesis hidrotermal modificada estudiada en el Capítulo 3. De este modo, a partir de lo aprendido en el Capítulo 3 se realizaron una serie de protocolos para lograr el crecimiento de fibras de ceria. Se muestran las caracterizaciones y las evaluaciones de algunos catalizadores fibrosos elegidos, que resultaron con mayor cubrimiento de fibras en el monolito.

Finalmente, en el Capítulo 7 se discuten las conclusiones generales de la Tesis teniendo en cuenta los métodos de síntesis, la composición química y

estrategias de agregado de cobalto a las fibras mixtas. Asimismo, se proponen los nuevos desafíos a realizar para la continuación de este trabajo.

## 1.8. Referencias

- [1] A. Zagoruiko, S. Lopatin, *Structured Glass-Fiber Catalysts*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2020.
- [2] Z. Guo, B. Liu, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, Y. Yang, Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3480–3524. doi:10.1039/c3cs60282f.
- [3] H.J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, CO oxidation as a prototypical reaction for heterogeneous processes, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50 (2011) 10064–10094. doi:10.1002/anie.201101378.
- [4] F. Zaera, Mechanisms of hydrocarbon conversion reactions on heterogeneous catalysts: Analogies with organometallic chemistry, *Top. Catal.* 34 (2005) 129–141. doi:10.1007/s11244-005-3806-4.
- [5] L. Hu, Q. Peng, Y. Li, Selective Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystal with Different Shape and Crystal, *J. Am. Chem. Soc.* (2008) 16136–16137.
- [6] P. Miceli, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, CeO<sub>2</sub>-based catalysts with engineered morphologies for soot oxidation to enhance soot-catalyst contact, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 254. doi:10.1186/1556-276X-9-254.
- [7] S. Liu, X. Wu, D. Weng, R. Ran, Ceria-based catalysts for soot oxidation: A review, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 567–590. doi:10.1016/S1002-0721(14)60457-9.
- [8] J. Li, G. Lu, G. Wu, D. Mao, Y. Wang, Y. Guo, Promotional role of ceria on cobaltous oxide catalyst for low-temperature CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1865–1871. doi:10.1039/c2cy20118f.
- [9] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Mater. Sci. Eng. C.* 27 (2007) 990–993. doi:10.1016/j.msec.2006.09.023.

- [10] M.P. Mattson, R.C. Haddon, A.M. Rao, Molecular functionalization of carbon nanotubes and use as substrates for neuronal growth, *J. Mol. Neurosci.* 14 (2000) 175–182. doi:10.1385/JMN:14:3:175.
- [11] T. Ishikawa, *Ceramic fibers and their applications*, 1 edition, Jenny Stanford Publishing, 2020.
- [12] E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis, Fiber based structured materials for catalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.* 476 (2014) 78–90. doi:10.1016/j.apcata.2014.02.021.
- [13] P. Avila, M. Montes, E.E. Miró, Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, *Chem. Eng. J.* 109 (2005) 11–36. doi:10.1016/j.cej.2005.02.025.
- [14] K.S. Chung, Z. Jiang, B.S. Gill, J.S. Chung, Oxidative decomposition of o-dichlorobenzene over  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst washcoated onto wire-mesh honeycombs, *Appl. Catal. A Gen.* 237 (2002) 81–89. doi:10.1016/S0926-860X(02)00303-4.
- [15] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, *Catalysts.* 8 (2018). doi:10.3390/catal8010016.
- [16] E. Reichelt, M.P. Heddrich, M. Jahn, A. Michaelis, Fiber based structured materials for catalytic applications, *Appl. Catal. A Gen.* 476 (2014) 78–90. doi:10.1016/j.apcata.2014.02.021.
- [17] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. doi:10.1016/j.cej.2014.02.083.
- [18] J.P. Cecchini, R.M. Serra, C.M. Barrientos, M.A. Ulla, M. V. Galván, V.G. Milt, Ceramic papers containing zeolite for toluene removal, *Microporous Mesoporous Mater.* 145 (2011) 51–58. doi:10.1016/j.micromeso.2011.04.024.
- [19] S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Catalytic paper made

- from ceramic fibres and natural ulexite. Application to diesel particulate removal, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 394–403. doi:10.1016/j.cej.2017.02.013.
- [20] Y. Guo, G. Liu, Z. Ren, A. Piyadasa, P.-X. Gao, Single crystalline brookite titanium dioxide nanorod arrays rooted on ceramic monoliths: a hybrid nanocatalyst support with ultra-high surface area and thermal stability, *Cryst. Eng. Comm.* 15 (2013) 8345. doi:10.1039/c3ce40705e.
- [21] Z. Ren, Y. Guo, P.X. Gao, Nano-array based monolithic catalysts: Concept, rational materials design and tunable catalytic performance, *Catal. Today.* 258 (2015) 441–453. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.033.
- [22] S. Wang, Z. Ren, Y. Guo, P.X. Gao, Nano-array integrated monolithic devices: Toward rational materials design and multi-functional performance by scalable nanostructures assembly, *Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) 2980–2993. doi:10.1039/c6ce00342g.
- [23] Z. Ren, Y. Guo, Z. Zhang, C. Liu, P.X. Gao, Nonprecious catalytic honeycombs structured with three dimensional hierarchical  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nano-arrays for high performance nitric oxide oxidation, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 9897–9906. doi:10.1039/c3ta11156c.
- [24] X. Ge, Z. Li, Q. Yuan, 1D ceria nanomaterials: versatile synthesis and bio-application, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 645–654. doi:10.1016/j.jmst.2015.01.008.
- [25] G. Zhai, J. Wang, Z. Chen, S. Yang, Y. Men, Highly enhanced soot oxidation activity over 3DOM  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts by synergistic promoting effect, *J. Hazard. Mater.* 363 (2019) 214–226. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.08.065.
- [26] Z. Chen, F. Chen, X. Li, X. Lu, C. Ni, X. Zhao, Facile synthesis of  $\text{CeO}_2$  nanotubes templated by modified attapulgite, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 566–570. doi:10.1016/S1002-0721(09)60155-1.
- [27] J.Y. Yu, W.C.J. Wei, S.E. Lin, J.M. Sung, Synthesis and characterization of cerium dioxide fibers, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 410–416. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.08.008.



- [28] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 258–266. doi:10.1016/j.cej.2012.06.096.
- [29] S.T. Aruna, L.S. Balaji, S.S. Kumar, B.S. Prakash, Electrospinning in solid oxide fuel cells – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 67 (2017) 673–682. doi:10.1016/j.rser.2016.09.003.
- [30] E.D. Banús, M.A. Ulla, M. V. Galván, M.A. Zanuttini, V.G. Milt, E.E. Miró, Catalytic ceramic paper for the combustion of diesel soot, *Catal. Commun.* 12 (2010) 46–49. doi:10.1016/j.catcom.2010.08.004.
- [31] Y. Guo, Z. Ren, W. Xiao, P.X. Gao, Chapter 12, Nano-array catalysts for energy and environmental catalysis, in: *Catal. by Mater. with Well-Defined Struct.*, Elsevier Inc., 2015: p. 339. doi:10.1016/B978-0-12-801217-8.00012-8.
- [32] Y. Guo, Z. Ren, W. Xiao, C. Liu, H. Sharma, H. Gao, A. Mhadeshwar, P.X. Gao, Robust 3-D configured metal oxide nano-array based monolithic catalysts with ultrahigh materials usage efficiency and catalytic performance tunability, *Nano Energy.* 2 (2013) 873–881. doi:10.1016/j.nanoen.2013.03.004.
- [33] J. Weng, X. Lu, P.-X. Gao, Nano-array integrated structured catalysts: a new paradigm upon Conventional wash-coated monolithic catalysts?, *Catalysts.* 7 (2017) 253. doi:10.3390/catal7090253.
- [34] International Organization of Motor Vehicle Manufacturer, 2019 Statistics, [www.oica.net](http://www.oica.net), (2019). <https://www.oica.net/category/production-statistics/2019-statistics/> (accessed 29 December 2020).
- [35] International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, Vehicles in use, [www.oica.net](http://www.oica.net), (2020). <https://www.oica.net/category/vehicles-in-use/> (accessed 22 December 2020).
- [36] H. Fayaz, R. Saidur, N. Razali, F.S. Anuar, A.R. Saleman, M.R. Islam, An overview of hydrogen as a vehicle fuel, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5511–5528. doi:10.1016/j.rser.2012.06.012.

- [37] International Organization of Motor Vehicle Manufacturers, Emissions, [www.oica.net](http://www.oica.net), (2020). <https://www.oica.net/category/auto-and-fuels/emissions/> (accessed 22 December 2020).
- [38] J.P. Rodrigo, Tesina grado, Estudio experimental de la inyección de urea en condiciones de motor de combustión, Universidad politécnica de Valencia, 2018.
- [39] R. Prasad, P. Singh, A Review on CO Oxidation Over Copper Chromite Catalyst, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 54 (2012) 224–279. doi:10.1080/01614940.2012.648494.
- [40] S. Dey, G.C. Dhal, Materials progress in the control of CO and CO<sub>2</sub> emission at ambient conditions: An overview, *Mater. Sci. Energy Technol.* 2 (2019) 607–623. doi:10.1016/j.mset.2019.06.004.
- [41] R.N. Colvile, E.J. Hutchinson, J.S. Mindell, R.F. Warren, The transport sector as a source of air pollution, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1537–1565. doi:10.1016/S1352-2310(00)00551-3.
- [42] W.H. Organization, WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, 2010. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00911-8.
- [43] World Health Organization, Environmental health criteria carbon monoxide, 2 edition, 1999.
- [44] R.J. Beuhler, R.M. Rao, J. Hrbek, M.G. White, Study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde on a polycrystalline Ag foil, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 5950–5956. doi:10.1021/jp010134e.
- [45] G. V. Mamontov, O. V. Magaev, A.S. Knyazev, O. V. Vodyankina, Influence of phosphate addition on activity of Ag and Cu catalysts for partial oxidation of alcohols, *Catal. Today.* 203 (2013) 122–126. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.048.
- [46] G.C. Dhal, S. Dey, D. Mohan, R. Prasad, Simultaneous abatement of diesel soot and NO<sub>x</sub> emissions by effective catalysts at low temperature: An overview, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 60 (2018) 437–496. doi:10.1080/01614940.2018.1457831.

- [47] B. Guan, R. Zhan, H. Lin, Z. Huang, Review of the state-of-the-art of exhaust particulate filter technology in internal combustion engines, *J. Environ. Manage.* 154 (2015) 225–258. doi:10.1016/j.jenvman.2015.02.027.
- [48] A. Bueno-López, Diesel soot combustion ceria catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 146 (2014) 1–11. doi:10.1016/j.apcatb.2013.02.033.
- [49] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: Investigations on the surface sensitivity, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 742–751. doi:10.1016/j.apcatb.2014.10.062.
- [50] D.B. Kittelson, Engines and nanoparticles: A review, *J. Aerosol Sci.* 29 (1998) 575–588. doi:10.1016/S0021-8502(97)10037-4.
- [51] Operación 26, Material particulado en el aire: un problema de salud pública, (2017). <http://operacion26.blogspot.com/2017/01/material-particulado-en-el-aire-un.html> (accessed 22 December 2020).
- [52] H. Burtscher, Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review, 36 (2005) 896–932. doi:10.1016/j.jaerosci.2004.12.001.
- [53] OMS, Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre, 2006.
- [54] D.W. Dockery, Health Effects of Particulate Air Pollution, *Ann. Epidemiol.* 19 (2009) 257–263. doi:10.1016/j.annepidem.2009.01.018.
- [55] International Agency for Research on Cancer, World Health Organization, IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic, (2012).
- [56] E. Meloni, V. Palma, Most recent advances in diesel engine catalytic soot abatement: structured catalysts and alternative approaches, *Catalysts.* 10 (2020) 745. doi:10.3390/catal10070745.
- [57] EU: Heavy-duty: Emissions, Transport Policy, (2018). <http://www.transportpolicy.net/standard/eu-heavy-duty-emissions/> (accessed 28 December 2020).

- [58] Z. Ristovski, B. Miljevic, N. Surawski, L. Morawska, K. Fong, F. Goh, I. Yang, Respiratory health effects of diesel particulate matter, *Respirology*. 17 (2012) 201–212. doi:10.1111/j.1440-1843.2011.02109.x.
- [59] J.E. Vassallo, Status of emission control science and technology in Argentina, *Emiss. Control Sci. Technol.* 4 (2018) 73–77. doi:10.1007/s40825-018-0091-9.
- [60] E.D. Banús, V.G. Milt, E.E. Miró, M.A. Ulla, Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub> coated onto metallic foam (AISI 314) as a structured catalyst for soot combustion: Coating preparation and characterization, *Appl. Catal. A Gen.* 379 (2010) 95–104. doi:10.1016/j.apcata.2010.03.009.
- [61] E. Cauda, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Preparation and regeneration of a catalytic diesel particulate filter, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 5182–5185. doi:10.1016/j.ces.2006.12.048.
- [62] A. Åberg, A. Widd, J. Abildskov, J.K. Huusom, Parameter estimation and analysis of an automotive heavy-duty SCR catalyst model, *Chem. Eng. Sci.* 161 (2017) 167–177. doi:10.1016/j.ces.2016.12.024.
- [63] O. Chiavola, G. Chiatti, N. Sirhan, Impact of particulate size during deep loading on DPF management, *Appl. Sci.* 9 (2019). doi:10.3390/app9153075.
- [64] R. Cordtz, A. Ivarsson, J. Schramm, Steady state investigations of DPF soot burn rates and DPF modeling, *SAE Tech. Pap.* (2011). doi:10.4271/2011-24-0181.
- [65] V. Palma, P. Ciambelli, E. Meloni, Catalyst load optimization for microwave susceptible catalysed DPF, *Chem. Eng. Trans.* 32 (2013) 799–804. doi:10.3303/CET1332134.
- [66] M. Lapuerta, F. Oliva, S. Martínez-Martínez, Modeling of the soot accumulation in DPF under typical vehicle operating conditions, *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 3 (2010) 532–542. doi:10.4271/2010-01-2097.
- [67] A.P.E. York, A. Tsolakis, Cleaner Vehicle Emissions, *Encycl. Mater. Sci. Technol.* (2010) 1–7. doi:10.1016/b978-008043152-9.02253-3.

- [68] A.P. Wong, E.A. Kyriakidou, T.J. Toops, J.R. Regalbuto, The catalytic behavior of precisely synthesized Pt-Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts, *Catal. Today*. 267 (2016) 145–156. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.011.
- [69] C.B. Lim, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, Catalytic performance of supported precious metal catalysts for the combustion of diesel particulate matter, *Catal. Today*. 175 (2011) 106–111. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.062.
- [70] A. Bueno-López, P. Da Costa, J.M. Trichard, A. García-García, S. Collura, P. Darcy, B. Azambre, Effects of a Pt/Ce<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>2</sub> catalyst and NO<sub>2</sub> on the kinetics of diesel soot oxidation from thermogravimetric analyses, *Fuel Process. Technol.* 92 (2010) 363–371. doi:10.1016/j.fuproc.2010.09.029.
- [71] C. Ai, Y. Zhang, P. Wang, W. Wang, Catalytic combustion of diesel soot on Ce/Zr series catalysts prepared by Sol-Gel method, *Catalysts*. 9 (2019) 646. doi:10.3390/catal9080646.
- [72] O. V. Vodyankina, L.F. Liotta, M.A. Salaev, M. V. Grabchenko, G. V. Mamontov, N.N. Mikheeva, Ag/CeO<sub>2</sub> composites for catalytic abatement of CO, Soot and VOCs, *Catalysts*. 8 (2018) 285. doi:10.3390/catal8070285.
- [73] Z. Wang, Q. Li, L. Wang, W. Shangguan, Simultaneous catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot particulates over CuMgAl hydrotalcites derived mixed metal oxides, *Appl. Clay Sci.* 55 (2012) 125–130. doi:10.1016/j.clay.2011.11.003.
- [74] Q. Li, M. Meng, H. Xian, N. Tsubaki, X. Li, Y. Xie, T. Hu, J. Zhang, Hydrotalcite-derived Mn<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>AlO catalysts used for soot combustion, NO<sub>x</sub> storage and simultaneous soot-NO<sub>x</sub> removal, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4747–4752. doi:10.1021/es9033638.
- [75] M. Zawadzki, W. Staszak, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, Preparation, characterisation and catalytic performance for soot oxidation of copper-containing ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels, *Appl. Catal. A Gen.* 371 (2009) 92–98. doi:10.1016/j.apcata.2009.09.035.
- [76] M. Zawadzki, W. Walerczyk, F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A.

- Bueno-López, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalyst for soot combustion with NO<sub>x</sub>/O<sub>2</sub>, *Catal. Commun.* 12 (2011) 1238–1241. doi:10.1016/j.catcom.2011.04.021.
- [77] S. Li, R. Kato, Q. Wang, T. Yamanaka, T. Takeguchi, W. Ueda, Soot trapping and combustion on nanofibrous perovskite LaMnO<sub>3</sub> catalysts under a continuous flow of soot, *Appl. Catal. B Environ.* 93 (2010) 383–386. doi:10.1016/j.apcatb.2009.10.012.
- [78] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, NO<sub>x</sub> trapping and soot combustion on BaCoO<sub>3-y</sub> perovskite: LRS and FTIR characterization, *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2005) 13–21. doi:10.1016/j.apcatb.2004.09.022.
- [79] H. Muroyama, S. Hano, T. Matsui, K. Eguchi, Catalytic soot combustion over CeO<sub>2</sub>-based oxides, *Catal. Today.* 153 (2010) 133–135. doi:10.1016/j.cattod.2010.02.015.
- [80] R. Zhang, N. Luo, B. Chen, S. Kaliaguine, Soot combustion over lanthanum cobaltites and related oxides for diesel exhaust treatment, *Energy and Fuels.* 24 (2010) 3719–3726. doi:10.1021/ef901279w.
- [81] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, Soot combustion and NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub>, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 435–440. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.013.
- [82] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, Abatement of diesel exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.* 220 (2003) 424–432. doi:10.1016/S0021-9517(03)00285-9.
- [83] S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, CeO<sub>2</sub> catalysts with fibrous morphology for soot oxidation: The importance of the soot-catalyst contact conditions, *Catal. Today.* 216 (2013) 57–63. doi:10.1016/j.cattod.2013.05.006.
- [84] J.P. Cecchini, E.D. Banús, S.A. Leonardi, M.A. Zanuttini, M.A. Ulla, V.G. Milt, Flexible-structured systems made of ceramic fibers containing Pt-NaY zeolite used as CO oxidation catalysts, *J. Mater. Sci.* 50 (2014) 755–768. doi:10.1007/s10853-014-8635-z.
- [85] L.F. Nascimento, J.F. Lima, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Control of diesel particulate emission based on Ag/CeO<sub>x</sub>/FeO<sub>y</sub> catalysts supported on

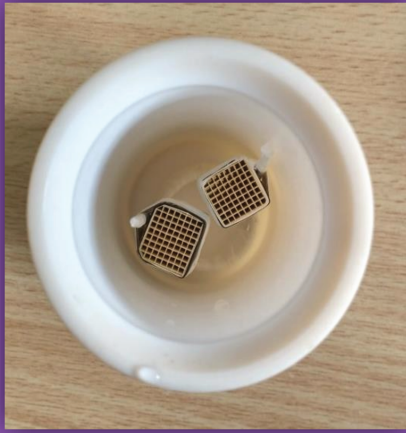
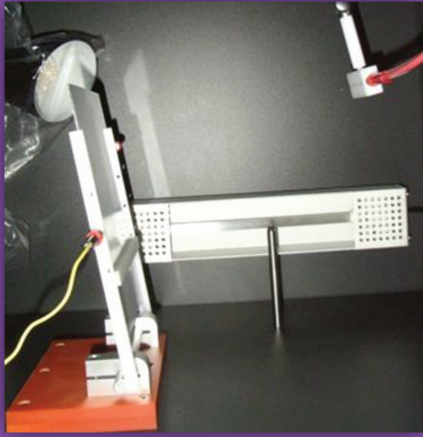
- cordierite, *Chem. Eng. J.* 290 (2016) 454–464. doi:10.1016/j.cej.2016.01.043.
- [86] E. Colman-Lerner, M.A. Peluso, J. Sambeth, H. Thomas, Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 675–682. doi:10.1016/S1002-0721(16)60078-9.
- [87] J. Yu, X. Sun, Q. Li, X. Li, Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramic foams with adjustable cell structure by centrifugal slip casting, *Mater. Sci. Eng. A.* 476 (2008) 274–280. doi:10.1016/j.msea.2007.04.100.
- [88] F.C. Patcas, G.I. Garrido, B. Kraushaar-Czarnetzki, CO oxidation over structured carriers: A comparison of ceramic foams, honeycombs and beads, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3984–3990. doi:10.1016/j.ces.2007.04.039.
- [89] U. Oran, D. Uner, Mechanisms of CO oxidation reaction and effect of chlorine ions on the CO oxidation reaction over Pt/CeO<sub>2</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 183–191. doi:10.1016/j.apcatb.2004.06.011.
- [90] S.K. Kulshreshtha, S. Sharma, R. Vijayalakshmi, R. Sasikala, CO oxidation over Pd/γ-FeMnO<sub>3</sub> catalyst, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 427–433.
- [91] M. Comotti, W. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, Support Effect in High Activity Gold Catalysts for CO Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917–924. doi:10.1021/ja0561441.
- [92] J. Guo, Q. Han, S. Zhong, B. Zhu, W. Huang, S. Zhang, Au/M-TiO<sub>2</sub> nanotube catalysts (M=Ce, Ga, Co, Y): preparation, characterization and their catalytic activity for CO oxidation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 86 (2018) 699–710. doi:10.1007/s10971-018-4691-1.
- [93] Z. Liu, J. Li, M. Buettner, R. V. Ranganathan, M. Uddi, R. Wang, Metal-support interactions in CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> supported cobalt catalysts: effect of support morphology, reducibility, and interfacial configuration, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 17035–17049. doi:10.1021/acsami.9b02455.

- [94] I. V. Zagaynov, A. V. Naumkin, Y. V. Grigoriev, Perspective intermediate temperature ceria based catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 236 (2018) 171–175. doi:10.1016/j.apcatb.2018.05.027.
- [95] V.G. Milt, S. Ivanova, O. Sanz, M.I. Domínguez, A. Corrales, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, Au/TiO<sub>2</sub> supported on ferritic stainless steel monoliths as CO oxidation catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 169–177. doi:10.1016/j.apsusc.2012.12.159.
- [96] Q. Huang, X. Yan, B. Li, X. Xu, Y. Chen, S. Zhu, S. Shen, Activity and stability of Pd/MMnOx (M=Co, Ni, Fe and Cu) supported on cordierite as CO oxidation catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 438–443. doi:10.1016/j.jiec.2012.08.031.
- [97] J.P. Bortolozzi, E.D. Banús, L.B. Gutierrez, M.A. Ulla, Catalizador estructurado de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre una espuma de acero inoxidable (AISI 314) para la oxidación de CO, *Av. En Ciencias e Ing.* 2 (2011) 79–87. doi:10.13140/2.1.4247.0082.
- [98] N.C. Pérez, E.E. Miró, J.M. Zamaro, Microreactors based on CuO-CeO<sub>2</sub>/zeolite films synthesized onto brass microgrids for the oxidation of CO, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 416–425. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.058.
- [99] H. Li, G. Lu, D. Qiao, Y. Wang, Y. Guo, Y. Guo, Catalytic methane combustion over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> composite oxides prepared by modified citrate sol-gel method, *Catal. Letters.* 141 (2011) 452–458. doi:10.1007/s10562-010-0513-y.
- [100] S. Lin, G. Su, M. Zheng, D. Ji, M. Jia, Y. Liu, Synthesis of flower-like Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> composite oxide and its application to catalytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene, *Appl. Catal. B Environ.* 123–124 (2012) 440–447. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.011.
- [101] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, E.E. Miró, A. Ulla, Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47–55. doi:10.1016/S1385-8947(03)00077-9.
- [102] X. Shi, Y. Yu, L. Xue, H. He, Effect of sulfur poisoning on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>



- composite oxide catalyst for soot combustion, *Chinese J. Catal.* 35 (2014) 1504–1510. doi:10.1016/S1872-2067(14)60088-7.
- [103] S. Zhang, S. Liu, X. Zhu, Y. Yang, W. Hu, H. Zhao, R. Qu, C. Zheng, X. Gao, Low temperature catalytic oxidation of propane over cobalt-cerium spinel oxides catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 1132–1140. doi:10.1016/j.apsusc.2019.02.118.
- [104] B. Jin, X. Wu, D. Weng, S. Liu, T. Yu, Z. Zhao, Y. Wei, Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous  $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_\delta$  catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 579–587. doi:10.1016/j.jcis.2018.08.018.
- [105] C. Wang, C. Zhang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 392–402. doi:10.1016/j.cej.2017.01.007.
- [106] X. Li, X. Li, X. Zeng, T. Zhu, Correlation between the physicochemical properties and catalytic performances of micro/mesoporous  $\text{CoCeO}_x$  mixed oxides for propane combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 572 (2019) 61–70. doi:10.1016/j.apcata.2018.12.026.
- [107] A. Trovarelli, Structural and oxygen storage/release properties of  $\text{CeO}_2$ -based solid solutions, *Comments Inorg. Chem.* 20 (1999) 263–284. doi:10.1080/02603599908021446.
- [108] M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Investigations into nanostructured ceria-zirconia catalysts for soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 180 (2016) 271–282. doi:10.1016/j.apcatb.2015.06.018.
- [109] M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, Nanostructured ceria-zirconia catalysts for CO oxidation: Study on surface properties and reactivity, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 35–46. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.023.
- [110] E. Aneggi, D. Water, C. De Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Shape-dependent activity of ceria in soot combustion, *ACS Catal.* 4 (2014) 172–181. doi:10.1021/cs400850r.

- [111] X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanorods, *Nature*. 458 (2009) 746–749. doi:10.1038/nature07877.



# Capítulo 2

## Desarrollo experimental



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1. Introducción

Teniendo en cuenta los objetivos planteados en el Capítulo 1, el trabajo experimental se direccionó hacia el desarrollo de micro y nanofibras de óxidos de cerio ( $\text{CeO}_2$ , ceria), de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ , zirconia) y de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), los cuales se eligieron por su reconocida actividad catalítica en diversas reacciones de oxidación. Se propuso obtener fibras de los mencionados materiales por distintos métodos, lo cual representó un desafío. Una tarea no menos desafiante fue el desarrollo de fibras en los macroporos de monolitos de cordierita con el fin de obtener catalizadores estructurados.

Los catalizadores desarrollados se ensayaron en las reacciones de combustión de hollín diésel y de CO, las cuales revisten importancia en Catálisis Ambiental.

El presente capítulo describe los materiales y metodologías utilizados para la síntesis de las fibras cerámicas catalíticas y el crecimiento de fibras en el sistema estructurado elegido. También, se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las fibras aisladas y de las fibras incorporadas a las estructuras monolíticas. Por último, se detalla cómo se desarrollaron las evaluaciones catalíticas de las fibras para las reacciones en estudio llevadas a cabo a lo largo de esta Tesis.

### 2.2. Preparación de los catalizadores fibrosos

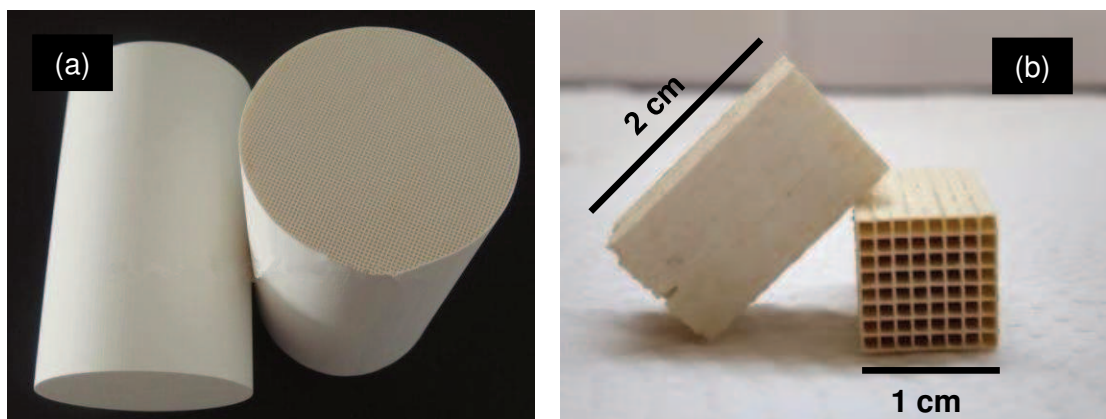
#### 2.2.1. Materiales utilizados

En la **Tabla 2.1**, se indican la marca y pureza de las sales precursoras usadas para la síntesis de los catalizadores fibrosos, con Marca Aldrich en todos los casos. También se utilizaron otros compuestos en las síntesis, los cuales se detallan oportunamente al describir los métodos.

**Tabla 2.1.** Calidad y marca de las sales precursoras utilizadas para la síntesis de los catalizadores.

<i>Compuesto precursor</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98%
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	98%

Para la síntesis de fibras sobre soportes estructurados se eligieron como sustratos cerámicos monolitos de cordierita ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) provistos por Corning®, de canales paralelos, 64 celdas por  $\text{cm}^2$  y 0,2 mm de espesor de pared. Su densidad es de  $1554 \text{ kg/m}^3$ , su relación superficie geométrica/volumen es de  $2710 \text{ m}^2/\text{m}^3$  y su porosidad estructural es de 74% (**Figura 2.1 (a)**). Éstos se cortaron en trozos más pequeños de 1 cm x 1cm x 2 cm de altura utilizando una sierra pequeña, como se muestra en la **Figura 2.1 (b)**. Su superficie geométrica es de  $51,2 \text{ cm}^2$ .

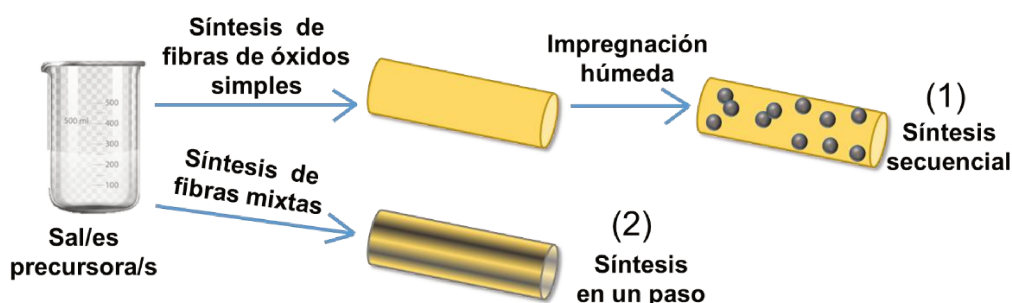


**Figura 2.1.** (a) Monolitos de cordierita Corning® y (b) trozos de monolitos utilizados como sustrato para el crecimiento in situ de fibras cerámicas.

### 2.2.2. Métodos de síntesis de fibras

Para sintetizar las fibras catalíticas se seleccionaron tres métodos: hidrotérmico, biomórfico y electrohilado. Mediante el uso de éstos, se sintetizaron catalizadores de óxidos simples y mixtos con morfología de fibra. En el caso de realizar fibras de óxidos mixtos (Co/Ce y Co/Zr) se utilizaron dos estrategias. Por un lado, mediante síntesis en un paso, lo que significa que en la síntesis se colocaron las sales precursoras de ambos óxidos. Y por otro lado, se prepararon fibras por uno de los métodos elegidos y luego mediante el método de impregnación húmeda se obtuvieron las fibras mixtas de Co/Ce y Co/Zr.

Entonces, en el presente trabajo de tesis se prepararon fibras de los óxidos simples de  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por los métodos mencionados anteriormente, como también fibras mixtas de Co/Ce y Co/Zr mediante síntesis en un paso e impregnación húmeda. En la **Figura 2.2** se muestra un resumen de las estrategias usadas para realizar fibras mixtas (Co/Ce y Co/Zr). Como se puede observar, ambas estrategias para realizar fibras mixtas de óxidos son válidas, pero posiblemente se encuentren diferencias en la distribución del óxido de cobalto en la superficie y en el volumen de las mismas. De esta manera, el cobalto agregado mediante la síntesis secuencial (1) podría presentarse como aglomerados o partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre la fibra soporte de ceria o zirconia. En cambio, por el método de síntesis en un paso (2) se obtienen fibras utilizando las dos sales precursoras. La ubicación de los óxidos correspondientes en estas fibras se debe estudiar, siendo posible que los componentes se encuentren en la superficie o en el volumen dependiendo de la afinidad que tengan a la superficie los componentes estudiados. Más aún, dependiendo de la temperatura de calcinación podría esperarse una interacción de los mismos conducente a la formación de soluciones sólidas y/u óxidos mixtos.



**Figura 2.2.** Esquema resumen de síntesis de fibras catalíticas mixtas.

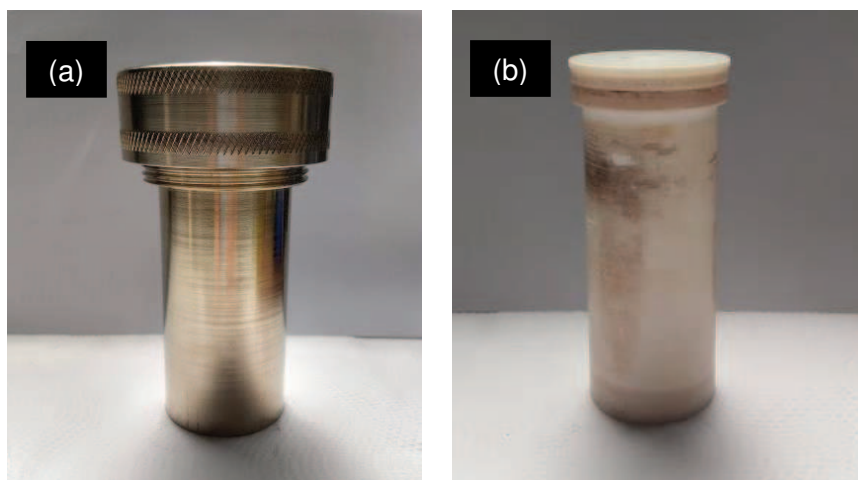
A continuación se describen cada uno de los métodos de síntesis de las fibras, como también la descripción de los métodos para la incorporación de cobalto.

### 2.2.2.1. Síntesis por el método hidrotermal

Para la realización de fibras por este método se llevaron a cabo dos procedimientos. El procedimiento 1 utilizó simplemente un vaso de precipitados de 100 ml junto a la mezcla de soluciones, que se mantuvo a la temperatura de

síntesis. Luego del tiempo de síntesis se retiró el vaso de la placa calefactora y se dejó reposar hasta llegar a temperatura ambiente para luego filtrar y lavar con agua destilada, de esta manera se obtuvo el precipitado.

Para el procedimiento 2 se utilizó un autoclave de acero inoxidable AISI 304 y del tipo reactor Parr, como se muestra en la **Figura 2.3 (a)**. Dentro de este recipiente se colocó otro recipiente, con cuerpo y tapa de teflón de 100 cm<sup>3</sup> de volumen interior (**Figura 2.3 (b)**).



**Figura 2.3.** (a) Autoclave de acero inoxidable AISI 304 del tipo reactor Parr. (b) Recipiente con cuerpo y tapa de teflón de 100 cm<sup>3</sup>.

La mezcla de soluciones se colocó dentro del recipiente de teflón y luego en autoclave, y se llevó a la estufa durante el tiempo de síntesis adecuado. La estufa que se utilizó es Marca OJALVO®. La temperatura y tiempos de síntesis, como las soluciones utilizadas en los procedimientos 1 y 2 se describen en el Capítulo 3. Terminado el tiempo de síntesis se retiró el autoclave de la estufa, se enfrió de manera rápida en baño de agua de modo que la reacción se detenga de inmediato. El material obtenido se filtró al vacío y posteriormente se lavó repetidamente con agua desionizada.

El precipitado obtenido en ambos procedimientos se secó en estufa a la temperatura de 100-120 °C por 12 h. Para la obtención de los óxidos se calcinaron dichos precipitados en mufla a 600°C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

El rendimiento porcentual de la síntesis se definió como la masa del óxido obtenido experimentalmente en la síntesis ( $m_{\text{ox,ex}}$ ) dividida por la masa teórica,



suponiendo una conversión completa del precursor pesado ( $m_{ox,teo}$ ), como indica

la siguiente ecuación: 
$$\eta_{ox} = \frac{m_{ox,ex}}{m_{ox,teo}} \cdot 100\%$$

### 2.2.2.2. Síntesis por el método biomórfico

Para la síntesis por este método se utilizó algodón comercial de Marca Estrella versión clásico (**Figura 2.4**) y frascos de vidrio marca Schott Duran con capacidad de 100 ml y 250 ml. Este método es sencillo, basándose en el contacto de las fibras de algodón con las soluciones precursoras de los metales (cerio, zirconia o cobalto). El algodón actúa como molde para las fibras, ya que al calcinar se obtienen fibras de óxidos inorgánicos con una morfología réplica del algodón.



**Figura 2.4.** Fotografía del algodón comercial utilizado.

Existen diversos procedimientos posibles para realizar el contacto entre las soluciones y el algodón, en esta Tesis se estudiaron los dos métodos descritos a continuación, para luego elegir el más adecuado.

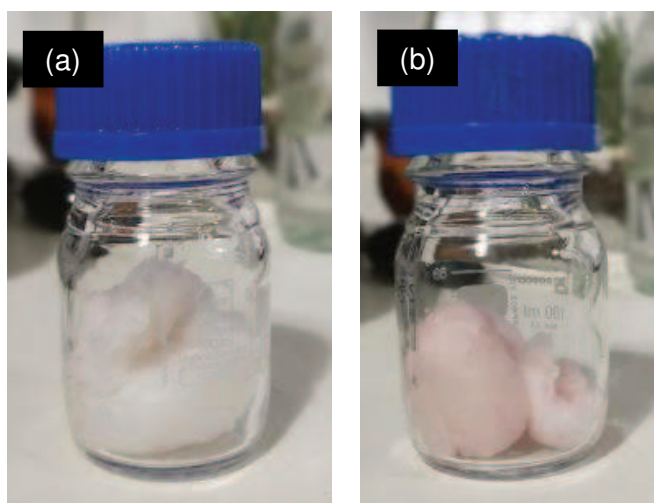
Por un lado, se realizó la inmersión de una cierta cantidad de algodón en una solución de los precursores de los óxidos, como se muestra en la **Figura 2.5**.



**Figura 2.5.** Frasco de vidrio con el algodón y la solución precursora de óxidos, ubicado sobre una placa calefactora.

Se puede observar en esta figura que el algodón queda suspendido en la solución, entonces esto permitió calefaccionar con placa calefactora y estudiar el efecto de la temperatura durante la síntesis. Luego de 24 horas se extrajo el algodón, se secó en estufa, y por último se calcinó en mufla a 600 °C durante 5 horas (con rampa de calentamiento de 1 °C/min).

Por otro lado, se estudió la impregnación húmeda incipiente del algodón dado por el contacto de algodón con cierta cantidad solución precursora, donde el volumen de esta solución fue el máximo absorbido por el algodón. Se calculó mediante una experiencia denominada blanco. Para ello, se determinó la cantidad de agua destilada que el algodón puede admitir, y el volumen justo se identifica porque el algodón se encuentra mojado pero no desprende agua, como se observa en la **Figura 2.6**. Entonces, este procedimiento consistió en disolver las sales precursoras en el volumen de agua calculada previamente mediante el blanco, y colocarlo en el frasco de vidrio junto a la cantidad de algodón utilizada en el blanco también.



**Figura 2.6.** Frasco con algodón y la solución precursora de (a) cerio (b) o de cobalto.

La síntesis consta en dejar el frasco cerrado un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente, de esta manera se aseguró la impregnación de la solución en las fibras de algodón. Luego, se realizó el secado de las fibras impregnadas en estufa, y por último se calcinó en mufla a 600 °C durante 5 horas (con rampa de calentamiento de 1 °C/min).

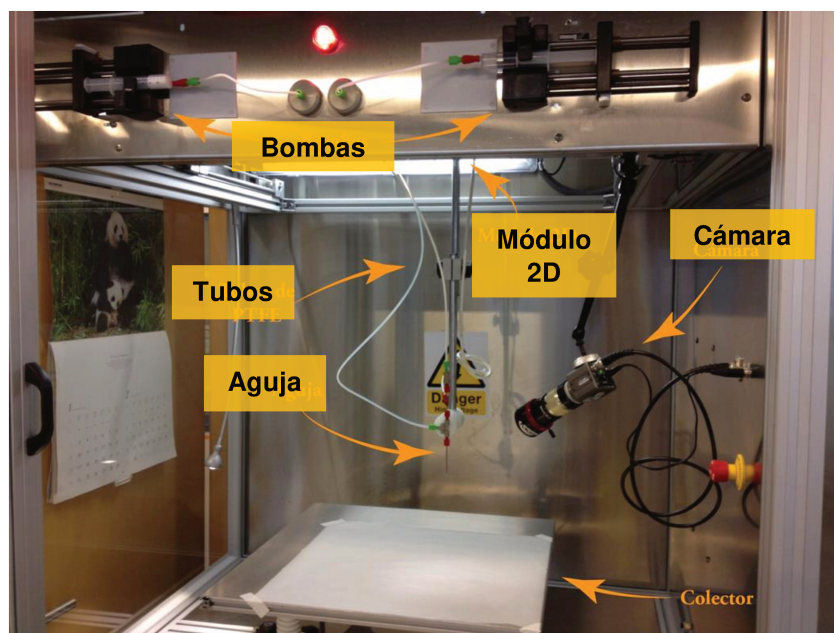
En el Capítulo 4 se describe detalladamente la cantidad de algodón, concentraciones y volúmenes de soluciones utilizadas en las distintas

experiencias. Además, se estudió el efecto de la temperatura durante la síntesis y el tiempo de secado, lo cual se describe detallado en el Capítulo 4.

### 2.2.2.3. Síntesis por el método electrohilado

De los tres métodos utilizados en esta Tesis para sintetizar fibras inorgánicas, este es el único que requiere del uso de un equipo especial: equipo de electrohilado (o electrospinning), el cual normalmente se adquiere comercialmente, aunque existen algunos armados de forma casera.

En esta Tesis se utilizaron dos equipos comerciales diferentes (modelo y marca). Uno de ellos fue el Electrospinner marca YFlow y modelo 2.2.D-500 (**Figura 2.7**), el cual fue utilizado durante una estancia realizada en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) en la ciudad de Zaragoza, España.



**Figura 2.7.** Fotografía del equipo YFlow 2.2.D-500 y sus componentes.

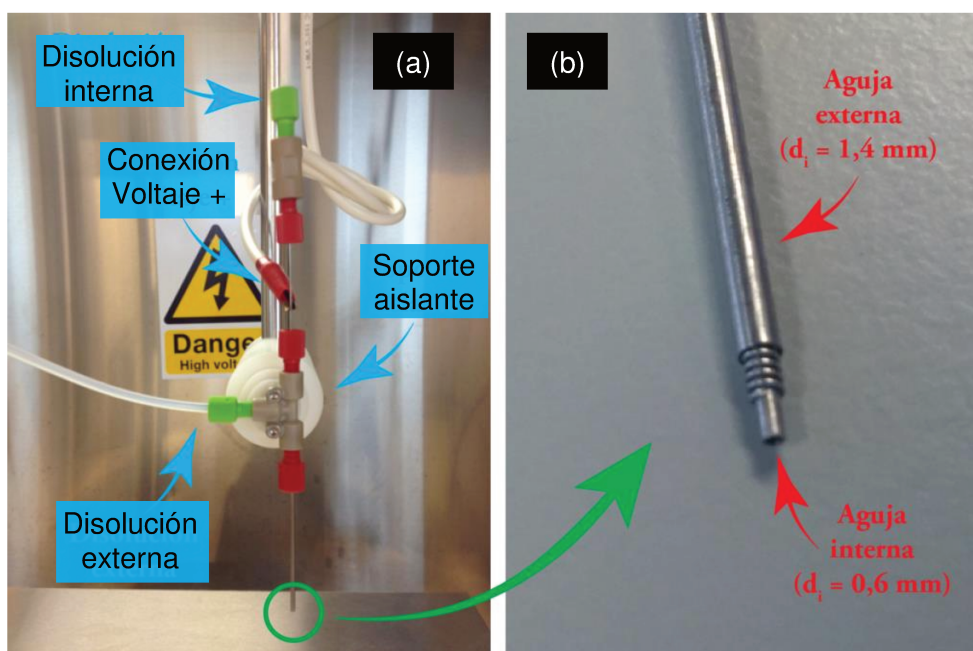
Este equipo está compuesto de las siguientes partes:

- *Bombas de jeringa:* son las encargadas de crear el flujo de la(s) disolución(es) precursor(as) a un caudal constante. El equipo dispone de dos bombas, permitiendo la utilización de dos disoluciones distintas en el sistema coaxial. Las bombas admiten una amplia variedad de tamaños de jeringas, aunque siempre es aconsejable utilizar la de menor tamaño posible, ya que se obtiene mayor precisión en el control del flujo que permite un buen

funcionamiento del equipo. Una vez fijado el diámetro de la jeringa, puede ajustarse el caudal requerido en ml/hora.

- *Tubos de PTFE*: o también llamadas mangueras, éstas conducen la disolución desde las jeringas a la aguja donde se producirá el electrohilado. El politetrafluoroetileno (PTFE), más conocido como teflón aporta dos propiedades importantes: la estabilidad química, que permite la utilización de cualquier tipo de disoluciones (orgánicas, ácidas, etc.) y el aislamiento eléctrico entre la disolución y el exterior.

- *Aguja*: tiene un papel fundamental en el equipo actuando como electrodo, ya que está en contacto directo con la disolución. El equipo dispone de un sistema coaxial (**Figura 2.8 (a)**) compuesto de dos agujas con un muelle dispuesto entre ellas para que la aguja interior y la aguja exterior se encuentren siempre concéntricas (**Figura 2.8 (b)**). La aguja interna es de 20 Gauge (diámetro interno 0,6 mm y diámetro externo 0,9 mm) y la aguja externa es de 16 Gauge (diámetro interno 1,4 mm y diámetro externo 1,7 mm). Todo el conjunto está fabricado en acero AISI 304, que es conductor eléctrico.



**Figura 2.8.** (a) Sistema coaxial de electrohilado y (b) detalle de las agujas.

- *Colector*: es el soporte donde se depositan las fibras durante el electrohilado. Es una plancha metálica de 50 cm x 50 cm que está dispuesta horizontalmente y situada a una distancia determinada de la punta de la aguja,

que puede ajustarse entre 12 y 35 cm. El colector se conecta, al igual que la aguja, a la fuente de alimentación.

- *Fuente de alimentación:* genera una diferencia de potencial eléctrico (voltaje) entre la aguja y el colector, imprescindible para la formación de las fibras. El punto neutro entre las dos fuentes está conectado a la carcasa del equipo, el polo positivo se conecta a la aguja y el negativo al colector. Con esta disposición, se obtiene una doble polarización en la que tomando de referencia la caja (neutro), la aguja posee una carga positiva y el colector una carga negativa. Durante el proceso, las fibras (cargadas positivamente) se depositan preferentemente sobre el colector ya que la diferencia de potencial entre la aguja y el colector es mayor que entre la aguja y cualquier otra parte del equipo.

- *Cámara:* Costar Imaging CCC3525NWD con objetivo EO Edmund Optics 55-907 MMS R-3 que permite la visualización en tiempo real de la punta de la aguja con una gran magnificación, permitiendo observar la formación del cono de Taylor. Su visualización resulta de gran utilidad en la optimización de las condiciones de electrohilado para la obtención de un cono de Taylor estable.

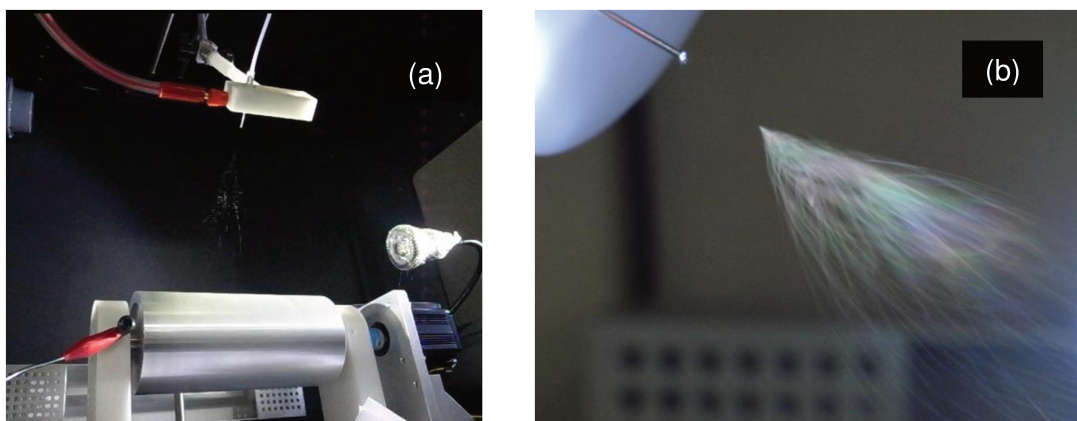
- El *módulo de movimiento 2D* se compone por un sistema de guías con dos motores que permite el desplazamiento de la aguja en dos direcciones (izquierda-derecha y delante-atrás) manteniendo la aguja a una distancia constante del colector. Este sistema permite el desplazamiento relativo de la aguja respecto al colector a una velocidad constante. El producto puede así recogerse sobre una superficie máxima de 400 x 300 mm<sup>2</sup>. Puede programarse especificando el área de barrido y las velocidades en cada una de las direcciones.

El otro equipo que se utilizó en esta Tesis fue el equipo de electrohilado marca Tong Li Tech y modelo TL-01 (**Figura 2.9**). Este equipo fue utilizado en una estancia de Investigación realizada en la Universidad de Chile bajo el Programa Escala para Estudiantes de Posgrado de la Asociación de Universidades del Grupo de Montevideo (AUGM).



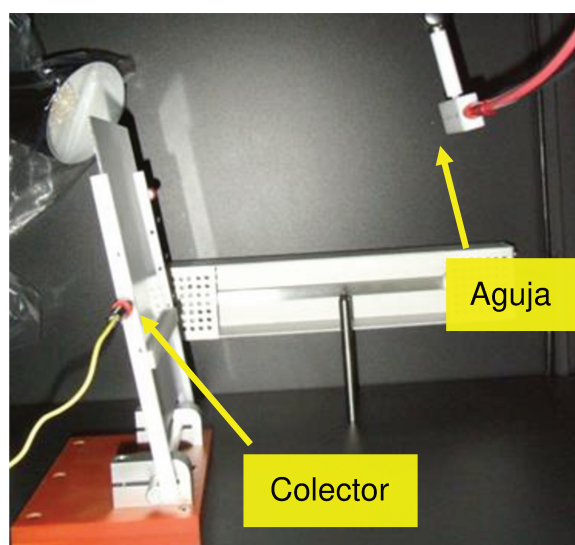
**Figura 2.9.** Fotografía del equipo de electrohilado Tong Li Tech TL-01.

Este equipo también posee las principales partes anteriormente descritas: bombas de jeringas, tubos de PTFE, aguja, colector, fuente de alimentación y módulo de movimiento. Pero en comparación al anterior equipo, tiene dos diferencias importantes: una de ellas es que no tiene cámara para verificar la formación del cono de Taylor, pero en su lugar tiene una lámpara que irradia luz la cual el operario puede mover para ubicar donde sea más conveniente. La manera más eficaz es colocar a contra luz para la observación de las fibras, como se observa en la **Figura 2.10 (a)**. Además, en la **Figura 2.10 (b)** se observa la aguja de más cerca y las fibras saliendo de ella gracias al uso de la luz.



**Figura 2.10. (a)** Equipo en funcionamiento en donde se puede observar la luz ubicada al costado de la aguja y **(b)** fibras saliendo de la aguja.

La otra diferencia respecto al equipo anterior es la disposición del colector-aguja en el equipo, estando en forma horizontal, como se muestra en la **Figura 2.11**. Esta disposición no cambia en absoluto el funcionamiento del equipo, por el contrario es beneficiosa ya que en el caso de que gotee solución de la aguja, la gota no caerá en el colector afectando las fibras producidas.



**Figura 2.11.** Disposición de colector y aguja en el equipo de electrohilado Tong Li Tech TL-01.

Mediante el uso del equipo YFlow 2.2.D-500 se realizaron las fibras de ceria y de cobalto. El protocolo que se utilizó para dichas síntesis es similar al reportado en el trabajo de Moreno et al. [1] para las fibras de ceria. Y el equipo Tong Li Tech TL-01 se utilizó para sintetizar las fibras de zirconia, el procedimiento que se utilizó se basó en el trabajo reportado por Zhao et al. [2], aunque se debieron hacer varias experiencias para lograr la optimización del

método de síntesis ya que durante la estancia mencionada previamente se debió poner a punto su funcionamiento, ya que estaba en desuso.

En general, el procedimiento para la síntesis de las fibras consta de tres etapas, estas son: preparación de las soluciones, electrohilado y calcinación para la obtención de los óxidos. La descripción detallada de las etapas se realiza en el Capítulo 5.

#### **2.2.2.4. Síntesis en un paso de fibras mixtas**

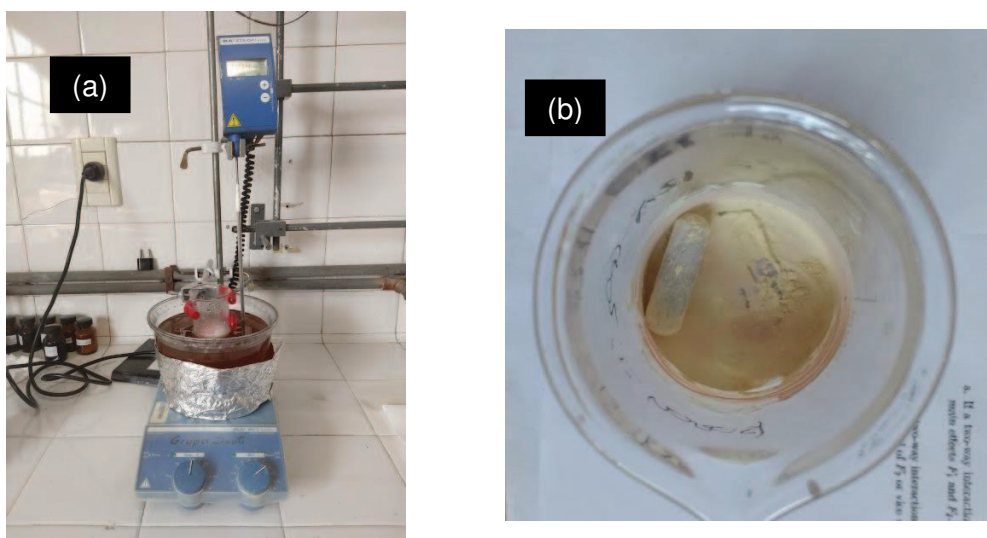
Como se mencionara anteriormente, se prepararon fibras mixtas Co,Ce y Co,Zr. Para ello se coloca la sal precursora de cobalto junto a la sal precursora de cerio (o de zirconia), y luego se procede a la síntesis de las fibras por alguno de los tres métodos de síntesis anteriormente descritos. La cantidad de sal precursora de cobalto incorporada fue la necesaria para lograr contenidos de 2 o 12% másico de cobalto, expresado en términos de Co/CeO<sub>2</sub> o Co/ZrO<sub>2</sub>. Los protocolos a seguir fueron los mismos que para la síntesis de fibras de ceria o zirconia, aunque en algunos casos fue necesario realizar algunos cambios en ciertos parámetros, siendo descritos en los capítulos correspondientes. De esta manera se obtuvieron fibras mixtas Co,Ce y Co,Zr. Las muestras sintetizadas se nombraron con un asterisco al final, por ejemplo Co(2)Ce(H)\*, lo cual indica que el cobalto fue incorporado por síntesis en un paso. La letra entre paréntesis indica el tipo de síntesis: H = síntesis hidrotermal, B = síntesis biomórfica y E= síntesis por electrohilado.

#### **2.2.2.5. Síntesis secuencial de fibras mixtas**

El otro método de incorporación de cobalto fue la impregnación húmeda, que consiste en poner en contacto el soporte catalítico con una cierta cantidad de una solución del precursor metálico del promotor (sal de cobalto) manteniendo el sistema en agitación y calentando hasta evaporación del solvente. En este proceso, 200 mg de fibras de ceria o zirconia se impregnaron con 40 ml de una solución de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La cantidad de sal pesada fue tal que permitiera obtener catalizadores con dos porcentajes distintos de cobalto: 2 o 12% [expresado como Co/Co+CeO<sub>2</sub>, Co/Co+ZrO<sub>2</sub>].



Se realizó el calentamiento de la solución mientras se mantuvo bajo agitación para lograr la evaporación del agua y obtener un sólido, para esto se utilizó un baño térmico de glicerina a 90 °C, como se muestra en la **Figura 2.12**. El producto final se secó a 130 °C durante toda la noche y se calcinó a 600 °C durante dos horas, con rampa de calentamiento de 1 °C/min.



**Figura 2.12.** (a) Impregnación húmeda y (b) catalizador seco sin calcinar.

#### **2.2.2.6. Crecimiento de fibras en sistemas estructurados**

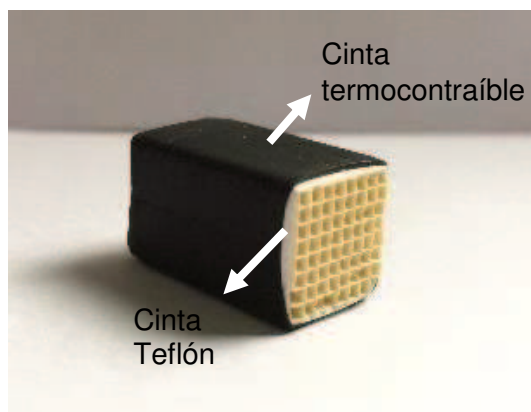
Además de sintetizar fibras aisladas por los métodos mencionados anteriormente, se indagó en el crecimiento de fibras de ceria sobre un sustrato, que en este caso el sustrato elegido fue el monolito de cordierita. El método utilizado (frecuentemente descrito en la literatura como “método in situ”) para que crezcan las fibras fue la síntesis hidrotermal, donde los monolitos se colocan junto a la solución que contiene el precursor en un recipiente, y el mismo se mantiene a una temperatura y tiempo determinado. El aumento de la presión en el interior del recipiente por evaporación del solvente facilita la interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis.

Para poder utilizar los monolitos de cordierita en síntesis se debe realizar un acondicionamiento a estos, explicándose a continuación:

Los trozos obtenidos del monolito inicial (**Figura 2.1 (a)**), se limpiaron en un baño ultrasónico de agua durante 30 min y luego de acetona por el mismo lapso de tiempo. Luego, se colocaron en estufa a 130 °C durante la noche. Esto

se hizo con el fin de eliminar cualquier contaminante que pudiera estar presente en ellos.

Con el fin de evitar que durante la síntesis crezcan las fibras sobre las caras externas de los monolitos de cordierita, estos sustratos se cubrieron por fuera con cinta de Teflón® y sobre ésta con una cinta termocontraíble (**Figura 2.13**).



**Figura 2.13.** Monolito de cordierita cubierto externamente con cinta de Teflón y cinta termocontraíble [3].

Para llevar a cabo la síntesis de fibras en los monolitos se usaron dos procedimientos diferentes, por un lado el Procedimiento A que hace referencia al uso de autoclave y por el otro lado el Procedimiento F que hace referencia al uso de frasco de vidrio para llevar a cabo la síntesis. No obstante, ambos procedimientos remiten al método de síntesis hidrotermal.

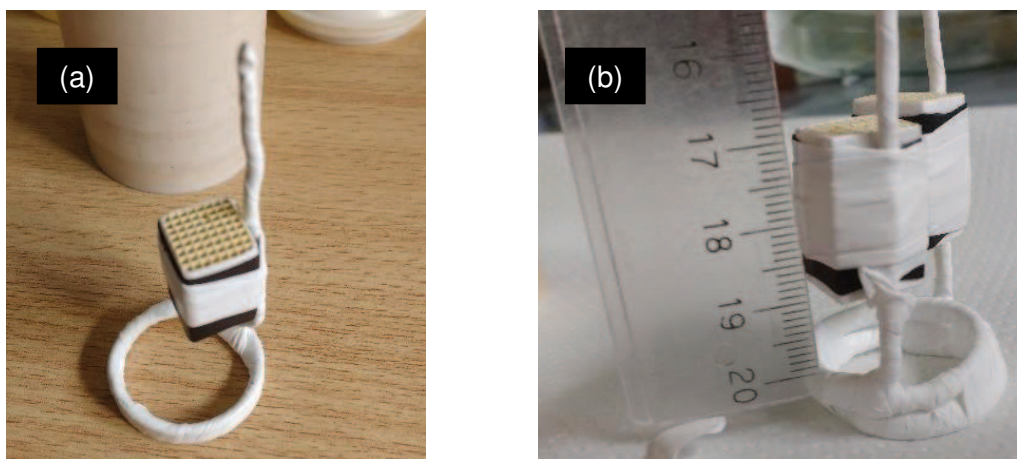
#### Procedimiento A:

Para llevar a cabo este procedimiento, fue necesario fabricar soportes con un tamaño especial de manera que el monolito se pudiera colocar en el autoclave (**Figura 2.14**), estos fueron diseñados con alambre y cubiertos de cinta teflón para que al colocarlas en la autoclave no interfirieran en la síntesis.



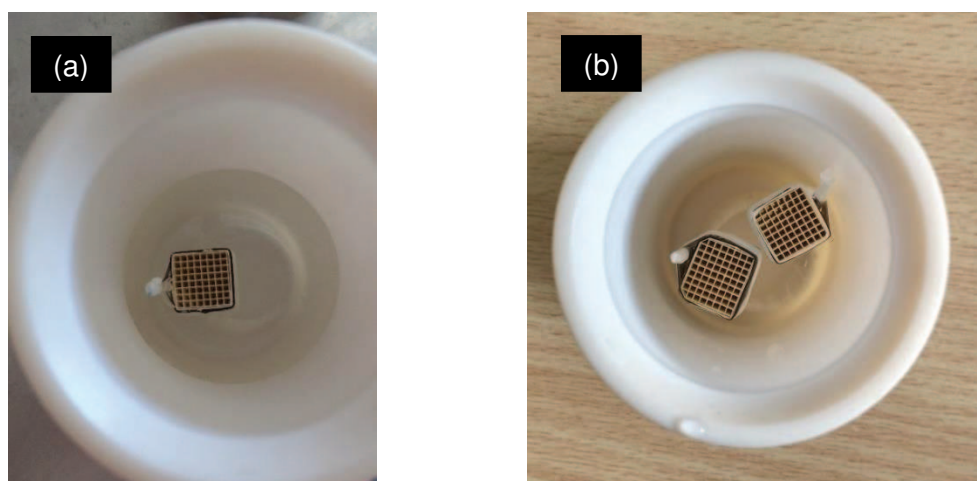
**Figura 2.14.** Imagen de los soportes armados para sostener los monolitos en el autoclave.

En la **Figura 2.15 (a)** se muestra como se sostiene el monolito en el soporte, esto se realiza mediante el uso de cinta Teflón y el monolito se coloca en forma vertical. En la **Figura 2.15 (b)** se puede observar que siempre se mantiene una altura de 1 cm desde la base del soporte al monolito. Se realizaron experiencias utilizando uno y dos monolitos adheridos al soporte. En el caso de usar dos monolitos fue necesario unir dos soportes como se muestra en la **Figura 2.16 (b)**, y luego se adhiere cada monolito a un soporte diferente.



**Figura 2.15.** Imágenes de (a) un monolito o (b) dos monolitos adheridos al soporte.

Luego de adherido el monolito al soporte, estos se colocan en el núcleo de teflón como muestran las **Figuras 2.16 (a)** y (b).



**Figura 2.16.** Imágenes de (a) un monolito y (b) dos monolitos adheridos en el soporte colocado en el núcleo de teflón.

Para llevar a cabo la síntesis de fibras se siguió el mismo procedimiento que se utilizó para la síntesis de fibras de ceria aisladas por el método hidrotermal. Para esto se colocó la solución conteniendo  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NaOH}$  y

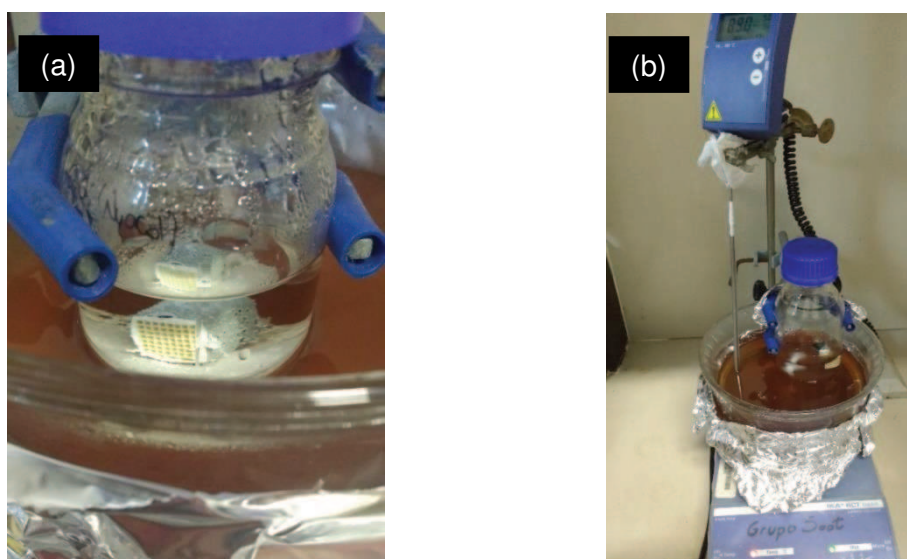
ácido cítrico en el núcleo de teflón junto al monolito (o monolitos) adherido al soporte. Las concentraciones utilizadas de las soluciones fueron estudiadas y se describen en el Capítulo 6. Luego se coloca la tapa de teflón al núcleo y se inserta en el autoclave de acero inoxidable. Este autoclave se lleva a la estufa a durante un tiempo y temperatura determinados.

Concurrido el tiempo de síntesis, se retira el autoclave y se coloca en un baño de agua para que se enfríe de inmediato y se detenga la reacción. Por último, se retiran los soportes con el/los monolitos, se retira el teflón que une el monolito al soporte y el monolito se lava con agua destilada para retirar sólido que se encuentra suelto y no adherido a las paredes del monolito. Por último, el monolito se calcinó a 600 °C durante 5 horas con rampa de calentamiento de 1 °C/ min, de esta manera se obtuvieron las fibras de ceria adheridas a las paredes del monolito.

#### Procedimientos F:

Este procedimiento usó un frasco de vidrio para realizar la síntesis de fibras, donde el frasco cumplió la misma función que el autoclave. Se colocó el monolito en el frasco y luego este último en un baño de glicerina para la síntesis.

Una parte importante del procedimiento es ubicar el monolito dentro del frasco, siendo necesario colocarlo en la zona cerca de las paredes de vidrio del frasco, no en el centro, de manera que al utilizar un buzo magnético no toque al monolito, como se muestra en la **Figura 2.17 (a)**.



**Figura 2.17.** Imágenes del (a) monolito ubicado en el frasco y (b) armado del equipamiento para realizar la síntesis de fibras.

En la **Figura 2.17 (b)** se puede observar cómo se armó el equipo para realizar la síntesis. Se utilizó un baño de glicerina colocado sobre una placa calefactora que controla la temperatura. Se colocó el frasco de vidrio en la zona media del baño y controlando que el nivel de las soluciones internas del frasco estén debajo del nivel de glicerina. En el caso de utilizar agitador magnético se controló que éste no toque al monolito.

La síntesis de fibras de ceria en los monolitos se realizó utilizando la síntesis hidrotermal. Para esto, se colocó la mezcla de soluciones ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , NaOH y ácido cítrico) en el frasco junto al monolito y se sonicó durante 30 minutos, este paso se realiza para que las soluciones logren penetrar en los canales del monolito y se eliminen las burbujas de aire que se producen. Luego, se colocó el buzo magnético (aunque se realizaron algunas experiencias sin agitación). Las concentraciones utilizadas de las soluciones se describen en el Capítulo 6. Se ubicó el frasco en el baño de glicerina y se mantuvo a cierta temperatura y tiempo. Una vez pasado el tiempo de síntesis se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se sacó el monolito con cuidado para lavarlo con agua destilada. Por último se calcinó en mufla a 600 °C durante 5 horas, con rampa de calentamiento de 1 °C/min.

### **2.3. Caracterización fisicoquímica de las fibras cerámicas aisladas y de las fibras desarrolladas sobre sistemas estructurados**

Mediante diferentes técnicas de caracterización, superficiales y volumétricas, se identificaron las especies presentes en los materiales fibrosos. También se analizaron las características de las fibras, como las propiedades texturales, morfológicas y cristalinas. A continuación, se detallan las técnicas empleadas durante el desarrollo de esta Tesis, junto a las condiciones de análisis bajo las cuales se operaron los equipos.

#### **2.3.1. Microscopio estereoscópico**

Fundamento de la técnica: Los microscopios estereoscópicos tienen la capacidad directa de aumento, a diferencia de los ópticos. Por ende, la imagen

ampliada se observa en el campo microscópico en el mismo plano que el objeto real. Éstos poseen la capacidad de observar el objeto en tres dimensiones.

Característica del equipo: Marca: Leica; Modelo: S8 APO.

¿Qué información se obtiene?: En el caso de las fibras realizadas por el método biomórfico, se utilizó como método general para observar el tamaño y morfología obtenida de las mismas. También se utilizó en los catalizadores estructurados para observar las fibras en los monolitos de cordierita, de esta manera se analizó el crecimiento y distribución de las mismas en distintas zonas del monolito. Además, se pudo evidenciar la presencia de canales bloqueados.

Condiciones de operación: La toma de imágenes en el caso de las fibras se realizó colocando cierta cantidad de fibras sobre un portamuestra. Fue muy útil para el caso de fibras biomórficas ya que fue un primer acercamiento a conocer la morfología y tamaño de las fibras. En el caso de los monolitos de cordierita, se cortaron a la mitad a lo largo de los canales y se colocó horizontalmente el trozo cortado en un portamuestras. Adicionalmente, se colocó el trozo verticalmente y se analizaron las áreas frontales del mismo.

### **2.3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Fundamento de la técnica: La microscopia electrónica de barrido (SEM) se basa en la imagen producida debido al bombardeo mediante un haz de electrones con energía de hasta 40 kV sobre la superficie de la muestra a analizar y permite el examen de estructuras tridimensionales y porosas. La interacción entre estos electrones y el sólido genera diversas señales que proporcionan diferentes informaciones acerca del material analizado. En un microscopio de barrido, el haz pasa a través de lentes condensadoras y del objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por bobinas, mientras que un detector cuenta el número de electrones de baja energía emitidos por cada punto de la superficie de la muestra analizada. Las lentes SEM no son parte del sistema de formación de imágenes sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son precisamente las dos grandes ventajas microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es lo que permite que las

imágenes de SEM puedan enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La señal procedente del detector de electrones secundarios se usa para modular la intensidad del haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla de un monitor de manera sincronizada con el barrido del haz sobre la muestra, formándose así la imagen. La magnificación de un equipo SEM puede ser de 500000 aumentos (con una resolución de nm) [4].

Característica del equipo: En esta Tesis se han utilizado tres microscopios SEM de diferentes marcas y modelos.

Marcas y modelos: FEI, modelo Inspect F50; Phenom World, modelo ProX y JEOL, modelo JSM-35C.

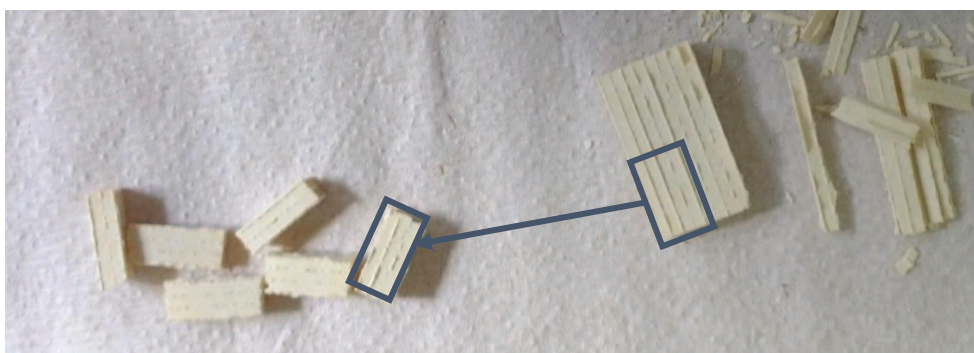
Las observaciones se realizaron bajo el modo electrones secundarios (JEOL y FEI) y modo electrones retrodispersados (Phenom World).

¿Qué información se obtiene?: Utilizando este microscopio se pudo analizar de manera precisa la morfología de las fibras realizadas, como el diámetro y longitud de las mismas. En el caso de los catalizadores estructurados se determinó la distribución y morfología de las fibras que crecieron a lo largo de los canales. Además, se observaron las zonas donde se encuentran los puntos de unión en búsqueda de posibles acumulaciones como también zonas en la que no crecieron fibras.

Condiciones de operación: En este caso, la obtención de las micrografías varió dependiendo de la muestra que se analizaba. En el caso de las muestras de fibras, estas se trataron como si fueran polvos. Existen dos formas de preparar las muestras para realizar esta técnica, una de ellas es colocar la muestra sobre el portamuestra que tiene una cinta de carbono con pegamento, permitiendo que las fibras queden adheridas y luego el exceso se saca con un soplete de aire. La otra forma, fue colocando agua y alcohol (50/50) en un tubo Eppendorf junto a una cantidad pequeña de la muestra y sonicando el tubo. Luego, se sacó una gota de la muestra en suspensión y se colocó en el portamuestra, dejándolo secar a temperatura ambiente. Las muestras sintetizadas en esta Tesis fueron recubiertas con oro ya que no son conductoras (al ser cerámicas). Esto se lleva a cabo debido a que las muestras no conductoras acumulan cargas eléctricas cuando son irradiadas con electrones,

y esto influye sobre las señales de los electrones y por lo tanto deteriora la imagen.

Las micrografías de los catalizadores estructurados se realizaron con el microscopio Phenom World. Este microscopio posee un modo de reducción de cargas, por lo que las muestras analizadas en este equipo no requirieron de recubrimiento con oro. Por otro lado, admite tamaños de muestra de hasta 25 mm de ancho y 35 mm de altura. Es por ello que en este caso los monolitos se cortaron a la mitad, en dirección paralela a los canales, y luego se cortó un cuarto de esta porción, como se indica en la **Figura 2.18**. En todas las micrografías se utilizó una tensión de aceleración de 5 - 20 kV en el equipo.



**Figura 2.18.** Esquema de la obtención de la muestra.

### 2.3.3. Difracción de Rayos X (XRD)

Fundamento de la técnica: Esta técnica se fundamenta en el fenómeno de difracción que se produce cuando un haz monocromático de rayos X interactúa con un cristal. En los cristales, la distribución espacial de los átomos es de manera ordenada y sigue un patrón que se repite. Cuando la distancia entre estos átomos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X incidentes (Ley de Bragg) se produce la interferencia constructiva y por ende, la difracción. Para encontrar los ángulos en los que se produce la difracción, se va girando el cristal y se registra la radiación obtenida. Así, se genera un difractograma en el cual aparecen una serie de picos característicos de la estructura cristalina analizada [4].

Característica del equipo: Marca: Shimadzu; Modelo: XD-D1. Ánodo de Cobre (Cu  $\alpha$ = 1,54 Å)



¿Qué información se obtiene?: Mediante la difracción de rayos X de las fibras y de los monolitos catalíticos obtenidos se pueden identificar las fases cristalinas presentes en los mismos y el tamaño de cristalita de la especie que corresponda. Las dimensiones de la cristalita (en nm) se pueden estimar a partir de la siguiente ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde  $\beta$  es el ancho de un pico seleccionado (generalmente el de mayor intensidad) y se calcula mediante la fórmula  $\beta^2 = B^2 - b^2$ , donde B es el ancho experimental (fwhm) del pico y b es una corrección debida al instrumento. K es un factor de forma del cristal (0.7-1, normalmente 0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente (en nm) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg del pico considerado.

Condiciones de operación: En general, para todos los catalizadores las condiciones de trabajo fueron: voltaje de 30 kV, corriente de 40 mA, rango de  $2\theta$  de 10° a 80° y velocidad de barrido de 2°/min.

Por otro lado, las disposiciones de las muestras variaron en cuanto al sustrato utilizado. Las muestras de fibras catalíticas aisladas fueron tratadas como polvos, por lo cual se colocaron en un portamuestra de vidrio. En el caso de los monolitos, al igual que en las otras técnicas de caracterización, los monolitos se cortaron a la mitad en dirección paralela a los canales y cuidadosamente se retiraron todos los restos de pared que hubieran quedado con el fin de obtener una superficie lo más plana posible. Luego, este trozo se colocó en un portamuestras de cartón diseñado para sostener la muestra de forma vertical (**Figura 2.19**).



Figura 2.19. Disposición de los monolitos de cordierita para su análisis por DRX.

### 2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y STEM)

Fundamento de la técnica: Un microscopio electrónico utiliza electrones acelerados como fuente de irradiación. Debido a que la longitud de onda de un electrón puede ser hasta 100.000 veces más corta que la de los fotones de la luz visible, este tipo de equipo posee un mayor poder de resolución que los microscopios ópticos. En el microscopio TEM, la muestra es atravesada por el haz de electrones lo cual permite resoluciones mayores, hasta 0,5 Angstroms. Debido a esta forma de operación, la preparación de la muestra es crucial para obtener buenas imágenes.

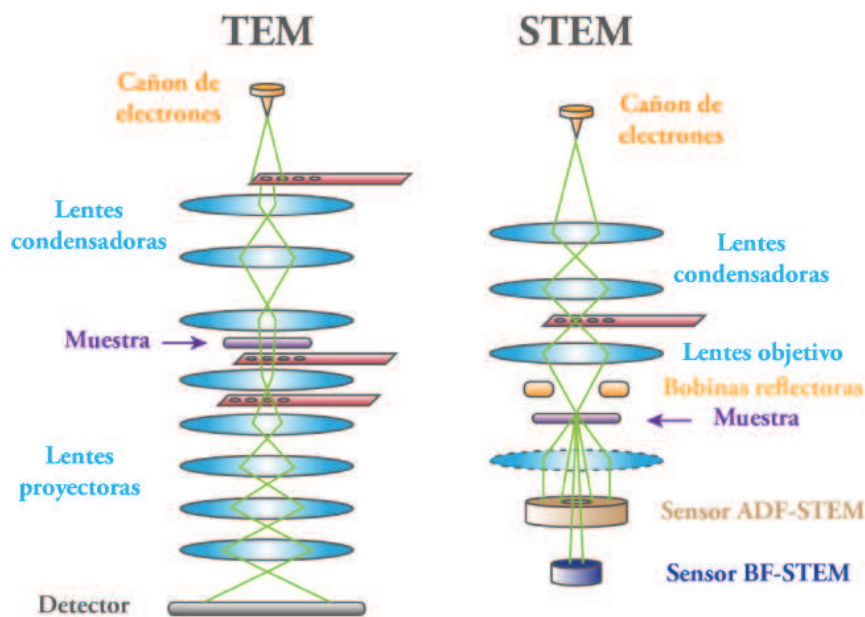


Figura 2.20. Esquema simplificado de los equipos TEM y STEM.

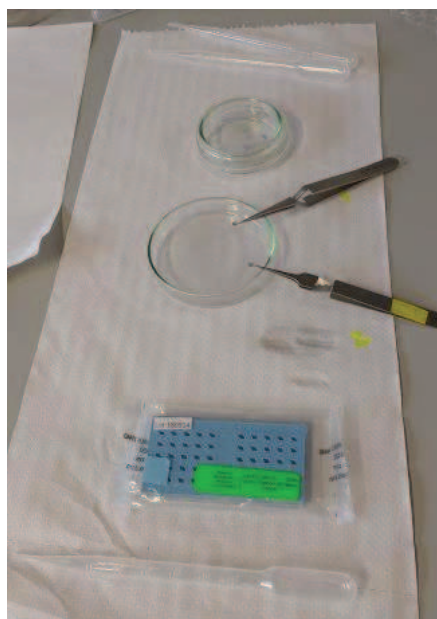
En el equipo TEM convencional (**Figura 2.20**), se genera un haz de electrones que se converge mediante las lentes condensadoras en un haz con un ángulo de convergencia determinado, que determina la magnificación. Este haz atraviesa la muestra donde se produce la interacción entre los electrones y la muestra. El haz de electrones que atraviesa la muestra, se aumenta utilizando las lentes proyectoras para obtener la imagen de microscopía. En la microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM), el haz de electrones se concentra en un pequeño punto mediante las lentes objetivo. Este haz de electrones concentrado realiza un barrido sobre la muestra gracias a unas bobinas reflectoras, igual que en la microscopía SEM. Los electrones que atraviesan la muestra pueden clasificarse en: electrones que se dispersan de manera elástica sin perder energía (ángulo de dispersión bajo) y los electrones que se dispersan inelásticamente perdiendo energía (ángulo de dispersión alto). La intensidad de los electrones con alto ángulo de dispersión se detecta mediante un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field). Esta intensidad es proporcional al peso atómico de los elementos de la muestra. Mediante la realización de un barrido del haz sobre la muestra, gracias a unas bobinas deflectoras, puede obtenerse una imagen de resolución atómica donde el contraste está relacionado con el número atómico del elemento.

Característica del equipo: Marca y modelo TEM: FEI® Tecnai T20; Marca y modelo y STEM: FEI® Tecnai F30.

¿Qué información se obtiene?: La microscopía electrónica de transmisión permite la caracterización de la morfología y el tamaño de las fibras con altas magnificaciones. Estas técnicas se pueden utilizar en muestras fibrosas o en polvo pero no se pueden utilizar en sistemas estructurados. La técnica STEM se utilizó en las fibras mixtas de óxidos (Co/Ce y Co/Zr), ya que permite determinar la presencia de aglomeración o dispersión del óxido de cobalto en los soportes de ceria y zirconia.

Condiciones de operación: Las muestras para TEM y STEM deben tener un espesor muy pequeño (del orden entre 200 y 400 nm) para que estas puedan ser atravesadas por el haz de electrones. Para la preparación de las muestras en dispersión, se depositó una gota de la dispersión (de las fibras en alcohol)

sobre una rejilla y se dejó evaporar. Las rejillas utilizadas son de cobre de 3 mm de diámetro con recubrimiento de carbono. En la **Figura 2.21** se muestran las rejillas utilizadas y las rejillas con la suspensión que se dejó secar a temperatura ambiente mientras son sostenidas por una pinza especial. El equipo TEM se utilizó con una fuente de electrones de 200 kV y el STEM se utilizó con una fuente de electrones de 300 kV.



**Figura 2.21.** Preparación de las muestras para el análisis en TEM.

### **2.3.5. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X por energía dispersiva (EDXRF)**

Fundamento de la técnica: Esta técnica utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación incidente o primaria expulsa electrones de las capas interiores del átomo. Los electrones que se encuentran en las capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación fluorescente o secundaria. La longitud de onda para esta radiación es característica de cada elemento químico.

Características del equipo: Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de Rayos X por dispersión en energía dispersiva marca Shimadzu y modelo EDX-720. El rango de detección permite medir desde el Al<sup>13</sup> hasta el U<sup>92</sup>. Posee

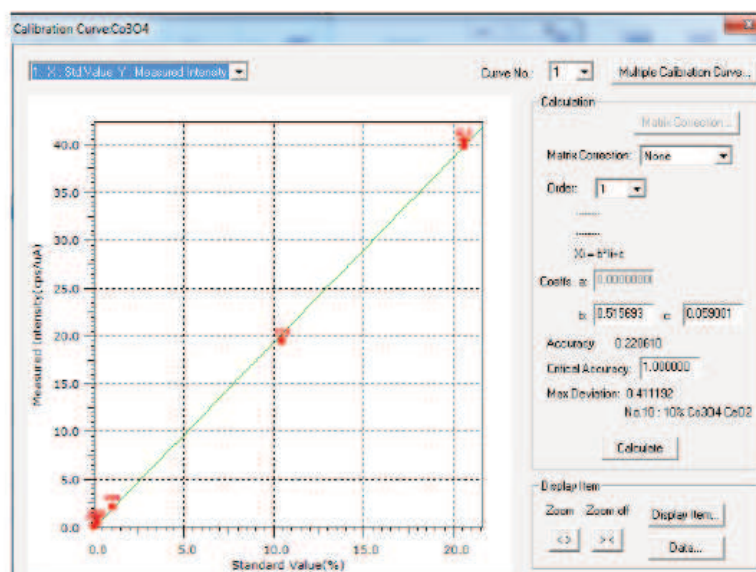
una fuente de Rayos X de Rh de 50 W y un detector con alta resolución energética de Si (Li), además de cinco filtros primarios de rayos X.

¿Qué información se obtiene?: Mediante esta técnica se determinó la presencia del óxido  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en las fibras catalíticas de  $\text{Co}/\text{CeO}_2$ . Además, permitió el análisis cuantitativo que se realizó con una curva de calibrado realizada por el Dr. Leonardo Peiretti en su Tesis [5], utilizando patrones de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CeO}_2$  mezclados mecánicamente mediante un mortero de ágata. La **Tabla 2.2** resume los valores de fracción másica de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparados y sus equivalentes valores de fracción molar.

**Tabla 2.2.** Patrones utilizados en la calibración para cuantificar cobalto en las fibras mixtas  $\text{Co},\text{Ce}$  mediante EDXRF.

Fracción másica de $\text{Co}_3\text{O}_4$	Fracción molar de $\text{Co}_3\text{O}_4$
0,0020	0,043
0,0108	0,0229
0,1049	0,2008
0,2057	0,357

También, se incluyó una muestra de  $\text{CeO}_2$  en polvo (sin  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) para medir la ordenada al origen de la recta. En la **Figura 2.22** se muestran los datos obtenidos de la calibración.



**Figura 2.22.** Recta de calibrado para la medida de  $\text{Co}$  en mezclas con  $\text{CeO}_2$  mediante EDXRF.

### 2.3.6. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Fundamentos de la técnica: Esta espectroscopia se basa en la interacción entre un haz de fotones con una energía superior a la de enlace de los electrones de los átomos y la muestra. Como consecuencia, los electrones de la muestra salen eyectados con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón (respecto a la energía de enlace). La energía cinética medida es función de la energía del fotón, de la energía de enlace del electrón y de la función trabajo del espectrómetro [3]. Su profundidad de análisis es de aproximadamente 5 nm, por lo que la información extraída mediante esta técnica proviene de la superficie de la muestra. Asimismo, debido a que este haz incidente es de alta energía y libera electrones de las capas más internas de los átomos, esta técnica se puede utilizar para identificar y cuantificar los elementos presentes en una muestra a nivel superficial.

Características del equipo: Marca: Specs, Analizador hemisférico: PHOIBOS 150.

¿Qué información se obtiene?: Mediante el análisis de estos espectros se pueden determinar los elementos presentes en la superficie de la muestra, el estado de oxidación de las especies y el ambiente químico en el que se encuentran. Cada elemento posee una señal característica, la cual dependiendo de su energía de enlace y forma, brinda este tipo de información. Además, se puede llevar a cabo la cuantificación relativa a nivel superficial.

Condiciones de operación: Los espectros XPS fueron obtenidos en modo FAT, con una energía de paso de 30 eV y una fuente dual de Al/Mg a 200 W. Previamente a los análisis, todas las muestras fueron evacuadas en vacío a  $10^{-3}$  mbar a 200 °C por 10 min en la cámara del mismo. Luego, fueron evacuadas por 2 h en ultra alto vacío ( $\approx 10^{-9}$  mbar). Los datos se procesaron con el software CASAXPS utilizando el C 1s en 284,6 eV.

### 2.3.7. Espectroscopia Láser Raman (LRS)

Fundamentos de la técnica: En esta técnica, la muestra es irradiada con un láser cuya longitud de onda puede ser cualquiera, entre ultravioleta, visible e

infrarroja. La interacción entre la radiación incidente y la muestra genera la excitación de las moléculas presentes en la misma. Generalmente, las moléculas se relajan y vuelven a su estado energético original. Pero, si se relajan a un estado diferente del inicial entonces la energía liberada será diferente a la absorbida, de manera que ha habido un intercambio de energía que da lugar al fenómeno Raman. Así, en la espectroscopia Raman se miden frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y la correspondiente al haz dispersado. Las vibraciones que son activas en Raman son aquellas en las cuales hay un cambio en la polarizabilidad de los enlaces [4].

Características del equipo: Marca: Horiba - Jovin - Yvon, Modelo: LabRam.

¿Qué información se obtiene?: Con esta técnica se pueden analizar los modos de vibración de los enlaces que sean activos a la misma, por lo tanto es una herramienta importante para esclarecer la estructura molecular. En este trabajo se determinaron las especies presentes en las fibras catalíticas y en las fibras que crecieron en las paredes de los monolitos.

Condiciones de operación: Todos los espectros fueron obtenidos con una longitud de onda de excitación de 532,13 nm y una potencia del láser de 30 mW. Para ello, en el caso de las fibras aisladas, estas fueron colocadas en una prensa previo a ser colocadas en el portamuestras. En el caso de los catalizadores estructurados, se tomaron trozos de monolitos y se obtuvieron los espectros para distintas zonas de los mismos.

### **2.3.8. Análisis termogravimétrico (TGA)**

Fundamento de la técnica: El análisis termogravimétrico es una técnica mediante la cual se determina la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. El método termogravimétrico dinámico consiste en calentar la muestra, en una corriente gaseosa, con una rampa de temperatura controlada. La corriente gaseosa puede ser de gas inerte o reactivo con el sólido. Las curvas obtenidas representan la variación de la masa en función de la temperatura.

Características del equipo: Marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851.

¿Qué información se obtiene?: En esta Tesis se utilizó el análisis de TGA para suministrar información relativa a comprobar la completa eliminación del polímero en las nanofibras (síntesis electrohilado) y comprobar la obtención de los óxidos a las temperaturas de calcinación elegidas en las fibras.

Condiciones de operación: Los análisis se efectuaron con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en flujo de aire (60 ml/min), desde 30 a 900 °C. Las muestras se depositaron dentro de un crisol de alúmina de 30 µL sin tapa.

### **2.3.9. Reducción a temperatura programada con CO (CO-TPR)**

Fundamento de la técnica: Esta técnica se basa en la reducción de un óxido metálico con una corriente gaseosa reductora, a medida que aumenta la temperatura. En este caso, el gas reductor es CO diluido en un gas inerte. Se obtiene un perfil de reducción el cual incluye una o varias señales que aparecen a diferentes temperaturas, correspondiendo cada una de ellas a la reducción de una especie particular.

Características del equipo: El equipo utilizado será descrito en la Sección 2.4.1. Básicamente consta de un reactor de cuarzo calefaccionado con un horno y de un sistema de alimentación de gases (CO diluido en He), analizándose los gases de salida en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con columna Porapak Q.

¿Qué información se obtiene?: A partir de los perfiles obtenidos para los catalizadores de la intensidad de CO<sub>2</sub> generado en función de la temperatura se pueden analizar las distintas especies reducibles presentes en las fibras catalíticas.

Condiciones de operación: Para obtener los perfiles de reducción se utilizó una mezcla de CO (1%) diluido en He con un caudal total de 30 ml/min. La rampa de calentamiento fue de 5 °C/min, desde temperatura ambiente a 600 °C. En el reactor se colocaron 50 mg de la muestra, a la cual no se le realizó ningún pretratamiento.



### 2.3.10. Superficie específica (BET)

Fundamentos de la técnica: La adsorción física es un proceso exotérmico, donde las moléculas de un gas se unen a la superficie de un sólido debido a interacciones débiles entre ellos. La cantidad de gas adsorbido por un sólido a temperatura constante para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. La forma más común de calcular el área superficial de un sólido a partir de una isoterma de adsorción es el método de BET, cuyo nombre procede de las iniciales de los investigadores que lo desarrollaron (Brunauer, Emmett y Teller) [4]. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C-1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273,15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P<sub>0</sub> es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K, V<sub>m</sub> es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V<sub>m</sub>), se obtiene a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N<sub>2</sub> adsorbida (0.162 nm<sup>2</sup>).

Características del equipo: En esta Tesis se utilizaron dos equipos con diferente modelo e igual marca.

Marca y Modelo: Micromeritics, TriStar 3000; Micromeritics, ASAP 2020.

¿Qué información se obtiene?: En los catalizadores resulta importante el dato de la superficie específica, ya que existe una relación entre una gran superficie específica y el comportamiento catalítico de los catalizadores sólidos. También, se pueden determinar los valores de superficie específica luego de

estar sometidos a reacción los catalizadores, lo que permite determinar sinterización o desactivación del catalizador.

Condiciones de operación: Las muestras fueron evacuadas previamente a 300 °C por 8 horas bajo vacío. Las isotermas se determinaron utilizando N<sub>2</sub> como adsorbente a 77 K (-196,15 °C) y el área superficial específica se calculó aplicando la ecuación BET para los puntos donde es válida ( $0,05 < p/p_0 < 0,35$ ).

### **2.3.11. Ensayos de adherencia de las fibras catalíticas a los sustratos**

Fundamento de la técnica: Este método consiste en someter el catalizador estructurado a un baño ultrasónico a temperatura ambiente durante un lapso de tiempo de modo de simular condiciones de alta vibración [3].

¿Qué información se obtiene?: Este ensayo es de gran importancia al estudiar catalizadores estructurados ya que brinda información acerca de la adherencia de las fibras desarrolladas sobre los monolitos.

Condiciones de operación: Se colocó el catalizador estructurado en un tubo de centrífuga cargado con acetona y se sometió a ultrasonido durante 30 min. Luego se secó en estufa a 130 °C y se pesó. Esto se repitió hasta peso constante. La pérdida de masa se refirió a la masa de capa catalítica agregada (esto es, masa de fibras crecidas sobre las paredes del monolito).

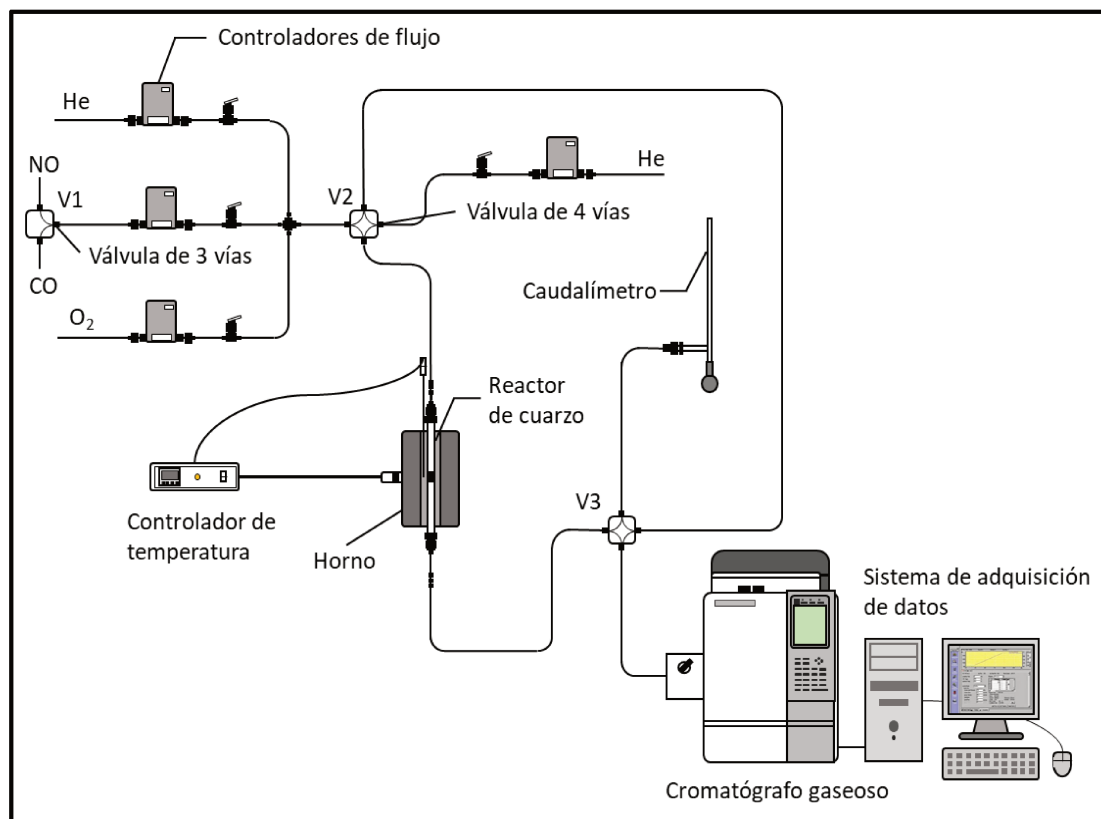
## **2.4. Desempeño catalítico en las reacciones de combustión de hollín y de oxidación de monóxido de carbono**

### **2.4.1. Equipos utilizados para las evaluaciones catalíticas**

Para ambas reacciones de oxidación se utilizó el mismo equipo con algunas modificaciones que se explican oportunamente. En la **Figura 2.23** se muestra un esquema del equipo utilizado.

Para la evaluación de las fibras catalíticas se utilizó un sistema de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases, como se muestra en la **Figura 2.23**. Este equipo está diseñado para poder trabajar de dos formas: evaluación catalítica en la oxidación de CO u oxidación de hollín. Para ello se utilizan dos corrientes de alimentación al reactor, una de ellas es CO+He y la otra NO+O<sub>2</sub>+He, para las

reacciones nombradas anteriormente. Además, existe otra corriente de alimentación de He (gas inerte) para el cromatógrafo gaseoso.



**Figura 2.23.** Esquema del sistema de evaluación catalítica utilizado.

A continuación se explica cada parte del sistema teniendo en cuenta cada reacción.

1) Gases utilizados:

*Óxido nítrico (NO)* (5% diluido en He): Este gas fue utilizado como reactivo para la reacción de combustión de hollín, el cual en presencia de O<sub>2</sub> genera NO<sub>2</sub>, de mayor poder oxidante que el O<sub>2</sub>.

*Monóxido de carbono (CO)* (6% diluido en He): Este gas fue utilizado como reactivo para la reacción de oxidación de CO.

*Oxígeno (O<sub>2</sub>)*: El oxígeno fue el otro reactivo utilizado para ambas reacciones. Este gas es de grado 2.8 (99,8% de pureza). La principal impureza es H<sub>2</sub>O (<10 ppm).

*Helio (He) (de reacción):* El He de reacción se utilizó en el flujo de alimentación, junto con el NO y el oxígeno o junto al CO. El grado de este gas fue de 5.0 (99,999% de pureza).

*Helio (He) (carrier):* Este helio se utilizó como carrier para el cromatógrafo de gases y está directamente conectado a este equipo. El grado del mismo fue de 5.0 (99,999% de pureza).

2) Controladores de flujo:

Se utilizaron controladores de flujo marca MKS®.

*He de reacción:* 0 – 200 cm<sup>3</sup>/min.

*Oxígeno:* 0 – 10 cm<sup>3</sup>/min

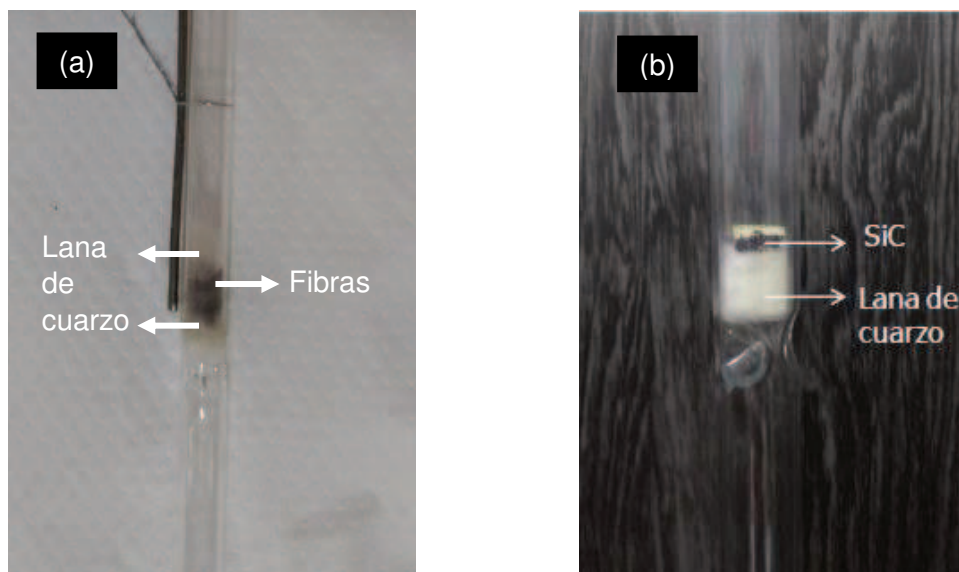
*Óxido nítrico/Monóxido de carbono:* 0 – 50 cm<sup>3</sup>/min

3) Controlador de temperatura:

Se utilizó un controlador de temperatura marca Novus 1100 al cual se le acopló la termocupla K.

4) Reactor:

Todas las fibras catalíticas se evaluaron en un reactor de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. En la **Figura 2.24 (a)** se muestra el armado del reactor, el cual consiste en colocar una primera capa de lana de cuarzo suficiente para que luego las fibras que se colocan sobre ellas queden en el lugar. Por último, se coloca una capa de lana de cuarzo sobre las fibras para que el lecho quede fijo.



**Figura 2.24.** Armado del reactor cuando se evaluaron **(a)** las fibras catalíticas y **(b)** los monolitos cerámicos [3].

Para la evaluación de los catalizadores estructurados se utilizó un reactor de cuarzo de 16 mm de diámetro interno. Para ubicar el monolito dentro del reactor, en primer lugar se recubrió el mismo por fuera hasta la mitad de su altura con lana de cuarzo. Luego, éste fue colocado dentro del reactor y sobre la lana de cuarzo se colocó SiC muy fino (**Figura 2.24 (b)**). Esto, se hizo con el objetivo de forzar a los gases de alimentación a pasar a través de los canales que contienen el cubrimiento catalítico y no por fuera del monolito.

##### 5) Cromatógrafo gaseoso:

Los gases a la salida del reactor fueron analizados con un cromatógrafo gaseoso, marca Shimadzu, modelo GC 2014. Este equipo posee un detector de conductividad térmica (TCD) cuyo filamento es de tungsteno-renio. Las condiciones de operación se muestran a continuación:

*Corriente:* 100 mA

*Temperatura de la columna:* 37 °C

*Temperatura del inyector:* 100 °C

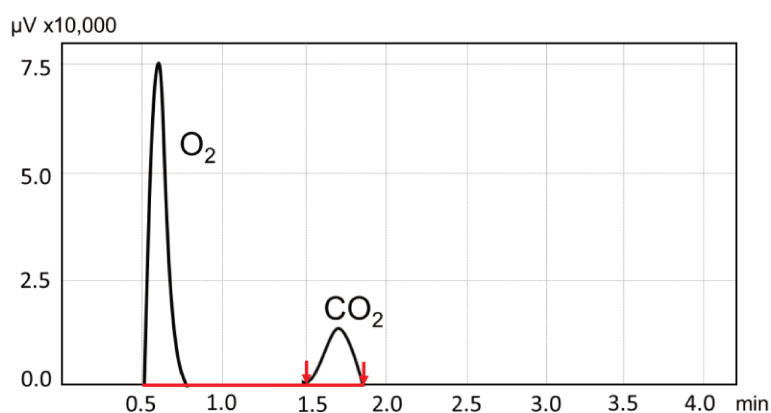
*Temperatura del detector:* 47 °C

*Columna:* empacada, de acero inoxidable de  $\varnothing = 1/8''$ ; relleno de Porapak Q.

*Caudal del carrier:* 50 cm<sup>3</sup>/min

##### 6) Procesamiento de los datos:

En la **Figura 2.25** se observa un cromatograma típico de los obtenidos en cada uno de los análisis realizados con el cromatógrafo gaseoso, en el que se observan los picos de O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

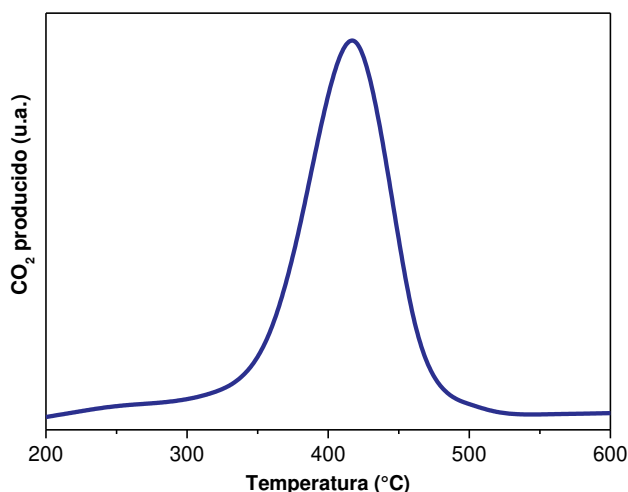


**Figura 2.25.** Cromatograma típico obtenido en las experiencias realizadas.

Las curvas de TPO obtenidas durante la reacción de combustión de hollín diésel se construyen graficando el área del pico de CO<sub>2</sub> ( $A_{CO_2}$ ), obtenido del cromatograma, en función de la temperatura. Debido a que experimentalmente no se puede asegurar cargar la misma cantidad de hollín en todas las muestras analizadas, se realizó una normalización de las áreas de CO<sub>2</sub> obtenidas. Para ello, se realizó la siguiente consideración: el área total ( $A_T$ ) surge al integrar la gráfica completa de  $A_{CO_2}$  en función de la temperatura entre  $T_i = 200$  °C y  $T_f = 600$  °C (Ecuación 2.3.).

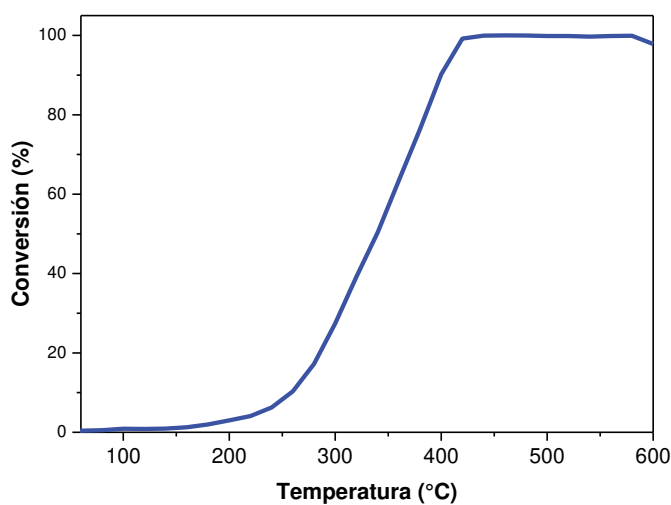
$$A_T = \int_{T_i}^{T_f} A_{CO_2} \cdot dT \quad \text{Ecuación 2.3.}$$

Por lo cual se dividió el área de los picos de CO<sub>2</sub> ( $A_{CO_2}$ ) por el  $A_T$ , obteniéndose así la concentración de CO<sub>2</sub> normalizada para cada temperatura. Entonces para las curvas de TPO normalizadas se graficó la concentración de CO<sub>2</sub> normalizada en función de la temperatura, donde el valor máximo de cada curva indica la temperatura a la cual la velocidad de combustión del hollín es máxima ( $T_M$ ), como se muestra en la **Figura 2.26**.



**Figura 2.26.** Curvas típicas de TPO normalizadas para la reacción de combustión de hollín.

En el caso de la reacción de oxidación de CO, se realizaron curvas de conversión en función de la temperatura, como se muestra en la **Figura 2.27**. Para calcular la conversión a cualquier temperatura, se tuvo en cuenta que cuando el área del pico de CO<sub>2</sub> en el cromatograma se mantiene constante (y no se modifica al aumentar la temperatura), la misma corresponde a la oxidación total del CO, por lo que todo el CO<sub>2</sub> desprendido durante el ensayo de TPO a esa temperatura corresponderá a la oxidación de todo el CO alimentado. Teniendo en cuenta esto, la conversión ( $C_{Ti}$ ) a cualquier temperatura ( $T_i$ ) se calculó a través del cociente entre el área de CO<sub>2</sub> de la temperatura de análisis ( $T_i$ ) y el área de CO<sub>2</sub> cuando se vuelve constante.



**Figura 2.27.** Gráficas típicas de conversión de CO versus la temperatura.

El desempeño de los catalizadores evaluados en la reacción de oxidación del CO, se infiere a través de comparar las temperaturas correspondientes a distintos porcentajes de conversión, generalmente se utilizan  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , que corresponden a la temperatura a la cual se convierte el 10, el 50 y el 90% del CO, respectivamente.

## 2.4.2. Descripción de las experiencias

### 2.4.2.1. Estudio de la combustión de hollín diésel

Para el estudio de los catalizadores en esta reacción se utilizó la mezcla de gases de  $O_2$  (18%) y NO (0,1%) diluido en Helio, con un flujo total de 20 ml/min. En el caso de las fibras, se les impregnó el hollín y se colocaron 50 mg en el reactor de 6 mm. En el caso de los monolitos, se les impregnó el hollín y se colocaron en el reactor de 16 mm. Las experiencias fueron realizadas con una rampa de temperatura de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C.

Previamente a realizar la evaluación catalítica anteriormente descrita, se generó el hollín diésel, con el que se realizó la impregnación en las fibras y monolitos. A continuación, se detallan estos procedimientos.

#### Obtención del hollín diésel

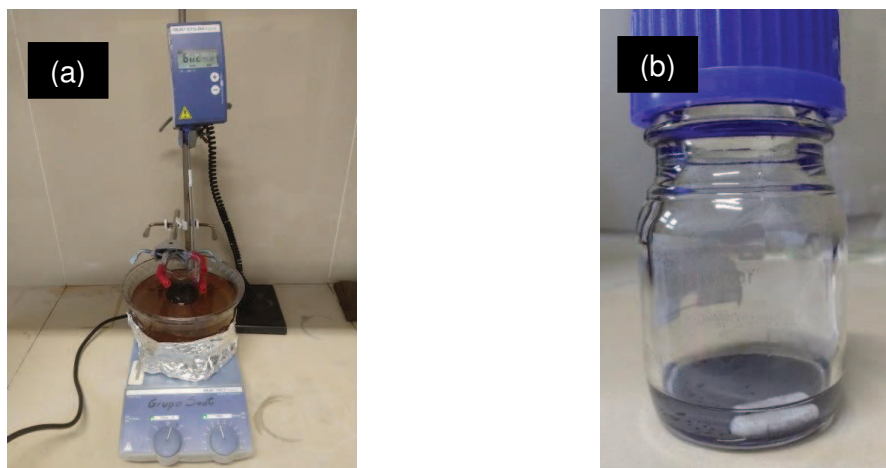
El quemado de combustible comercial diésel (YPF, Argentina) en un vaso de precipitados de 1 litro permitió obtener las partículas de hollín. Una vez que el combustible se quemó por completo, se recogió el hollín de las paredes del vaso y se secó en estufa a 120 °C durante 72 h [6]. Luego, se dispersó este material particulado en el solvente n-hexano utilizando un baño de ultrasonido.

#### Impregnación de hollín en las fibras

Para realizar el contacto entre el hollín y el catalizador se realizó una impregnación húmeda con n-hexano, y el equipamiento utilizado se muestra en la **Figura 2.28 (a)**. Este tipo de contacto se considera intermedio entre el débil e íntimo. Las fibras catalíticas se colocaron en un frasco de vidrio junto a una cierta cantidad de hollín de manera que se cumpla la relación 1/20 de hollín/catalizador. Luego, se le agrega n-hexano a esta mezcla sólida hasta taparlo y se agrega el



buzo magnético, como se observa en la **Figura 2.28 (b)**. Mediante el calentamiento a 60 °C y la agitación se realizó la evaporación del n-hexano hasta obtener el sólido seco. Por último, se retiró el sólido del frasco para ser reservado hasta el momento del uso.



**Figura 2.28.** (a) Equipo armado para la impregnación de hollín en fibras. (b) Imagen de frasco con fibras, hollín y hexano.

### **Impregnación de hollín en los monolitos**

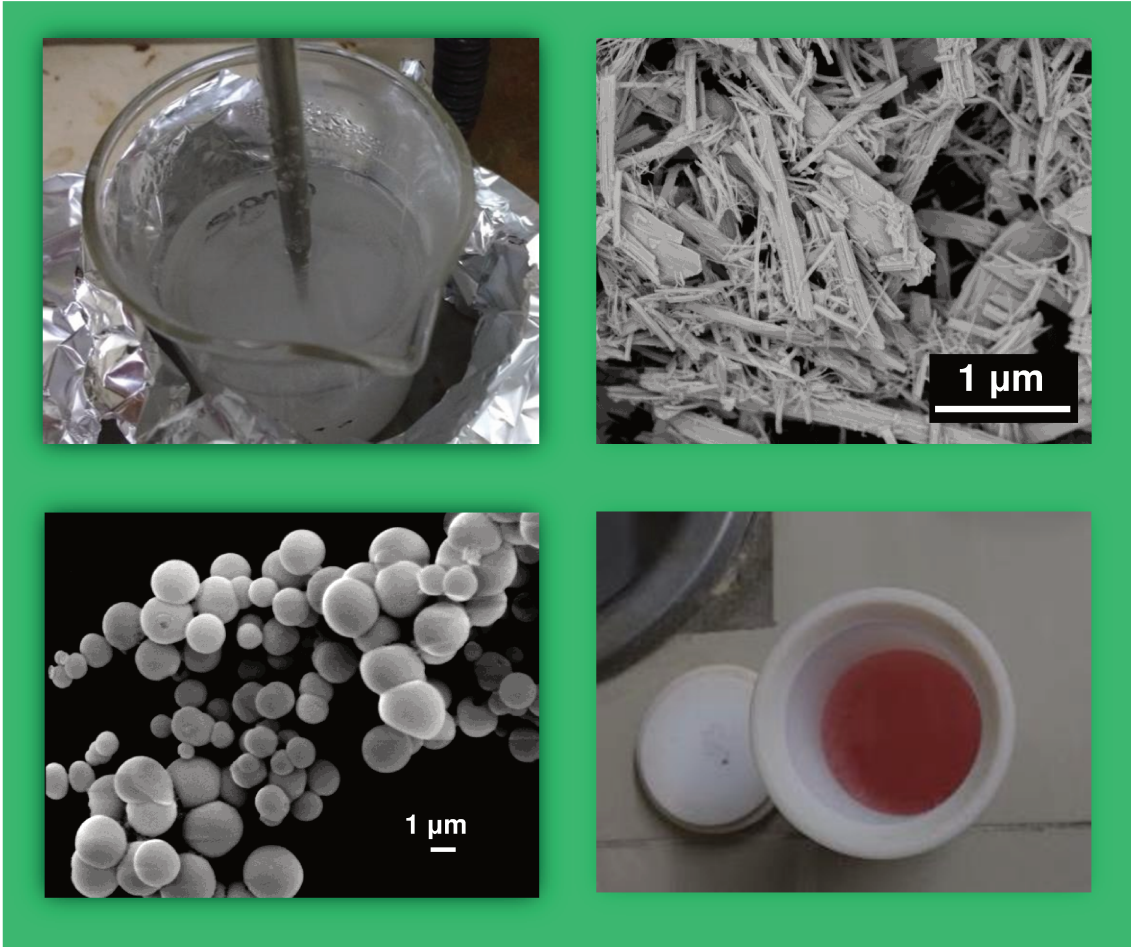
Para realizar el contacto entre el hollín y las fibras del catalizador estructurado se utilizó una suspensión de hollín en n-hexano. Esta suspensión fue de 600 ppm y al momento de hacer la suspensión se sonicó aproximadamente 4 horas para que el material particulado se disperse en el n-hexano. Al momento de utilizar la suspensión se sonicó nuevamente, por menor tiempo, aproximadamente 1 hora. El monolito se introdujo en la suspensión por 10 segundos, se retiró y se secó en estufa en forma horizontal (sobre un cápsula de vidrio) durante 24 horas a 80 °C.

#### **2.4.2.2. Estudio de la oxidación de CO**

El mismo equipo que se utilizó para la combustión de hollín también se utilizó para la reacción de oxidación de CO, con algunos cambios en los gases de reacción. La mezcla reactiva de gas utilizada fue de CO (1%) y O<sub>2</sub> (2%) diluido en He, siendo el flujo total de 30 ml/min. Se colocaron 50 mg de las fibras catalíticas en el reactor de cuarzo de 6 mm. En el caso de los sistemas estructurados se utilizó el reactor de cuarzo de 16,3 mm. La rampa de temperatura fue de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta los 600 °C.

## 2.5. Referencias

- [1] I. Moreno, N. Navascues, S. Irusta, J. Santamaria, Electrospun Au/CeO<sub>2</sub> nanofibers: A highly accessible low-pressure drop catalyst for preferential CO oxidation, *J. Catal.* 329 (2015) 479–489. doi:10.1016/j.jcat.2015.06.011.
- [2] Y. Zhao, Y. Tang, Y. Guo, X. Bao, Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers, *Fibers Polym.* 11 (2010) 1119–1122. doi:10.1007/s12221-010-1119-0.
- [3] P. Brussino, Tesis Doctoral, Deshidrogenación oxidativa de etano empleando catalizadores estructurados. Efecto de la síntesis de la película y la geometría del sustrato en el desempeño catalítico, Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral, 2018.
- [4] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales, 2011.
- [5] L.F. Peiretti, Tesis Doctoral, Desarrollo de nanopartículas de óxidos simples, óxidos mixtos y metálicas para su utilización en procesos catalíticos, Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral, 2015.
- [6] V.G. Milt, E.D. Banús, M.A. Ulla, E.E. Miró, Soot combustion and NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/ZrO<sub>2</sub>, *Catal. Today.* 133–135 (2008) 435–440. doi:10.1016/j.cattod.2007.11.013.



# Capítulo 3

## Catalizadores fibrosos sintetizados por método hidrotermal



### **3. CATALIZADORES FIBROSOS SINTETIZADOS POR MÉTODO HIDROTERMAL**

#### **3.1. Introducción**

Entre los posibles métodos para sintetizar estructuras fibrosas, en este Capítulo se presenta el estudio del tratamiento hidrotermal, que es una potencial ruta de reacción para fabricar materiales con tamaño nanométrico y micrométrico.

El término "hidrotermal" es de origen puramente geológico. Fue utilizado por primera vez por el geólogo Roderick Murchison (1792-1871) para describir la acción del agua a temperatura y presión elevada, provocando cambios en la corteza terrestre conduciendo a la formación de varias rocas y minerales. El procesamiento hidrotermal se puede definir como una reacción heterogénea en presencia de disolventes o mineralizadores acuosos, en condiciones de alta presión y temperatura para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. La definición de la palabra hidrotermal ha sufrido varios cambios con respecto al significado griego original de las palabras "hydro" que significa agua, y "thermo" que significa calor. En 2001, Byrappa y Yoshimura definieron hidrotermal como cualquier reacción química heterogénea en presencia de un solvente (ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura ambiente y a una presión superior a 1 atm en un sistema cerrado [1]. Sin embargo, todavía existe cierta confusión con respecto al uso del término hidrotermal. Por ejemplo, algunos autores prefieren usar el término solvotermal para la reacción química en presencia de un disolvente no acuoso o disolvente en condiciones supercríticas o casi supercríticas. Del mismo modo, existen varios otros términos como glicotermal, alcotermal, amoniotermal [2].

Entonces, mediante un proceso hidrotermal se puede sintetizar un material, a partir del crecimiento de cristales utilizando un disolvente adecuado de modo de aumentar la solubilidad del compuesto deseado. El agua es el solvente más importante y se usó popularmente como mineralizador en muchos experimentos. Como es bien sabido, el agua es el material más seguro para el medio ambiente y el más barato de todos los solventes, actuando como

mineralizador en condiciones de presión-temperatura elevadas. Esto se logra gracias a las propiedades termodinámicas y de transporte del agua supercrítica, notablemente diferentes de las del agua ambiental. Sin embargo, muchos compuestos no muestran una alta solubilidad en agua incluso a temperatura supercrítica y, por lo tanto, el tamaño de los cristales o minerales obtenidos en los primeros experimentos hidrotermales del siglo XIX no superaron el rango de 1-10  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, comenzaron a utilizarse otros mineralizadores, algunos acuosos: NaOH, KOH, HCl, HNO<sub>3</sub>, HCOOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; y otros no acuosos: N,N-dimetilformamida (DMF) [3].

La obtención del material buscado mediante tratamiento hidrotermal se ve afectado por diversos factores: la temperatura, la presión, el solvente utilizado, y el valor de pH de las soluciones; pero también por el uso de moléculas de recubrimiento (“capping molecules”). Estas moléculas, pueden modificar la energía de la superficie dependiendo de cómo cubren la superficie de los núcleos, pudiendo así controlar las formas de los microcristales. Las moléculas de recubrimientos más conocidas son: amonio, ácido cítrico (AC), alcohol poli vinílico (PVA), y moléculas surfactantes (dodecilsulfonato (SDS), dodecylbencenosulfonato de sodio (DBS), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)) [4,5].

Recientemente, la adición de energía externa a la síntesis hidrotermal como energía de microondas, mecanoquímica, eléctrica o magnética ha abierto un nuevo capítulo en el procesamiento de materiales. Se le conoce popularmente como procesamiento de materiales con múltiples energías. De esta manera, las reacciones hidrotermales se pueden llevar a cabo a velocidades muy rápidas donde se pueden obtener fases cristalinas nuevas, incluso fases que se consiguen a altas temperaturas en minutos [6].

La técnica hidrotermal ocupa un lugar único entre las diversas tecnologías disponibles en la actualidad, debido a sus ventajas sobre las tecnologías convencionales. Este tratamiento se utiliza para proporcionar una alta pureza y homogeneidad del producto, simetría cristalina, compuestos metaestables con propiedades únicas, distribuciones estrechas en el tamaño de partículas, temperatura de síntesis más baja, una amplia gama de composiciones químicas, menores requisitos de energía, tiempo de reacción rápido; así como crecimiento de cristales con modificación polimórfica y el crecimiento de cristales con

solubilidad baja a ultrabaja [1,7,8]. Según lo reportado, se han obtenido una gran variedad de nanomateriales, entre ellos: óxidos metálicos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfuros, telururos, nitruros, seleniuros; con morfología de nanopartículas, nanofibras, nanocubos, entre otras [2].

El protocolo más conocido para sintetizar óxidos inorgánicos, consta de dos pasos: el primero es la precipitación, donde se requiere de un precipitante (urea u hidróxidos) junto a la aplicación de temperatura. El segundo paso, es el envejecimiento del precipitado, donde se deja reposar durante un cierto tiempo y temperatura [9]. El envejecimiento generalmente se realiza en autoclave de acero inoxidable con un núcleo de teflón en su interior. El autoclave permite mantener las soluciones a una temperatura homogénea y a una presión autogenerada. El núcleo, al ser de teflón, es fácil de limpiar y no interfiere en la síntesis.

Piumetti et al. reportaron la obtención de nanofibras, nanocubos, mezcla de nanofibras-nanocubos y nanopoliedros de  $\text{CeO}_2$ , al variar las condiciones de síntesis [10]. En particular, encontraron que las temperaturas de síntesis y concentraciones de los compuestos precursores influyeron en la nucleación y el crecimiento de cristales de los materiales. En general, a través de una vía de reacción hidrotérmica suave, la maduración de Ostwald es la responsable del mecanismo de formación de las fibras [11]. Por ejemplo, se destaca la formación de nanotubos intermediarios de  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  o  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  para luego obtener al calcinar nanotubos de  $\text{CeO}_2$  [12–14].

Kumar et al. y Yu et al. [15,16] reportaron un método hidrotermal modificado para sintetizar fibras de  $\text{CeO}_2$ , al que llamaron método de precipitación/envejecimiento. Utilizaron una mezcla de soluciones  $\text{NaOH}/\text{AC}$  (ácido cítrico), donde el  $\text{NaOH}$  actúa como mineralizador. Este método hidrotermal modificado utiliza el ácido cítrico (AC) como molécula de recubrimiento y se simplifican en un paso la precipitación y el envejecimiento, utilizando condiciones leves de síntesis (temperaturas moderadas y presión autogenerada). La morfología de los precipitados de  $\text{CeO}_2$  se controló variando las relaciones molares de  $\text{NaOH}/\text{AC}$ , las concentraciones de la sal precursora de cerio, el tiempo y temperatura de síntesis. Como es bien sabido, óxidos inorgánicos con diferentes morfologías corresponden a materiales con diversas propiedades texturales y superficiales.

Este capítulo presenta el desarrollo de fibras catalíticas de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tanto simples como mixtas, por el método hidrotermal modificado, y de  $\text{ZrO}_2$  por el método hidrotermal tradicional. El desarrollo de fibras de zirconia surgió como un catalizador novedoso y menos estudiado en reacciones de oxidación, en comparación a la ceria y el óxido de cobalto. En todos los casos, se utilizaron protocolos publicados a los que se les modificaron algunas condiciones de reacción, obteniéndose distintas morfologías de los sólidos y rendimientos de la síntesis. Se planteó la incorporación de cobalto como promotor catalítico en dos formas: síntesis en un paso y sucesiva, aunque no se obtuvieron los resultados esperados mediante síntesis en un paso. Mediante el método de impregnación húmeda, se formaron aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre los soportes  $\text{CeO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ . Las técnicas de microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) acoplado a EDX y microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizaron para determinar el tamaño de los aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y su posible relación con la actividad catalítica. Se verificó la composición química de las fibras mixtas (Co/Ce) obtenidas por síntesis en un paso mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF).

Además, los catalizadores se caracterizaron por difracción de Rayos X (XRD), espectroscopia láser Raman (LRS), fisisorción de nitrógeno a través de la técnica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y se realizaron experimentos de reducción a temperatura programada (CO-TPR), utilizando CO como reductor para conocer la reducibilidad de las fibras. Por último, se utilizaron las fibras como catalizadores en ambas reacciones de oxidación estudiadas en esta Tesis: oxidación de CO y de hollín diésel.

### **3.2. Desarrollo de fibras catalíticas**

A continuación, se presentan los protocolos experimentales y los resultados de los mismos, éstos constan de información relativa al éxito en la obtención de las fibras y los rendimientos. Para verificar la morfología de los sólidos obtenidos se realizaron imágenes SEM. Además, se utilizó la técnica EDXRF para verificar la composición química de las fibras mixtas Co/Ce realizadas por síntesis en un paso. En la siguiente sección, se presentará una caracterización más exhaustiva de ciertos catalizadores fibrosos.



### 3.2.1. Síntesis de fibras de ceria

Se tomó como base el protocolo de síntesis de fibras de CeO<sub>2</sub> reportado por Kumar et al. [17], y se varió el tiempo de síntesis para lograr obtener fibras y el mayor rendimiento de síntesis. Además, fue necesario llevar a cabo dos procedimientos, que se diferencian en el lugar físico donde se realizó la síntesis. En ambos casos se utilizaron las mismas concentraciones de las soluciones de: 0,1 M Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,3 M NaOH y 0,375 M C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.

**Tabla 3.1.** Condiciones utilizadas para la síntesis de las fibras de ceria.

<i>Procedimiento</i>	<i>Recipiente</i>	<i>Volumen de soluciones</i>	<i>Tiempo (h)</i>
1	Vaso de precipitados	25 ml	6
2	Autoclave	20 ml	6,12, 24 y 48

Procedimiento 1: Se prepararon 25 ml de las soluciones descriptas en **Tabla 3.1** en matraz aforado. En primer lugar, se mezclaron en un vaso de precipitados las soluciones de NaOH y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, para luego agregar esta mezcla a la solución de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, colocada previamente en un vaso de 100 ml. Este orden de agregado de reactivos se mantuvo en todos los procedimientos. El vaso de precipitados con la mezcla de soluciones finales se colocó sobre una placa calefactora, bajo agitación magnética. Se mantuvo la temperatura a 90 °C durante 6 horas. Una vez concluido el tiempo de síntesis, el vaso de precipitado se enfrió hasta llegar a temperatura ambiente. La solución se filtró al vacío y el sólido se traspasó a un crisol, para secarlo en estufa a 120 °C durante 12 horas. Por último, se llevó a mufla para calcinar a 600 °C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Procedimiento 2: es similar al anterior, pero se modificaron los volúmenes de las soluciones a utilizar, el uso de autoclave y los tiempos de síntesis. Se prepararon las soluciones de igual forma que el Procedimiento 1. La mezcla de soluciones final se realizó a partir de 20 ml de cada una de las soluciones, de este modo el volumen final fue de 60 ml. Se colocó esta solución en el núcleo de teflón (capacidad de 100 ml), para luego colocarlo en un autoclave de acero inoxidable. La síntesis se realizó llevando el autoclave a estufa a temperatura de 90 °C, durante distintos tiempos de síntesis (6, 12, 24 y 48 horas). Cada

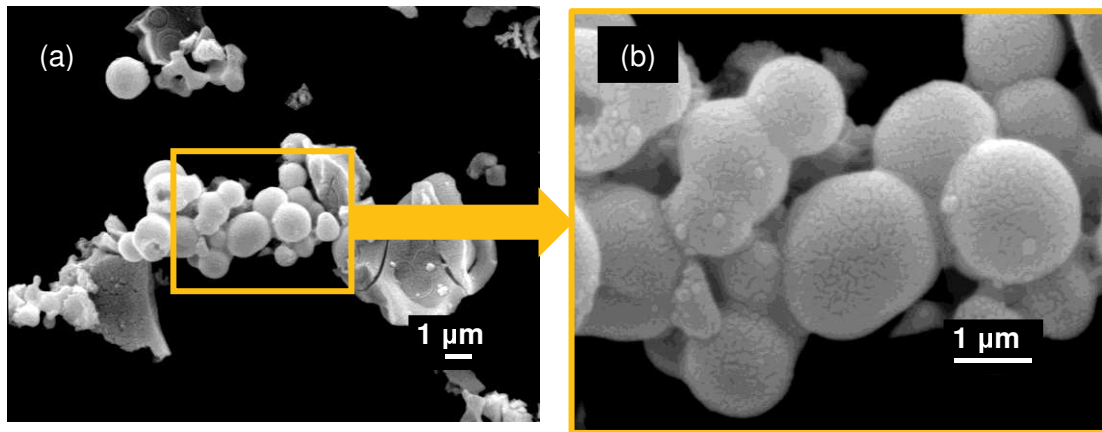
precipitado se obtuvo filtrando y luego secando. Por último, las muestras fueron calcinadas en mufla a 600 °C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

Siguiendo el Procedimiento 1, el líquido en las primeras horas de síntesis se convirtió en un gel, como se observa en la **Figura 3.1. (a)**. El nivel de solución al final de la síntesis fue menor que al principio, debido a que se evaporó agua en gran cantidad. En la figura **(b)** se muestra el precipitado obtenido al final de la síntesis. Durante el filtrado, se pudo observar que una porción importante del precipitado estaba pegado al vidrio del vaso, por lo que fue necesario sacarlo con espátula.



**Figura 3.1. (a)** Vista superior del vaso de precipitados durante la síntesis y **(b)** precipitado sólido obtenido en la síntesis.

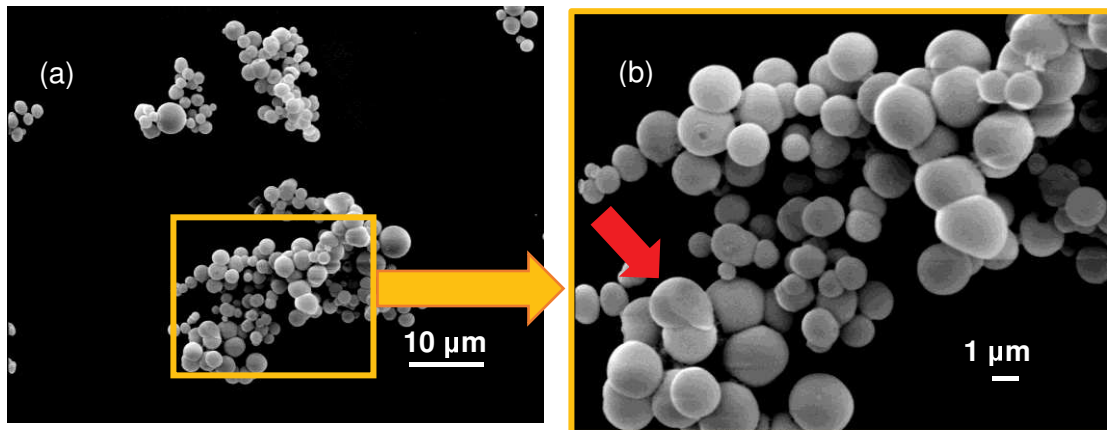
Se realizaron imágenes SEM del sólido y se muestran en la **Figura 3.2**. En la **Fig. 3.2 (a)** se puede observar que la morfología obtenida corresponde a esferas de ceria, algunas de ellas individuales. Además, se observan algunas placas de precipitado, las cuales no tienen forma definida y probablemente corresponden al precipitado pegado a la pared del vaso. En la magnificación de la imagen **(b)** se puede observar que las esferas se encuentran unidas, posiblemente no lograron dividirse, aunque con más tiempo de síntesis esto podría ocurrir.



**Figura 3.2.** (a) Imágenes SEM del precipitado obtenido en el Procedimiento 1 y (b) magnificación de la imagen (a).

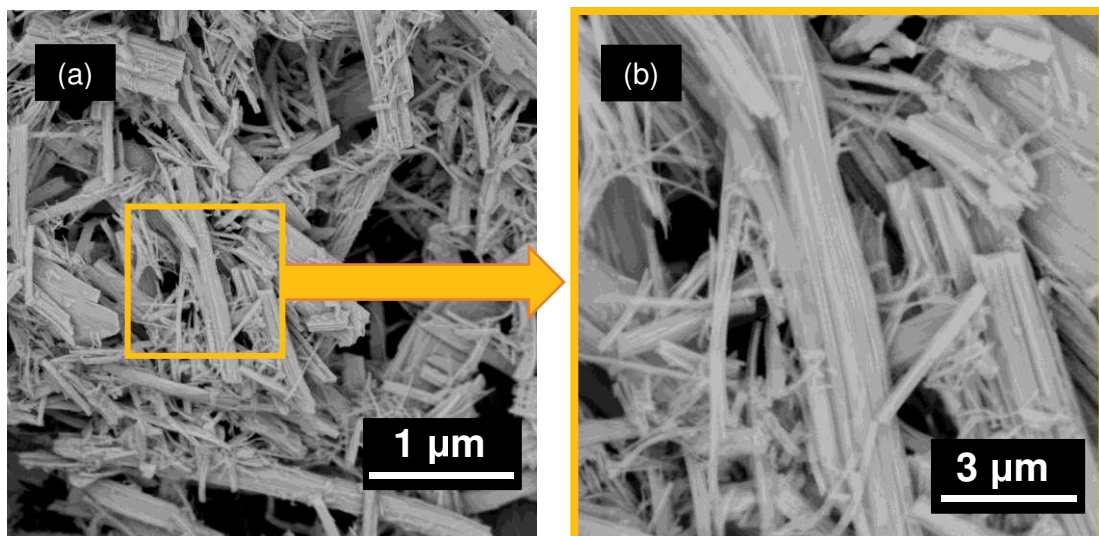
Por lo tanto, aplicando el Procedimiento 1 no se obtuvo  $\text{CeO}_2$  con la morfología buscada de fibra y el uso del vaso de precipitados no fue adecuado para llevar a cabo la síntesis, ya que podría ocurrir una evaporación total del agua de la solución al aplicar mayores tiempos de síntesis. Por todo lo dicho, se optó por utilizar el autoclave en el Procedimiento 2, lo cual permite un control más ajustado de los parámetros de síntesis. Se usaron las mismas concentraciones de las soluciones, pero fue necesario cambiar el volumen a utilizar (se redujo el volumen total de solución de 75 a 60 ml para dejar cierto volumen vacío en el núcleo de teflón). Además, el uso del autoclave permitió estudiar el efecto del tiempo de maduración en la síntesis (6, 12, 24 y 48 horas), evaluándose la morfología de los materiales obtenidos.

A continuación, se describen los resultados del Procedimiento 2. Durante el período de maduración de 6 horas se obtuvieron esferas de ceria y éstas tenían un tamaño de entre 1 y 5 micrómetros, como se observa en la **Figura 3.3. (a)**. Cabe destacar que, al igual que en el Procedimiento 1, en 6 horas de síntesis se formaron esferas de ceria, algunas de ellas individuales y otras unidas entre sí. La **Figura 3.3. (b)** es una magnificación de la imagen (a), y sobre ésta se señaló con una flecha roja una esfera hueca; lo cual permite inferir que todas las esferas podrían ser huecas.



**Figura 3.3.** (a) Imágenes SEM obtenidas del precipitado en la síntesis durante 6 horas mediante el Procedimiento 2 y (b) magnificación de la imagen (a).

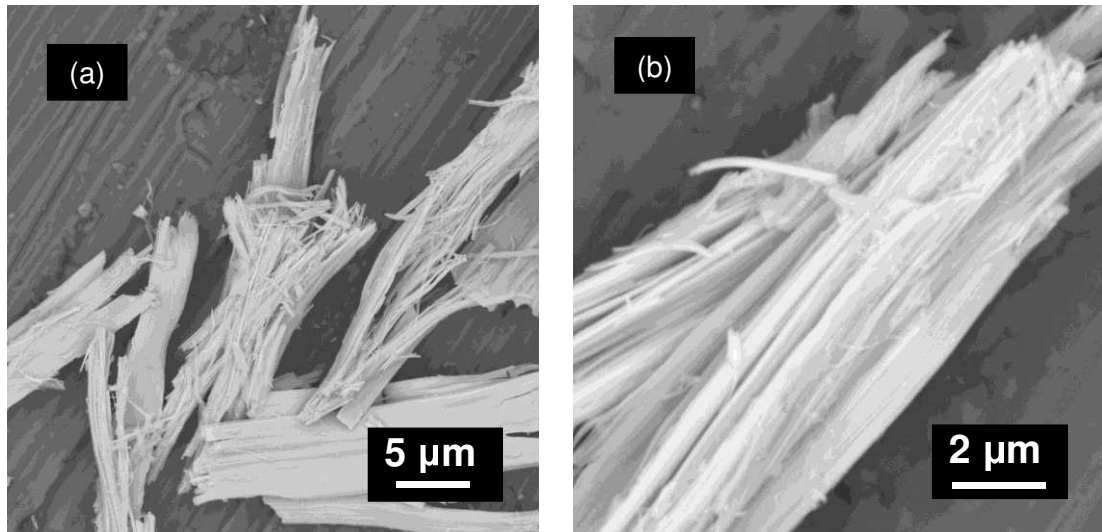
Durante 12 horas de síntesis, se obtuvo precipitado con la morfología buscada de fibras de ceria, como se observa en la **Figura 3.4.** (a). La gran mayoría de las fibras están aglomeradas y los diámetros se encuentran entre 0,2-0,3 μm con longitud de 10-15 μm (medidos con el programa ImageJ). El rendimiento de síntesis fue de 65,9%.



**Figura 3.4.** Imágenes SEM (a) del precipitado obtenido durante 12 horas mediante el Procedimiento 2 y (b) de la magnificación de la zona delimitada por el rectángulo amarillo en (a).

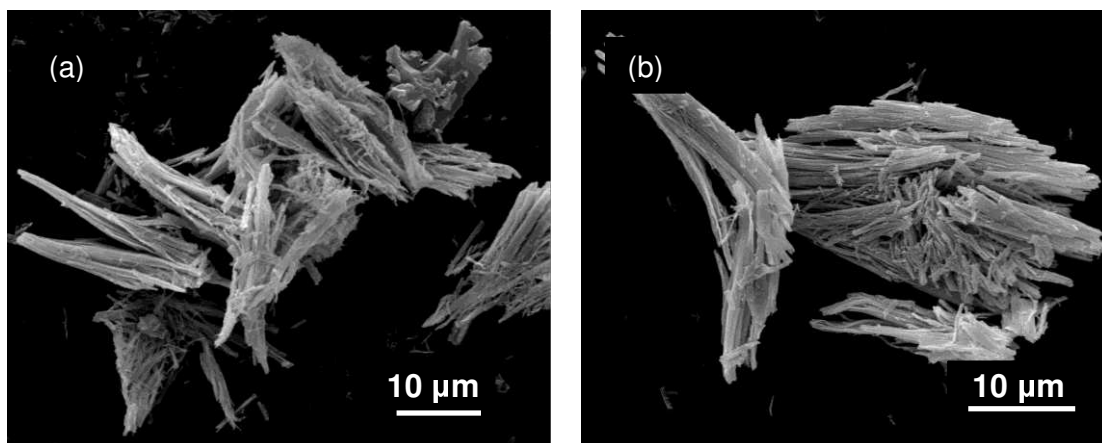
Aunque en 12 horas de síntesis se lograron sintetizar fibras, con el objeto de que el rendimiento sea el máximo posible, se realizó la síntesis durante mayor tiempo. En la **Figura 3.5.** (a) y (b) se observan las fibras obtenidas durante 24 horas de maduración, éstas tienen un rango de longitud entre 22-28 μm y 0,1-0,2 μm de diámetro. En comparación a las fibras realizadas en 12 horas, éstas

tienen menor diámetro y mayor longitud. El rendimiento de la síntesis fue de 96%, obteniéndose 0,33 gramos de fibras de ceria en cada síntesis realizada y cabe destacar que esta síntesis posee alta reproducibilidad.



**Figura 3.5. (a)-(b)** Imágenes SEM obtenidas del precipitado en la síntesis durante 24 horas por el Procedimiento 2.

Por último, se realizó la experiencia de síntesis en un tiempo de 48 horas (**Figura 3.6**). En estas imágenes se observan fibras, pero menos definidas; incluso se parecen a placas unidas y el rendimiento de síntesis fue 80%, pudiendo deberse a que cierta cantidad de sólido se pegó al núcleo de teflón y no se logró despegar con espátula.



**Figura 3.6. (a)-(b)** Imágenes SEM obtenidas del precipitado en la síntesis durante 48 horas.

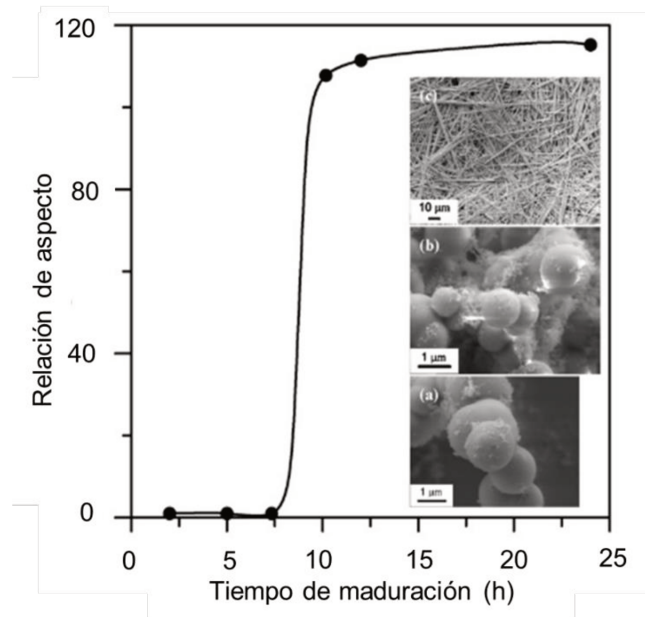
Yu et al. [16] reportaron variación en la relación de aspecto del precipitado de hidrocarbonato de cerio dopado con Gd frente al tiempo de envejecimiento, sintetizado por el método hidrotermal modificado. En las imágenes SEM de las

muestras envejecidas durante 2, 7 y 10 h observaron dos tipos de morfologías de los precipitados obtenidos en la síntesis: partículas esféricas porosas y fibras. La morfología era de partículas esféricas cuando el período de envejecimiento era inferior a 10 h. Después de eso, los precipitados fibrosos crecieron y dominaron, lo que indicó la coexistencia de partículas y fibras durante el período de envejecimiento de 7 a 10 h. Por lo tanto, las fibras crecieron madurando las partículas, hasta que las partículas porosas desaparecieron por completo. Este punto de inflexión de 10 h de envejecimiento, también corresponde al punto de inflexión en el consumo de  $[Ce^{+3}]$  de la solución, cayendo a su nivel más bajo y alcanzando un valor estable.

Además, Yu et al. describieron tres requisitos para la maduración de partículas en la solución empleando NaOH/AC. Primero, la solución en la etapa de maduración debe estar saturada con especies de Ce. En segundo lugar, la partícula como fuente de la especie en disolución debe tener mayor solubilidad que el producto (la fibra). En las imágenes SEM la redisolución de las partículas esféricas fue evidente, lo que implica que una pequeña curvatura en la superficie de la partícula hace que sea capaz de disolverse nuevamente, como se muestra en la **Figura 3.7**. Tercero, el tiempo de maduración, puesto que el crecimiento de las partículas depende del tiempo y es gobernada por la maduración de Ostwald. El tiempo de crecimiento ( $t$ ) muestra una relación lineal con la relación de aspecto de la fibra (AS), como se describe en la siguiente ecuación:

$$AS - AS^0 = k(t - t_0)$$

donde  $t_0$  es el tiempo inicial de crecimiento de la fibra,  $AS^0$  es la relación de aspecto antes del crecimiento de la fibra y  $k$  es un factor cinético que depende de la difusividad de las especies de Ce en la solución saturada a la temperatura de crecimiento.



**Figura 3.7.** Variación de la relación de aspecto frente al tiempo de maduración del precipitado hidrocarbonato de cerio y las imágenes SEM de las muestras a (a) 2 horas, (b) 7 horas y (c) 10 h de síntesis [16].

Los resultados mostrados anteriormente, respecto al efecto del tiempo de maduración en la morfología de los sólidos, dejaron claro la elección de trabajar con fibras obtenidas en 24 horas de síntesis. Esta decisión se basó en la morfología, diámetro, longitud y rendimiento de la síntesis. De aquí en más, las fibras de  $\text{CeO}_2$  realizadas por método hidrotermal modificado hacen referencia a aquella producidas empleando un tiempo de 24 horas y son nombradas Ce(H).

### 3.2.2. Síntesis de fibras de cobalto

El procedimiento utilizado para la síntesis de fibras de cobalto fue similar al Procedimiento 2 descrito para la síntesis de fibras de ceria. Se utilizaron las siguientes soluciones: 0,1 M de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ), 0,375 M de ácido cítrico y 0,3 M de hidróxido de sodio. Se prepararon las soluciones en matraz de 25 ml, para luego mezclar 20 ml de cada una y homogeneizar. Esta mezcla final se colocó en núcleo de teflón, para luego colocarlo en el autoclave de acero inoxidable. La síntesis se realizó llevando el autoclave a estufa a la temperatura de 90 °C, durante distintos tiempos de síntesis (6, 12 y 24 horas). El precipitado obtenido fue filtrado al vacío y lavado repetidamente con agua destilada. Por último, las muestras fueron calcinadas en mufla a 600 °C durante 5 horas, con una rampa de temperatura de 1° C/min.

Luego de aplicar el método anteriormente descrito, no se logró obtener precipitado en ninguno de los tiempos de síntesis (6,12 y 24 h). Cabe destacar que no se encuentra reportada en bibliografía la obtención de fibras de cobalto mediante este método, por ello la síntesis se realizó con las mismas concentraciones de las soluciones utilizadas para las fibras de ceria, aunque no resultaron las indicadas. El modo correcto para determinar las concentraciones óptimas de las soluciones para favorecer la precipitación consiste en el estudio de posibles combinaciones en las concentraciones de nitrato de cobalto, hidróxido de sodio y ácido cítrico; como realizaron Yu et al. para la obtención de fibras de ceria. No se ahondó en esta línea en virtud de que se estudió el desarrollo de fibras de cobalto mediante otros métodos de síntesis, como se discutirá más adelante en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis.

### **3.2.3. Síntesis de fibras de zirconia**

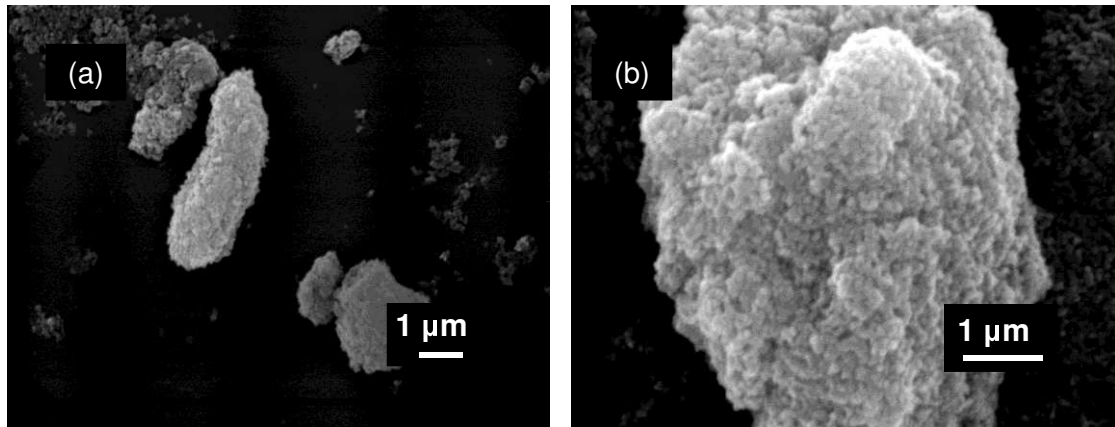
La síntesis de fibras de zirconia se basó en el trabajo de Kumari et al. [18]. Se utilizó una solución 0,5 M de  $ZrO(NO_3)_2$  y solución de NaOH (4 ó 5 M). Se prepararon 25 ml de cada solución, luego se traspasó la solución de oxinitrato de zirconilo a un vaso y se añadió lentamente la solución de NaOH, mientras se realizó agitación manual. Esta mezcla de soluciones se sonicó durante 30 minutos, para lograr la homogeneización del gel que se forma. La mezcla se traspasó al núcleo de teflón y se agregaron 10 ml de etanol absoluto mientras se iba homogeneizando. Por último, se colocó el núcleo en autoclave y se lleva a estufa a 200 °C durante el tiempo de síntesis (3 ó 72 h). Luego del tiempo de síntesis, se retiró el autoclave y se enfrió de manera rápida en un baño de agua. El precipitado se filtró al vacío y se lavó repetidamente con agua destilada. El secado se realizó durante 24 horas en estufa a 100-120 °C. Este procedimiento no requirió de calcinación [18].

Siguiendo el protocolo, se realizó tanto el estudio del efecto de la concentración de la solución de NaOH, como del tiempo de síntesis en la obtención de las estructuras. En las **Figuras 3.8 (a) y (b)** se muestran las imágenes SEM de los precipitados obtenidos cuando se utilizó la solución 4 M de NaOH, en los tiempos de síntesis de 3 y 72 horas, respectivamente. En dichas imágenes, se observa que sin importar el tiempo de síntesis, se obtiene material



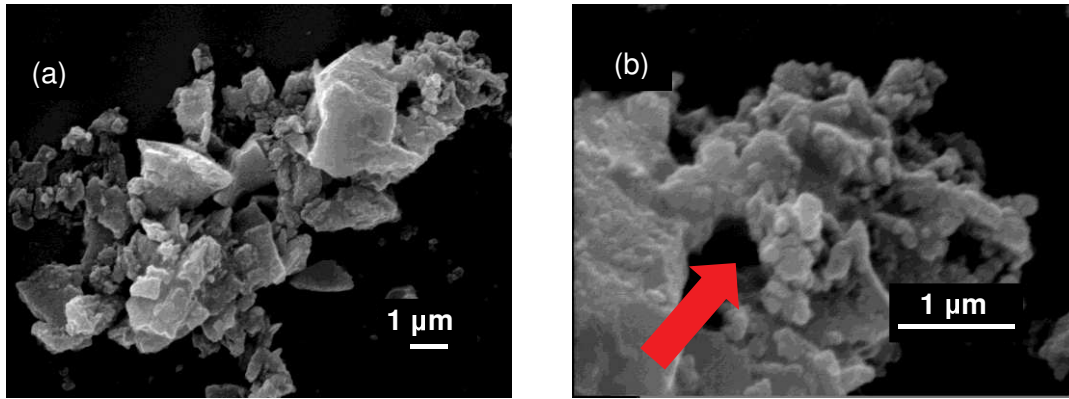
con forma indefinida con superficie rugosa. Por lo tanto, la concentración 4 M no fue la óptima para obtener morfología definida (fibras) de  $ZrO_2$ .

Aunque Kumari et al. no estudiaron el efecto de la concentración de la solución de NaOH, ya que sólo reportaron el uso de solución 5 M de NaOH [18], fue interesante estudiar el efecto de una solución menos básica, ya que se conoce que tanto la temperatura de envejecimiento como la basicidad influyen en la morfología obtenida [10].



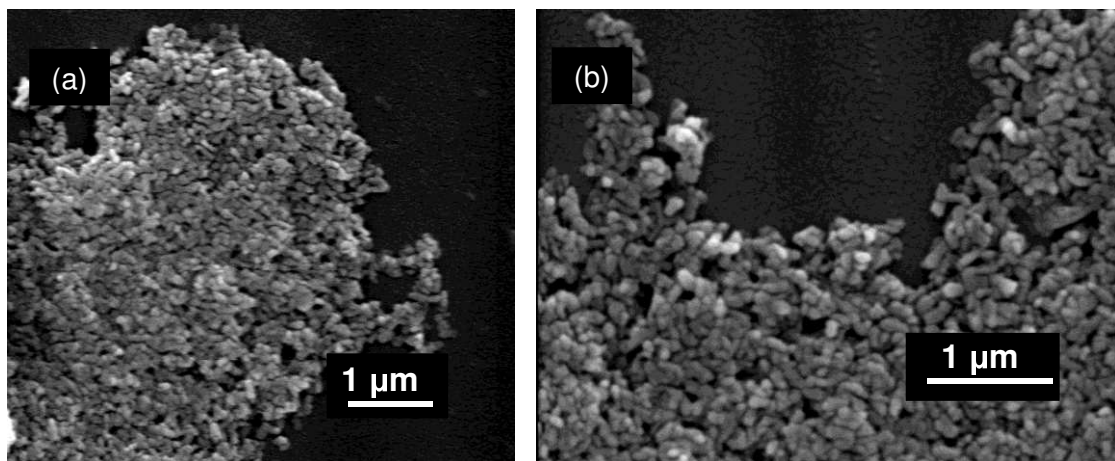
**Figura 3.8.** Imágenes SEM obtenidas del precipitado obtenido luego de la síntesis hidrotérmica con solución 4 M de NaOH y 0,5M de  $ZrO(NO_3)_2$  y con tiempo de síntesis de **(a)** 3 horas y **(b)** 72 horas.

Se optó entonces, por utilizar una solución 5 M de NaOH, coincidente con lo reportado [7,18]. En las imágenes SEM de la **Figura 3.9** se muestra la morfología obtenida de la zirconia durante 3 horas de síntesis. En ambas imágenes se observa precipitado carente de forma y tamaño definidos. Un aspecto interesante de la muestra que se observa en una magnificación de la imagen (**Fig. 3.9 (b)**) es que el material consta de nanopartículas esféricas de un diámetro de 100-200 nm, identificadas por medio de la flecha roja. La razón del crecimiento de este tipo de nanoestructura, podría indicar el crecimiento de fibras a partir de las partículas esféricas, o sea con mayor tiempo de síntesis las partículas podrían madurar hasta desaparecer y formar fibras [16].



**Figura 3.9.** (a)-(b) Imágenes SEM obtenidas del precipitado de zirconia durante 5 horas de síntesis.

Así, durante un mayor tiempo de síntesis (72 horas) se obtuvieron nanoestructuras de  $ZrO_2$  con morfología de barras, donde el diámetro de cada nanobarra resultó de aproximadamente de 100 nm (**Figura 3.10**).



**Figura 3.10.** (a)-(b) Imágenes SEM obtenidas del precipitado de zirconia en síntesis durante 72 horas.

De las experiencias realizadas para la obtención de estructuras de zirconia, la última experiencia fue la elegida para seguir estudiando. Cabe destacar que no se consiguió la morfología de fibra buscada, aunque en las mismas condiciones Kumari et al. [18] reportaron obtener estructuras fibrosas. De todas maneras se optó seguir estudiando este catalizador de nanobarras de zirconia, el cual es nombrado Zr(H) de ahora en más. Es importante aclarar que el rendimiento en todas las síntesis realizadas fue cercano al 100%, lo cual está relacionado con que la precipitación se realiza como paso previo al envejecimiento en autoclave.

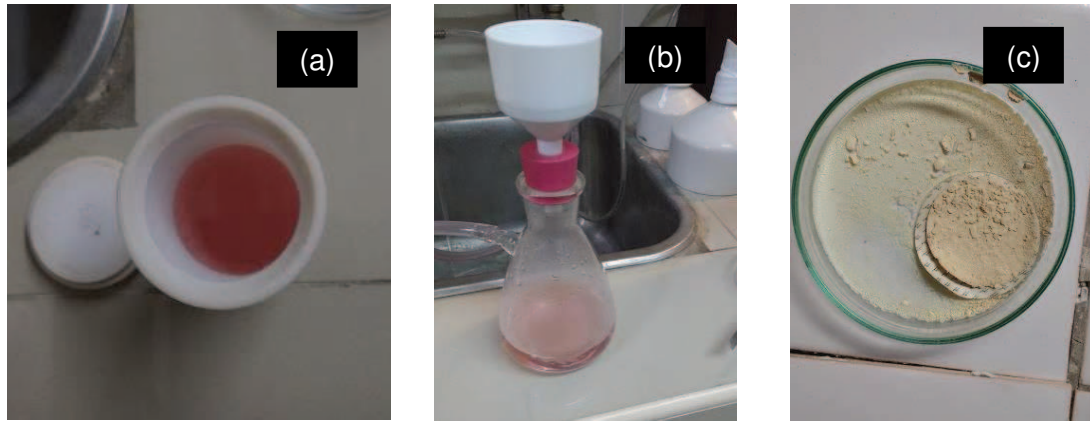
El estudio realizado muestra la dependencia de la morfología del producto sintetizado con el tiempo del tratamiento hidrotermal y la basicidad de las soluciones. Cabe destacar que no se estudiaron cambios en la temperatura, ya que Kumari et al. realizaron la síntesis hidrotermal sin éxito a temperaturas superiores e inferiores a 200 °C [18]. Ellos informan que a una temperatura de reacción de 130-180 °C, la microestructura no mostró forma ni tamaño definido, sino que constó de agrupaciones de partículas. A una temperatura de reacción de 250 °C, las imágenes SEM mostraron nanoestructuras de zirconia con forma y tamaño definidos (partículas tipo hexaedro). Esta observación confirmó que una temperatura de tratamiento hidrotermal igual o superior a 200 °C es adecuada para obtener nanoestructuras de zirconia de tamaño y forma definidos y alta pureza. Por lo que en estas condiciones de síntesis, se adoptó trabajar a 200 °C obteniéndose nanobarras/fibras de ZrO<sub>2</sub>.

#### 3.2.4. Síntesis en un paso de fibras mixtas

La incorporación de cobalto en las fibras de ceria se realizó mediante dos estrategias. La incorporación por síntesis en “un paso” para la obtención de las fibras mixtas de Co/Ce se realizó siguiendo el Procedimiento 2 de síntesis de las fibras de ceria, con el agregado del precursor de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) en la mezcla de soluciones. Se encuentra reportado el uso de este mismo método para la síntesis de fibras mixtas de Ce<sub>0.83</sub>Gd<sub>0.17</sub>O<sub>1.915</sub> y Ce<sub>0.84</sub>Sm<sub>0.16</sub>O<sub>1.925</sub> [16].

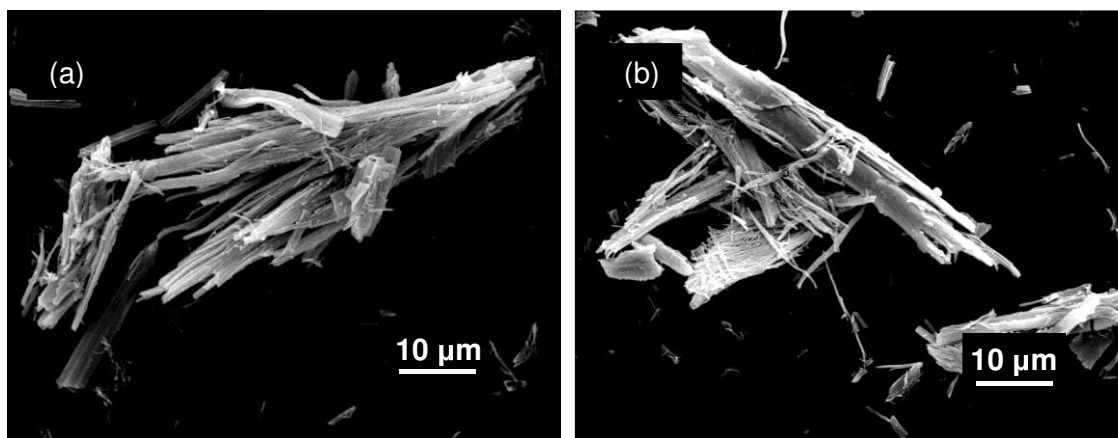
Entonces, en la experiencia se colocaron 20 ml de la solución de 0,035 M de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, de esta manera se cumple con la relación de 12% másico Co/CeO<sub>2</sub>. La muestra, luego de calcinada a 600 °C por 5 horas, se nombró como Co12%Ce(H)\*.

En la **Figura 3.11** se muestran algunas imágenes obtenidas durante el protocolo de síntesis. En la Figura **(a)** se observa el color rojizo de la solución al momento final de la síntesis, el cual es característico del nitrato de cobalto en solución. En la Figura **(b)** se observa que al realizar la filtración, el filtrado posee el color de la solución precursora de cobalto, siendo un indicio de que posiblemente y al menos parcialmente, el ion cobalto se encuentra en el filtrado y no formando parte del precipitado. Por último, en la figura **(c)** se observa el precipitado obtenido y secado en estufa, cuyo color es similar al de las fibras de ceria.



**Figura 3.11.** Imágenes de: **(a)** núcleo de teflón y solución interna luego de la síntesis, **(b)** filtrado de solución y **(c)** precipitado luego del secado en estufa.

Mediante la caracterización por las técnicas SEM y EDXRF se verificó la obtención y composición de fibras mixtas Co/Ce. En la **Figura 3.12** se muestran imágenes SEM de las fibras de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{H})^*$ . Aunque en la figura se observan fibras, en general se encuentran aglomeradas e incluso formando placas. Probablemente, la presencia del precursor de cobalto en la síntesis no favoreció la formación de fibras aisladas.



**Figura 3.12.** Síntesis en un paso de fibras mixtas: **(a)-(b)** Imágenes SEM obtenidas del precipitado de las fibras  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{H})^*$ .

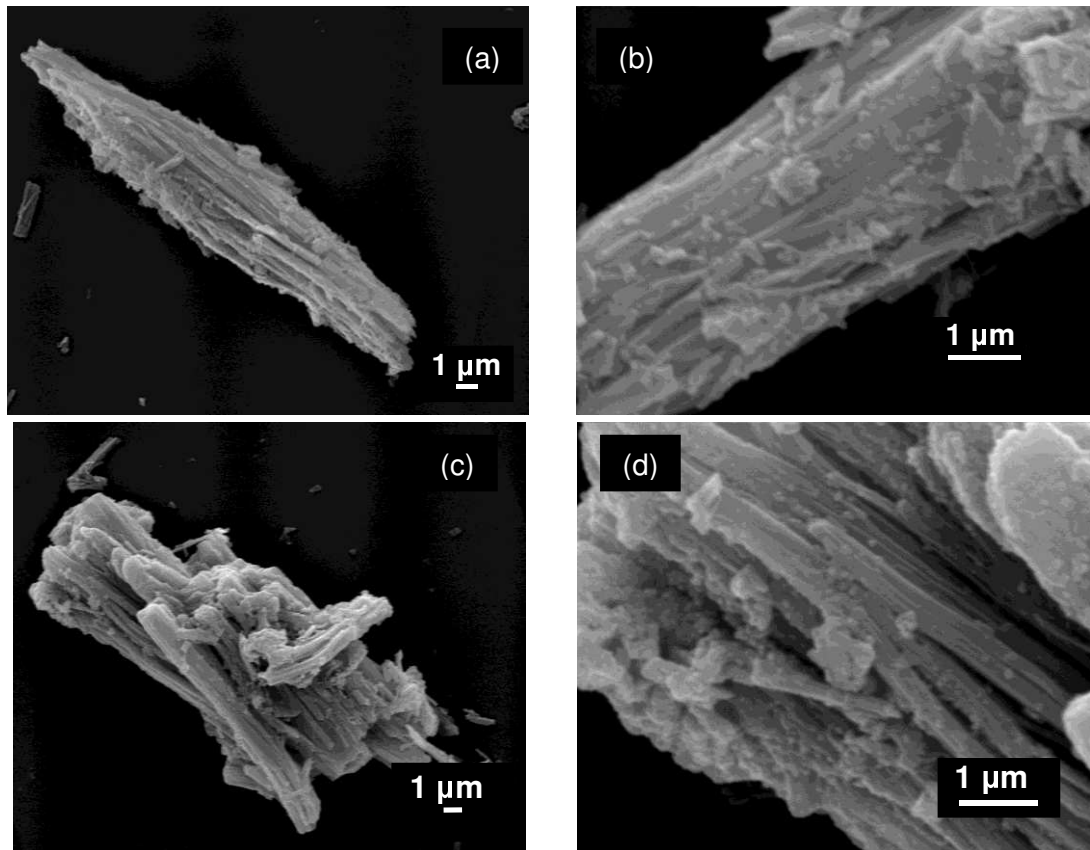
Mediante la técnica EDXRF se determinó la composición química de la muestra  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{H})^*$ . Esta técnica arrojó valores de trazas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , siendo la composición mayoritaria de las fibras óxido de cerio. Por lo tanto, mediante el tratamiento hidrotermal modificado no se obtuvieron fibras mixtas Co/Ce. Siendo claro que ocurre la precipitación del  $\text{Ce}^{+3}$  pero no del ion  $\text{Co}^{+2}$ . Estos resultados son coincidentes con los de las fibras de cobalto, que no se pudieron sintetizar. Claramente, las condiciones de la síntesis que se podrían estudiar son las

concentraciones de las soluciones de NaOH y ácido cítrico, para que ocurra la precipitación de ambos metales. En virtud de los resultados obtenidos tanto al intentar la síntesis de fibras simples de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como de fibras mixtas Co/Ce, no se continuó por esta vía. Se estudió la preparación de fibras mixtas Co/Ce por síntesis secuencial, como se describe a continuación, y se exploraron otros métodos de síntesis como se describirá en los Capítulos 4 y 5 de esta Tesis.

### **3.2.5. Síntesis secuencial de fibras mixtas**

La otra forma de incorporar el cobalto en los soportes fue mediante la impregnación húmeda. Para esto se utilizaron las fibras de ceria y zirconia previamente sintetizadas como soporte. La carga de cobalto incorporada fue de 2 y 12% Co/CeO<sub>2</sub> (o 2 y 12% Co/ZrO<sub>2</sub>), expresada como porcentaje másico de cobalto referido a la masa del óxido soporte (CeO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>). Con respecto a la nomenclatura de las muestras, en las mismas no se agregó el asterisco final, para diferenciarlas de las fibras realizadas por síntesis en un paso. Así, las fibras se denominaron Co2Ce(H) y Co12Ce(H) (o Co2Zr(H) y Co12Zr(H)), en función del contenido de cobalto y de las fibras soporte utilizadas.

A continuación, se muestran las imágenes SEM de las muestras (**Figura 3.13**). Cuando se incorporó 2% de cobalto, se observa en **(a)** y **(b)** que las fibras mantienen su morfología, y en la superficie se observan partículas con forma indefinida, siendo éstos posibles aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  o fibras de CeO<sub>2</sub> rotas provenientes de la impregnación. En el caso del catalizador con 12% de cobalto se observa en las imágenes SEM **(c)** y **(d)** mayor cantidad de partículas esféricas en la superficie de las fibras. La composición de estos aglomerados se estudió en la siguiente sección mediante STEM-EDX. Allí también se presentan micrografías de las fibras Co/Zr (Sección 3.3.4).



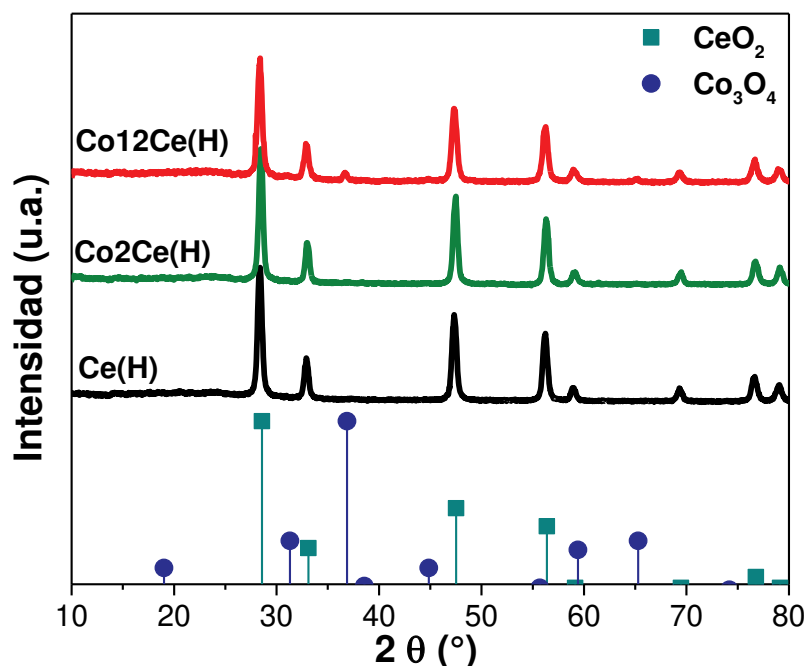
**Figura 3.13.** Imágenes SEM de las fibras mixtas obtenidas por impregnación húmeda de cobalto sobre fibras de  $\text{CeO}_2$ : **(a)-(b)**  $\text{Co}_2\text{Ce(H)}$  y **(c)-(d)**  $\text{Co}_{12}\text{Ce(H)}$ .

### 3.3. Caracterización de las fibras catalíticas desarrolladas mediante síntesis hidrotermal

#### 3.3.1. Análisis mediante XRD y LRS

Los patrones de difracción de las fibras basadas en ceria se muestran en la **Figura 3.14**. Los picos característicos de la fase cúbica de ceria con estructura fluorita (JCPDS 34-0394), se pueden observar en todos ellos. Por otro lado, las difracciones principales correspondientes a  $2\theta = 31,3^\circ$  y  $36,9^\circ$ , consistente con los picos principales de la fase espinela cúbica de cobalto (JCPDS 42-1467), se observan en el catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Ce(H)}$ , pero no en el  $\text{Co}_2\text{Ce(H)}$ . La ausencia de fases de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  detectables por XRD podría indicar su alta dispersión, ya que el límite de detección de esta técnica es un tamaño de partícula mayor a 4 nm, o la introducción de cierta cantidad de cobalto en la red de ceria. De hecho,  $\text{CeO}_2$  puede incorporar hasta 5% de cobalto en su estructura (expresado en porcentaje molar), a través de la formación de una solución sólida [19,20]. Dicho porcentaje

es equivalente a 2% másico de cobalto, es decir, al contenido de cobalto de la muestra Co2Ce(H).



**Figura 3.14.** Difractogramas correspondientes a las fibras de Ce(H) y Co/Ce(H).

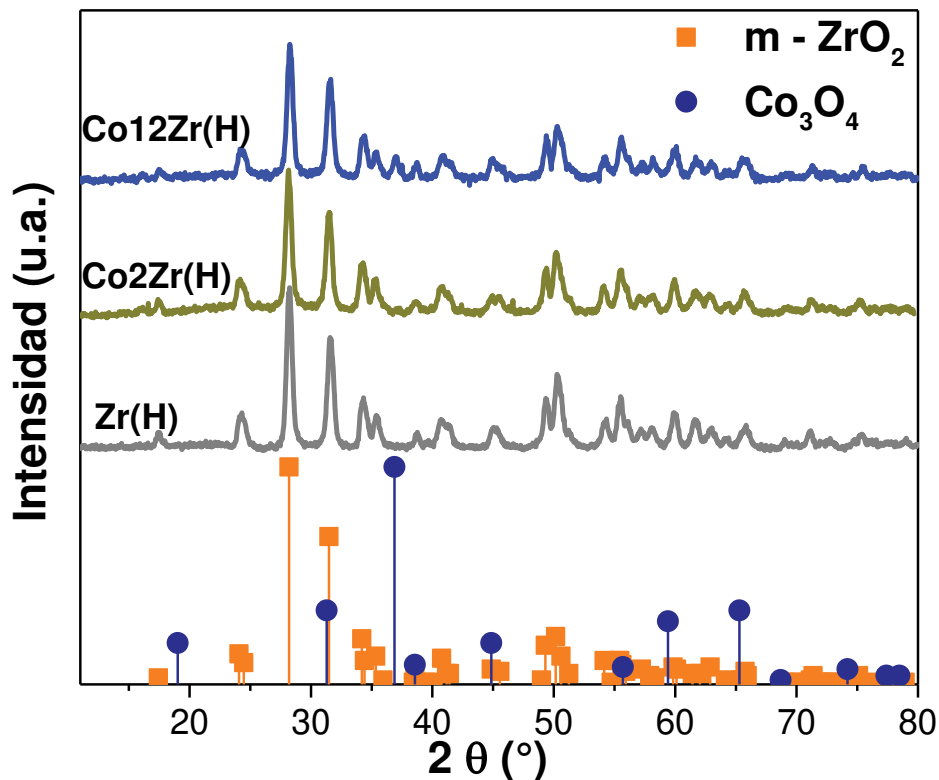
Con la ecuación de Scherrer, se estimaron los tamaños de cristalitas de CeO<sub>2</sub> para todos los catalizadores, utilizando el pico principal a  $2\theta = 28,6^\circ$  en los difractogramas (ver **Tabla 3.2**). Las fibras de Ce(H) exhibieron un tamaño de cristalita de 16,6 nm, y este valor se mantiene para las fibras con 2% de Co impregnado, pero disminuye levemente cuando la muestra tiene mayor porcentaje de cobalto.

**Tabla 3.2** Tamaños de cristalita de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en las diferentes muestras.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño de cristalita CeO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub> (nm)</i>	<i>Tamaño de cristalita Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Ce(H)	16,6	-
Co2Ce(H)	17	-
Co12Ce(H)	15,3	16,5
Zr(H)	15,3	-
Co2Zr(H)	14,9	nd
Co12Zr(H)	15	18,3

nd = no determinado

También, se determinó el tamaño de cristalita de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a partir del pico de difracción ubicado a  $2\theta = 36,8^\circ$ , resultando en un valor de 16,5 nm para el catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{H})$ . Para el caso de la muestra  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{H})$  no se pudo determinar, debido a que el pico de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no aparece, como se explicó anteriormente.



**Figura 3.15.** Difractogramas correspondientes a las fibras de  $\text{Zr}(\text{H})$  y  $\text{Co}/\text{Zr}(\text{H})$ .

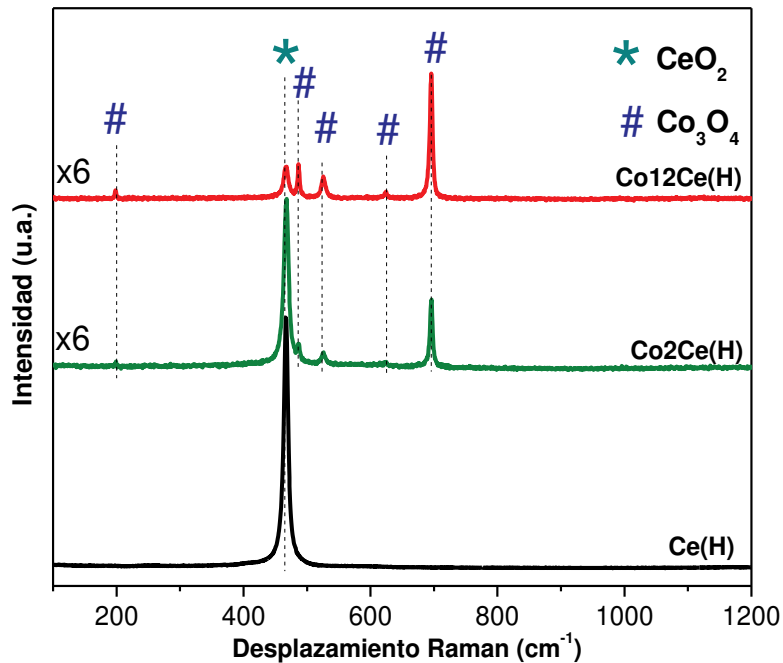
La **Figura 3.15** muestra los difractogramas de las muestras basadas en zirconia. La muestra  $\text{Zr}(\text{H})$  presenta las señales de  $\text{ZrO}_2$  con fase monoclinica ( $m\text{-ZrO}_2$ ; JCPDS 37–1484). Esto indica que las nanobarras de  $\text{ZrO}_2$  son altamente cristalinas y puras. En diversos trabajos de muestras de  $\text{ZrO}_2$  sintetizadas por métodos hidrotermales, los productos obtenidos corresponden principalmente a las fases tetragonales, cúbicas o mixtas [21,22]; y a bajas temperaturas (por debajo de  $1150^\circ\text{C}$ ) el material obtenido presenta la estructura monoclinica que es una fase termodinámicamente estable. La formación de  $m\text{-ZrO}_2$  nanoestructurado con fase cristalina simple y pura, reportada por Kumari et al. [8] y adoptada en esta Tesis, muestra la importancia del presente método hidrotermal para la obtención de  $\text{ZrO}_2$  con alta pureza y cristalinidad. Esto gracias



a la combinación de: tiempo, temperatura, concentraciones de soluciones y el procedimiento de síntesis.

Los catalizadores Co<sub>2</sub>Zr(H) y Co<sub>12</sub>Zr(H) también muestran los picos asociados con la zirconia monoclinica y se detecta el pico principal de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta = 36,8^\circ$ ) solamente en la muestra que contiene 12% Co. La ausencia de señales del óxido de cobalto en la muestra Co<sub>2</sub>Zr(H) estaría asociada a la inserción del mismo en la red de la zirconia [23] y/o a un tamaño de partícula del óxido menor a 4 nm. En la **Tabla 3.1** se muestran los valores de los tamaños de cristalita de estos catalizadores. El tamaño de cristalita de la zirconia se mantiene en valores de 15 nm tanto en el soporte como en los catalizadores Co<sub>2</sub>Zr(H) y Co<sub>12</sub>Zr(H). Por lo tanto, la impregnación húmeda de cobalto en los soportes de ceria y zirconia, no produjo cambios significativos en la estructura cristalina de los soportes.

Los resultados de la caracterización estructural de los catalizadores Ce(H) y Co/Ce(H) por espectroscopia Raman se muestran la **Figura 3.16**. La técnica Láser Raman proporciona información adicional sobre las transiciones rotacionales y vibracionales de las moléculas del catalizador.

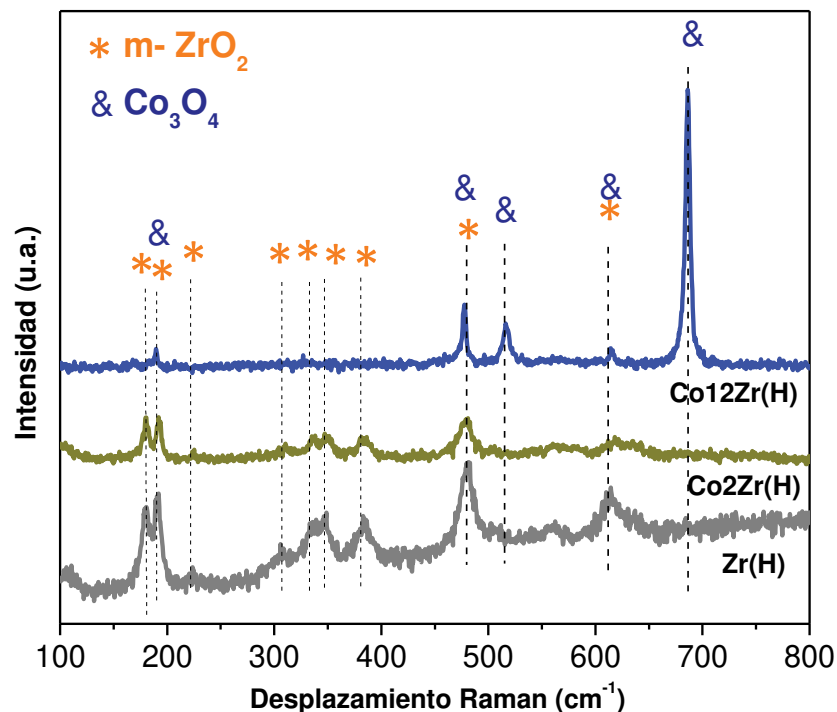


**Figura 3.16.** Espectros Láser Raman de fibras de Ce(H) y Co/Ce(H).

En los espectros se puede observar una señal fuerte a  $465\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $F_{2g}$  de la estructura tipo fluorita de CeO<sub>2</sub> [24]. Para los

catalizadores Co/Ce se observan claramente señales a 198 (modo  $F_{2g}$ ), 486 (modo  $E_g$ ), 528 (modo  $F_{2g}$ ), 621 (modo  $F_{2g}$ ) y  $697\text{ cm}^{-1}$  (modo  $A_{1g}$ ), atribuidas a la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; siendo estas señales más intensas para la muestra con mayor carga de cobalto, a la vez que disminuye la intensidad de la señal de la ceria [25].

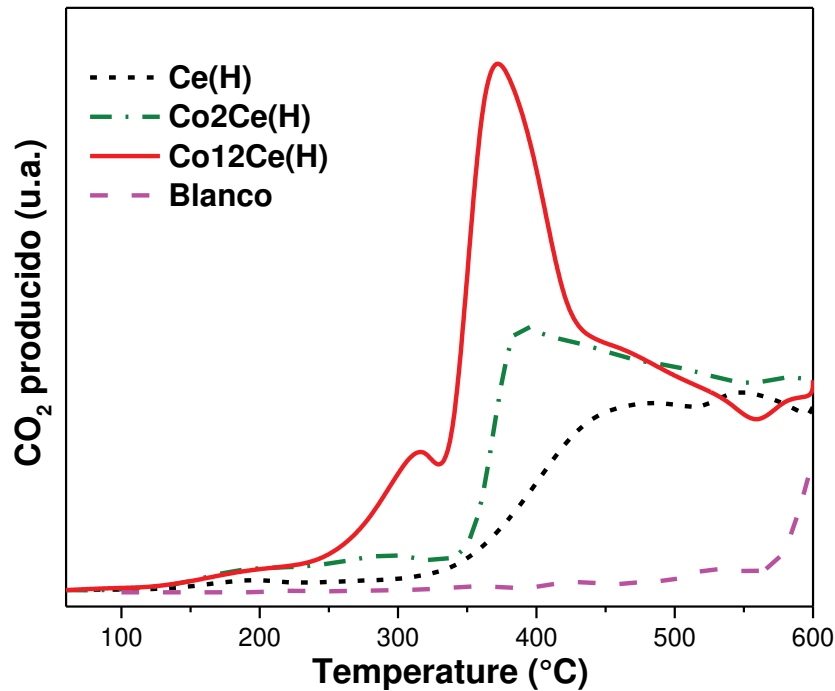
También, se estudiaron por LRS las nanobarras de  $\text{ZrO}_2$  sintetizadas y los catalizadores obtenidos luego de la impregnación con cobalto (**Figura 3.17**). Se confirma que el soporte de zirconia consiste en una fase monoclinica pura, como se discutió en el análisis XRD. Zr(H) presentó picos definidos ubicados en 181, 192, 223, 308, 337, 349, 477, 613 y  $640\text{ cm}^{-1}$  [7]. El espectro de la muestra Co12Zr(H) posee las señales a 190, 478, 518, 613 y  $686\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [26], mientras que las bandas vibratorias que corresponden al soporte de  $\text{ZrO}_2$  son apenas visibles. Es probable que esto se deba a la sección transversal Raman más pequeña de m- $\text{ZrO}_2$  en comparación con el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [63]. El espectro de la muestra Co2Zr(H) posee las señales de  $\text{ZrO}_2$  con fase monoclinica, pero no muestra las señales del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Este resultado concuerda con lo observado por XRD.



**Figura 3.17.** Espectros Láser Raman de fibras de Zr(H) y de fibras mixtas Co/Zr.

### 3.3.2. Reducibilidad de las fibras

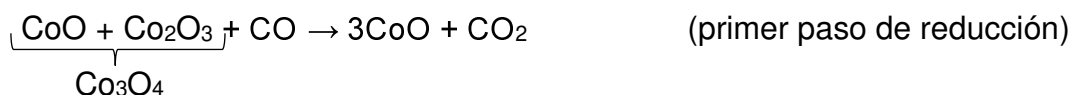
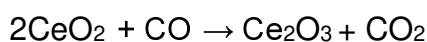
La reducibilidad de los catalizadores fibrosos se estudió mediante experimentos de CO-TPR, y los perfiles obtenidos para las muestras Co/Ce y Ce se muestran en la **Figura 3.18**. En el perfil de Ce(H) se observa una señal ancha, con un máximo a 450 °C, asociada a la reducción superficial del CeO<sub>2</sub>, mientras que a temperaturas más altas comienza la reducción del óxido masivo [10,27].



**Figura 3.18.** Resultados de experiencias CO-TPR de las muestras con ceria.

Para el caso de la muestra Co<sub>12</sub>Ce(H), se observa una señal intensa en el rango 250-600 °C consistente en dos picos con máximos en 315 y 370 °C, como también un pico seguido de esta última, infiriéndose además la reducción superficial del CeO<sub>2</sub>. La deconvolución de la señal indica dos picos de reducción, el primero asociado con la reducción de Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup> y el segundo debido a la reducción de Co<sup>+2</sup> a Co<sup>0</sup>.

A continuación, se presentan las reacciones posibles durante la reducción de los catalizadores con Co y Ce [28].



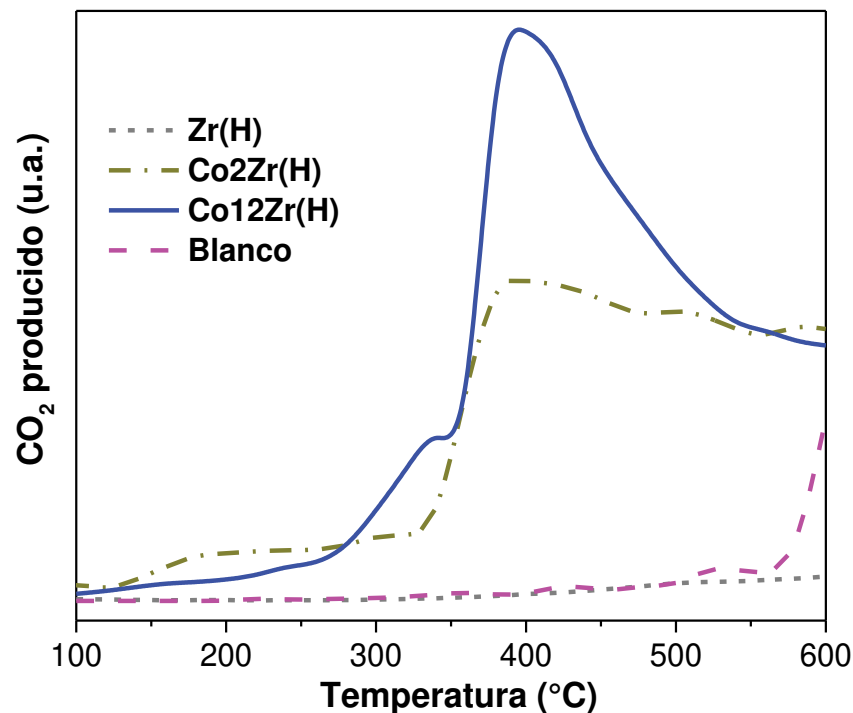


Además, se observa que la reducción continua a temperaturas cercanas a 600 °C y esta producción de CO<sub>2</sub> puede deberse a la reacción de Boudouard (2CO → C + CO<sub>2</sub>). Es bien sabido, que esta reacción es catalizada por el cobalto metálico [29].

En cuanto a la muestra Co<sub>2</sub>Ce(H), el perfil muestra las dos señales características atribuidas a la reducción del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. El pico a baja temperatura, aproximadamente a 300 °C se adjudica a la reducción masiva del Co<sup>+3</sup>, y el segundo pico a una temperatura de 390 °C se corresponde a la reducción del Co<sup>+2</sup>, el cual esta desplazado a mayor temperatura (20°C) respecto al correspondiente pico de la muestra Co<sub>12</sub>Ce(H).

Estos resultados sugieren que los catalizadores soportados de cobalto son más reducibles que el soporte, y además se incrementó la reducibilidad con mayor carga de cobalto en las fibras.

En cuanto a los catalizadores basados en zirconia, en la **Figura 3.19** se presentan los perfiles de CO-TPR correspondientes. En el perfil de Zr(H) no se observa alguna, por lo que la muestra no presenta reducibilidad en el rango de temperatura estudiado [30].



**Figura 3.19.** Resultados de experiencias CO-TPR de las muestras con zirconia.

El análisis del perfil de Co2Zr(H) muestra una señal a 200 °C, la cual está relacionada a la reducción de oxígeno superficial de la muestra y también una señal intensa que comienza a la temperatura de 340 °C asociada a la reducción del Co<sup>+2</sup> a Co<sup>0</sup>. En cambio, en el perfil de la muestra Co12Zr(H) se observan los dos picos correspondiente a las dos etapas de reducción del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> masivo a 340 y 380 °C [31]. Además, en ambos perfiles se observa reducción a 600 °C lo que se relaciona con la formación de CO<sub>2</sub> correspondiente a la reacción de Boudouard.

### 3.3.3. Análisis textural

Con respecto a las propiedades texturales, la **Tabla 3.3** muestra los valores de las áreas superficiales de todos los catalizadores estudiados en este capítulo de Tesis. Se observa que las fibras de CeO<sub>2</sub> exhibieron un área de superficial de 13 m<sup>2</sup>/g. Este valor disminuyó un poco luego de la impregnación de cobalto al valor de 11 m<sup>2</sup>/g. En cambio, en las nanobarras de zirconia disminuyó el área superficial de 28 m<sup>2</sup>/g a 21 o 19 m<sup>2</sup>/g al aplicar la síntesis secuencial.

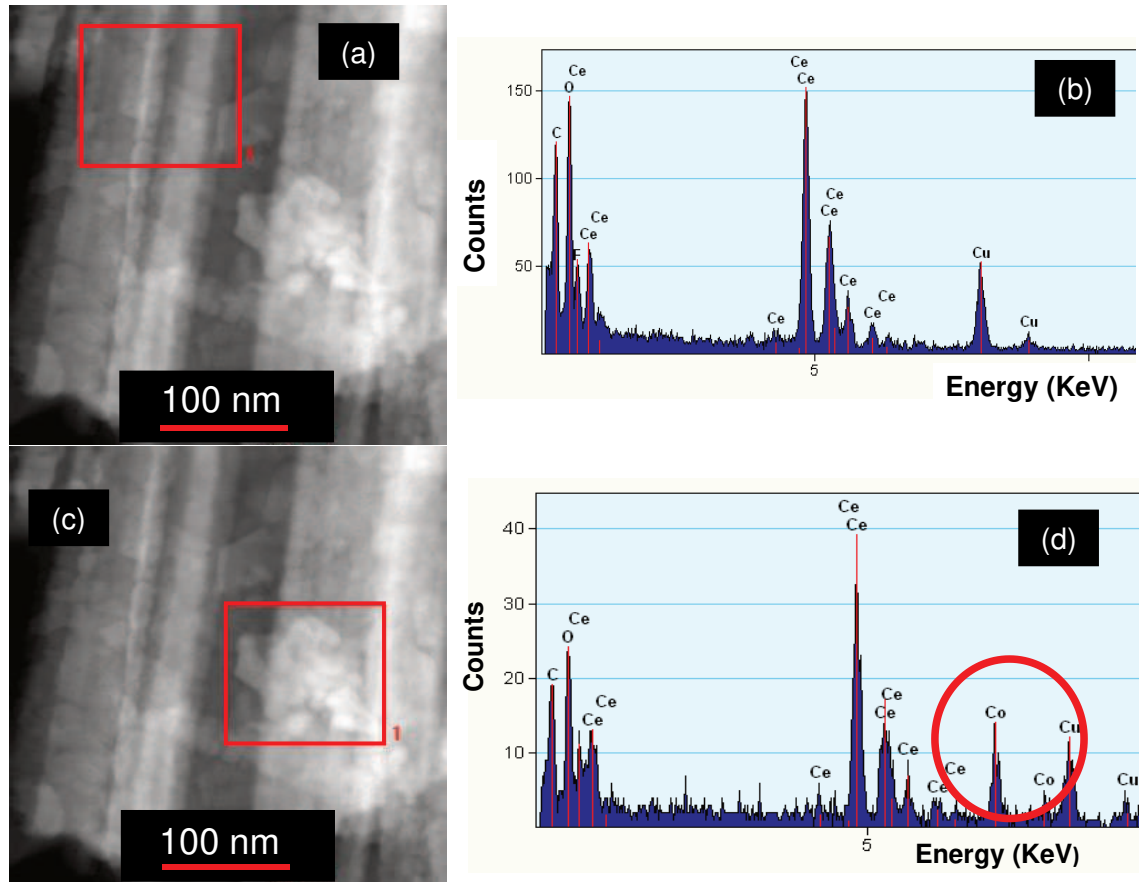
**Tabla 3.3.** Áreas superficiales BET de las fibras realizadas por método hidrotermal.

<i>Catalizador</i>	<i>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</i>
Ce(H)	13
Co2Ce(H)	11
Co12Ce(H)	11
Zr(H)	28
Co2Zr(H)	21
Co12Zr(H)	19

### 3.3.4. Análisis de la distribución de cobalto por STEM

Durante el desarrollo de la caracterización de los catalizadores, surgió la oportunidad de utilizar la técnica STEM combinado con EDX en las muestras Co/Ce y Co/Zr (fibras mixtas). El objetivo principal fue estudiar la distribución de cobalto incorporado por impregnación húmeda sobre dichos soportes. Este método resultó muy valioso, ya que la técnica se basa en la diferencia en el

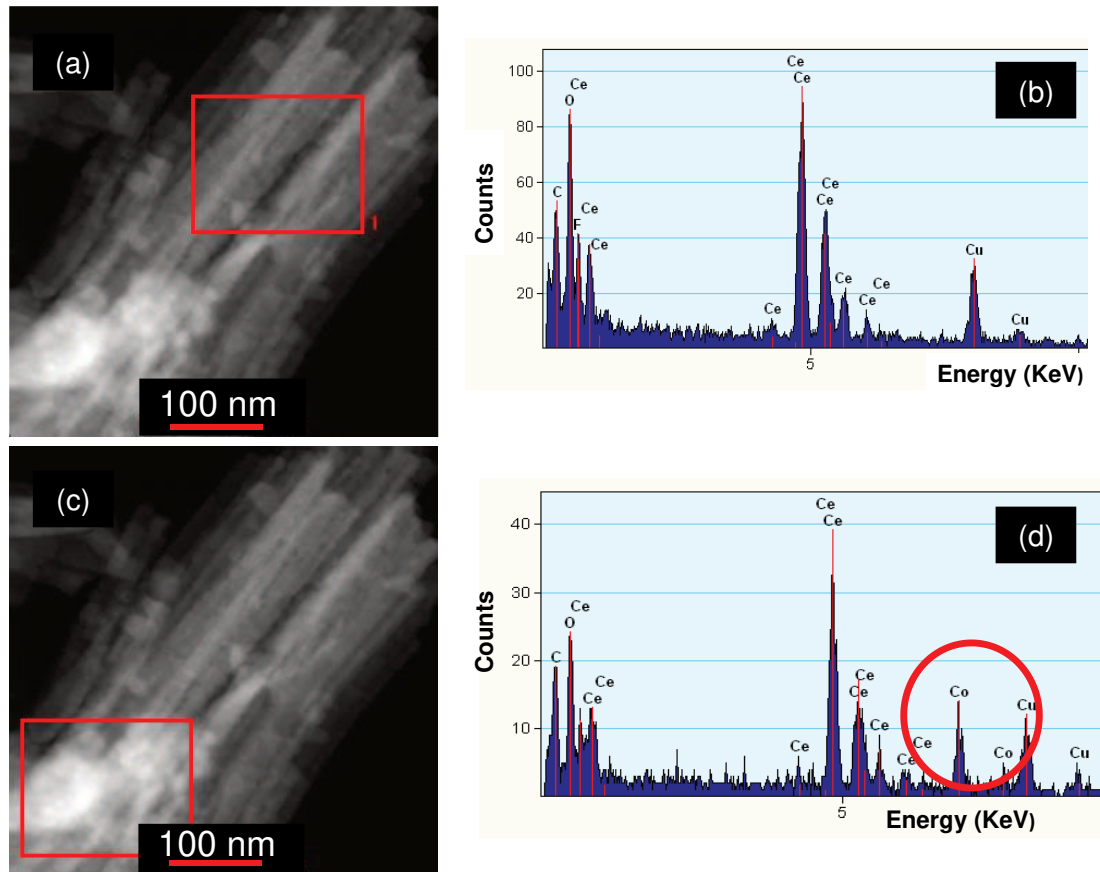
contraste o brillo que presentaron las imágenes, lo cual se relacionó con una diferencia en la composición química de la nanoestructura [32].



**Figura 3.20.** (a) y (c) Micrografía STEM de las fibras  $\text{Co}_2\text{Ce(H)}$ ; (b) y (d) espectros EDX correspondientes al área de análisis remarcada por los rectángulos rojos de (a) y (c), respectivamente.

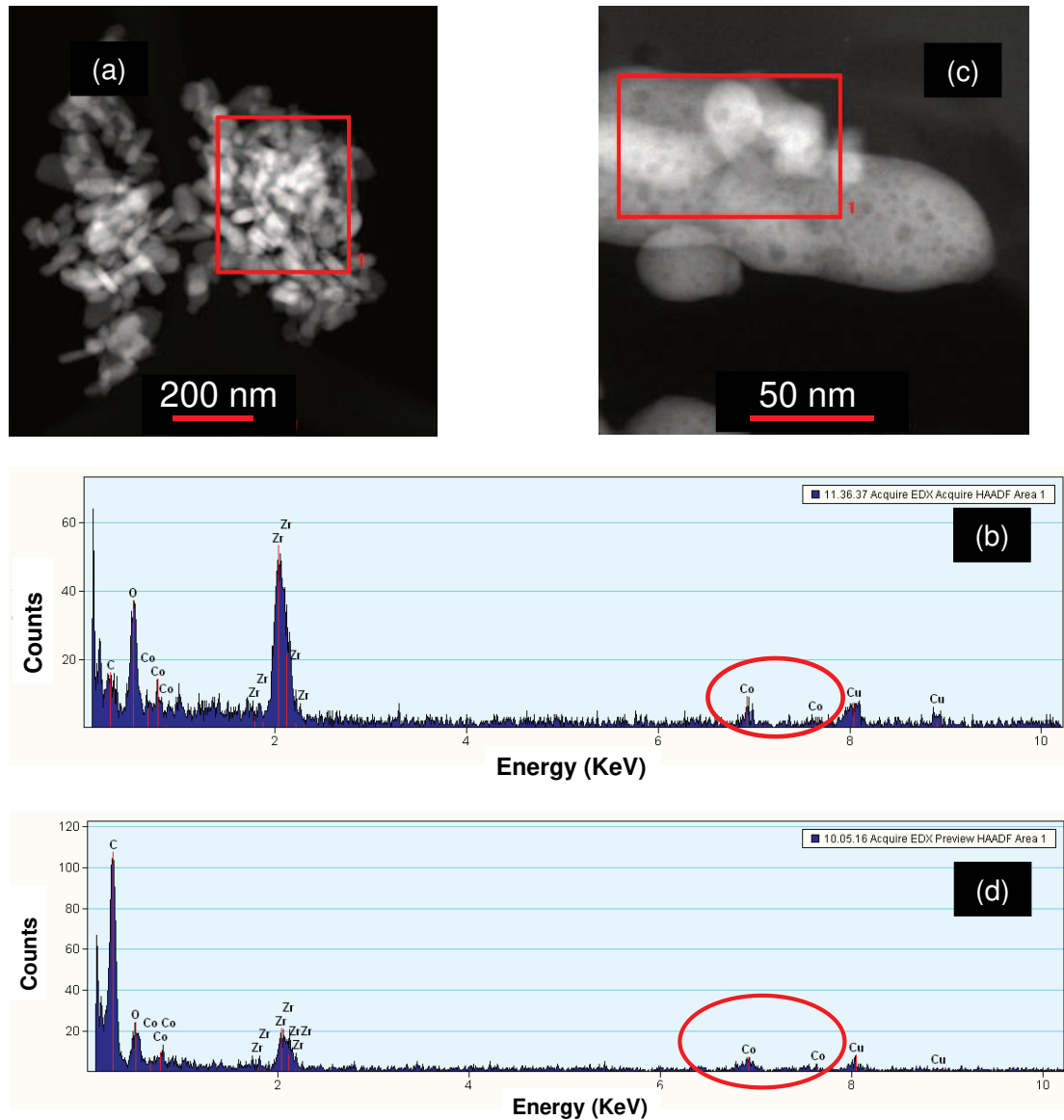
En la **Figura 3.20 (a)** y **(c)** se muestra la misma micrografía STEM del catalizador  $\text{Co}_2\text{Ce(H)}$ . En ella se observa que las fibras presentan heterogeneidad, ya que se evidencia diferencia de contraste en distintas zonas de la misma, lo cual está relacionado a cambios en la composición química [32].

El espectro EDX mostrado en la **Figura 3.20 (b)**, realizado en el rectángulo rojo en la **Figura 3.20 (a)**, o sea de la zona más oscura, determina que esa zona se encuentra formada solamente por el elemento cerio, concordante con  $\text{CeO}_2$ . En cambio, el espectro EDX de la **Figura 3.20 (d)** realizado en la zona más clara de la micrografía STEM confirma la presencia de especies de cobalto, asociadas a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , en concordancia con el difractograma discutido previamente. Estos agregados tienen tamaños en el rango de 50–100 nm.



**Figura 3.21.** (a) y (c) Micrografía STEM de la fibra Co<sub>12</sub>Ce(H); (b) y (d) espectros EDX correspondientes al área de análisis remarcada por los rectángulos rojos de (a) y (c), respectivamente.

El mismo análisis que se realizó para la muestra Co<sub>2</sub>Ce(H) también se realizó para la muestra con mayor porcentaje de cobalto: Co<sub>12</sub>Ce(H). La imagen STEM y sus respectivos espectros EDX en dos zonas distintas se muestran en la **Figura 3.21**. Las zonas oscuras pertenecen al CeO<sub>2</sub> y las zonas claras al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Los aglomerados de cobalto en estas fibras tienen un tamaño entre 100 y 200 nm, como se observa en la **Figura 3.21 (c) y (d)**, siendo más grandes que en las fibras Co<sub>2</sub>Ce(H). Por lo tanto, una mayor carga de cobalto incorporado por impregnación sobre las fibras de ceria generó aglomerados de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con mayor tamaño. Cabe señalar que se realizaron imágenes STEM y sus respectivos EDX en varias zonas de las fibras mencionadas, con resultados consistentes con los mostrados.



**Figura 3.22.** Micrografía STEM de (a) Co<sub>2</sub>Zr(H) y (b) espectro EDX correspondiente al rectángulo rojo de (a). Micrografía STEM de (c) Co<sub>12</sub>Zr(H) y (d) espectro EDX correspondiente al rectángulo rojo de (c).

También, se realizó el análisis STEM-EDX en los catalizadores con zirconia. En la **Figura 3.22** se muestran las imágenes STEM y los espectros EDX de las muestras Co<sub>2</sub>Zr(H) y Co<sub>12</sub>Zr(H). La presencia de aglomerados de cobalto en la superficie de Co<sub>2</sub>Zr(H) no se pudo detectar por diferencia de brillo en la imagen STEM, pero se pudo confirmar mediante el análisis EDX, lo que sugiere que las partículas de cobalto son muy pequeñas o están muy dispersas. El análisis sobre las nanobarras de Co<sub>12</sub>Zr(H) (**Figura 3.22 (c) y (d)**) muestra que el cobalto aparece formando agregados de aproximadamente 30 nm, dispersos en la superficie. Cabe señalar que los agregados de cobalto en este caso son de 30 nm, mientras que en las fibras de ceria se encontraron aglomerados del



tamaño entre 100 y 200 nm, lo que está en línea con Zhao et al. [33], quienes informaron que el soporte de zirconia promueve una mejor dispersión de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en comparación con el soporte de ceria. Estos resultados son importantes para relacionar con las actividades catalíticas que se analizan en la siguiente sección.

### **3.4. Desempeño catalítico de las fibras desarrolladas por síntesis hidrotermal**

A continuación se detallan los resultados catalíticos de las fibras desarrolladas y se comparan con datos de bibliografía. En virtud de los pocos trabajos publicados en la temática que utilizan los catalizadores aquí desarrollados con morfología de fibras, la mayoría de las veces no fue posible comparar con este tipo de estructura, utilizando en dichos casos datos reportados de formulaciones en polvo.

#### **3.4.1. Combustión catalítica de hollín diésel**

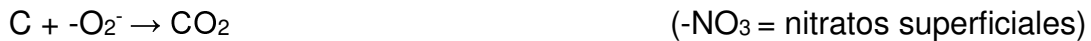
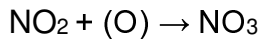
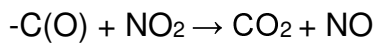
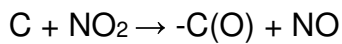
Los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron a todos los catalizadores sintetizados en este capítulo. Previo al experimento, se impregnaron con hollín como se indica en la Sección 2.4.2.1 del Capítulo 2.

Debe tenerse en cuenta que la comparación realizada con las  $T_M$  informada por otros autores, no refleja necesariamente las diferencias en la actividad intrínseca para la reacción de combustión del hollín o la eficiencia en condiciones reales de trabajo. Esto se debe a las diferencias en las configuraciones experimentales y las condiciones de reacción, como el uso (o no) de NO en la alimentación, el tipo de hollín y las proporciones de catalizador a hollín empleadas, entre otros.

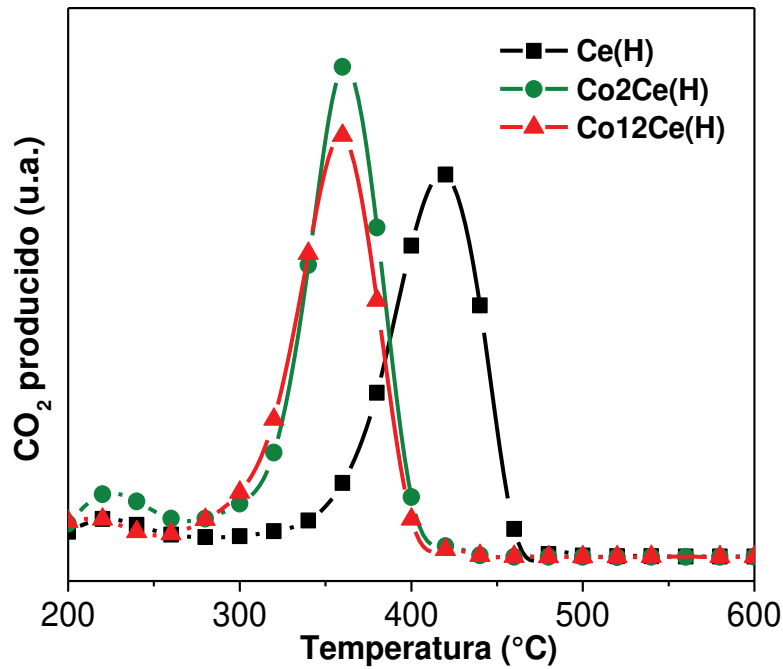
En nuestra experiencias se adicionó 0,1% volumétrico de NO en la alimentación, debido a que este gas está presente en los gases de escape diésel y además se conoce que el  $\text{NO}_2$  formado es beneficioso para la combustión de hollín. Por lo tanto, la actividad de los catalizadores para la reacción de oxidación con el agregado de NO es importante. Se sabe que los catalizadores de cobalto son muy activos para la reacción de formación de  $\text{NO}_2$  a partir de  $\text{NO} + \text{O}_2$ , que es una reacción de equilibrio. Por ejemplo Xu et al. [33] informaron sobre la

excelente actividad del catalizador Co/CeO<sub>2</sub>, donde los valores de conversión se acercaron a los del equilibrio termodinámico a 310 °C. También, Mirkelamoglu y Ozkan [39] informaron que Co/ZrO<sub>2</sub> es un buen catalizador para la oxidación de NO. El equilibrio termodinámico es importante, porque limita la conversión de NO a altas temperaturas, que es inferior al 40% por encima de 400 °C [40].

El mecanismo de promoción en presencia de NO, se puede interpretar en términos de los siguientes pasos informados en la literatura [34–36]:



La **Figura 3.23** muestra las pruebas catalíticas en las estructuras con ceria, donde el soporte de CeO<sub>2</sub> presenta una temperatura de máxima velocidad de combustión a 420 °C (T<sub>M</sub>). La deposición del cobalto sobre CeO<sub>2</sub> mostró un efecto marcado en la actividad catalítica. Se observó, que tanto para Co<sub>2</sub>Ce(H) como para Co<sub>12</sub>Ce(H), la T<sub>M</sub> es de 360 °C. En cuanto al pico de baja temperatura, a aproximadamente 250 °C, en un trabajo previo [37] se identificó que proviene de la combustión del solvente remanente del proceso de impregnación de partículas de hollín en las fibras, que se lleva a cabo usando una suspensión de las mismas en n-hexano.



**Figura 3.23.** Combustión de hollín con las fibras de ceria y Co/Ce obtenidas.

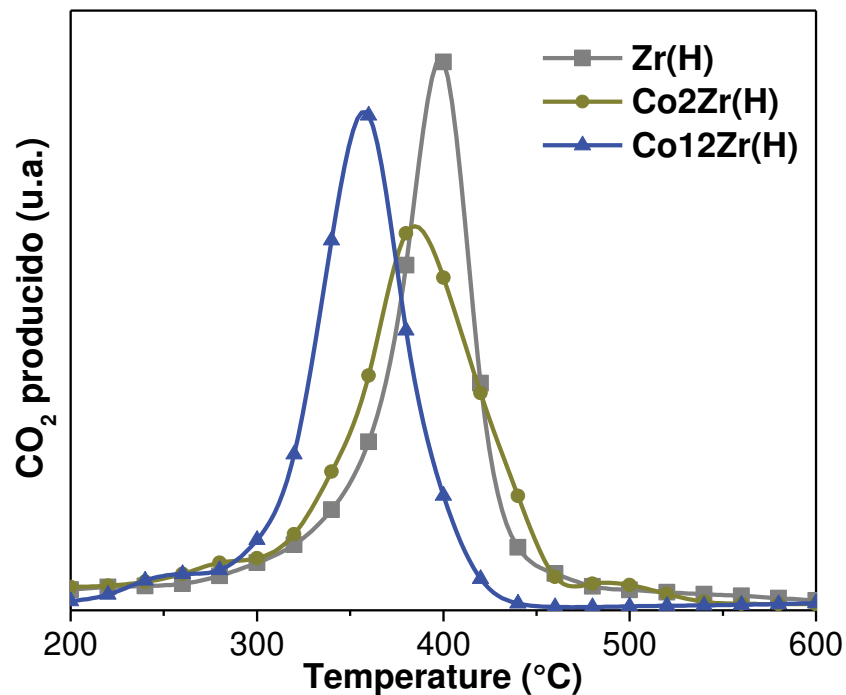
Por un lado, se evidencia el efecto positivo del promotor de cobalto sobre las fibras Ce(H), porque la actividad catalítica mejora, pero por otro lado, la actividad catalítica no mejora al depositar cargas más altas del promotor de cobalto. La razón de esto se puede encontrar en la dispersión del cobalto en las fibras que se estudió mediante STEM-EDX. Cuando se forman grandes agregados de cobalto en las fibras, la actividad catalítica no mejora ya que, tanto una buena dispersión del cobalto como también la formación de la interfaz ceria-cobalto son necesarias para aumentar la actividad catalítica [17].

Estos resultados no coinciden con los reportados por Kumar et al. [17], quienes encontraron que una mayor carga de cobalto en las fibras de ceria resulta en una mejor actividad catalítica, pero debe señalarse que Kumar et al. utilizaron condiciones de contacto íntimo (tight contact) al preparar las mezclas de hollín con los catalizadores, mejorando el contacto entre el hollín y catalizador cuando el cobalto estaba presente en cargas más altas. Los catalizadores habían sido sintetizados agregando 5% y 10% de cobalto a fibras de ceria (Co/CeO<sub>2</sub>), donde el agregado de mayor carga de cobalto segregó aglomerados de mayor tamaño de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pasando de 20 nm a 100 nm.

También, usando condiciones de contacto íntimo, Harrison et al. [38] informaron los resultados de la oxidación del hollín en catalizadores en polvo de Co/CeO<sub>2</sub> preparados por diferentes vías: coprecipitación de una solución acuosa

que contiene iones  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ , e impregnación de gel de ceria preformado con nitrato de cobalto(II) o acetato de cobalto(II). En condiciones de contacto íntimo, sus materiales catalizaron la conversión de partículas de hollín diésel en  $\text{CO}_2$  bajo un flujo de 6% vol. de  $\text{O}_2$  ó 0.5% vol. de  $\text{NO} + 6\%$  vol. de  $\text{O}_2$  en helio en el rango de temperatura 573-613 K, que son temperaturas algo más bajas que las obtenidas con los catalizadores fibrosos preparados en este trabajo de Tesis. Sin embargo, como se dijo anteriormente, los experimentos de TPO se realizaron utilizando condiciones de contacto íntimo de hollín a catalizador, lo que explica la menor  $T_M$  informada.

Por otra parte, se estudió la actividad catalítica de las muestras  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Co/ZrO}_2$ , donde los resultados se muestran en la **Figura 3.24**. La temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín para los nanobarras de  $\text{ZrO}_2$  es de 398 °C, que se encuentra cercana a los valores reportados anteriormente para el soporte de ceria. El pico de baja temperatura, asociado con la combustión de n-hexano observado para los sistemas de Ce, no aparece (o la señal observada es muy pequeña) en el caso de los catalizadores de  $\text{ZrO}_2$ . Esto muy probablemente estaría asociado a la menor cantidad remanente del solvente empleado para la incorporación de hollín en los catalizadores.



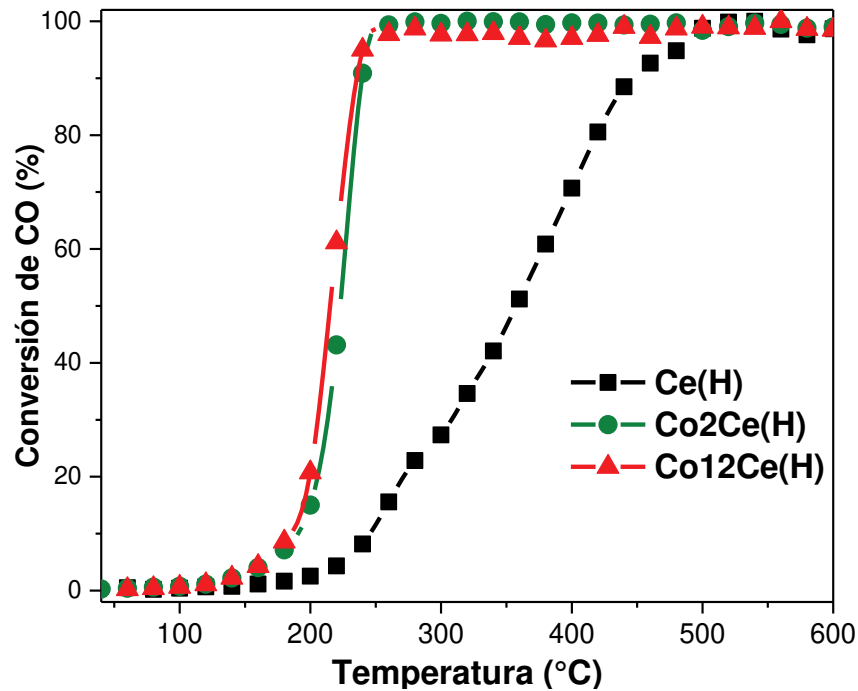
**Figura 3.24.** Resultados de las experiencias TPO de las muestras  $\text{Zr(H)}$  y  $\text{Co/Zr(H)}$ .

La deposición de cobalto sobre  $ZrO_2$  mostró un efecto positivo, con valores de  $T_M = 385\text{ °C}$  y  $T_M = 360\text{ °C}$  para 2% y 12% másico de Co, respectivamente. Por lo tanto, estos resultados muestran que mayores cargas de cobalto mejoran la actividad catalítica, lo que no ocurrió cuando se usaron fibras de ceria como soportes. Este resultado, está de acuerdo con la observación microscópica STEM-EDX, donde se muestra que se obtienen mejores dispersiones de cobalto cuando se deposita sobre fibras de circonio. Este es un efecto beneficioso, ya que una mejor dispersión de  $Co_3O_4$  mejora el contacto entre el hollín y el catalizador. Por lo tanto, una buena dispersión de cobalto es clave para obtener mayor velocidad de combustión de hollín.

Nossova et al. [41] informaron resultados sobre zirconia comercial cargada con plata, obteniendo una  $T_M$  de  $398\text{ °C}$  para un catalizador 5%(molar)  $Ag/ZrO_2$ , pero en condiciones de contacto íntimo y con una relación de carbón comercial:catalizador de 30:1. También se estudiaron los catalizadores de zirconia-ceria para la combustión de hollín [42,43]. En estos informes, se promueve a la  $CeO_2$  con iones zirconia considerando que el óxido mixto presenta una mejor estabilidad térmica y menor vulnerabilidad de sinterización en comparación a  $CeO_2$ , obteniendo catalizadores más activos. Sin embargo, los valores de  $T_M$  informados son más altos que los presentados en este trabajo. Por lo tanto, los resultados presentados aquí muestran que la morfología de las nanobarras de zirconia sintetizadas por síntesis hidrotermal presentan una actividad catalítica muy buena, comparable a la de las fibras de  $Ce(H)$ .

#### **3.4.2. Oxidación de monóxido de carbono**

En las **Figura 3.25** se muestran las curvas de conversión de CO a medida que la temperatura aumenta, utilizando las fibras  $Ce(H)$  y  $Co/Ce(H)$  sintetizadas en este Capítulo. El catalizador  $Ce(H)$  muestra un perfil muy diferente respecto a las fibras con incorporación de cobalto, observándose una mejora muy marcada en la actividad en las fibras  $Co_2Ce(H)$  y  $Co_{12}Ce(H)$  respecto a  $Ce(H)$ .



**Figura 3.25.** Resultados de las experiencias de oxidación catalítica de CO usando las muestras Ce(H) y Co/Ce(H).

Una de las formas de poder comparar la actividad de los catalizadores en esta reacción de oxidación, es utilizar las temperaturas a ciertos porcentajes de conversión del CO, en este caso se utilizaron  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , que corresponden a las temperaturas a las cuales se alcanza el 50 y el 90% de conversión, respectivamente.

La impregnación de cobalto mejora el desempeño de los catalizadores, mostrando una  $T_{50}$  de 223 °C y 216 °C para Co<sub>2</sub>Ce(H) y Co<sub>12</sub>Ce(H), respectivamente. En contraste, Ce(H) mostró una  $T_{50}$  de 357 °C (ver **Tabla 3.4**). La diferencia en la mejora de  $T_{50}$  de 7 °C observada en las muestras con 2 y 12% de cobalto puede encontrarse dentro del error experimental, con lo cual se puede decir que las temperaturas son muy cercanas. Entonces, una mayor carga de cobalto en las fibras de ceria no representa un mejor desempeño catalítico. Este resultado, se corresponde con los obtenidos para la combustión de hollín diésel con estos mismos catalizadores.

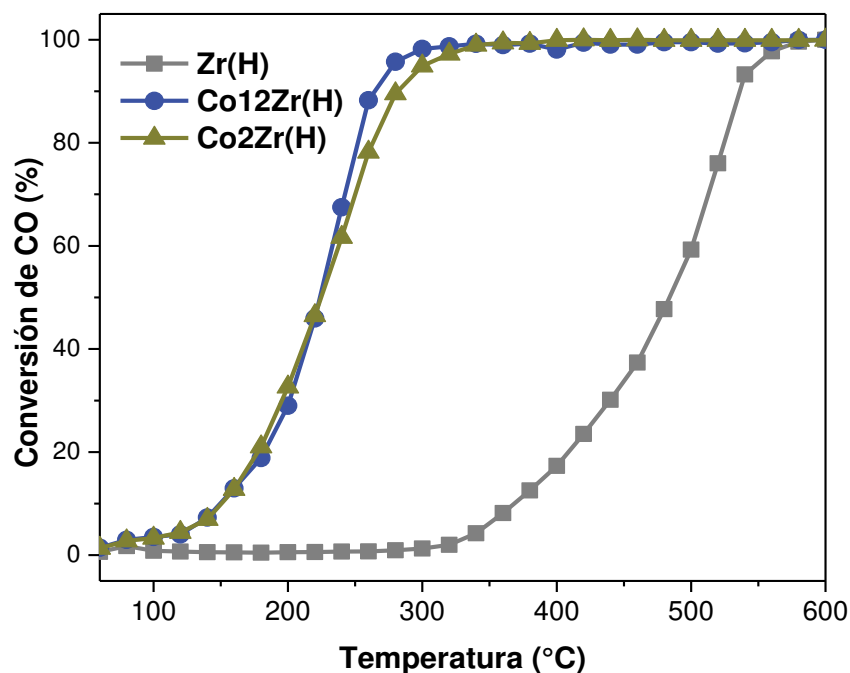
**Tabla 3.4.** Resultados de las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de los catalizadores estudiados en la reacción de oxidación de CO.

<i>Catalizador</i>	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Ce(H)	357	444
Co2Ce(H)	223	238,5
Co12Ce(H)	216	233,5
Zr(H)	483	537
Co2Zr(H)	225	281,5
Co12Zr(H)	224	263,9

Como se expresó anteriormente, el agregado de cobalto mejoró notablemente el desempeño catalítico, relacionándose esto con las zonas activas de ceria-cobalto y con que el cobalto es el componente más activo en esta reacción. Yu et al. informaron que la actividad catalítica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para la oxidación del CO era superior a la de otros óxidos de metales, y se asoció con la energía más baja del enlace metal-oxígeno del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [44].

El mecanismo de Mars Van Krevelen [45] ha sido ampliamente adoptado para explicar la oxidación de CO sobre catalizadores de óxido de metal de transición soportados por  $\text{CeO}_2$ , que implica la reacción entre CO quimisorbido con especies de oxígeno de la red superficial de Co/Ce, formando así las vacantes de oxígeno. Luego, ocurre la reposición de las vacantes de oxígeno formadas por oxígeno en fase gaseosa o por un proceso de migración “red-oxígeno” durante la reacción.

En la **Figura 3.26** se muestran las curvas de conversión de CO versus la temperatura para los catalizadores de zirconia. Se observa que las nanobarras de  $\text{ZrO}_2$  tienen bajo desempeño catalítico, con una  $T_{50}$  de 483 °C, y por lo tanto el desempeño es marcadamente menor al de las fibras de  $\text{CeO}_2$  estudiadas anteriormente.



**Figura 3.26.** Resultados de las experiencias de oxidación de CO de las muestras Zr(H) y Co/Zr(H).

Los catalizadores soportados de cobalto mostraron muy buen desempeño catalítico, con  $T_{50}$  similares a las microfibras de Co/Ce (225 y 224 °C). Sin embargo, se encontró diferencia en la  $T_{90}$  de estos catalizadores, siendo menor en aproximadamente 20 °C para Co12Zr(H) respecto a Co2Zr(H). Esto podría indicar que la mayor cantidad de cobalto incorporada (12% frente a 2%) no muestra un beneficio a bajas conversiones pero sí a altas. Además, concuerda con la mayor reducibilidad estudiada por la técnica CO-TPR para la muestra con más cobalto en su composición. Este comportamiento es contrario al encontrado en la reacción de combustión de hollín, el cual se relacionó directamente al beneficio del contacto hollín-catalizador para dicha reacción. Es interesante destacar la diferencia de comportamiento, ya que en esta reacción la molécula de CO puede acceder a todo el catalizador.

Por otro lado, los catalizadores Co/Zr(H) presentaron valores parecidos de  $T_{50}$  respecto a las fibras Co/Ce(H). Pero las  $T_{90}$  fueron menores en aproximadamente 40 °C cuando se utilizó ceria como soporte. Posiblemente, las propiedades redox de la ceria jueguen un rol fundamental a mayores conversiones de CO.

Du et al. [30] prepararon catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$  por impregnación húmeda, y muestran que la actividad catalítica es mucho mayor en los



catalizadores con poca carga de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Aseguran que el sitio activo en la reacción de oxidación de CO es el  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , pero el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tiene que estar bien disperso y la superficie del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bien expuesta, y el soporte  $\text{ZrO}_2$  promueve la estabilidad catalítica.

Es conocido que el principal defecto del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el cual limita más su uso, es su baja estabilidad. En general, las especies de carbonato en la superficie se consideraron como una posible razón para la desactivación de la reacción [46]. Aquí es donde la acción del  $\text{ZrO}_2$  es muy importante, ya que promueve que el carbonato adsorbido se descomponga en  $\text{CO}_2$ , mejorando aún más las propiedades redox del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [30].

### **3.5. Resumen de resultados**

- Mediante la síntesis hidrotermal modificada se obtuvieron microfibras de  $\text{CeO}_2$ . Fue necesario estudiar distintos tiempos de síntesis para lograr la morfología buscada.
- Las fibras de  $\text{CeO}_2$  realizadas en un tiempo de 24 horas fueron las elegidas ya que presentaron la morfología buscada y el mayor rendimiento de síntesis.
- Mediante síntesis hidrotermal tradicional se obtuvieron nanobarras de  $\text{ZrO}_2$ . Se estudiaron distintos tiempos y concentración del precipitante en la síntesis para arribar a la morfología de nanobarras.
- El protocolo aplicado para la síntesis hidrotermal de fibras de cobalto no fue el indicado, ya que no se obtuvo precipitado.
- Se pudieron obtener fibras mixtas de Co/Ce y nanobarras de Co/Zr mediante síntesis secuencial.
- No se pudieron obtener fibras mixtas de Co/Ce por síntesis en un paso.
- La técnica STEM-EDX permitió determinar la presencia de aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y el tamaño de los mismos en las muestras impregnadas Co/Ce y Co/Zr.
- Los aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en las fibras de  $\text{CeO}_2$  fueron de mayor tamaño al ser mayor el contenido de cobalto agregado.

- En la muestra Co2Zr(H) no se logró determinar el tamaño de las partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante XRD, pero sí se pudo corroborar la presencia del óxido por EDX, lo que indicaría la buena dispersión de este en la zirconia.
- En la muestra Co12Zr(H) los aglomerados de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultaron de un tamaño aproximado de 50 nm. Estos aglomerados fueron pequeños comparados a los de las fibras Co12Ce(H).
- Las fibras Ce(H) mostraron buena actividad catalítica en ambas reacciones de oxidación: combustión de hollín diésel y oxidación de CO.
- La deposición de una carga baja de cobalto (Co2Ce(H)) resultó en un efecto positivo para ambas reacciones de oxidación, mientras que una carga más alta (Co12Ce(H)) no dio lugar a una mejora adicional.
- La actividad catalítica de las nanobarras de Zr(H) mejoró cuando se impregnó cobalto sobre ellas. Una mayor carga de Co fue beneficioso en la combustión de hollín diésel y en la oxidación de CO (solo en la T<sub>90</sub>).
- En la reacción de oxidación de CO, la T<sub>50</sub> fue similar para las nanobarras Co/Zr(H) con distinto contenido de cobalto, pero se observó una pequeña diferencia en los valores de T<sub>90</sub>.

### **3.6. Conclusiones**

A partir de los resultados obtenidos se puede llegar a varias conclusiones. Entre ellas se destaca la importancia de estudiar distintas condiciones de síntesis para obtener los catalizadores con la morfología y rendimientos buscados. Tanto para las síntesis de fibras de ceria como en las barras de zirconia se utilizaron protocolos ya publicados, pero se ajustaron ciertos parámetros. A pesar de estar publicada la obtención de fibras mixtas por el método hidrotermal modificado, en esta Tesis no se lograron fibras mixtas de Co/Ce utilizando este método, arribándose a la conclusión de que se necesitan protocolos en los que se estudie la variación en las relaciones de NaOH/AC para lograr sintetizarlas. Esto último, también podría aplicarse para obtener fibras puras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ya que tampoco se logró obtener un precipitado sólido luego de la síntesis.

El desempeño catalítico de las fibras simples Ce(H) y Zr(H) en la reacción de combustión de hollín fue similar, en cambio no lo fue para la reacción de oxidación de CO. Por un lado, en la oxidación del hollín, es muy importante la

composición del catalizador pero no tanto más que el número de puntos de contacto entre el hollín y catalizador, estando favorecida por los posibles puntos de contacto tanto en las fibras de Ce(H) como en las barras de Zr(H), aunque estas últimas tengan menor relación de aspecto. Por otro lado, el CO es una molécula gaseosa por lo cual puede ingresar en los poros de los catalizadores favoreciendo el contacto entre los gases reactivos y el catalizador, por lo que la composición de los catalizadores juega un papel muy importante, donde sin duda la mayor reducibilidad de la ceria comparado a la zirconia favorece la reacción.

Por último, el cobalto incorporado en los nanomateriales actuó como promotor en las reacciones de oxidación. Sin embargo, no necesariamente un incremento en el contenido del promotor mejoró la actividad del catalizador. Así, la muestra Co<sub>12</sub>Ce(H) no mejoró el desempeño catalítico de Co<sub>2</sub>Ce(H) en ninguna de las reacciones estudiadas a pesar de tener mayor carga de cobalto, estando esto en concordancia con la formación de agregados de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> más grandes, que disminuyen el área de contacto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>. En cambio, la muestra Co<sub>12</sub>Zr(H) mostró mejor desempeño en la combustión de hollín y menores valores de T<sub>90</sub> para la oxidación de CO, en comparación a Co<sub>2</sub>Zr(H). Estos resultados derivan del menor tamaño de los agregados de cobalto generados en la superficie de zirconia en comparación con aquellos generados sobre el soporte de ceria, que incrementan la magnitud del área interfacial Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub>, beneficiosa para ambas reacciones de oxidación.

### 3.7. Referencias

- [1] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of hydrothermal technology, Noyer Publications, New Jersey, USA, 2001.
- [2] M. Yoshimura, K. Byrappa, Hydrothermal processing of materials: Past, present and future, J. Mater. Sci. 43 (2008) 2085–2103. doi:10.1007/s10853-007-1853-x.
- [3] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 53 (2007) 117–166. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [4] H. Zhang, D. Yang, D. Li, X. Ma, S. Li, Controllable growth of ZnO

- microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 547–550. doi:10.1021/cg049727f.
- [5] S. Lee, Y. Jun, S. Cho, J. Cheon, Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: programming the geometry of nano-building blocks, *J. Am. Ceram. Soc.* 124 (2002) 11244–11245. doi:10.1021/ja026805j.
- [6] L. Yin, Y. Wang, G. Pang, Y. Koltypin, A. Gedanken, Sonochemical synthesis of cerium oxide nanoparticles - Effect of additives and quantum size effect, *J. Colloid Interface Sci.* 246 (2002) 78–84. doi:10.1006/jcis.2001.8047.
- [7] L. Kumari, G.H. Du, W.Z. Li, R.S. Vennila, S.K. Saxena, D.Z. Wang, Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2401–2408. doi:10.1016/j.ceramint.2009.02.007.
- [8] L. Kumari, W. Li, D. Wang, Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route, *Nanotechnology.* 19 (2008). doi:10.1088/0957-4484/19/19/195602.
- [9] W.Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, Formation and oxidation state of CeO<sub>2-x</sub> nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12814–12815. doi:10.1021/ja054533p.
- [10] M. Piumetti, S. Bensaid, T. Andana, M. Dosa, C. Novara, F. Giorgis, N. Russo, D. Fino, Nanostructured ceria-based materials: Effect of the hydrothermal synthesis conditions on the structural properties and catalytic activity, *Catalysts.* 7 (2017) 174. doi:10.3390/catal7060174.
- [11] Z. Chen, F. Chen, X. Li, X. Lu, C. Ni, X. Zhao, Facile synthesis of CeO<sub>2</sub> nanotubes templated by modified attapulgite, *J. Rare Earths.* 28 (2010) 566–570. doi:10.1016/S1002-0721(09)60155-1.
- [12] G. Chen, C. Xu, X. Song, W. Zhao, Y. Ding, S. Sun, Interface reaction route to two different kinds of CeO<sub>2</sub> nanotubes, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 723–728. doi:10.1021/ic701867f.

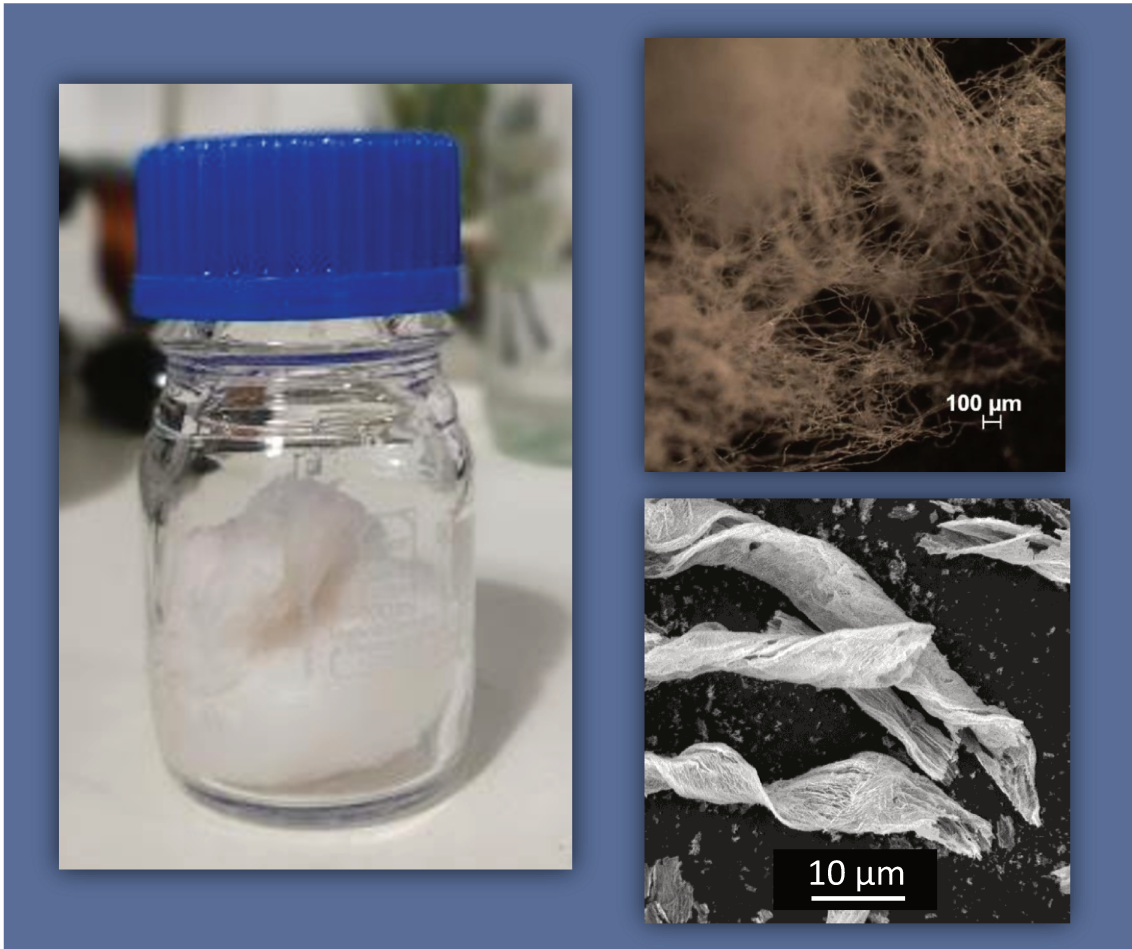
- [13] K. Zhou, Z. Yang, S. Yang, Highly Reducible CeO<sub>2</sub> Nanotubes, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1215–1217. doi:10.1021/cm062886x.
- [14] C. Tang, Y. Bando, B. Liu, D. Golberg, Cerium oxide nanotubes prepared from cerium hydroxide nanotubes, *Adv. Mater.* 17 (2005) 3005–3009. doi:10.1002/adma.200501557.
- [15] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers, *Chem. Eng. J.* 207–208 (2012) 258–266. doi:10.1016/j.cej.2012.06.096.
- [16] J.Y. Yu, W.C.J. Wei, S.E. Lin, J.M. Sung, Synthesis and characterization of cerium dioxide fibers, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 410–416. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.08.008.
- [17] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, N. Russo, R. Pirone, D. Fino, Synthesis and catalytic properties of CeO<sub>2</sub> and Co/CeO<sub>2</sub> nanofibres for diesel soot combustion, *Catal. Today.* 184 (2012) 279–287. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.025.
- [18] L. Kumari, W. Li, D. Wang, Monoclinic zirconium oxide nanostructures synthesized by a hydrothermal route., *Nanotechnology.* 19 (2008) 195602. doi:10.1088/0957-4484/19/19/195602.
- [19] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 185–195. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.017.
- [20] J. Wang, M. Shen, J. Wang, J. Gao, J. Ma, S. Liu, CeO<sub>2</sub>-CoO<sub>x</sub> mixed oxides: Structural characteristics and dynamic storage/release capacity, *Catal. Today.* 175 (2011) 65–71. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.004.
- [21] X. Jiao, D. Chen, L. Xiao, Effects of organic additives on hydrothermal zirconia nanocrystallites, *J. Cryst. Growth.* 258 (2003) 158–162. doi:10.1016/S0022-0248(03)01473-8.
- [22] J.C. Ray, R.K. Pati, P. Pramanik, Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria

- stabilized zirconia (YSZ), *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 1289–1295. doi:10.1016/S0955-2219(99)00293-9.
- [23] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, Zirconia-supported cobalt as a catalyst for methane combustion, *J. Catal.* 200 (2001) 241–249. doi:10.1006/jcat.2001.3206.
- [24] M.P. Woods, P. Gawade, B. Tan, U.S. Ozkan, Preferential oxidation of carbon monoxide on Co/CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.* 97 (2010) 28–35. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.015.
- [25] M.S. Leguizamón Aparicio, M.A. Ocsachoque, D. Gazzoli, I.L. Botto, I.D. Lick, Total oxidation of naphthalene with zirconia-supported cobalt, copper and nickel catalysts, *Catalysts*. 7 (2017). doi:10.3390/catal7100293.
- [26] M.M.. Yung, E.M. Holmgreen, U.S. Ozkan, Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide, *J. Catal.* 247 (2007) 356–367. doi:10.1016/j.jcat.2007.02.020.
- [27] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt, Single and double bed stacked wire mesh cartridges for the catalytic treatment of diesel exhausts, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103290. doi:10.1016/j.jece.2019.103290.
- [28] C. Wang, C. Zhang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 392–402. doi:10.1016/j.cej.2017.01.007.
- [29] J. Horlyck, C. Lawrey, E.C. Lovell, R. Amal, J. Scott, Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 572–580. doi:10.1016/j.cej.2018.07.009.
- [30] F. Du, G. Wu, G. Lu, The role of zirconia in cobaltosic oxide catalysts for low-temperature CO oxidation, *R. Soc. Chem. Adv.* (2016) 111070–111078. doi:10.1039/c6ra23098a.
- [31] M. Piumetti, T. Andana, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, R. Pirone, Ceria-based nanomaterials as catalysts for CO oxidation and soot combustion:

- Effect of Zr-Pr doping and structural properties on the catalytic activity, *Am. Inst. Chem. Eng.* 63 (2017). doi:10.1002/aic.
- [32] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel, The evidence of phase separation droplets in the crystallization process of a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass with  $\text{TiO}_2$  as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study supported by EDX-analysis, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2919–2926. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.040.
- [33] J. Xu, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, X. Gong, A highly effective catalyst of Co-CeO<sub>2</sub> for the oxidation of diesel soot: The excellent NO oxidation activity and NO<sub>x</sub> storage capacity, *Appl. Catal. A Gen.* 535 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.apcata.2017.02.005.
- [34] Y. Liang, X. Ding, J. Dai, M. Zhao, L. Zhong, J. Wang, Y. Chen, Active oxygen-promoted NO catalytic on monolithic Pt-based diesel oxidation catalyst modified with Ce, *Catal. Today.* (2019) 64–72. doi:10.1016/j.cattod.2018.06.008.
- [35] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Kinetics of soot-O<sub>2</sub>, soot-NO and soot-O<sub>2</sub>-NO reactions over spinel-type CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 12 (1997) 237–247. doi:10.1016/S0926-3373(96)00076-8.
- [36] H. Zhang, S. Li, Q. Lin, X. Feng, Y. Chen, J. Wang, Study on hydrothermal deactivation of Pt/MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> for NO<sub>x</sub>-assisted soot oxidation: redox property, surface nitrates, and oxygen vacancies, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 16061–16070. doi:10.1007/s11356-018-1582-5.
- [37] M.L. Godoy, E.D. Banús, O. Sanz, M. Montes, E. Miró, V.G. Milt, Stacked wire mesh monoliths for the simultaneous abatement of VOCs and diesel soot, *Catalysts.* 8 (2018). doi:10.3390/catal8010016.
- [38] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, E.E. Miró, A. Ulla, Cobalt catalysts for the oxidation of diesel soot particulate, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47–55. doi:10.1016/S1385-8947(03)00077-9.
- [39] A.M. Hernández-Giménez, D.L. Castelló, A. Bueno-López, Diesel soot combustion catalysts: Review of active phases, *Chem. Pap.* 68 (2014) 1154–1168. doi:10.2478/s11696-013-0469-7.

- [40] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Gilot, The oxidation of soot: A review of experiments, mechanisms and models, *Carbon* N. Y. 39 (2001) 2247–2268. doi:10.1016/S0008-6223(01)00109-9.
- [41] L. Nossova, G. Caravaggio, M. Couillard, S. Ntais, Effect of preparation method on the performance of silver-zirconia catalysts for soot oxidation in diesel engine exhaust, *Appl. Catal. B Environ.* 225 (2018) 538–549. doi:10.1016/j.apcatb.2017.11.070.
- [42] C.F. Oliveira, F.A.C. Garcia, D.R. Araújo, J.L. MacEdo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 292–300. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.020.
- [43] I. Atribak, A. Bueno-López, A. García-García, Thermally stable ceria-zirconia catalysts for soot oxidation by O<sub>2</sub>, *Catal. Commun.* 9 (2008) 250–255. doi:10.1016/j.catcom.2007.05.047.
- [44] Y. Yu, T. Takei, H. Ohashi, H. He, X. Zhang, M. Haruta, Pretreatments of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> at moderate temperature for CO oxidation at -80 °C, *J. Catal.* 267 (2009) 121–128. doi:10.1016/j.jcat.2009.08.003.
- [45] Z. Liu, J. Li, R. Wang, CeO<sub>2</sub> nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2020) 91–102. doi:10.1016/j.jcis.2019.10.046.
- [46] J. Li, G. Lu, G. Wu, D. Mao, Y. Wang, Y. Guo, Promotional role of ceria on cobaltosic oxide catalyst for low-temperature CO oxidation, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 1865–1871. doi:10.1039/c2cy20118f.





# Capítulo 4

## Catalizadores fibrosos sintetizados por el método biomórfico



## 4. CATALIZADORES FIBROSOS SINTETIZADOS POR MÉTODO BIOMÓRFICO

### 4.1. Introducción

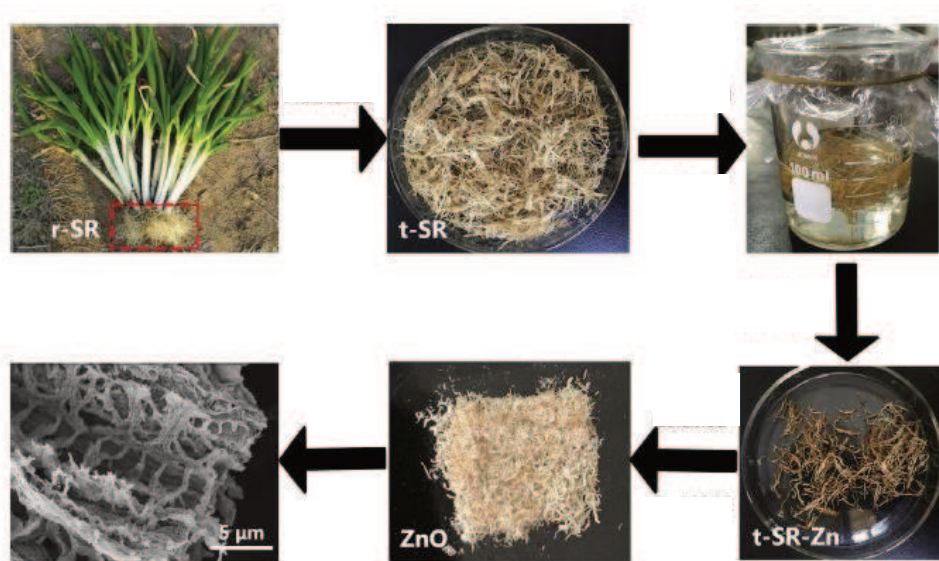
Se considera a la naturaleza la mayor maestra en la creación de estructuras asombrosas, por ello, proporcionó inspiración para el diseño de novedosos materiales funcionales. Los materiales biológicos presentan arquitecturas de múltiples tamaños, que van desde la nanoescala a la macroescala [1]. Recientemente, la síntesis utilizando plantillas biomórficas ha atraído una gran atención para la fabricación de nano y micro materiales y se han replicado una variedad de estructuras [2]. En general se utilizan como plantillas a los órganos de las plantas, debido a su amplia variedad de fuentes y precios más bajos en comparación con los tejidos de los animales y los microorganismos. Hasta ahora, muchos óxidos metálicos se han sintetizado mediante el uso de diversas partes de plantas como moldes; por ejemplo, microtubos de fibras de algodón [3–6], estructuras porosas de hojas [7–9] y maderas [10–12], nanohojas de pétalos [13,14], microesferas de polen [15], nanopartículas porosas de esponjas vegetales *Luffa Cylindrica* [16,17], así como nanoestructuras de sorgo [18] y tallo de flor de colza [19].

Una de las estructuras más investigadas son las fibrosas, y se han empleado biopolímeros como plantillas, entre ellos: monosacáridos, celulosa, dextrano, almidón y alginato [20]. La celulosa se forma exclusivamente a partir de subunidades de  $\beta$ -glucosa mediante enlaces 1,4 glucosídico, que dan lugar a un polímero de cadena lineal. Con extensos enlaces de hidrógeno entre las cadenas moleculares, la formación de microfibrillas en forma de varilla proporcionan a la celulosa una estabilidad y resistencia considerable. Con la complejidad estructural inherente que presenta la celulosa, su uso como plantilla es extenso y muchos estudios han hecho uso del algodón como fuente de celulosa.

La síntesis biomórfica utilizando fibras de algodón se basa en el contacto de una solución salina precursora con dichas fibras, donde los iones se infiltran por capilaridad. Los iones metálicos reaccionan con los abundantes grupos hidroxilos de las paredes del algodón, quedando anclados a la superficie. Luego,

cuando se calcina, se elimina la plantilla orgánica y se obtienen las fibras del óxido. De esta forma, se pueden sintetizar óxidos cerámicos simples o mixtos con estructura de fibras y propiedades inherentes que los hacen adecuadas para aplicaciones catalíticas [21].

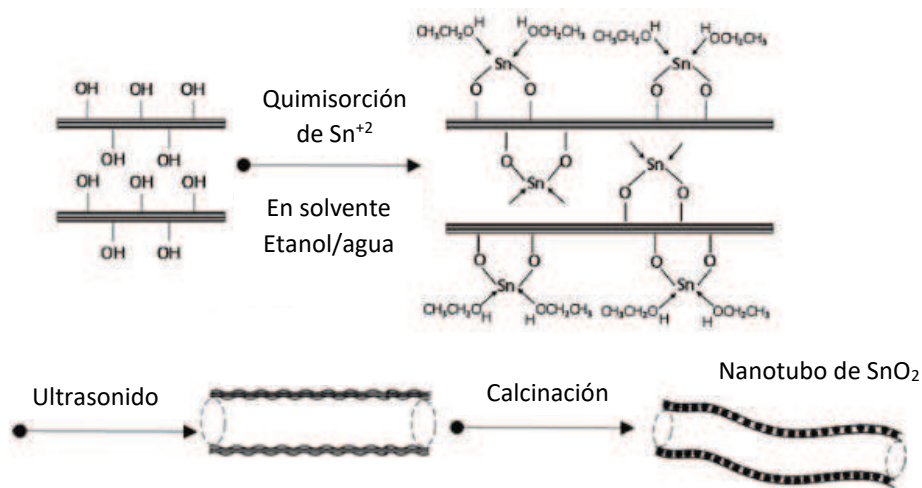
Zhang et al. propusieron utilizar raíz de cebolleta como material natural, la cual es un producto de desecho abundante y tiene una estructura tubular con paredes internas en forma de nervaduras [22]. Sintetizó cuatro óxidos metálicos (ZnO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y NiO) a través de una simple inmersión y posterior calcinación. En la **Figura 4.1** se muestra el procedimiento para la síntesis de ZnO, consta de un pretratamiento de la raíz, luego se realiza una inmersión de la raíz en la solución acuosa precursora, se filtra y seca; y por último se calcina para obtener ZnO biomórfico. En el trabajo se estableció una relación entre la concentración de la solución y la morfología obtenida, disminuyendo el diámetro de los poros en las paredes interiores con la concentración creciente de la solución de inmersión.



**Figura 4.1.** Proceso de síntesis biomórfica de ZnO [22].

En el trabajo de Zhu et al. realizaron fibras de  $\text{SnO}_2$  biomórficas utilizando algodón como biomaterial y aplicando además, el método sonoquímico [5]. La sal precursora se disolvió en una mezcla de agua y alcohol como solvente. Basado en el análisis que realizaron, propusieron el mecanismo por el cual se obtuvieron fibras como se describe en la **Figura 4.2**. Este proceso, se basa en la adsorción química de los iones metálicos de la solución sobre una superficie

del sustrato hidroxilada (fibra de algodón) para formar una monocapa unida covalentemente, seguida de hidrólisis y condensación para dar una capa de gel hidroxilado, y de esta manera se realiza una deposición sucesiva de película mientras se aplica ultrasonido. Entonces, la combinación de síntesis biomorfica y el proceso sonoquímico aplicado por Zhu et al. demostró ser un método alternativo, fácil y eficiente para realizar capas ultrafinas de óxido de estaño, que cubren fibras de algodón con precisión molecular [5].



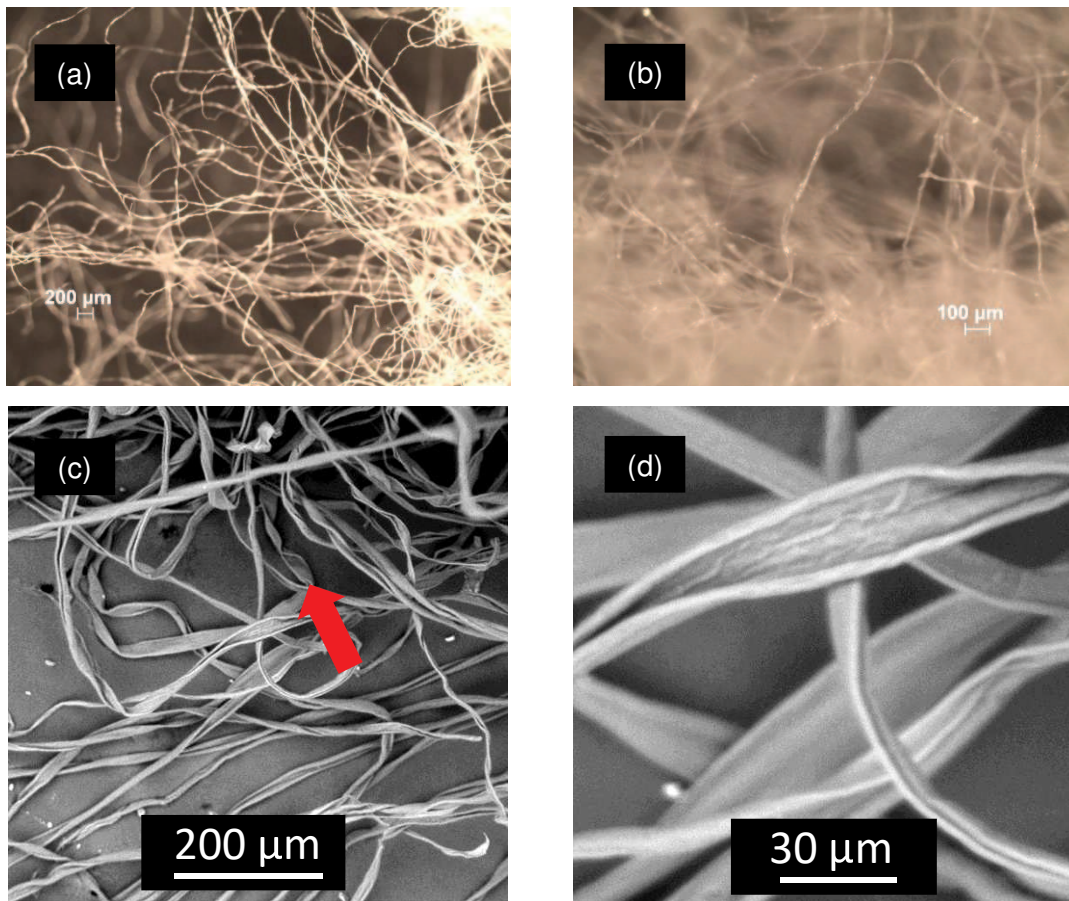
**Figura 4.2.** Ilustración de síntesis de SnO<sub>2</sub> biomórfica aplicando método sonoquímico [5].

En este capítulo se utilizaron fibras de algodón, las que son accesibles, ecológicas y baratas; como agente director de la estructura para producir tanto fibras simples de ceria, cobalto y zirconia, como fibras mixtas de Co/Ce y Co/Zr. También, se generaron fibras mixtas con la incorporación de cobalto mediante síntesis sucesivas. Fue relevante el uso del microscopio estereoscópico para tener un acercamiento a la morfología adquirida por los óxidos en los diversos experimentos, la cual se estudió luego en mayor detalle mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Además, se incluyen otras técnicas de caracterización fisicoquímicas utilizadas: difracción de rayos X (XRD), espectroscopia Láser Raman (LRS), área superficial por el método BET, análisis superficial por XPS y reducción a temperatura programada con CO (CO-TPR). Por último, se evaluaron las fibras biomórficas desarrolladas en las dos reacciones de interés ambiental propuestas en esta Tesis.

## 4.2. Desarrollo de fibras catalíticas

A continuación, se describe la metodología que se utilizó para obtener las fibras. Se comenzó trabajando con el desarrollo de las fibras de ceria, por lo que se realizaron varias experiencias hasta poner a punto la metodología y luego adoptarla en las demás.



**Figura 4.3.** (a)-(b) Imágenes obtenidas con el microscopio estereoscópico y (c)-(d) micrografías SEM de las fibras de algodón comercial.

La estructura y morfología del algodón comercial utilizado como plantilla para las fibras inorgánicas se inspeccionaron con el microscopio estereoscópico y se muestran en la **Figura 4.3 (a) y (b)**. Las fibras se caracterizan por ser largas (de varios centímetros) y con un diámetro de varios micrones. Además, se encuentran formando una trama de fibras, característica principal de las fibras biológicas. También, se confirmó por SEM la microestructura de las fibras o cintas largas, y el diámetro de 30 micrones (**Figura 4.3 (c) y (d)**). Algunas de estas fibras presentan estructura helicoidal, como indica la flecha roja en la **Figura 4.3 (c)**.

### 4.2.1. Fibras de ceria

La síntesis se basó en el trabajo de Qian et al. [23], quienes desarrollaron fibras de CeO<sub>2</sub> utilizando papel de limpieza para lentes como bioplantilla.

En general, según lo reportado por muchos autores, el método puede tener diversas variantes, como la aplicación de temperatura y distintas cantidades de: algodón, agua destilada y sal precursora. Entonces, para comenzar con las experiencias fue necesario mantener constantes ciertas variables. Se adoptó un tiempo de reposo de 24 horas, 3 g de algodón y 2,5 gramos de la sal precursora de cerio (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). Esta última no fue arbitraria, sino que es la cantidad necesaria para obtener 1 gramo de CeO<sub>2</sub> luego de calcinar.

El resumen de las experiencias realizadas para la obtención de las fibras de CeO<sub>2</sub> se encuentra en la **Tabla 4.1**.

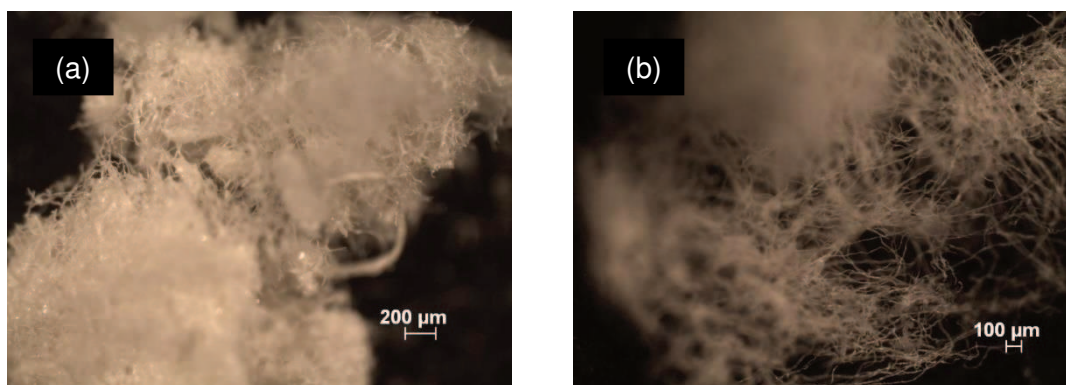
**Tabla 4.1.** Resumen de las experiencias.

<i>Experiencia</i>	<i>Frasco (ml)</i>	<i>Volumen de agua (ml)</i>	<i>Condiciones</i>
1	250	100	Temperatura, 80 °C
2	250	100	Temperatura ambiente
3	100	30	Volumen de agua, variable
4	100	30	No se realizó secado
5	100	30	Secado, 2 horas

La síntesis consistió en colocar en un frasco (volumen de 100 ó 250 ml) agua destilada (30 ó 100 ml) junto a la sal precursora de cerio (2,5 g; se mantuvo constante). Esta solución se sonicó 30 minutos para que el precursor se disuelva completamente. Por último, se colocó el algodón (3 g en todos los casos) en el frasco junto a la solución, de manera que todo el líquido lo moje. Se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente o a 80 °C. Una vez cumplido el tiempo, las fibras se secaron (o no) en estufa (a 80 °C, durante 2 ó 24 horas). Por último, se llevó a la mufla a 600 °C durante 5 horas, con rampa de calentamiento de 1 °C/min.

Como se expresó anteriormente, se realizaron varias experiencias para llegar a la metodología óptima para obtener fibras de ceria. En principio, se

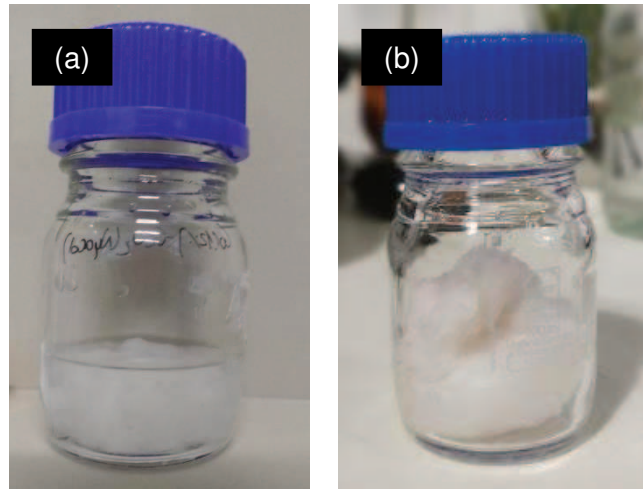
determinó si un incremento de la temperatura era necesario para llevar a cabo la síntesis (experiencias 1 y 2). Para la síntesis a 80 °C fue necesario utilizar el frasco de 250 ml con 100 ml de agua destilada, que permitió girar el buzo magnético. La experiencia 2 se realizó a temperatura ambiente, utilizando el mismo frasco y la misma cantidad de agua. Como se observa en la **Figura 4.4**, en ambas experiencias se obtuvieron fibras. Aunque en la síntesis con aplicación de calor se observan fibras, también se observan zonas con aglomerados y morfología indefinida (**Figura 4.4 (a)**). En cambio, a temperatura ambiente las fibras obtenidas poseen morfología bien definida y no se observan aglomerados (**Figura 4.4 (b)**). Cabe destacar que, en ambos casos las fibras sintetizadas son similares a las de las micrografías del algodón mostradas en las **Figura 4.3 (a)** y **(b)**.



**Figura 4.4.** Micrografías de las fibras de ceria realizadas **(a)** con calentamiento (experiencia 1) y **(b)** a temperatura ambiente (experiencia 2).

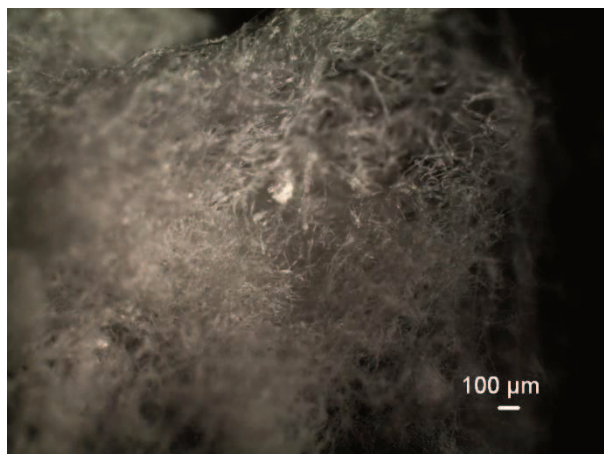
De las experiencias 1 y 2 se pudo determinar que la síntesis no necesita calentamiento, por lo cual de aquí en adelante las síntesis de fibras biomórficas de ceria se realizaron a temperatura ambiente. Estos resultados están en concordancia con algunos autores, quienes relatan que ya ocurre una impregnación al poner en contacto la solución de la sal precursora con el algodón a temperatura ambiente, por lo cual un incremento de la temperatura no es necesario [5,24]. Se debe tener en cuenta que la síntesis con calentamiento requiere agitación para mantener la temperatura homogénea, y esto pudo generar que las fibras de algodón se aglomeren, perdiendo la morfología original de las fibras.





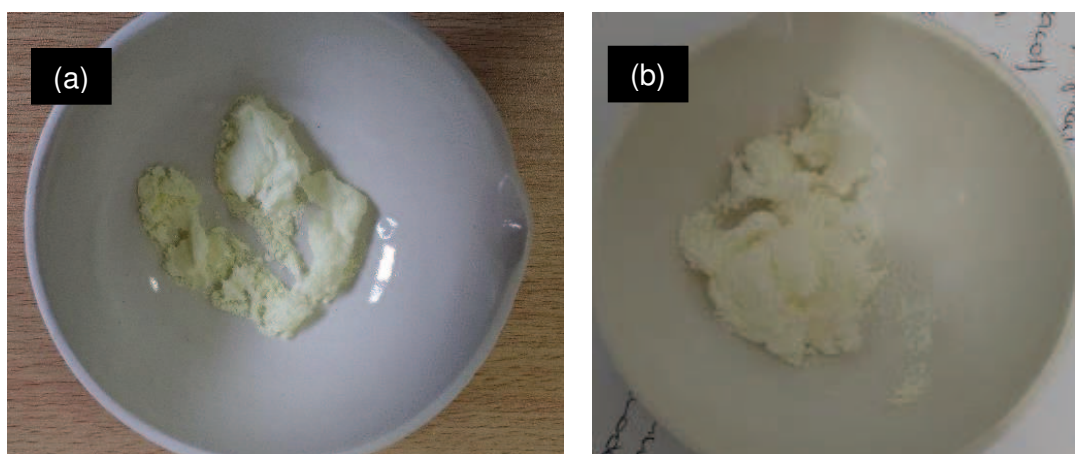
**Figura 4.5.** Imágenes de las fibras de algodón en contacto con precursor disuelto con **(a)** agua en exceso y **(b)** con agua en cantidad acorde a la saturación del algodón.

En las experiencias 1 y 2 se realizó una inmersión del algodón en la solución, como se muestra en la **Figura 4.5 (a)**. Pero, se observó que gran cantidad de la solución luego se desecha y junto se pierde precursor de cerio; y además no se puede controlar la cantidad de precursor impregnado en el algodón. Es por esto que se decidió realizar un blanco, en donde se agregaron lentamente gotas de agua al algodón hasta absorción total (saturación del algodón). Determinado este volumen necesario para la saturación del algodón, se disolvió el precursor de cerio en el mismo y se utilizó esta solución para impregnar el algodón (impregnación húmeda incipiente (**Figura 4.5 (b)**)). De esta manera, en la experiencia 3 se aseguró que el precursor estaba en su totalidad en contacto con las fibras del algodón y no se desechó precursor, lo cual hubiera resultado un gasto innecesario. En la **Figura 4.6** se observan las fibras sintetizadas bajo esta experiencia, las cuales forman una trama similar a las del algodón y sin aglomerados.



**Figura 4.6.** Imagen obtenida con el microscopio estereoscópico de las fibras de ceria realizadas bajo la experiencia 3.

Por último, se estudió la mejor forma de secado de las fibras. En las experiencias anteriores, las fibras se secaron durante 24 horas en estufa a 80 °C antes de ser calcinadas, pero se observó que cierta cantidad de fibras se adhirieron a la cápsula de porcelana, perdiendo la morfología de fibra. Por esto, se variaron los tiempos de secado en estufa y se observaron los resultados al no realizar secado y al secar solo por 2 horas a 80 °C (experiencias 4 y 5, respectivamente).



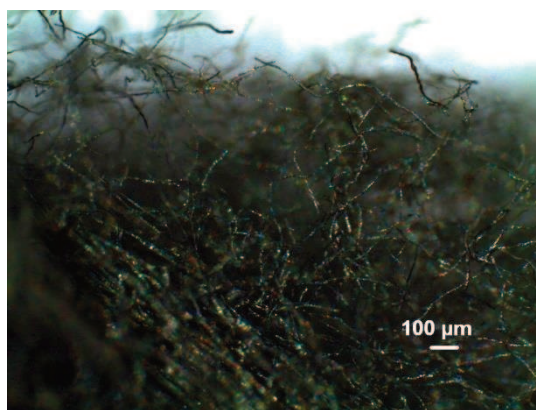
**Figura 4.7.** Imágenes de las fibras de ceria secadas por (a) 24 h y (b) 2 h.

Al no realizar secado en estufa, luego de la calcinación se obtuvieron fibras pegadas a la cápsula al igual que cuando se realizó secado por 24 horas (**Figura 4.7 (a)**). En cambio, en la experiencia 5, con 2 horas de secado, las fibras no se adhirieron a la cápsula luego de la calcinación, como se muestra en la **Figura 4.7 (b)**.

Estos resultados mostraron que las mejores condiciones para sintetizar las fibras de ceria son: a temperatura ambiente, con la cantidad de agua óptima (según blanco previo al algodón) y secado a 80 °C durante 2 horas. Estas condiciones se aplicaron a las demás síntesis. Las fibras de ceria así obtenidas se nombraron como Ce(B). Los rendimientos de síntesis fueron cercanos al 100%, obteniéndose 1 gramo de fibras CeO<sub>2</sub> en cada experiencia.

#### 4.2.2. Fibras de cobalto

La síntesis de las fibras de cobalto se basó en las condiciones elegidas para las fibras de ceria. Para esto, se colocaron 30 ml de agua junto a 3,63 g de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O en un frasco de 100 ml y se sonicó durante 30 minutos. Nuevamente, la cantidad de precursor se eligió como la necesaria para preparar 1 gramo del óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Luego, se agregaron 2,5 gramos del algodón y se dejó reposar 24 horas a temperatura ambiente. Al pasar este tiempo, se secó en estufa a 80 °C durante 2 horas. Por último, se calcinó en mufla a 600 °C durante 5 horas, con rampa de calentamiento de 1 °C/min. En la **Figura 4.8** se muestra una imagen de las fibras de cobalto obtenidas, las cuales conservan la morfología de las fibras utilizadas como plantilla. Se nombraron como Co(B). Es destacable que esta técnica permitió obtener fibras puras de cobalto lo cual no había sido posible mediante síntesis hidrotermal (Capítulo 3).



**Figura 4.8.** Imagen obtenida con el microscopio estereoscópico de las fibras Co(B).

#### 4.2.3. Fibras de zirconia

La metodología llevada a cabo sigue en sintonía con las anteriores. Se colocaron 30 ml de agua destilada en el frasco de 100 ml, junto a la sal precursora de zirconia (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y se sonicó durante 30 minutos. En este caso,

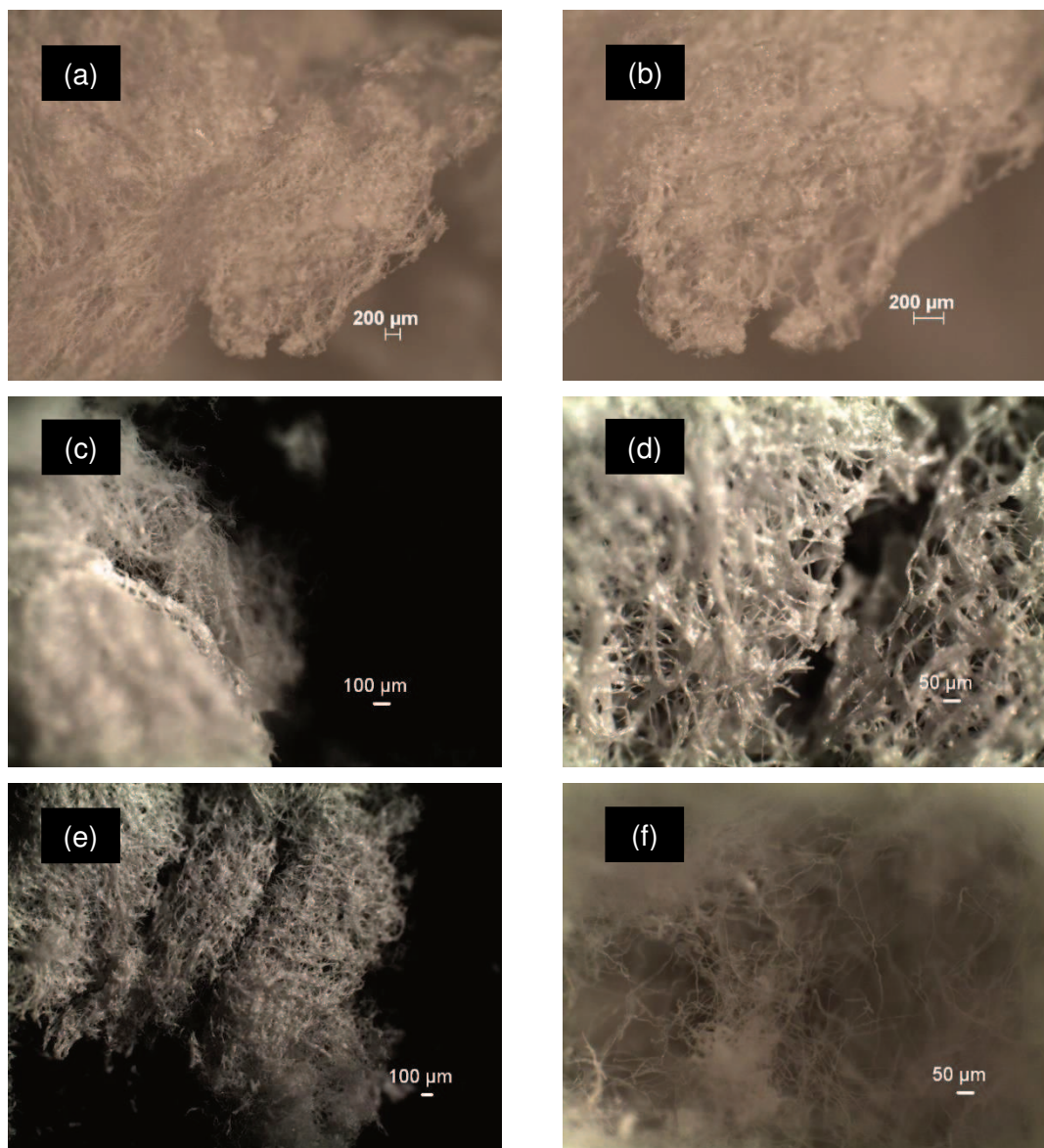
se realizaron cuatro experiencias para estudiar la cantidad óptima del precursor a utilizar (ver **Tabla 4.2**). Luego, se agregaron 2,5 g del algodón comercial, se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y se secó en estufa a 80°C durante 2 horas. Las fibras de zirconia se obtuvieron por calcinación a la temperatura de 600 °C, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

**Tabla 4.2.** Cantidad del precursor de zirconio utilizado en cada experiencia.

<i>Experiencia</i>	<i>Peso precursor (g)</i>
1	2,75
2	0,5
3	1
4	1,5

Como en las experiencias para sintetizar las fibras de CeO<sub>2</sub>, en la primera experiencia se utilizaron 2,75 g de sal precursora, siendo la cantidad necesaria para obtener 1 g del óxido al calcinar. Pero en las micrografías correspondientes a la muestra sintetizada (**Figura 4.9 (a) y (b)**) se observan algunas fibras y muchos aglomerados que las unen. Por ello, se realizaron experiencias con menor cantidad de sal precursora (**Figuras 4.9 (c)-(f)**).

Utilizando 1,5 g de sal precursora se obtuvieron fibras, pero éstas tienen un mayor diámetro y están en gran medida sinterizadas. En cambio, con 1 g de sal precursora se obtuvieron fibras con una morfología similar a la de las fibras de algodón y con poca presencia de aglomerados. Cabe destacar que en todas las experiencias las fibras se rompieron con facilidad al manipularlas, siendo que esto no ocurrió con las fibras de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a pesar de que en todos los casos se utilizó la sal precursora con el anión nitrato. Por los resultados obtenidos, se eligió seguir estudiando las fibras realizadas con 1 g de sal precursora. Así, las fibras obtenidas de acuerdo a lo enunciado al principio del apartado 4.2.3 y considerando 1 g de sal precursora como cantidad optimizada se nombraron como Zr(B).



**Figura 4.9.** Micrografías ópticas de las fibras de  $ZrO_2$  calcinadas, las cuales fueron sintetizadas con (a)-(b) 2,75 gramos, (c)-(d) 1,5 gramos y (e)-(f) 1 gramo de precursor.

#### 4.2.4. Síntesis en un paso de fibras mixtas

Esta síntesis hace referencia a incorporar el precursor de cobalto en la misma solución que se coloca el precursor de cerio o zirconia. De esta manera, la síntesis se realizó utilizando una solución que contiene ambos precursores.

Por un lado, las fibras mixtas de Co/Ce se realizaron siguiendo la metodología de las fibras de ceria (inciso 4.2.1), con el agregado de los gramos del nitrato de cobalto necesarios para lograr la relación de 2 o 12% Co/CeO<sub>2</sub> (0,02 g y 0,59 g, respectivamente). Se denominaron Co<sub>2</sub>Ce(B)\* y Co<sub>12</sub>Ce(B)\*,

las cuales describen el porcentaje de cobalto que contienen (2 y 12%), y el asterisco situado al final es para indicar la síntesis en un paso.

Por otro lado, la metodología para preparar las fibras mixtas de Co/Zr se basó en la utilizada para sintetizar las de zirconia (inciso 4.2.3), con el agregado en la solución del nitrato de cobalto necesario para lograr la relación de 2 o 12% másico Co/ZrO<sub>2</sub> (0,036 g y 0,215 g, respectivamente). Las fibras son nombradas Co<sub>2</sub>Zr(B)\* y Co<sub>12</sub>Zr(B\*).

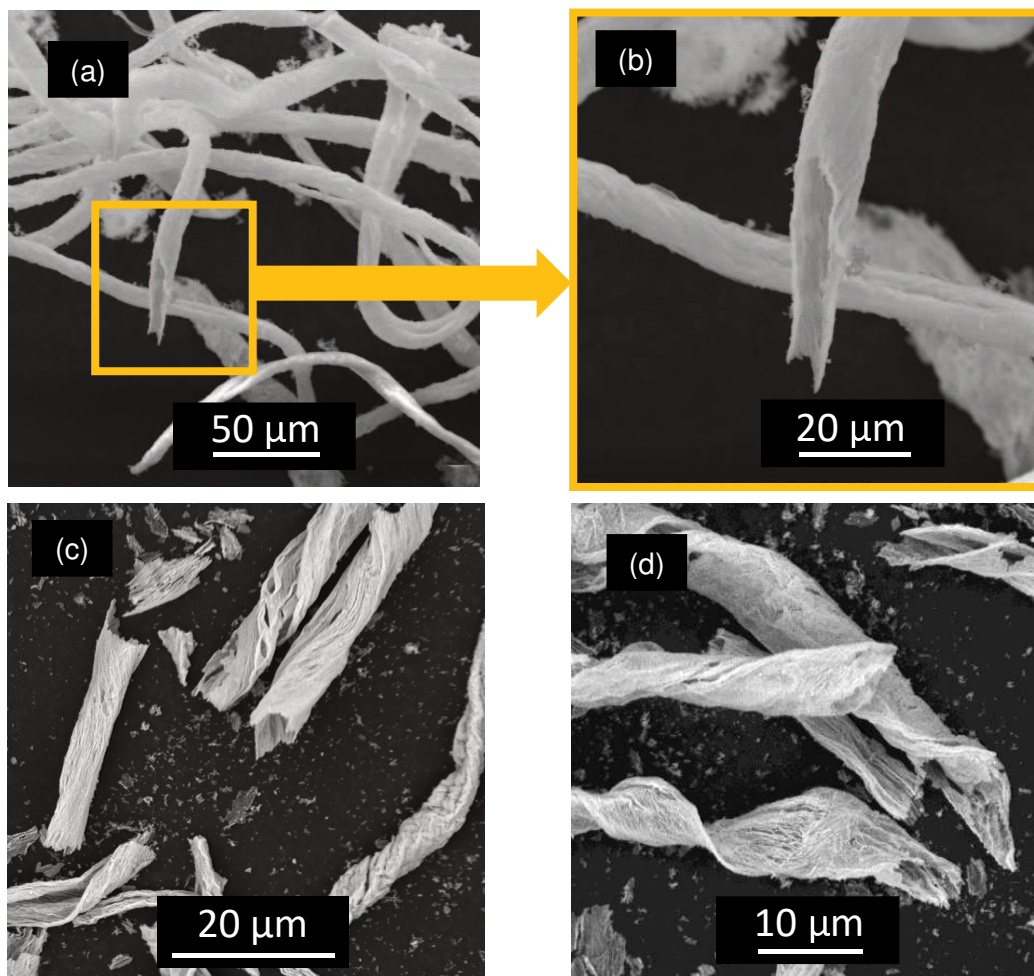
#### 4.2.5. Síntesis secuencial de fibras mixtas

Se utilizaron las fibras de ceria y zirconia obtenidas previamente (incisos 4.2.1 y 4.2.3) como soporte para realizar la impregnación húmeda. Las cargas de cobalto fueron las mismas que las utilizadas para la síntesis en un paso (2 y 12 % másico Co/ZrO<sub>2</sub> o Co/CeO<sub>2</sub>). Fueron nombradas Co<sub>2</sub>Ce(B) y Co<sub>12</sub>Ce(B) cuando se utilizaron fibras de ceria y Co<sub>2</sub>Zr(B) y Co<sub>12</sub>Zr(B) cuando se utilizaron fibras de zirconia como soporte. La metodología se encuentra explicada en la Sección 2.2.2.5 de esta Tesis.

### 4.3. Caracterización de las fibras sintetizadas por el método biomórfico

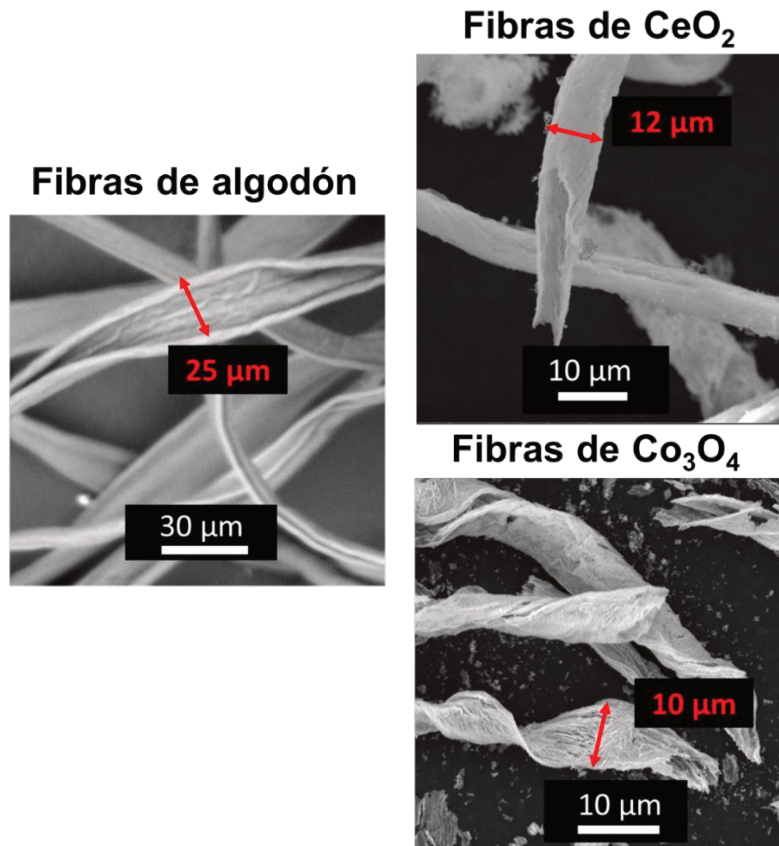
#### 4.3.1. Estructura y morfología

Las **Figuras 4.10 (a) y (b)** muestran imágenes SEM de las fibras de ceria. Éstas son huecas, presentan tamaño micrométrico (aproximadamente 10-15 μm de diámetro) y un espesor de pared de 1 μm aproximadamente. Además, presentan una longitud de varios micrones. La superficie se observa rugosa y formada por haces de fibras más pequeñas, réplica de la superficie del algodón. La muestra Co(B) presenta una morfología similar a las fibras de ceria antes descritas y que remite a la estructura de la plantilla de algodón, además se observan algunos haces de fibras con estructura helicoidal (**Figura 4.10 (c) y (d)**).



**Figura 4.10.** Imágenes SEM de las fibras (a)-(b) Ce(B) y (c)-(d) Co(B).

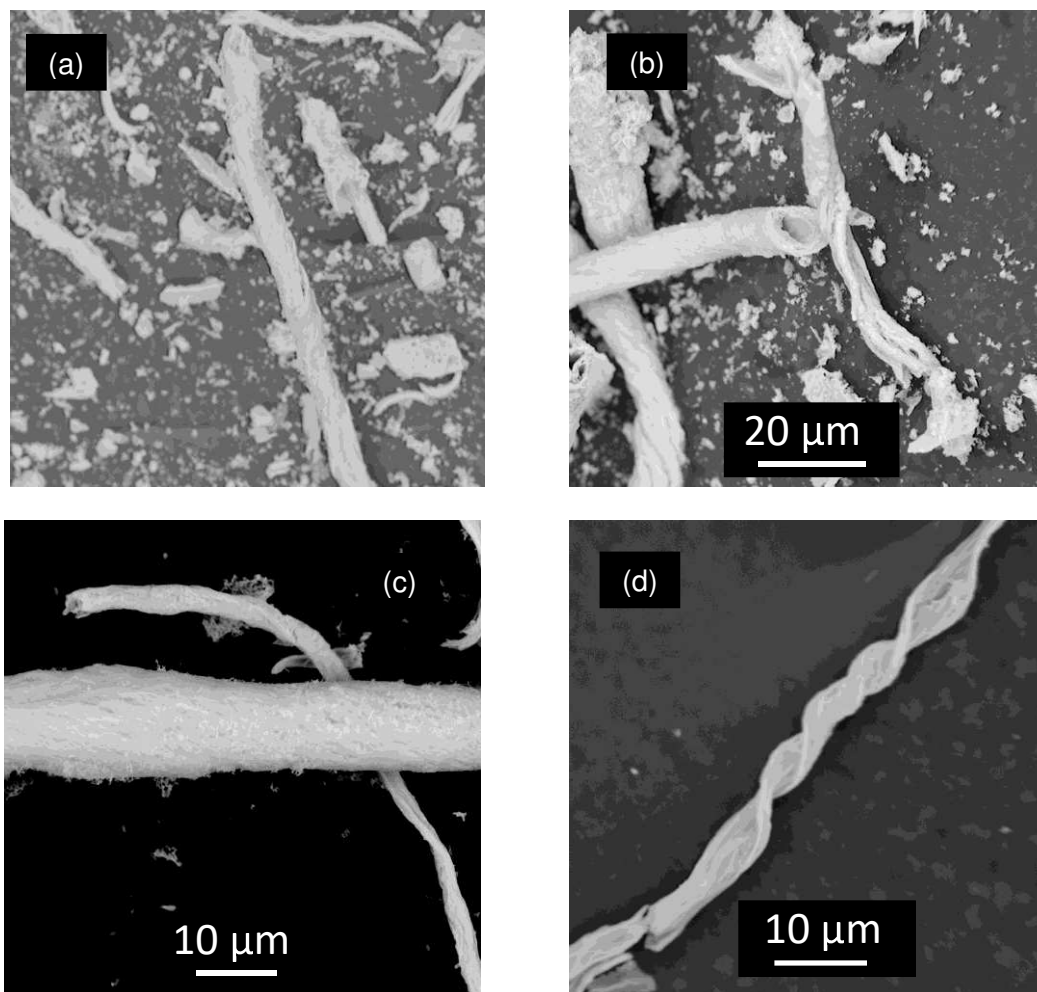
En la **Figura 4.11** se muestran imágenes SEM de las fibras de algodón, de ceria y de cobalto. Después de la calcinación a 600 °C durante 5 h, las fibras resultantes replican fielmente la morfología original de las fibras de algodón excepto por una contracción obvia en el diámetro [25].



**Figuras 4.11.** Imágenes SEM de las fibras de algodón y las fibras de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, donde se puede apreciar la reducción del diámetro en las fibras luego del tratamiento térmico.

En las **Figuras 4.12 (a) y (b)** se muestran imágenes SEM de las muestras Co/Ce realizadas por síntesis secuencial (impregnación húmeda). Estas fibras mantienen la morfología de las fibras de ceria que se utilizaron como soporte, aunque algunas de ellas están rotas, lo cual posiblemente ocurrió durante la impregnación. En las imágenes SEM de las muestras Co/Ce realizadas por síntesis un paso (**Figura 4.12 (c) y (d)**), se observan microfibras con morfología y dimensiones similar a la de los óxidos simples (Ce(B) y Co(B)).





**Figura 4.12.** Imágenes SEM de las fibras **(a)** Co<sub>2</sub>Ce(B), **(b)** Co<sub>12</sub>Ce(B), **(c)** Co<sub>2</sub>Ce(B)\* y **(d)** Co<sub>12</sub>Ce(B)\*.

Además de las imágenes SEM, se estudiaron mediante EDX todas muestras de fibras mixtas, y se obtuvo información de la relación atómica volumétrica Co/Ce (ver **Tabla 4.3**). Dicha relación para las muestras preparadas por síntesis secuencial varió con las zonas exploradas, mostrando relaciones por debajo y por encima del valor nominal, lo que indica que la distribución de Co es heterogénea. Por otro lado, las muestras preparadas por síntesis en un paso muestran una distribución volumétrica homogénea de Co, con valores de relación Co/Ce cercanos a los nominales en todos los casos.

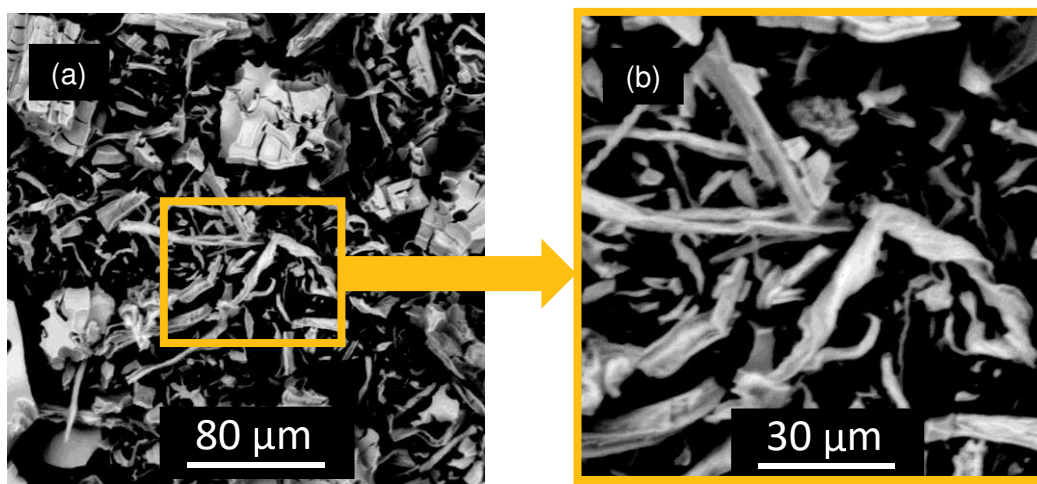
**Tabla 4.3** Relación atómica volumétrica de Co/Ce para las muestras Co/Ce(B).

<i>Catalizador</i>	<i>Relación atómica volumétrica Co/Ce</i> <i>(Valor promedio)</i>
Co2Ce(B)	0,062-0,035-0,04 (0,048)
Co12Ce(B)	0,19-0,26-0,94 (0,46)
Co2Ce(B)*	0,055-0,054-0,059 (0,056)
Co12Ce(B)*	0,35-0,35-0,35 (0,35)

Relación atómica nominal de Co/Ce: 0,058 (fibras con 2% de Co/CeO<sub>2</sub>) y 0,35 (fibras con 12% de Co/CeO<sub>2</sub>).

En la **Figura 4.13** se muestran imágenes SEM del catalizador Zr(B). En éstas se observan algunas fibras, pero muy pocas e inclusive están rotas a su manipulación. Cabe destacar que estas fibras fueron las más frágiles entre las sintetizadas por este método. En general, se obtuvieron aglomerados grandes, con tamaños entre 60 y 80 micrones. Este resultado confirma que las condiciones utilizadas para la síntesis biomórfica de fibras no fueron las adecuadas a pesar de haber realizado un análisis previo de la cantidad de sal precursora a utilizar. Wang et al. [26] sintetizaron fibras biomórficas de ZrO<sub>2</sub>, utilizando algodón como biomolde. En el trabajo, usaron la sal precursora ZrOCl<sub>2</sub> junto a polivinil pirrolidona (PVP) y nitrato de itrio hexahidratado [Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O] como estabilizador de fase. Ellos relatan que el éxito en la obtención de fibras ZrO<sub>2</sub> con réplica del algodón estuvo en el agregado del PVP y el estabilizador.

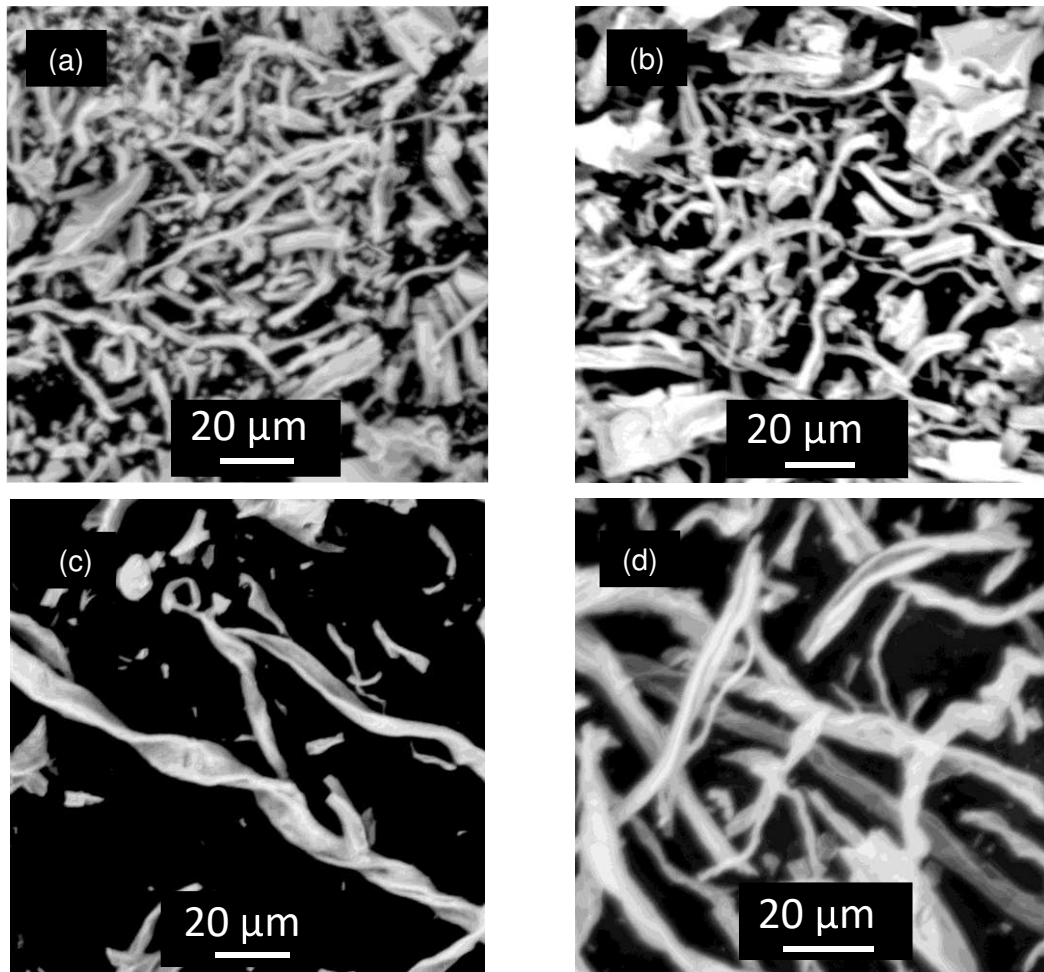
Otra posible causa que impide es desarrollo de las fibras de ZrO<sub>2</sub> podría ser la velocidad de difusión del precursor, Zhu et al. expresaron que en algunos casos podría tardar días en completarse [5]. Ellos sintetizaron fibras biomórficas de SnO<sub>2</sub>, en combinación con el método sonoquímico, permitiendo la difusión del precursor en la plantilla biológica. Para poder aplicar este método las fibras debieron estar inmersas en la solución, o sea fue necesario agua en exceso.



**Figura 4.13.** Imagen SEM de (a) Zr(B) y (b) magnificación de (a).

Como era de esperar, al realizar la impregnación de cobalto sobre las fibras de  $ZrO_2$ , se forman sólidos con forma indefinida y muy pocas fibras, conservando la estructura del soporte, donde la estructura fibrosa no se encontraba bien desarrollada (**Figura 4.14 (a) y (b)**).

En la **Figura 4.14 (c) y (d)** se muestran las imágenes SEM de las fibras Co/Zr realizadas por síntesis un paso. En ambas imágenes se observa que se obtuvieron estructuras réplica de las fibras de algodón, aunque las fibras mixtas son más cortas. Es interesante observar que, en comparación con las fibras Zr(B), en este caso el agregado de cobalto permitió la obtención de la morfología buscada.



**Figura 4.14.** Imágenes SEM de las fibras (a)  $\text{Co}_2\text{Zr(B)}$ , (b)  $\text{Co}_{12}\text{Zr(B)}$ , (c)  $\text{Co}_2\text{Zr(B)}^*$  y (d)  $\text{Co}_{12}\text{Zr(B)}^*$ .

Mediante EDX, se determinó que los valores de las relaciones atómicas Co/Zr son muy distintos en distintas zonas estudiadas de los catalizadores  $\text{Co}_2\text{Zr(B)}$  y  $\text{Co}_{12}\text{Zr(B)}$  (**Tabla 4.4**). Al igual que en las fibras  $\text{Co}_2\text{Ce(B)}$  y  $\text{Co}_{12}\text{Ce(B)}$ , la impregnación de cobalto resulta en una distribución volumétrica de cobalto heterogénea. El catalizador  $\text{Co}_2\text{Zr(B)}^*$  mostró homogeneidad en la relación atómica Co/Zr, con valores similares a los nominales (**Tabla 4.4**). El catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Zr(B)}^*$  también mostró valores similares en distintas zonas, aunque un poco mayores a la relación nominal.

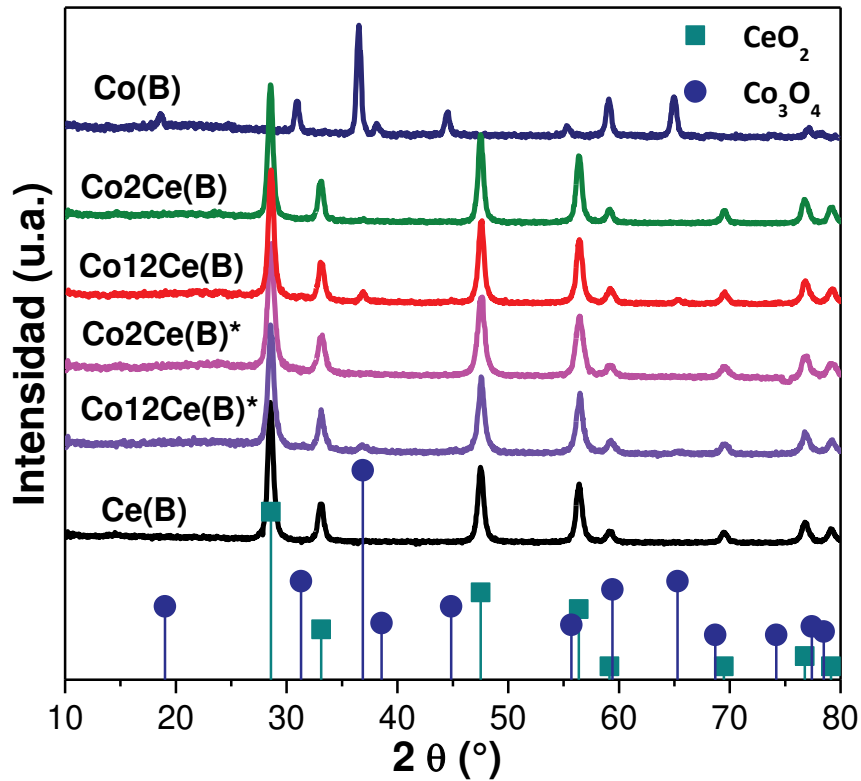
**Tabla 4.4.** Relación atómica volumétrica Co/Zr para las muestras Co/Zr(B).

<i>Catalizador</i>	<i>Relación atómica volumétrica Co/Zr</i> <i>(Valor promedio)</i>
Co2Zr(B)	0,084-0,03-0,038-0,053 (0,051)
Co12Zr(B)	0,52-0,029-0,056-0,494 (0,27)
Co2Zr(B)*	0,04-0,045-0,042 (0,042)
Co12Zr(B)*	0,31-0,32-0,30 (0,31)

Relación atómica nominal de Co/Zr: 0,042 (fibras con 2% de Co/ZrO<sub>2</sub>) y 0,251 (fibras con 12% de Co/ZrO<sub>2</sub>).

### 4.3.2. Fases cristalinas y tamaños de cristalitas

Los patrones de difracción de los catalizadores de Ce, Co y Co/Ce se muestran en la **Figura 4.15**. Los picos en el difractograma de las fibras Ce(B), corresponden a la fase cúbica de ceria con estructura fluorita (JCPDS 34-0394) y éstos se observan también en las fibras mixtas de Co/Ce. Por otro lado, el difractograma de la muestra Co(B) presenta los picos característicos de la fase espinela cúbica de cobalto, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 42-1467). Las fibras mixtas Co/Ce con la mayor carga de cobalto (Co12Ce(B) y Co12Ce(B)\*) presentan, además de las señales de CeO<sub>2</sub>, dos picos a  $2\theta = 31,3^\circ$  y  $36,9^\circ$ , lo que es consistente con los picos principales de la fase espinela cúbica de cobalto. En cambio, en las fibras con la menor carga de cobalto (Co2Ce(B) y Co2Ce(B)\*) no se visualiza el pico principal correspondiente a dicha fase. Esto podría deberse a dos causas, una de ellas es el hecho de que las cristalitas del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> son muy pequeñas (tamaño menor a 4 nm) y por lo tanto no pueden ser detectadas por DRX (tienen un tamaño inferior al límite de detección del equipo); y la otra causa es la incorporación de cobalto dentro de la red cristalina de la ceria. Este mismo resultado se observó en el Capítulo 3 en las fibras sintetizadas por el método hidrotermal, con carga de 2% Co. Aunque, tampoco se puede descartar que se forme una fase amorfa de cobalto.



**Figura 4.15.** Difractogramas obtenidos de las muestras Ce, Co y Co/Ce.

En la **Tabla 4.5** se presentan los resultados de los tamaños de cristalita de  $\text{CeO}_2$  y de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en todas las muestras. Los valores del tamaño del cristalita de ceria, son similares en todas las muestras preparadas, variando entre 11 y 14 nm.

**Tabla 4.5** Tamaño de cristalita para las diferentes muestras con ceria y/o cobalto.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño cristalita CeO<sub>2</sub> (nm)</i>	<i>Tamaño cristalita Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Ce(B)	13	-
Co(B)	-	17,7
Co2Ce(B)	14,5	-
Co12Ce(B)	13,2	15,4
Co2Ce(B)*	11,2	-
Co12Ce(B)*	11,9	8,3

En cuanto al tamaño de cristalita de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se observa que el mayor valor es para las fibras del óxido simple (17,7 nm), siguiendo el valor correspondiente al catalizador preparado por síntesis secuencial Co12Ce(B) (15,4 nm) y luego el tamaño de cristalita del catalizador preparado por síntesis en un paso

Co<sub>12</sub>Ce(B)\* (8,3 nm). Estos resultados podrían relacionarse con la interacción de los iones cobalto y el cerio tanto durante la síntesis como también en la etapa de calcinación.

A continuación, en la **Figura 4.16** se muestran los difractogramas de las muestras basadas en zirconia. El difractograma de la muestra Zr(B) presenta picos a  $2\theta = 30^\circ$ ;  $34^\circ$ ;  $34,8^\circ$ ;  $49,3^\circ$ ;  $50^\circ$ ;  $58,3^\circ$  y  $59,5^\circ$ ; característicos de la fase tetragonal (JCPDS 42-1164), aunque también se observa el pico característico con menor intensidad a  $28,1^\circ$ , correspondiente a la fase monoclinica (JCPDS 37-1484) [27]. Por lo tanto, Zr(B) tiene una estructura cristalina con mezcla de fases, en su mayoría tetragonal, ya que es muy débil el pico de la fase monoclinica. Es interesante destacar la influencia del método de síntesis en las fases cristalinas obtenidas, ya que mediante síntesis hidrotérmica las fibras de zirconia presentaban la fase monoclinica y mediante síntesis biomórfica la fase de zirconia es fundamentalmente tetragonal. Esto podría deberse al tratamiento térmico de las muestras preparadas por síntesis biomórficas en comparación con las realizadas por síntesis hidrotérmica, a las cuales no se les realizó un tratamiento térmico posterior a la síntesis.

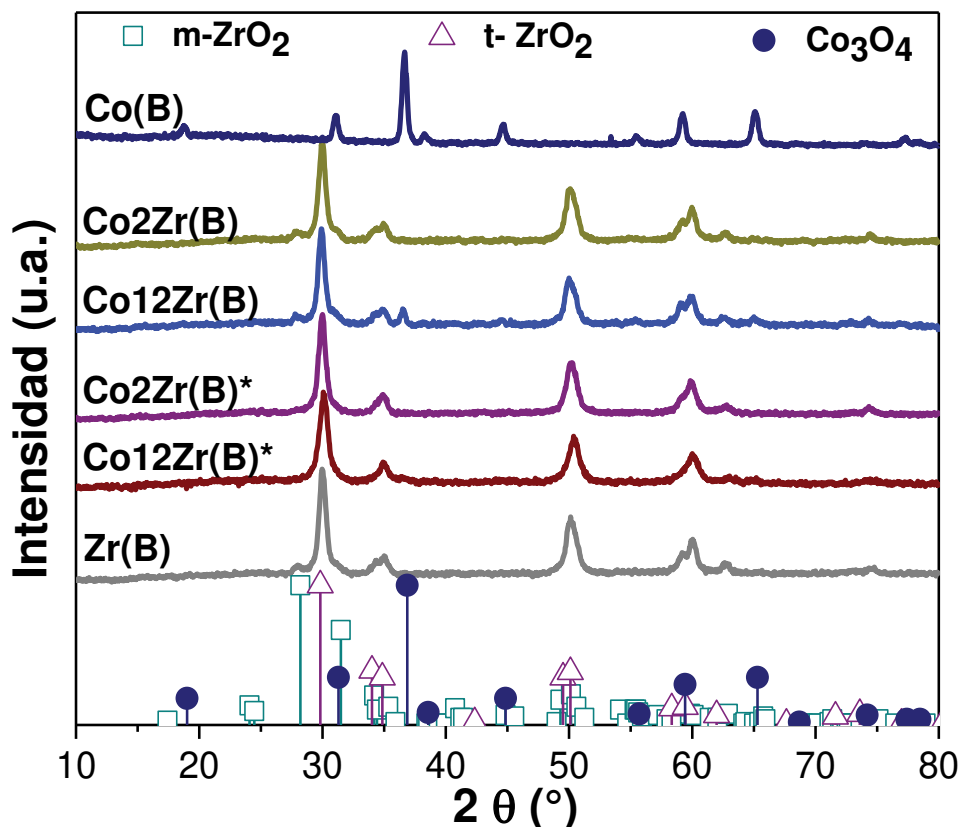


Figura 4.16. Difractogramas obtenidos de las muestras Zr, Co y Co/Zr.

Las mismas fases de la zirconia se observan en las muestras Co2Zr(B) y Co12Zr(B), mezcla de fases con mayoría de fase tetragonal. Por lo tanto, se mantiene la fase cristalina luego de la incorporación de cobalto al soporte Zr(B). En el caso de las fibras Co/Zr realizadas por síntesis en un paso los picos del difractograma corresponden a la fase tetragonal pura, como se ha reportado, el agregado de cobalto favorece la obtención de la fase de tetragonal [28].

En la muestras con 2% cobalto no se observan las señales del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La interpretación de este resultado es, al igual que para las fibras de ceria con 2% de cobalto antes mencionadas: el tamaño de cristalita del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es menor a 4 nm y no pueden ser detectadas por XRD; o el cobalto se incorporó en la red cristalina de la zirconia [29]. En la muestra Co12Zr(B) se observa el pico característico a  $2\theta = 36,9^\circ$  del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, además de las señales correspondientes a la ZrO<sub>2</sub>. Un caso especial son las fibras Co12Zr(B)\*, donde aun conteniendo 12% Co no se observan señales correspondiente al óxido de cobalto. Esto podría indicar la formación de algún óxido mixto Co-Zr amorfo, del tipo CoZrO<sub>3</sub> [29].

**Tabla 4.6** Tamaño de cristalita para las diferentes muestras con zirconia y/o cobalto.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño cristalita ZrO<sub>2</sub> (nm)</i>	<i>Tamaño cristalita Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Zr (B)	12,7	-
Co(B)	-	17,7
Co2Zr(B)	12,6	-
Co12Zr(B)	12,7	18,8
Co2Zr(B)*	11,3	-
Co12Zr(B)*	9,2	nd

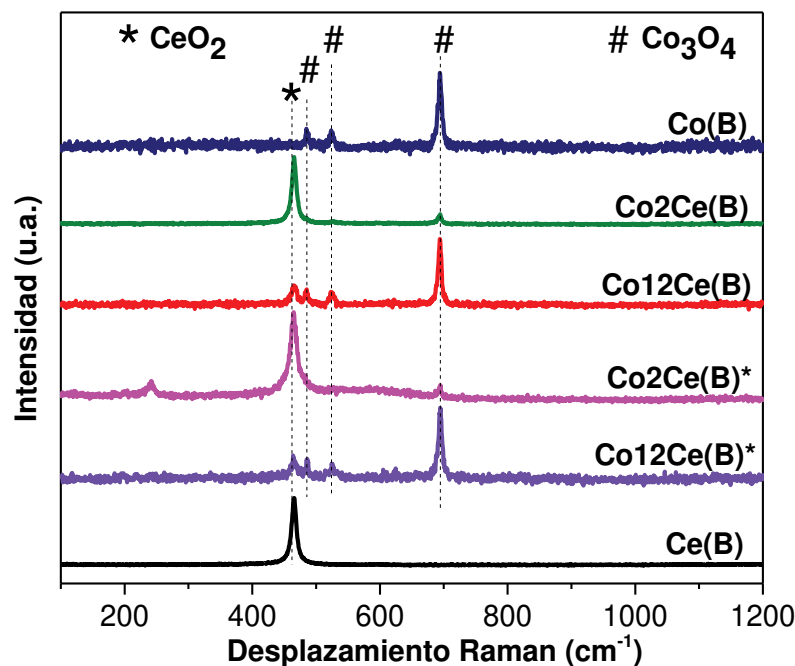
nd=no determinado

En la **Tabla 4.6** se muestran los valores del tamaño de cristalita de ZrO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, calculado con la ecuación de Scherrer. Se observa que el tamaño de cristalita de ZrO<sub>2</sub> no cambia al incorporar cobalto por impregnación. En cambio, en las muestras Co2Zr(B) \* y Co12Zr(B) \* realizadas por síntesis en un paso, se observa una disminución del tamaño de cristalita a medida que la carga de cobalto es mayor. Por último, el tamaño de cristalita del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la muestra Co12Zr(B) es similar al tamaño en la fibra Co(B).



### 4.3.3. Análisis Láser Raman

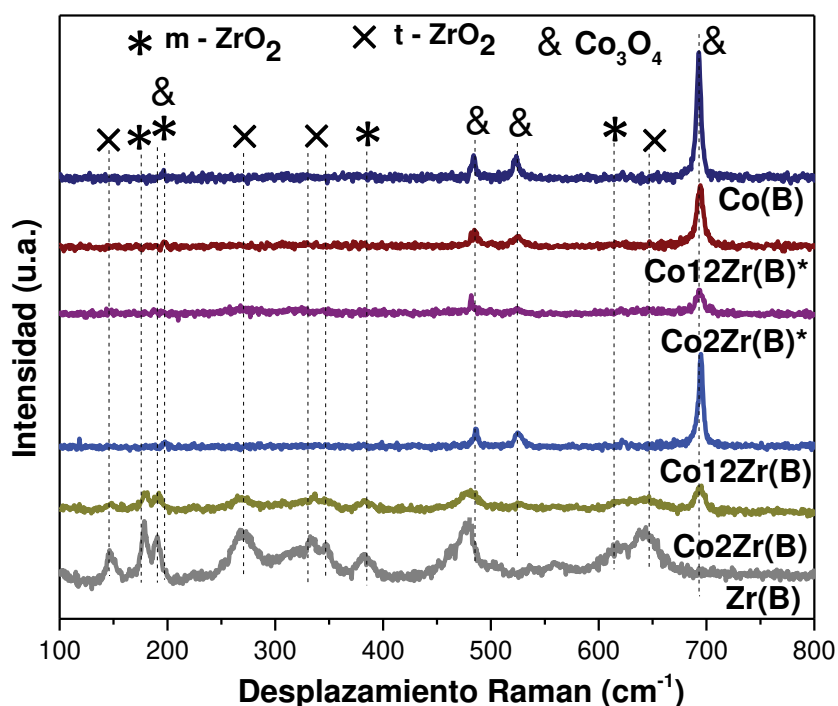
Siguiendo con la caracterización de los catalizadores, los espectros Láser Raman de las fibras se muestran en la **Figura 4.17**, y se observa la banda característica a  $465\text{ cm}^{-1}$  en todas las muestras con ceria en su composición, correspondiente al modo  $F_{2g}$  de la estructura tipo fluorita de  $\text{CeO}_2$ . La muestra  $\text{Co(B)}$  presenta las señales de la espinela cúbica  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $486, 522, 695\text{ cm}^{-1}$ , y las fibras  $\text{Co/Ce}$  presentan las señales de ambos óxidos. La intensidad del pico de  $\text{CeO}_2$  es menor cuando se agrega mayor carga de cobalto, lo que se puede atribuir a la deformación de la estructura de fluorita cúbica de la ceria, debido a la incorporación de iones de cobalto de baja valencia. Como informaron Tuler et al. [30], el cobalto se puede introducir en la red de  $\text{CeO}_2$  hasta una fracción molar de  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce})$  de 0,05. La fracción molar de Co expresada como  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ce})$  para las fibras mixtas aquí sintetizadas es 0,055 ó 0,26, para las muestras con 2 ó 12 % Co, respectivamente. Esto es consistente con los resultados de XRD, es decir, a baja carga de cobalto, se podría formar una solución sólida de  $\text{Co/Ce}$ , mientras que a una mayor carga, el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se segrega. Además, en las muestras  $\text{Co}_2\text{Ce(B)}^*$  en las que se incorporó cobalto durante la síntesis aparece una señal a  $238\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, puede estar relacionada con un compuesto de cobalto-cerio en el que el cobalto aparece como  $\text{Co}^{+2}$  [31].



**Figura 4.17.** Espectros Láser Raman de las fibras de ceria, cobalto y  $\text{Co/Ce}$ .

En la **Figura 4.18** se muestran los espectros Láser Raman de las fibras de zirconia y/o cobalto. El espectro de la muestra Zr(B) presenta señales de zirconia monoclinica y tetragonal, por lo que se confirma que es una combinación de estas fases [32], acorde a los resultados discutidos por la técnica XRD.

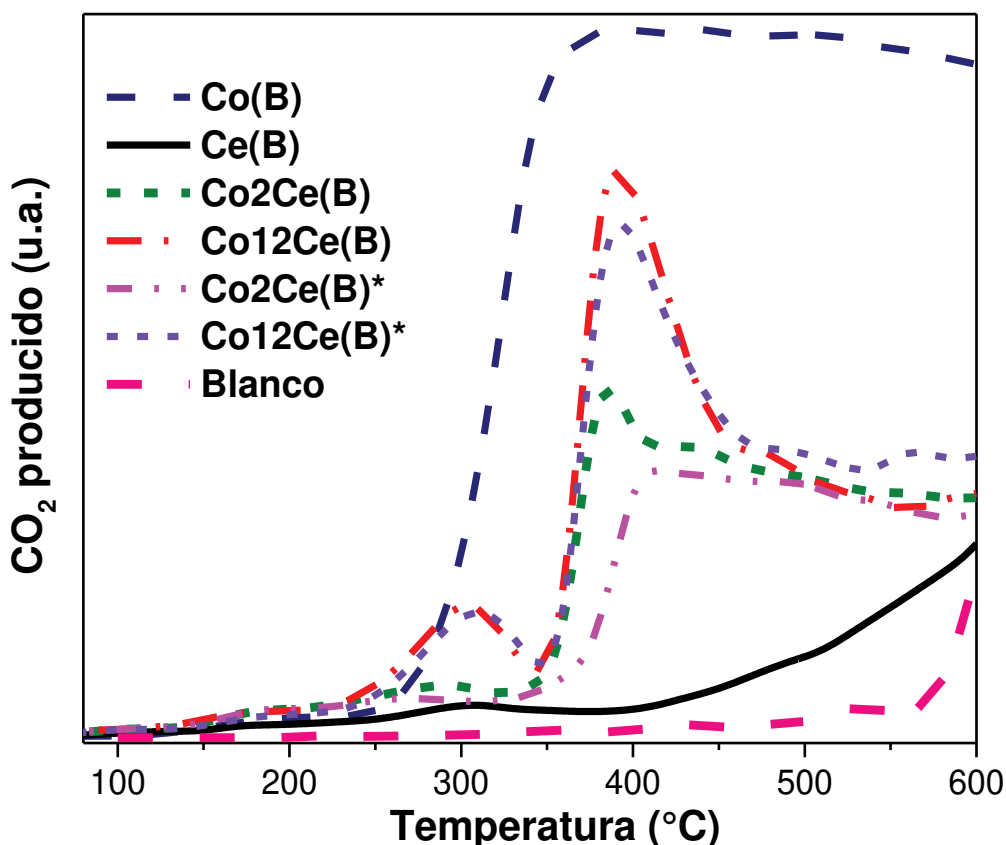
El espectro de Co2Zr(B) muestra señales tanto de ZrO<sub>2</sub> como del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En cambio, los espectros de las demás muestras Co/Zr son casi idénticos al de las fibras Co(B), siendo que las bandas correspondientes a zirconia no se perciben. Este resultado concuerda con lo reportado por Yung et al. [33], donde los espectros Raman del catalizador Co(10%)/ZrO<sub>2</sub> no muestran bandas de zirconia, y se lo atribuyen a la menor sección transversal Raman de ZrO<sub>2</sub> en comparación con el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 4.18.** Espectros Láser Raman de las fibras de zirconia, cobalto y Co/Zr.

#### 4.3.4. Reducción a temperatura programada con CO

La **Figura 4.19** muestra los perfiles CO-TPR de las fibras de Ce, Co y Co/Ce obtenidas mediante el monitoreo de las señales de CO<sub>2</sub>. El perfil de Ce(B) muestra un pico ancho y pequeño centrado a 300 °C, que corresponde a la reducción del oxígeno superficial de la ceria, mientras que a altas temperaturas se produce la reducción del Ce<sup>+4</sup> a Ce<sup>+3</sup> másico, acorde a lo reportado para muestras constituidas por ceria [34].

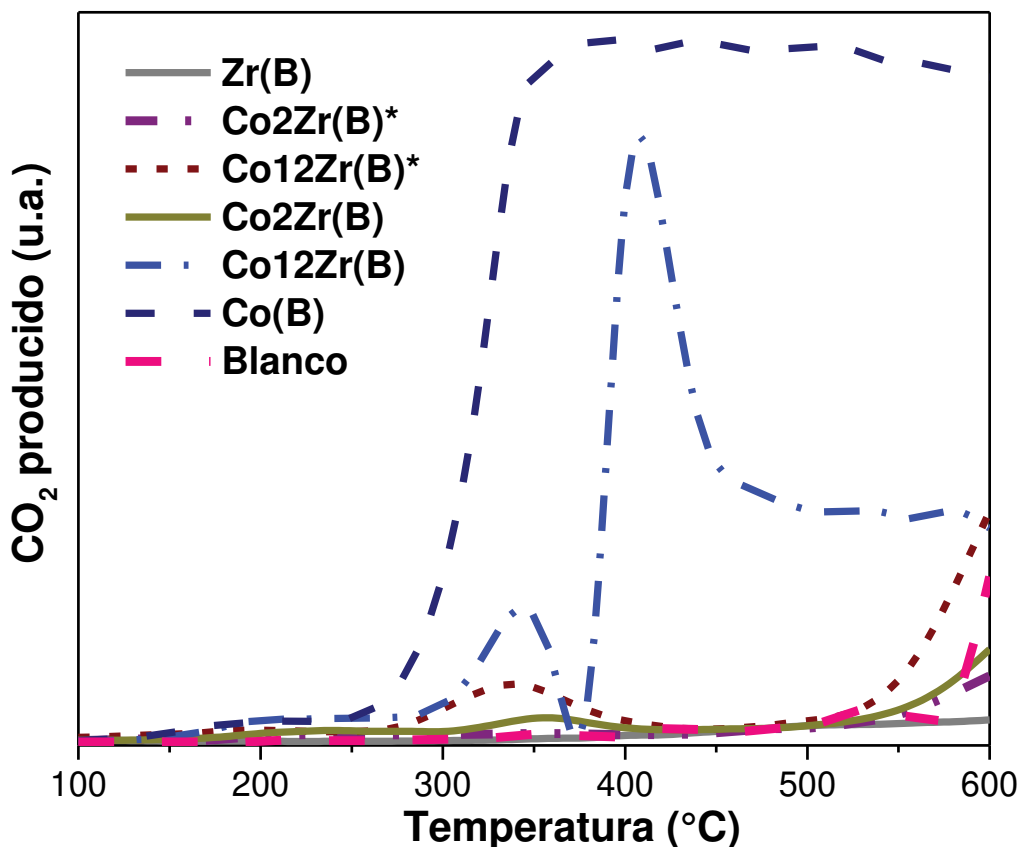


**Figura 4.19.** Resultados de las experiencias CO-TPR realizadas en las fibras de ceria, cobalto y Co/Ce.

Por otro lado, para las microfibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el proceso de reducción comienza a 250 °C y alcanza un máximo a 350 °C, y luego se mantiene la producción de  $\text{CO}_2$  hasta los 600 °C. Cuando ocurre el segundo paso de reducción y se forma  $\text{Co}^0$ , la meseta en la concentración de  $\text{CO}_2$  observada se debe a la reacción de Boudouard ( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ), y esta reacción es catalizada por cobalto metálico [35].

Los perfiles de CO-TPR para las muestras con 2% Co, mostraron ambos picos de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En comparación con el perfil obtenido para fibras de ceria, la reducción de la ceria, tanto en la superficie como en la red, se produce junto con la reducción del cobalto. El pico a mayor temperatura, asociado a la reducción  $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ , está a menor temperatura cuando el cobalto fue impregnado (410°C), y es más intenso en comparación al cobalto incorporado por síntesis en un paso. Esto indicaría que la muestra  $\text{Co}_2\text{Ce(B)}$ , tiene mayor porcentaje y accesibilidad de las especies  $\text{Co}^{+2}$ .

En las muestras con mayor porcentaje de cobalto se pueden identificar los dos picos de la reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a las mismas temperaturas de 306 y 391 °C para primera y segunda etapa, respectivamente.



**Figura 4.20.** Resultados de la experiencia CO-TPR realizadas en las fibras de zirconia, cobalto y Co/Zr.

Los perfiles de las experiencias de CO-TPR en las muestras basadas en zirconia se muestran en la **Figura 4.20**. La muestra Zr(B) no muestra reducibilidad en el rango de temperatura estudiado, coincidiendo con lo reportado [27,36]. Al incorporar cobalto en baja carga, por ambos métodos de síntesis, las señales de reducción que se observan por debajo de 500 °C son muy débiles. Al incorporar mayor cantidad de cobalto en la muestra impregnada claramente pueden distinguirse a 344 y 409 °C los picos de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Pero en la muestra preparada por síntesis en un paso dichos picos no se observan, solo se observa una señal débil en la zona de 300-400 °C y a partir de 500 °C el comienzo de una señal de reducción. Acorde a lo discutido en XRD, esta última señal podría asignarse a la reducción de un óxido mixto del tipo Co-Zr [29].

### 4.3.5. Análisis textural

La **Tabla 4.7** muestra los resultados del área superficial de las fibras catalíticas basadas en ceria y/o cobalto. Mientras las fibras de cobalto tienen el valor de área superficial más bajo ( $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), las fibras de ceria presentan un valor más alto ( $16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**Tabla 4.7.** Áreas superficiales BET de las fibras realizadas por método biomórfico.

<i>Catalizador</i>	<i>Área superficial (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</i>
Ce(B)	16
Co(B)	2
Co <sub>2</sub> Ce(B)	16
Co <sub>12</sub> Ce(B)	18
Co <sub>2</sub> Ce(B)*	7
Co <sub>12</sub> Ce(B)*	19

Las fibras mixtas preparadas por el método en un paso, muestran valores entre estos dos; y las preparadas por la síntesis secuencial muestran valores de área superficial BET similares a los obtenidos para las fibras ceria. Qian et al. [22] reportaron mayor área superficial para las fibras de CeO<sub>2</sub> sintetizadas por el método biomórfico, este valor fue de  $78,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A pesar de habernos basado en este trabajo para la obtención de las fibras, se hicieron varios cambios respecto al reportado, entre estos: impregnación húmeda incipiente en el algodón y calcinación de 5 h a 600 °C, con rampa de calentamiento de 1°C/min (en comparación a 2 h a 600 °C con rampa de calentamiento de 2 °C/min reportado por Qian et al.). Estos cambios pudieron ser la causa por la cual el área superficial disminuyó drásticamente.

### 4.3.6. Análisis superficial

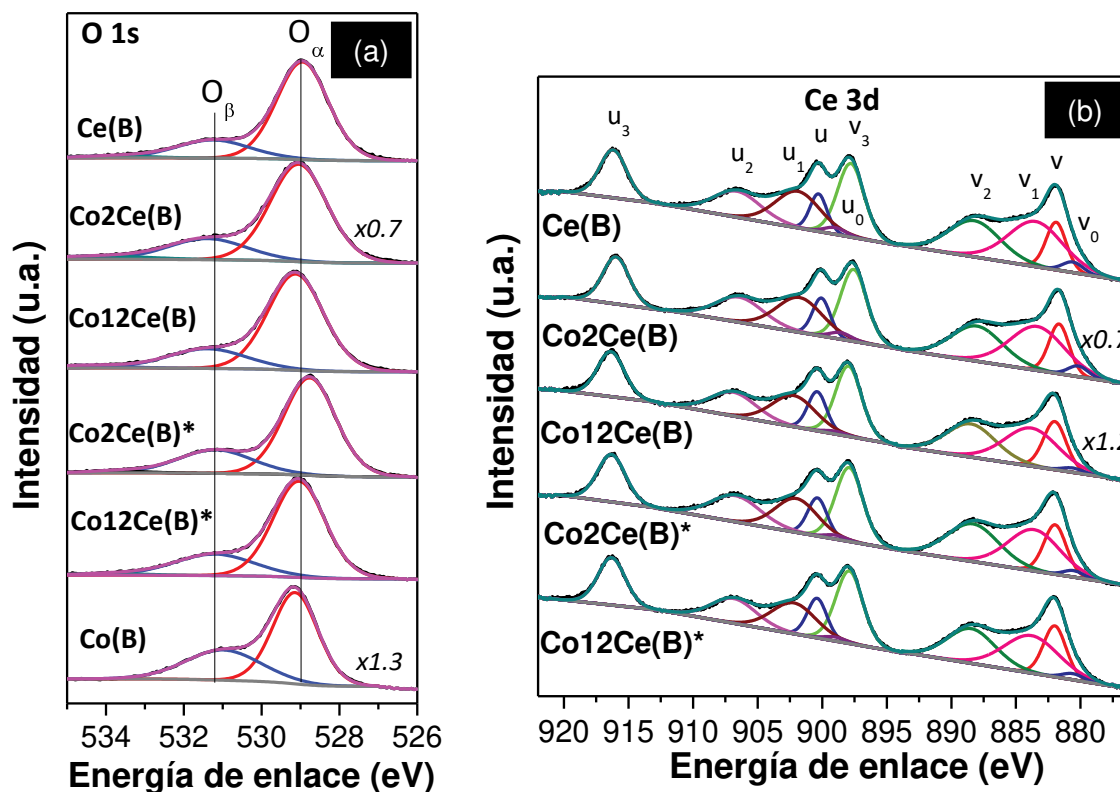
Las características superficiales de las fibras obtenidas de los datos de XPS, se muestran en la **Tabla 4.8**. La deconvolución de las señales de XPS en la región O 1s mostrada en la **Figura 4.21 (a)**, permitió obtener las relaciones  $O_{\beta}/O_{\alpha}$ , donde  $O_{\alpha}$  está relacionado con el oxígeno de la red y  $O_{\beta}$  con especies de oxígeno de la superficie lábil (tales como defectos de óxido o hidróxidos) [37–39]. Se observa que el orden de la relación  $O_{\beta}/O_{\alpha}$  es:  $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2 > \text{CeO}_2$ .

**Tabla 4.8.** Valores de relaciones atómicas superficiales (XPS).

Catalizador	$O_{\beta}/O_{\alpha}$	Relación atómica superficial $Ce^{+3}/Ce$	Relación superficial atómica $Co/Ce$
Ce(B)	0,26	0,36	-
Co(B)	0,55	-	-
Co2Ce(B)	0,35	0,36	0,047
Co12Ce(B)	0,34	0,32	0,13
Co2Ce(B)*	0,3	0,31	0,063
Co12Ce(B)*	0,29	0,31	0,13

Relación atómica nominal de Co/Ce: 0,058 (fibras con 2% de Co/CeO<sub>2</sub>) y 0,35 (fibras con 12% de Co/CeO<sub>2</sub>).

A partir de la deconvolución de la región Ce 3d (**Figura 4.21 (b)**), se determinó la abundancia relativa superficial de las especies  $Ce^{+3}/Ce$ , siendo similar en todas las muestras (entre 0,31 y 0,36) (**Tabla 4.8**).



**Figura 4.21.** Espectros XPS de la región (a) O 1s y (b) Ce 3d de las fibras catalíticas.

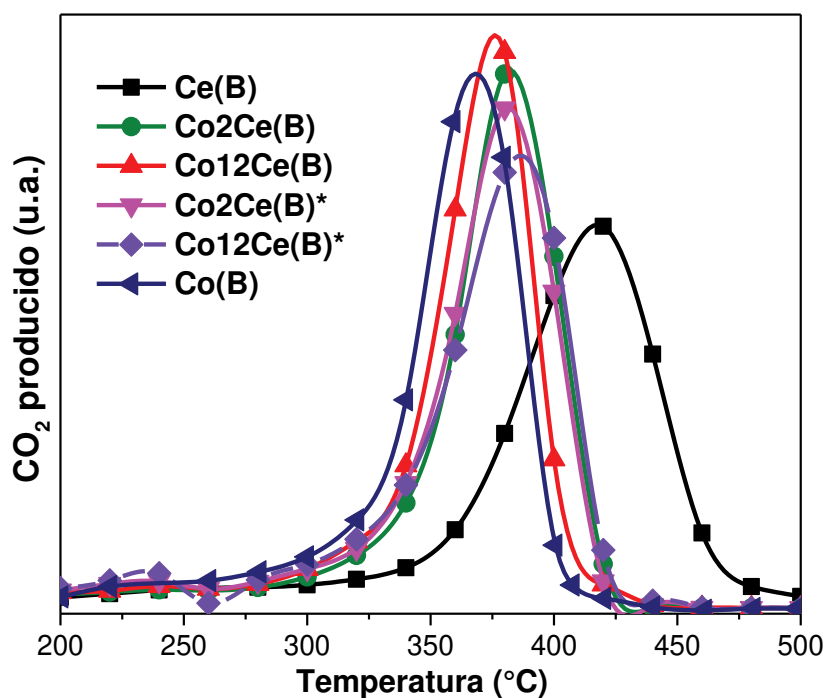
También, se determinó la relación superficial atómica Co/Ce. Al comparar las relaciones de Co/Ce superficial y volumétrico (**Tabla 4.8** y **Tabla 4.3**), se observó que para las muestras que contienen 2% másico de Co, tanto las

relaciones superficiales (0,047) como másica (0,048) son similares, independientemente de los métodos de incorporación de Co y, a su vez, son similares a las relaciones nominales. Sin embargo, las muestras con 12% másico de Co mostraron relaciones superficiales Co/Ce dos veces más bajas que el valor nominal (0,13 para síntesis secuencial y 0,13 para la muestra preparada en un solo paso). Este hecho, indicó un enriquecimiento superficial de Ce.

## 4.4. Desempeño catalítico

### 4.4.1. Oxidación catalítica de hollín diésel

En la **Figura 4.22**, se presentan las curvas de TPO para las fibras basadas en ceria y/o cobalto. La figura muestra claramente que las fibras de Co son más activas que las de Ce, siendo  $T_M=365$  °C y 420 °C, respectivamente.



**Figura 4.22.** Resultados de la experiencia de TPO realizadas en las fibras de ceria, cobalto y Co/Ce.

En el caso de fibras mixtas, Co/Ce, independientemente del método de incorporación de Co o el contenido de Co (2% o 12% másico) los perfiles son similares, mostrando valores de  $T_M$  a alrededor de 380 °C, siendo éstas más activas que las fibras de ceria, pero menos activas que las de óxido de cobalto. Por lo tanto, se puede establecer el siguiente orden de actividad:  $Co_3O_4 > Co_3O_4-$

CeO<sub>2</sub>>CeO<sub>2</sub>. Estos resultados confirman la eficiencia de las fibras catalíticas de Co y/o Ce en estudio; de hecho, los valores de T<sub>M</sub> obtenidos se encuentran entre los mejores reportados en la literatura hasta ahora [40,41].

Los valores de T<sub>M</sub> similares obtenidos para las microfibras que contienen 2% másico o 12% másico de Co, podrían explicarse por la tendencia de los átomos de Co a migrar hacia el interior de la fibra, como se discutió en los resultados de XPS. A pesar de que la relación de Co/Ce superficial aumenta al aumentar la carga de cobalto, tanto para las muestras realizadas por síntesis secuencial como por síntesis un paso, la técnica de XPS detecta varias capas de átomos y, muy probablemente, en la superficie externa de las fibras, la concentración de Co podría ser aún inferior.

Se puede observar que las fibras Co(B) presentaron el valor de T<sub>M</sub> más bajo (y por ende la actividad más alta), las cuales tienen a su vez la relación O<sub>β</sub>/O<sub>α</sub> más alta (0,55). Por otro lado, las fibras Ce(B) presentaron la actividad más baja y la relación de O<sub>β</sub>/O<sub>α</sub> más baja (0,26). En la misma línea, las muestras de Co/Ce presentaron actividades intermedias, y también relaciones de O<sub>β</sub>/O<sub>α</sub> intermedias (entre 0,32 y 0,36). Es bien sabido, que las especies de oxígeno adsorbido lábil (O<sub>β</sub>) son más activas que el oxígeno de red de los óxidos (O<sub>α</sub>), debido a su mayor movilidad. Esta es la razón, por la cual estas especies siempre juegan un papel clave en las reacciones de oxidación catalítica [42,43]. Los resultados presentados aquí, sugieren que la disponibilidad de especies de O<sub>β</sub> es aún más importante que el área de superficie. De hecho, las fibras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentan el valor más bajo (2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) y el mayor rendimiento catalítico. Aunque las fibras preparadas por este método exhiben valores bajos de área superficial, en comparación con fibras con mayor área superficial, éstas muestran rendimientos catalíticos similares [44].

El efecto de la presencia de pequeñas cantidades de NO entre los gases, es otra cuestión importante a tener en cuenta en el mecanismo de reacción. La oxidación de NO a NO<sub>2</sub> es de suma importancia, porque este último es un oxidante fuerte que contribuye a la oxidación del hollín. Por lo tanto, la presencia de especies de oxígeno adsorbidas lábiles (O<sub>β</sub>), seguramente contribuye a la formación de NO<sub>2</sub>, que a su vez oxida las partículas de hollín, regenerando así el NO y dando lugar a un ciclo catalítico adicional [45].

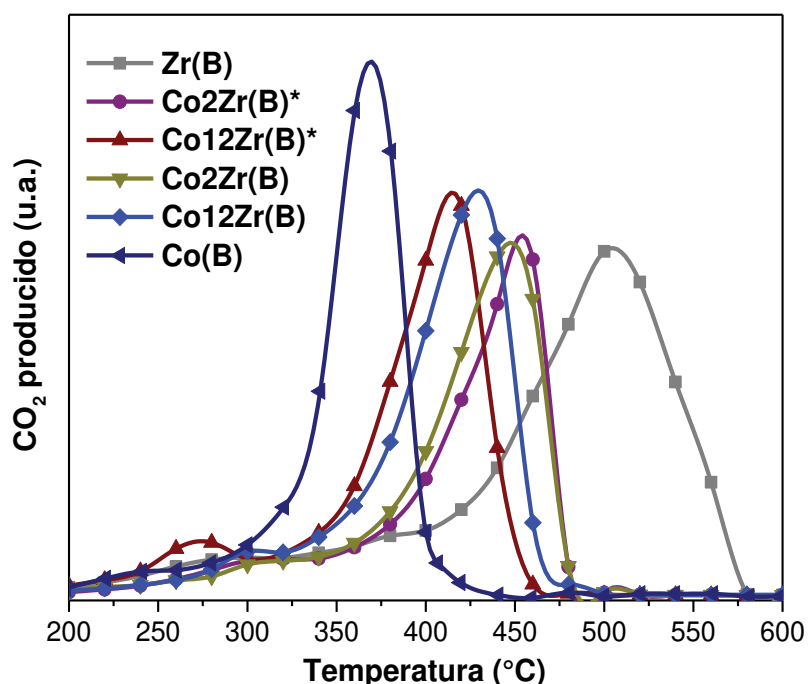


Con respecto a la composición química de las fibras, a pesar de que se informó un comportamiento sinérgico entre el cerio y los metales de transición (como Cu y Co) en las reacciones de oxidación [46], las fibras de cobalto puro mostraron la mayor actividad para la combustión del hollín, debido probablemente a la mayor disponibilidad de especies activas de oxígeno en la superficie, como se explicó anteriormente.

La presencia de especies superficiales de  $\text{Ce}^{+3}$  en las muestras de Co/Ce, es similar a la observada en las fibras de Ce, lo que sugiere que estas especies no tienen demasiada influencia en la mejora de la actividad catalítica lograda cuando el Co se incorpora a las fibras de Ce.

Como se observó por EDX, las muestras sintetizadas secuencialmente presentan una distribución heterogénea de partículas de óxido de cobalto. Por el contrario, en el caso del método en un paso, se hace evidente una distribución homogénea del óxido de cobalto. Sin embargo, estas diferencias no afectaron el rendimiento catalítico, que fue muy similar para todas las muestras de Co/Ce a pesar del método de preparación utilizado. Este hecho podría deberse a que, independientemente de la distribución de óxido de cobalto a lo largo de las fibras, las relaciones superficiales Co/Ce son similares, como se observa en el análisis XPS (**Tabla 4.8**). Además, como se observó en XRD y LRS, la introducción de cobalto dentro de la red de  $\text{CeO}_2$  a través de la formación de la solución sólida de Co/Ce podría promover la formación de vacancias de oxígeno, generando especies reactivas de oxígeno en todas las fibras mixtas. En el caso de las fibras de Co, la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  podría desempeñar ese papel.

En la **Figura 4.23** se muestran los resultados de las experiencias de TPO utilizando los catalizadores basados en zirconia y/o cobalto. El catalizador Zr(B) muestra muy baja actividad catalítica, cercana a la temperatura de oxidación no catalítica (550-600 °C). Este resultado, está de acuerdo con varios trabajos, donde el soporte  $\text{ZrO}_2$  con estructura cristalina mixta no presenta actividad en la reacción de hollín diésel [47]. En el Capítulo 3 las nanobarras sintetizadas por el método hidrotermal, Zr(H), fueron más activas ( $T_M = 398$  °C) y se relacionó con la morfología nanométrica y cristalinidad pura monoclinica que éstas presentaron. Debemos recordar que mediante la síntesis biomórfica aquí aplicada, se lograron sintetizar algunas fibras de zirconia pero en general se formaron aglomerados.



**Figura 4.23.** Resultados de la experiencia de TPO realizadas en las fibras de zirconia, cobalto y Co/Zr.

La incorporación de cobalto, por síntesis secuencial y en un paso, mostró una evidente mejora en la actividad. A mayor carga de cobalto, mayor fue la actividad (menor  $T_M$ ). Sin embargo, las muestras Co/Ce realizadas por síntesis hidrotermal resultaron más activas que las aquí sintetizadas.

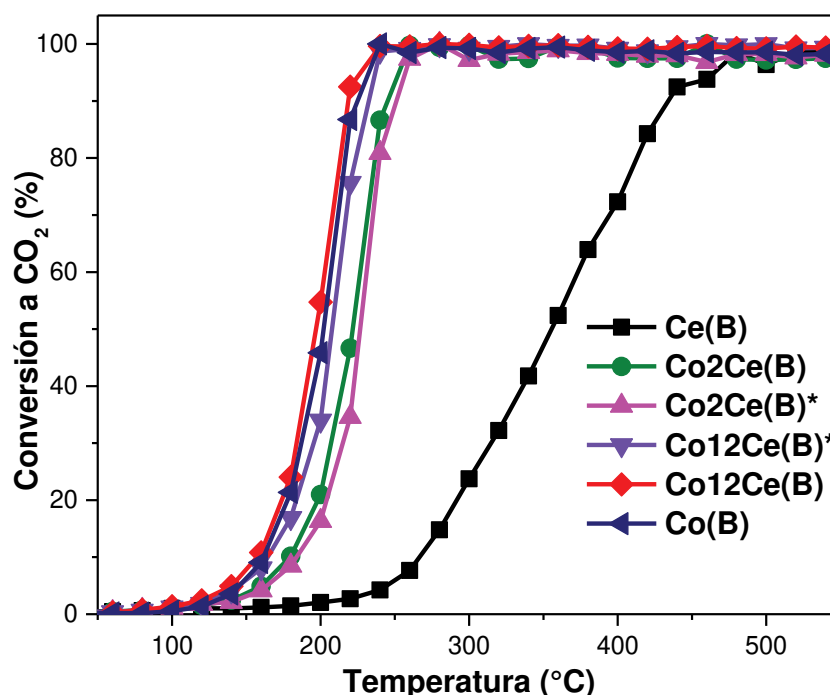
Claramente, el catalizador Co(B) es el que tiene menor  $T_M$ , con una diferencia aproximada de 40°C al catalizador Co<sub>12</sub>Zr(B). Entonces, se puede establecer el siguiente rango de actividades: Co(B) > Co/Zr(B) > Zr(B). Este orden coincide con el de las fibras basadas en ceria anteriormente estudiadas.

En este trabajo, se utilizó zirconia como soporte de la especie activa Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ya que de literatura se conoce que este soporte genera buena dispersión de Co beneficiando las reacciones de oxidación [48]. En las imágenes SEM analizadas anteriormente, se observó que las muestras Co/Zr realizadas por impregnación presentaron aglomerados y algunas fibras. Entonces, a pesar de utilizar zirconia con el fin de generar buena dispersión de cobalto, el soporte está formado por aglomerados que no beneficiaron la reacción de oxidación de hollín. En cambio, al realizar síntesis en un paso, además de que se obtuvieron fibras huecas y con morfología replica al algodón, el cobalto estaba homogéneamente distribuido en las fibras, lo cual se evidenció por EDX. Esto explica porque la

muestra Co12Zr(B)\* presenta menor  $T_M$  que la muestra Co12Zr(B), evidenciando la importancia de la morfología del catalizador en esta reacción de oxidación.

#### 4.4.2. Oxidación de monóxido de carbono

A continuación, en la **Figura 4.24** se muestran las curvas de conversión de CO, para las muestras basadas en ceria y/o cobalto.



**Figura 4.24.** Resultados de las experiencias de oxidación de CO realizadas en las fibras de ceria, cobalto y Co/Ce.

Se pueden distinguir tres grupos en los perfiles de oxidación. El primer grupo corresponde a la muestra Ce(B), que presentó los mayores valores  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , siendo el catalizador menos activo (ver **Tabla 4.9**). Las fibras con agregado de 2% de cobalto, sin importar el método de incorporación, corresponden al segundo grupo, donde en ambos perfiles se denota una disminución notable de las temperaturas respecto a Ce(B). El tercer grupo corresponde a los catalizadores con mayor carga de cobalto en las muestras (12%) y las fibras de Co(B), que muestran una disminución de  $T_{50}$  y  $T_{90}$  (aproximadamente 20 °C) respecto al grupo anterior.

**Tabla 4.9.** Resultados de las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de los catalizadores.

Catalizador	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Ce(B)	353,8	434
Co2Ce(B)	220,4	245
Co12Ce(B)	201,2	217,9
Co2Ce(B)*	226,3	250,5
Co12Ce(B)*	208,6	232,7
Co(B)	197	225,3

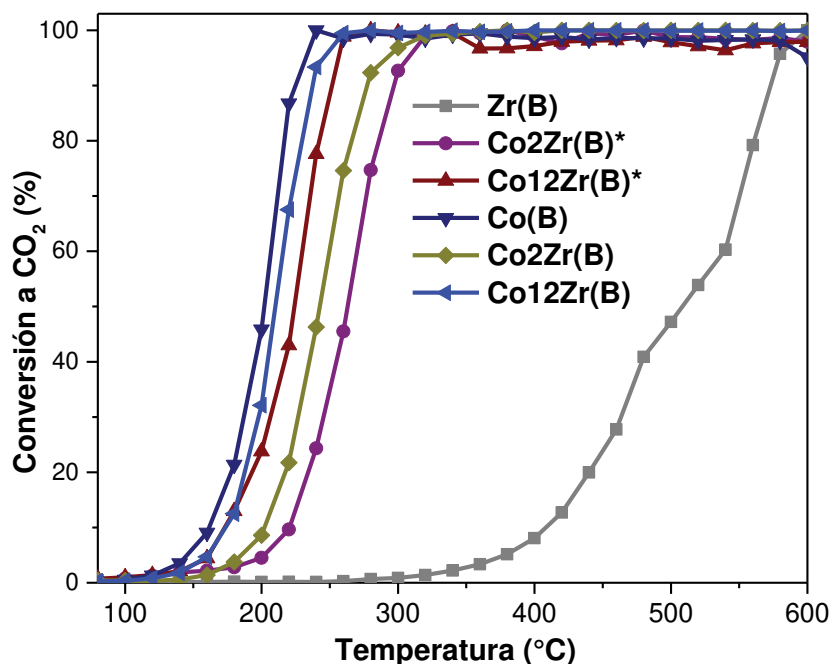
Para interpretar estos resultados conviene considerar que la superficie y la interfase de los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soportados juegan un papel vital en la reacción catalítica de oxidación del CO. Liu et al. [37] informaron que las especies CO se adsorben en los sitios activos de los catalizadores soportados, luego migran a la interfaz entre los componentes activos y el soporte, para a su vez reaccionar con el oxígeno adsorbido o el oxígeno de la red en la superficie [49]. Entonces, la interacción entre los pares redox  $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  puede suministrar oxígeno de la red del óxido y generar vacancias de oxígeno, lo que mejora considerablemente la actividad de oxidación del CO de las muestras Co/Ce en comparación con la actividad de la ceria. Además, debido a los diversos defectos superficiales (vacancias de oxígeno), el  $\text{O}_2$  se puede atrapar fácilmente y luego transformarse en especies de oxígeno activo, que pueden ser responsables de la mayor actividad de los catalizadores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  soportados por  $\text{CeO}_2$ .

Entre los resultados catalíticos, las fibras de Co(B) presentaron actividad comparable a las muestras Co12Ce(B). A pesar de que las muestras Co/Ce generalmente proveen mayor cantidad de especies activas de oxígeno, mediante XPS se determinó que Co(B) posee la mayor cantidad de  $\text{O}_\beta$  (especies de oxígeno absorbidas débiles) dentro del grupo de muestras analizadas.

En muchos estudios, se ha estudiado el efecto de la morfología del soporte en los catalizadores Co/Ce, siendo las fibras las que presentan la mejor actividad. Sin embargo, estos trabajos utilizan nanofibras, resultando en una mejora significativa al utilizarlas como soporte. No se encuentran reportados estudios sobre microfibras huecas como las estudiadas aquí, lo que puede resultar en un cambio importante en las propiedades catalíticas. También, cabe

destacar que el método de síntesis es determinante en las propiedades fisicoquímicas de las fibras.

A continuación, en la **Figura 4.25** se muestran los resultados de las experiencias de oxidación de CO para las muestras con zirconia y/o cobalto. Los perfiles indican la conversión del CO a CO<sub>2</sub>.



**Figura 4.25.** Resultados de las experiencias de oxidación de CO realizadas en las fibras de zirconia, cobalto y Co/Zr.

Como era de esperar, la muestra Zr(B) presenta la menor actividad catalítica. Mientras que las muestras Co/Zr presentan menores  $T_{50}$  y  $T_{90}$ , siendo menores las temperaturas cuando mayor es la carga de cobalto (ver **Tabla 4.10**).

**Tabla 4.10.** Resultados de las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de los catalizadores.

Catalizador	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Zr(B)	506,3	573
Co2Zr(B)*	262,8	297,1
Co12Zr(B)*	224,3	252,4
Co2Zr(B)	242,5	276,4
Co12Zr(B)	210,2	236,4

Es importante mencionar, que las fibras de cobalto presentan las menores temperaturas de oxidación. El rango de actividad es

Co(B) > Co<sub>12</sub>Zr(B), Co<sub>12</sub>Zr(B)\* > Co<sub>2</sub>Zr(B), Co<sub>2</sub>Zr(B)\* > Zr(B). Este rango es similar al de reducibilidad antes presentado.

La alta actividad de Co(B) probablemente se debe a contribuciones de la alta reducibilidad y mejores propiedades redox. Dado que el mecanismo tipo Mars Van Krevelen gobierna la reacción de oxidación de CO sobre los catalizadores a base de óxidos reducibles, donde la reducibilidad y el comportamiento redox de los catalizadores sólidos juegan un papel fundamental en la obtención de una alta actividad. De hecho, cuanto más reducible es el catalizador, más fácil es la liberación de las especies de oxígeno superficiales accesibles a la molécula de CO; además la movilidad de oxígeno es un factor beneficioso para el mecanismo oxidativo [50]. Por otro lado, el factor geométrico parece jugar un papel importante en el desempeño catalítico: las microfibras huecas Co(B), ayudan a mejorar la actividad catalítica al proporcionar sitios activos más accesibles a las moléculas de CO.

#### 4.5. Resumen de resultados

- Mediante síntesis biomórfica se obtuvieron fibras con tamaño micrométrico de: Ce, Co y Co/Ce con morfología réplica al algodón. Este método permitió, en todos los casos, rendimientos cercanos al 100%.
- Bajo el mismo procedimiento que el utilizado para preparar las fibras de ceria y cobalto no se pudieron sintetizar fibras de ZrO<sub>2</sub>, a pesar de haber estudiado la cantidad óptima de precursor de zirconio.
- El agregado de cobalto en la síntesis en un paso permitió obtener la morfología buscada de microfibras replica al algodón.
- Los resultados de EDX, mostraron que las fibras realizadas por síntesis en un paso presentan distribución volumétrica homogénea de cobalto.
- Mediante la técnica de XRD se encontró mezcla de fases cristalinas monoclinica y tetragonal en Zr(B). Iguales resultados mostraron los catalizadores Co<sub>2</sub>Zr(B) y Co<sub>12</sub>Zr(B), en cambio, las fibras Co/Zr realizadas por síntesis en un paso solo mostraron estar compuestas por la fase tetragonal.
- Por XPS se determinó que las fibras Co(B) presentan mayor especies de oxígeno superficiales lábiles, respecto a las fibras Ce y Co/Ce.

- En todos los casos, las fibras Co(B) presentaron mayor reducibilidad.
- En la oxidación de hollín diésel, las microfibras de Co(B) fueron las más activas, independientemente del soporte utilizado o la forma de incorporación de cobalto. Esto se relacionó directamente a su mayor relación superficial  $O_{\beta}/O_{\alpha}$ .
- En la oxidación de CO, los catalizadores Co<sub>12</sub>Ce(B) y Co(B) mostraron similares actividades. En cambio, Co(B) presentó la menor  $T_{50}$  y  $T_{90}$  respecto a los catalizadores de Co/Zr y Zr.

## 4.6. Conclusiones

El método biomórfico aquí presentado dio como resultado ser efectivo, simple, reproducible y ecológico. La morfología de las fibras es totalmente diferente en comparación con las obtenidas por otros métodos, y el rendimiento de las fibras es mucho mejor. A pesar de haber estudiado las mejores condiciones de síntesis para las fibras de ceria y/o cobalto, éstas no fueron las indicadas para obtener fibras de zirconia pura.

Las microfibras huecas de óxido de cobalto, óxidos mixtos de cobalto/ceria y cobalto/zirconia, demostraron ser catalizadores eficientes para las reacciones de oxidación estudiadas.

Los resultados de la caracterización superficial indicaron que las fibras de óxido de cobalto puro tienen la mayor relación  $O_{\beta}/O_{\alpha}$ , y a su vez fueron las más activas para la reacción de combustión del hollín y de oxidación de CO. Esta observación sugiere que  $O_{\beta}$ , que es el oxígeno quimisorbido lábil, es la especie de oxígeno que determinaría el comportamiento catalítico de las muestras en estudio.

## 4.7. Referencias

- [1] F. Song, H. Su, J. Han, W.M. Lau, W.J. Moon, D. Zhang, Bioinspired hierarchical tin oxide scaffolds for enhanced gas sensing properties, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 10274–10281. doi:10.1021/jp2118136.
- [2] S. Yan, S. Ma, X. Xu, Y. Lu, H. Bian, X. Liang, W. Jin, H. Yang, Synthesis and gas sensing application of porous CeO<sub>2</sub>-ZnO hollow fibers using cotton

- as biotemplates, *Mater. Lett.* 165 (2016) 9–13. doi:10.1016/j.matlet.2015.11.095.
- [3] Y. Bo, B. Huang, Y. Zhang, J. Wang, W.M. Lau, Z. Zheng, Controlled growth of biomorphic CuO via an one-step thermal decomposition on biotemplates, *Powder Technol.* 264 (2014) 396–400. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.064.
- [4] K.J. Hwang, D. Kang, S. Lee, C.H. Hwang, C. Kim, N. Kim, S. Jin, I.H. Lee, J.Y. Park, Synthesis and characterization of hollow TiO<sub>2</sub> fibers using *Ceiba pentandra* (L.) Gaertn. (kapok) as a natural template, *Mater. Lett.* 115 (2014) 265–267. doi:10.1016/j.matlet.2013.10.057.
- [5] S. Zhu, D. Zhang, J. Gu, J. Xu, J. Dong, J. Li, Biotemplate fabrication of SnO<sub>2</sub> nanotubular materials by a sonochemical method for gas sensors, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2010) 1389–1400. doi:10.1007/s11051-009-9684-0.
- [6] T. Zhang, Y. Zhou, X. Bu, Y. Wang, M. Zhang, J. Hu, Fabrication of biomorphic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with hierarchical architectures by templating of cotton fibers, *Ceram. Int.* 40 (2014) 13703–13707. doi:10.1016/j.ceramint.2014.05.005.
- [7] X. Li, T. Fan, H. Zhou, S.K. Chow, W. Zhang, D. Zhang, Q. Guo, H. Ogawa, Enhanced light-harvesting and photocatalytic properties in morph-TiO<sub>2</sub> from green-leaf biotemplates, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 45–56. doi:10.1002/adfm.200800519.
- [8] G. Xu, X. Zhang, H. Cui, Z. Chen, J. Ding, X. Zhan, Preparation of mesoporous SnO<sub>2</sub> by solvothermal method using *Stahlianthus involucratus* leaves and application to n-butanol sensor, *Powder Technol.* 302 (2016) 283–287. doi:10.1016/j.powtec.2016.08.070.
- [9] D. Yang, T. Fan, D. Zhang, J. Zhu, Y. Wang, B. Du, Y. Yan, Biotemplated hierarchical porous material: The positively charged leaf, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 4742–4747. doi:10.1002/chem.201300266.
- [10] Z. Liu, T. Fan, D. Zhang, X. Gong, J. Xu, Hierarchically porous ZnO with high sensitivity and selectivity to H<sub>2</sub>S derived from biotemplates, *Sensors Actuators, B Chem.* 136 (2009) 499–509. doi:10.1016/j.snb.2008.10.043.



- [11] N.E. Kochkina, A. V. Agafonov, A. V. Vinogradov, N.S. Karasev, N.L. Ovchinnikov, M.F. Butman, Photocatalytic Activity of Biomorphic TiO<sub>2</sub> Fibers Obtained by Ultrasound-Assisted Impregnation of Cellulose with Titanium Polyhydroxocomplexes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 5148–5155. doi:10.1021/acssuschemeng.7b00504.
- [12] J. Cao, C.R. Rambo, H. Sieber, Preparation of porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ceramics by biotemplating of wood, *J. Porous Mater.* 11 (2004) 163–172. doi:10.1023/B:JOPO.0000038012.58705.c9.
- [13] J. Qian, F. Chen, X. Zhao, Z. Chen, China rose petal as biotemplate to produce two-dimensional ceria nanosheets, *J. Nanoparticle Res.* 13 (2011) 7149–7158. doi:10.1007/s11051-011-0626-2.
- [14] Q. Xu, J. Tang, Y. Shen, L. Jin, X. Hu, Hierarchical porous TiO<sub>2</sub> fabricated from magnolia grandiflora petals templates for the immobilization and electrical wiring of proteins, *Talanta.* 144 (2015) 6–12. doi:10.1016/j.talanta.2015.05.081.
- [15] D.A. Erdogan, E. Ozensoy, Hierarchical synthesis of corrugated photocatalytic TiO<sub>2</sub> microsphere architectures on natural pollen surfaces, *Appl. Surf. Sci.* 403 (2017) 159–167. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.107.
- [16] S.C. Santos, C. Yamagata, L.L. Campos, S.R.H. Mello-Castanho, Processing, microstructure and thermoluminescence response of biomorphic yttrium oxide ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13291–13295. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.136.
- [17] M. Sun, T. Li, Z. Zhang, N. Wang, A. Xie, X. Lv, Y. Wang, F. Wu, M. Wang, Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light, *RSC Adv.* 5 (2015) 84406–84409. doi:10.1039/c5ra16389g.
- [18] Y. Liu, B. Lv, P. Li, Y. Chen, B. Gao, B. Lin, Biotemplate-assisted hydrothermal synthesis of tubular porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with excellent charge-discharge cycle stability for supercapacitive electrodes, *Mater. Lett.* 210 (2018) 231–234. doi:10.1016/j.matlet.2017.09.022.
- [19] J. Qian, Y. Cao, Z. Chen, C. Liu, X. Lu, Biomimetic synthesis of cerium

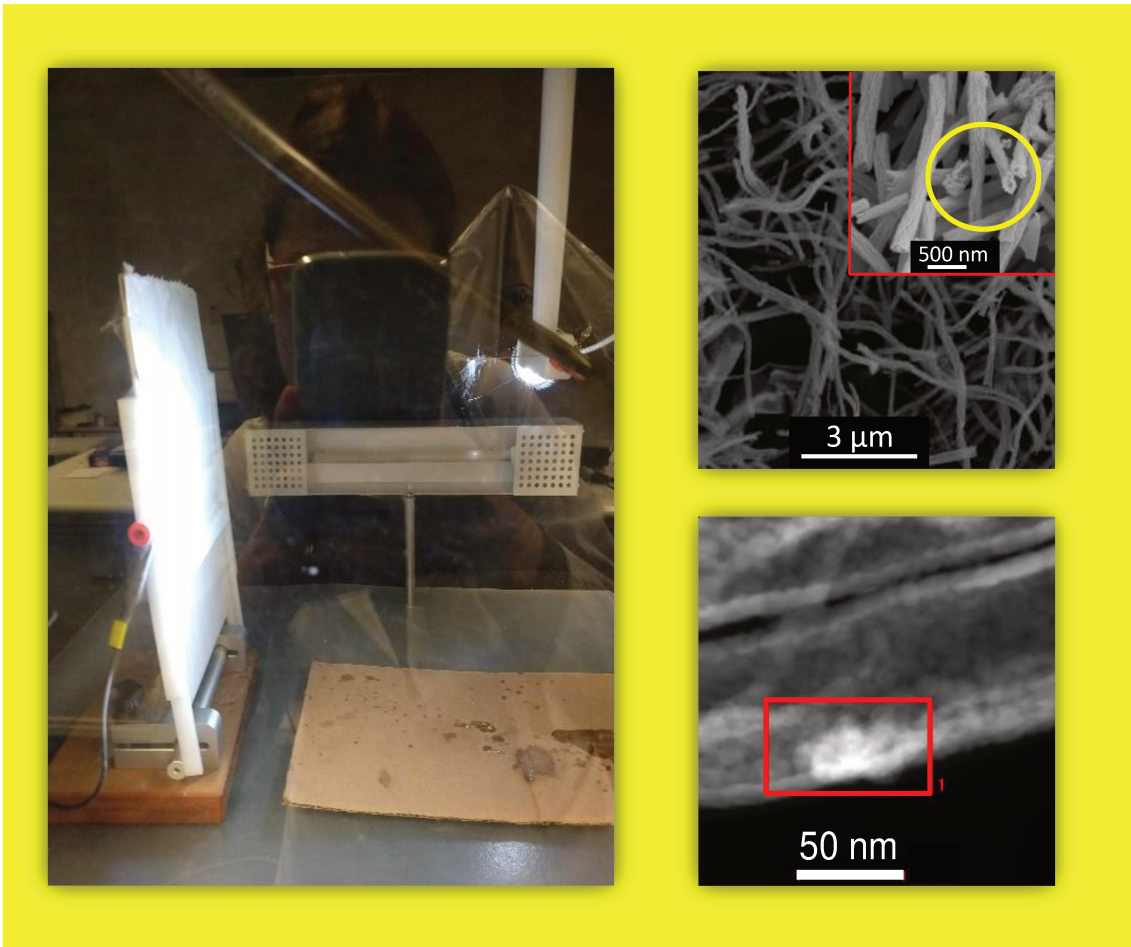
- oxide nanosquares on RGO and their enhanced photocatalytic activities, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 547–553. doi:10.1039/c6dt03375j.
- [20] S.R. Hall, Biotemplated syntheses of anisotropic nanoparticles, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 465 (2009) 335–366. doi:10.1098/rspa.2008.0384.
- [21] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, E.E. Miró, Biomorphic synthesis of cobalt oxide and ceria microfibers. Their application in diesel soot oxidation, *Catal. Commun.* 139 (2020) 105984. doi:10.1016/j.catcom.2020.105984.
- [22] M. Zhang, X.F. Zhang, Z.P. Deng, L.H. Huo, S. Gao, Synthesis and characterization of novel hierarchical metal oxide using scallion root as biotemplate, *Mater. Lett.* 223 (2018) 61–64. doi:10.1016/j.matlet.2018.03.166.
- [23] J. Qian, F. Chen, F. Wang, X. Zhao, Z. Chen, Daylight photocatalysis performance of biomorphic CeO<sub>2</sub> hollow fibers prepared with lens cleaning paper as biotemplate, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1845–1848. doi:10.1016/j.materresbull.2012.04.066.
- [24] B. Sun, T. Fan, J. Xu, D. Zhang, Biomorphic synthesis of SnO<sub>2</sub> microtubules on cotton fibers, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2325–2328. doi:10.1016/j.matlet.2005.01.086.
- [25] Y. Bo, B. Huang, Y. Zhang, J. Wang, W. Ming, Z. Zheng, Controlled growth of biomorphic CuO via an one-step thermal decomposition on biotemplates, *Powder Technol.* 264 (2014) 396–400. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.064.
- [26] T. Wang, Q. Yu, J. Kong, Preparation and heat-insulating properties of biomorphic ZrO<sub>2</sub> hollow fibers derived from a cotton template, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 15 (2018) 472–478. doi:10.1111/ijac.12797.
- [27] X. Hu, Y. Wang, R. Wu, L. Zhao, X. Wei, Y. Zhao, Effects of zirconia crystal phases on the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020). doi:10.1016/j.apsusc.2020.145892.
- [28] I.D. Lick, A. Carrascull, M. Ponzi, E.N. Ponzi, I.L. Botto, Structural aspects

- of the Co/ZrO<sub>2</sub> catalytic system: Effect of the chemical synthesis, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 327–332. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.09.023.
- [29] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.A. Lombardo, Zirconia-supported cobalt as a catalyst for methane combustion, *J. Catal.* 200 (2001) 241–249. doi:10.1006/jcat.2001.3206.
- [30] F.E. Tuler, E.D. Banús, M.A. Zanuttini, E.E. Miró, V.G. Milt, Ceramic papers as flexible structures for the development of novel diesel soot combustion catalysts, *Chem. Eng. J.* 246 (2014) 287–298. doi:10.1016/j.cej.2014.02.083.
- [31] C.L. Bolívar-Díaz, J.C. Conesa, V. Cortés Corberán, M. Monte, A. Martínez-Arias, Nanostructured catalysts based on combinations of cobalt and cerium oxides for CO oxidation and effect of the presence of water, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 3816–3823. doi:10.1166/jnn.2017.14002.
- [32] E. Djurado, P. Bouvier, G. Lucazeau, Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry, *J. Solid State Chem.* 149 (2000) 399–407. doi:10.1006/jssc.1999.8565.
- [33] M.M. Yung, E.M. Holmgren, U.S. Ozkan, Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide, *J. Catal.* 247 (2007) 356–367. doi:10.1016/j.jcat.2007.02.020.
- [34] Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury, On the structure dependence of CO oxidation over CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes, *J. Catal.* 285 (2012) 61–73. doi:10.1016/j.jcat.2011.09.011.
- [35] J. Horlyck, C. Lawrey, E.C. Lovell, R. Amal, J. Scott, Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 572–580. doi:10.1016/j.cej.2018.07.009.
- [36] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D. Duprez, Oxygen mobility in CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub> compounds: Study by CO transient oxidation and

- $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic exchange, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 10999–11006.
- [37] Z. Liu, J. Li, M. Buettner, R. V. Ranganathan, M. Uddi, R. Wang, Metal-support interactions in  $\text{CeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  supported cobalt catalysts: effect of support morphology, reducibility, and interfacial configuration, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 17035–17049. doi:10.1021/acsami.9b02455.
- [38] X. Zhao, K. Wu, H. Lyu, X. Zhang, Z. Liu, G. Fan, X. Zhang, X. Zhu, Q. Liu, Porphyrin functionalized  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{GO}$  nanocomposites as an excellent peroxidase mimic for colorimetric biosensing, *Analyst.* 144 (2019) 5284–5291. doi:10.1039/c9an00945k.
- [39] Z. Yang, H. Yi, X. Tang, S. Zhao, Y. Huang, X. Xie, L. Song, Y. Zhang, Study of reaction mechanism based on further promotion of low temperature degradation of toluene using nano- $\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  under microwave radiation for cleaner production in spraying processing, *J. Hazard. Mater.* 373 (2019) 321–334. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.03.062.
- [40] S.A. Leonardi, F.E. Tuler, E.M. Gaigneaux, D.P. Debecker, E.E. Miró, V.G. Milt, Novel ceramic paper structures for diesel exhaust purification, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 35276–35286. doi:10.1007/s11356-018-3439-3.
- [41] G. Zhai, J. Wang, Z. Chen, S. Yang, Y. Men, Highly enhanced soot oxidation activity over 3DOM  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  catalysts by synergistic promoting effect, *J. Hazard. Mater.* 363 (2019) 214–226. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.08.065.
- [42] H. Wang, S. Luo, M. Zhang, W. Liu, X. Wu, S. Liu, Roles of oxygen vacancy and  $\text{O}_x^-$  in oxidation reactions over  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Ag/CeO}_2$  nanorod model catalysts, *J. Catal.* 368 (2018) 365–378. doi:10.1016/j.jcat.2018.10.018.
- [43] Z. Chen, L. Chen, M. Jiang, X. Gao, M. Huang, Y. Li, L. Ren, Y. Yang, Z. Yang, Controlled synthesis of  $\text{CeO}_2$  nanorods and their promotional effect on catalytic activity and aging resistibility for diesel soot oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 510 (2020) 145401. doi:10.1016/j.apsusc.2020.145401.
- [44] S. Kumar Megarajan, S. Rayalu, Y. Teraoka, N. Labhsetwar, High NO oxidation catalytic activity on non-noble metal based cobalt-ceria catalyst

- for diesel soot oxidation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 385 (2014) 112–118. doi:10.1016/j.molcata.2014.01.026.
- [45] M.L. Pisarello, V. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, Simultaneous removal of soot and nitrogen oxides from diesel engine exhausts, *Catal. Today*. 75 (2002) 465–470. doi:10.1016/S0920-5861(02)00097-4.
- [46] B. Jin, X. Wu, D. Weng, S. Liu, T. Yu, Z. Zhao, Y. Wei, Roles of cobalt and cerium species in three-dimensionally ordered macroporous  $\text{Co}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_\delta$  catalysts for the catalytic oxidation of diesel soot, *J. Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 579–587. doi:10.1016/j.jcis.2018.08.018.
- [47] C.F. Oliveira, F.A.C. Garcia, D.R. Araújo, J.L. MacEdo, S.C.L. Dias, J.A. Dias, Effects of preparation and structure of cerium-zirconium mixed oxides on diesel soot catalytic combustion, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 292–300. doi:10.1016/j.apcata.2011.11.020.
- [48] Z. Zhao, M.M. Yung, U.S. Ozkan, Effect of support on the preferential oxidation of CO over cobalt catalysts, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1465–1471. doi:10.1016/j.catcom.2007.12.013.
- [49] H.C. Lee, D.H. Kim, Kinetics of CO and H<sub>2</sub> oxidation over CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst in H<sub>2</sub> mixtures with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, *Catal. Today*. 132 (2008) 109–116. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.028.
- [50] T. Andana, M. Piumetti, S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, R. Pirone, CO and Soot Oxidation over Ce-Zr-Pr Oxide Catalysts, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016). doi:10.1186/s11671-016-1494-6.





# Capítulo 5

## Catalizadores fibrosos sintetizados por el método de electrohilado





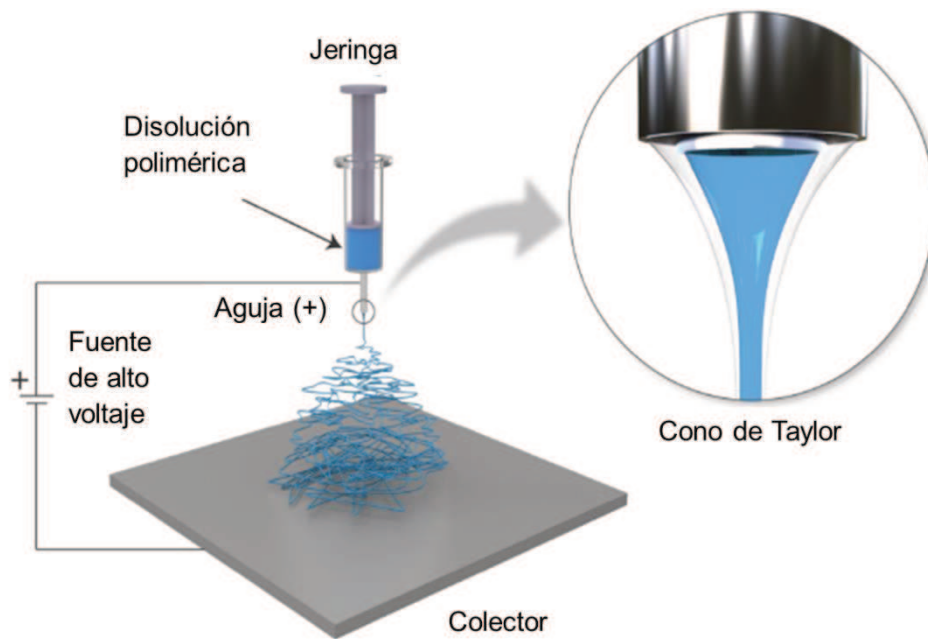
## 5. CATALIZADORES FIBROSOS SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE ELECTROHILADO

### 5.1. Introducción

En la última década, gran parte de las investigaciones se han centrado en la técnica de electrohilado para producir fibras ultrafinas, con diámetros que van desde pocas decenas hasta varios cientos de nanómetros [1]. Esta técnica se basa en el estirado de un fluido polimérico (disolución con polímero) mediante la utilización de fuerzas electrostáticas. Pueden destacarse dos tipos distintos de electrohilado en función de la utilización o no de aguja.

El electrohilado sin aguja, se basa en la aplicación de un alto voltaje a un baño de disolución polimérica, produciéndose jets de disolución que posteriormente se secan formando nanofibras poliméricas. Su principal ventaja es la mayor productividad. Sin embargo, presenta varias desventajas: requiere de mayores voltajes, tiene más inestabilidades y no permite la preparación de fibras coaxiales ni huecas [2]. En cambio, cuando se utiliza aguja se necesita el uso de una bomba de jeringa para controlar el caudal de alimentación de la disolución precursora creando un único jet. En este trabajo nos centraremos en este tipo de electrohilado, cuya configuración básica se muestra en la **Figura 5.1**, formada por 4 componentes principales:

- La bomba de jeringa, encargada de alimentar la disolución precursora hasta la aguja.
- La aguja metálica, conectada al polo positivo de la fuente de alto voltaje.
- La fuente de alto voltaje (fuente de alimentación), encargada de generar el campo eléctrico entre la aguja metálica y el colector.
- El colector metálico, conectado al polo negativo de la fuente de alto voltaje.

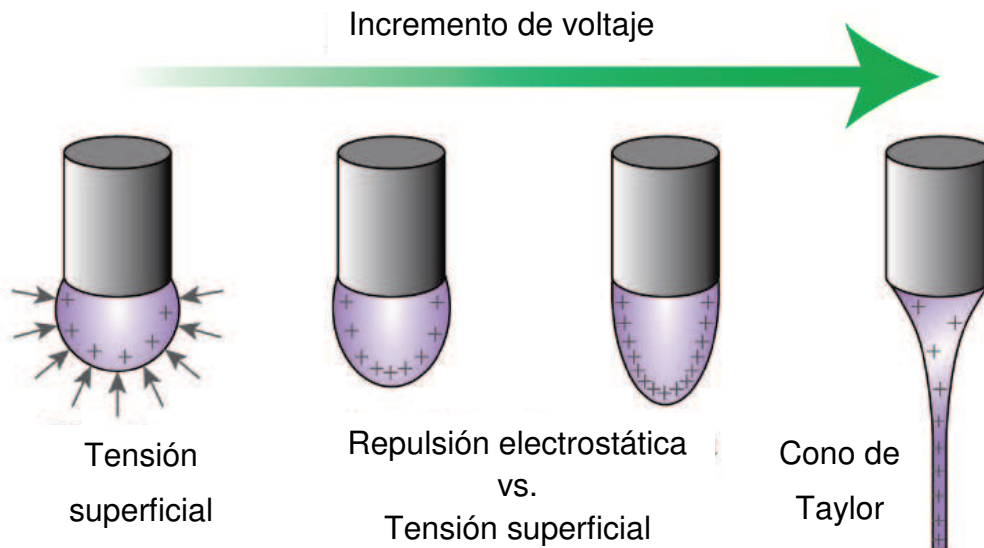


**Figura 5.1.** Esquema de la configuración básica de un sistema de electrohilado.

En el proceso, la disolución polimérica se empuja mediante la bomba hasta la aguja metálica con un caudal determinado. La fuente de alimentación genera un voltaje del orden de kilovoltios (kV) entre la aguja, que está en contacto con la disolución, y el colector. Las fuerzas electrostáticas generadas en el fluido, producen un jet de la disolución precursora que se estira dado el carácter repulsivo de las fuerzas electrostáticas de misma carga (positiva) en el jet. Durante este proceso, el disolvente se evapora y la fibra solidificada se deposita sobre el colector.

El fundamento de funcionamiento de esta técnica depende de una compleja relación entre superficies, formas, reología y cargas eléctricas [3,4]. Estos factores interaccionan entre sí de diferentes formas para crear jets de disoluciones poliméricas. Las cargas son normalmente transportadas por iones, que pueden moverse a través del fluido más rápidamente o más lentamente que el mismo.

Para una cantidad fija de fluido, la repulsión de Coulomb (electrostática) entre los iones cargados favorece la creación de formas jet, mientras que la tensión superficial del líquido favorece las formas esféricas, que presentan menor área superficial por unidad de masa [5].



**Figura 5.2.** Formación del cono de Taylor.

La **Figura 5.2** muestra la relación entre la tensión superficial y la repulsión electrostática, que tiene lugar en la punta de la aguja. En ausencia de voltaje, la forma de la disolución está gobernada por la tensión superficial. Al aplicar voltaje, los iones del fluido se cargan, generando fuerzas repulsivas electrostáticas que se contraponen a la tensión superficial del fluido. Finalmente, cuando el potencial eléctrico es lo suficientemente alto, las fuerzas electrostáticas superan la tensión superficial de la gota, formándose el cono de Taylor que produce un jet de fluido cargado que es expulsado de la aguja [6,7].

La formación del cono de Taylor depende del voltaje aplicado, debiendo aumentarse éste hasta que se alcanza el equilibrio entre la tensión superficial y las fuerzas electrostáticas [8]. El jet generado sigue una trayectoria donde tiene lugar la evaporación del disolvente, favorecida por el aumento de área específica a medida que la fibra se estira, formándose la fibra polimérica que se deposita sobre el colector [7].

Los polímeros son el componente principal en la preparación de fibras por electrospinning, ya que en la preparación de fibras inorgánicas se utilizan como agente estructurante. Los polímeros más utilizados en la preparación de fibras por electrospinning engloban polímeros solubles en agua (Polivinilpirrolidona (PVP), Acetato de polivinilo (PVA), Óxido de polietileno (PEO)), muy usados en la preparación de fibras inorgánicas; polímeros solubles en disolventes orgánicos (Policarbonato (PC), Poliestireno (PS), Polimetilmetacrilato (PMMA), Acetato de

celulosa, entre otros); así como polímeros biodegradables (Policaprolactona (PCL), Acido poliláctico (PLA), Quitosano).

Por último, cabe mencionar que el diámetro de las fibras obtenidas depende de los distintos parámetros utilizados en el proceso de electrohilado: voltaje, caudal, distancia entre aguja y colector, temperatura y humedad; y de las propiedades de la disolución precursora: viscosidad, conductividad eléctrica, tensión superficial y polímero utilizado [3].

Esta técnica, presenta una serie de ventajas frente al resto de técnicas de preparación de fibras, entre las que se pueden destacar:

- Facilidad de uso: el equipo que se utiliza posee un funcionamiento simple, fácil de entender y por ende, de manipular experimentalmente.
- Amplia variedad de materiales: puede utilizarse para preparar una gran cantidad de materiales, desde polímeros naturales o sintéticos hasta composites y materiales inorgánicos [9,10].
- Económica: el equipo de trabajo es accesible, ya que se puede montar por piezas, y no requiere demasiado mantenimiento.
- Combinación de materiales: permite la producción de fibras híbridas con distintas morfologías (coaxial [11], hueca [12] o bilaterales [13]) pudiendo combinar distintos materiales en una sola fibra. Además, las fibras pueden cargarse con distintos rellenos, mejorando y/o añadiéndoles propiedades (materiales compuestos) [14].
- Adaptable: el tamaño y la morfología de las fibras puede adaptarse en función de la aplicación.
- Deposición sobre sustratos: las fibras pueden depositarse sobre distintos soportes como metales, vidrio y otros materiales [15].
- Escalado industrial: la técnica puede ser escalada fácilmente aumentando el número de agujas paralelas, facilitando su implementación en la producción industrial con miras a la comercialización [16].

Este capítulo de Tesis está dedicado al desarrollo de fibras por el método electrohilado. Se realizaron nanofibras simples:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  y mixtas: Co/Ce y Co/Zr. El uso y entrenamiento del equipo de electrohilado se realizó en dos equipos diferentes pero con igual fundamento de la técnica durante estancias de investigación en España y Chile.

Para comprender el origen y el comportamiento de la actividad catalítica de las diferentes nanofibras catalíticas obtenidas por este método en las reacciones de oxidación de interés para esta Tesis, se propuso estudiarlas mediante diferentes técnicas de caracterización. En su mayoría, las técnicas utilizadas fueron las mismas que las empleadas en la caracterización de las fibras obtenidas mediante síntesis hidrotérmica o por síntesis biomórfica. La microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) fue fundamental para determinar la estructura y morfología obtenida, como la composición química másica. La técnica STEM-EDX permitió observar la formación de aglomerados de cobalto en las fibras mixtas realizadas por síntesis sucesiva. Se determinó el área superficial BET mediante fisisorción de nitrógeno, la estructura cristalina por difracción de Rayos X (XRD) y espectroscopia Láser Raman (LRS), las relaciones superficiales de los elementos por espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS), y la reducibilidad por reducción a Temperatura Programada, con CO (CO-TPR). Además, el uso de la técnica TGA permitió determinar si la temperatura de calcinación fue la necesaria para eliminar el polímero y obtención del óxido buscado.

Las fibras se ensayaron en las reacciones de combustión de hollín y en la oxidación de CO, en forma análoga a la descrita en los capítulos 3 y 4. Además se realizó la determinación de parámetros cinéticos: valores de energías de activación y constantes de reacción, en la oxidación de CO para las nanofibras Ce, Co y Co/Ce.

## **5.2. Desarrollo de fibras catalíticas**

A continuación, se describen los procedimientos llevados a cabo para obtener las nanofibras. Se comenzó trabajando con las fibras de ceria y mientras se adquirió experiencia en el uso del equipo. Utilizando el mismo equipo se desarrollaron nanofibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y Co/Ce, haciendo cambios oportunos en las soluciones precursoras y en el voltaje aplicado. En cuanto a las nanofibras de  $\text{ZrO}_2$  y Co/Zr se utilizó una metodología y un equipo diferente, por lo cual se debieron realizar más experiencias para llegar a la metodología adecuada.

El proceso de preparación de fibras inorgánicas se divide en tres etapas: (i) la preparación de las disoluciones precursoras, (ii) el proceso de electrohilado

donde se obtienen fibras compuestas orgánico/inorgánico, y (iii) la calcinación de éstas para eliminar la parte orgánica remanente y obtener la fase inorgánica deseada.

La preparación de la disolución supone el mayor reto, ya que requiere un equilibrio de fuerzas que se controla mediante la conductividad eléctrica, la fuerzas viscoelásticas y la tensión superficial. La calcinación es un proceso esencial en la obtención de fibras inorgánicas, en la que se obtienen los cristales a través de las tres etapas clásicas: nucleación, crecimiento y maduración [17].

### **5.2.1. Síntesis de nanofibras de ceria y cobalto**

Se utilizó el equipo YFlow 2.2.D-500 y la metodología llevada a cabo se basó en lo reportado por Moreno et al. [18]. En dicho trabajo prepararon fibras de ceria, las que luego fueron impregnadas con partículas de oro y aplicadas en la reacción de COPROX.

#### *Preparación de las soluciones:*

A una mezcla de 10 ml de etanol (EtOH / Sigma-Aldrich) y 2 ml de agua destilada se le añadieron 0,29 g de  $Ce(NO_3)_3$  (o 0,29 g de  $Co(NO_3)_2$ ) y se mantuvo bajo agitación magnética durante 15 minutos. Esta disolución se preparó en frascos de polipropileno herméticamente cerrados, para evitar la evaporación de disolvente y el consecuente aumento de la concentración polimérica. Luego, se añadió 1 g de PVP (Sigma-Aldrich, peso molecular de 1.300.000 g/mol) y la solución se mantuvo bajo agitación durante una noche, hasta la completa disolución del polímero, de modo que la solución sea homogénea y translúcida.

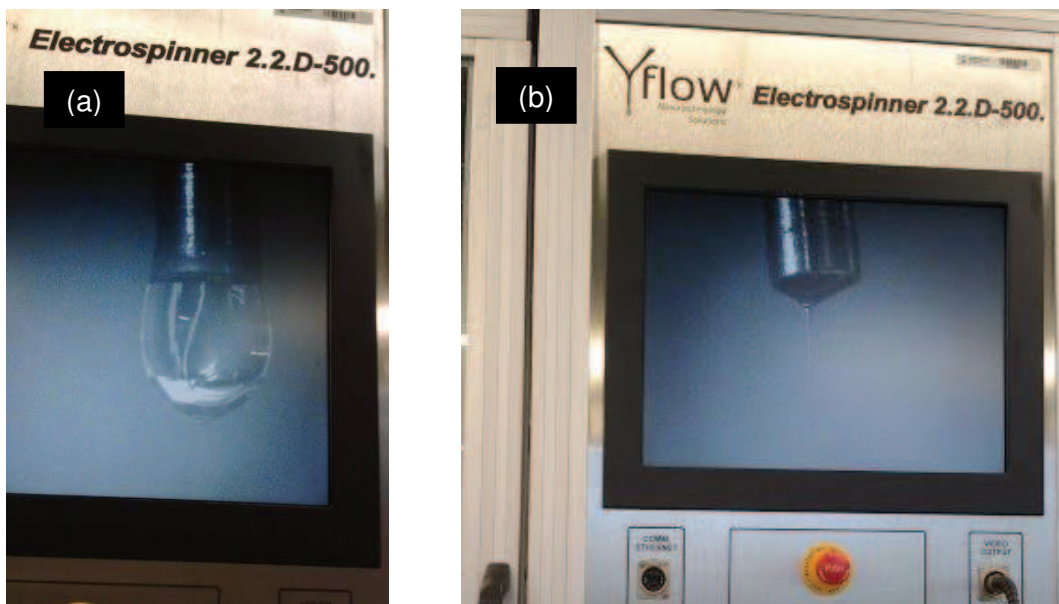
#### *Electrohilado:*

La disolución se traspasó a una jeringa de 10 ml, que posteriormente se colocó en la bomba de jeringa del equipo. La distancia entre la aguja y el colector se ajustó a 25 cm. En todos los experimentos se mantuvo constante el voltaje negativo en -2 KV, mientras que el voltaje positivo se utilizó como ajuste fino para obtener un cono de Taylor estable. Se utilizó el sistema coaxial, colocando la disolución polimérica en la aguja interna y etanol en la aguja externa. La disolución exterior evita el secado de la punta durante el proceso, dada la alta volatilidad del etanol a temperatura ambiente, ésta se ajustó a 0,2 ml/h. Mientras

que el caudal de alimentación de la solución polimérica se ajustó al valor de 1 ml/h.

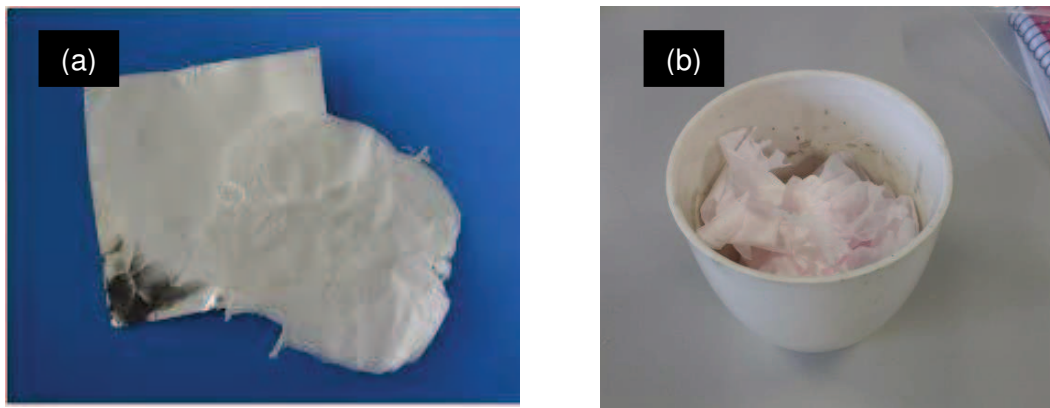
Las fibras hiladas se calcinaron a 600 °C durante 5 h, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min. Las fibras se nombraron como Ce(E) y Co(E).

Durante la experiencia se realizó la observación del cono de Taylor mediante la cámara del equipo. En la **Figura 5.3 (a)** se muestra un cono inestable de Taylor, el que generó goteo de la solución no permitiendo la formación continua de fibras. Esto indicó que el voltaje utilizado no era el correcto, entonces se fueron realizando pequeños cambios hasta llegar al indicado, el cual se determinó por un cono de Taylor estable que se mantuvo en el tiempo, como se observa en la **Figura 5.3 (b)**.



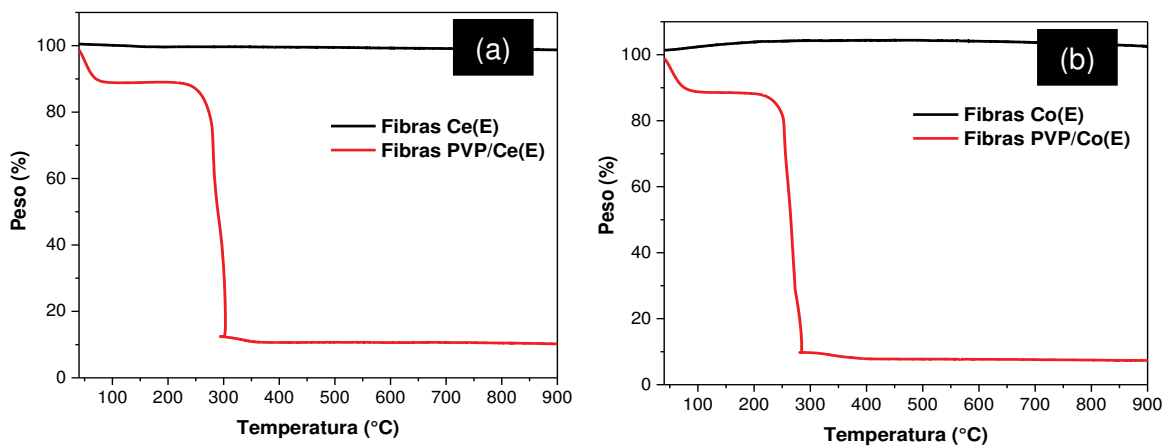
**Figura 5.3.** Cono de Taylor (a) inestable y (b) estable.

A continuación se muestran las fibras sintetizadas sobre el papel de aluminio que se utilizó para colectarlas (**Figura 5.4 (a)**). Las fibras se despegaron fácilmente del papel, incluso se manipularon sin problema para colocarlas en la cápsula de porcelana, como se muestra en la **Figura 5.4 (b)**, donde luego fueron sometidas a calcinación.



**Figura 5.4.** (a) Fibras recién obtenidas del equipo y (b) nanofibras de ceria en cápsula de porcelana previo a su calcinación.

Se utilizó el análisis termogravimétrico (TGA) para comprobar la completa eliminación del polímero durante la calcinación. Como puede verse en la **Figura 5.5**, para el caso de las fibras de PVP con nitrato de cerio o con nitrato de cobalto, el polímero se eliminó completamente a 300 °C, quedando aproximadamente un 10% másico de residuo que se corresponde con la masa de los óxidos  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente. También se realizó el análisis TGA de las fibras ya calcinadas comprobando que no existió pérdida de masa, indicando que no quedó residuo del PVP en las fibras.



**Figura 5.5.** Análisis termogravimétrico de las fibras (a) Ce(E) y PVP/Ce(E) y (b) Co(E) y PVP/Co(E).

### 5.2.2. Síntesis de nanofibras de zirconia

Se utilizó el equipo de electrohilado marca Tong Li Tech y modelo TL-01. La preparación de las soluciones resultó un gran desafío, debieron llevarse a cabo dos procedimientos para lograr la solución indicada y luego llevarla al



equipo. Dichos procedimientos se basaron en los trabajos de Moreno et al. (utilizado para la síntesis de las fibras de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y Zhao et al. [19].

*Preparación de la solución:*

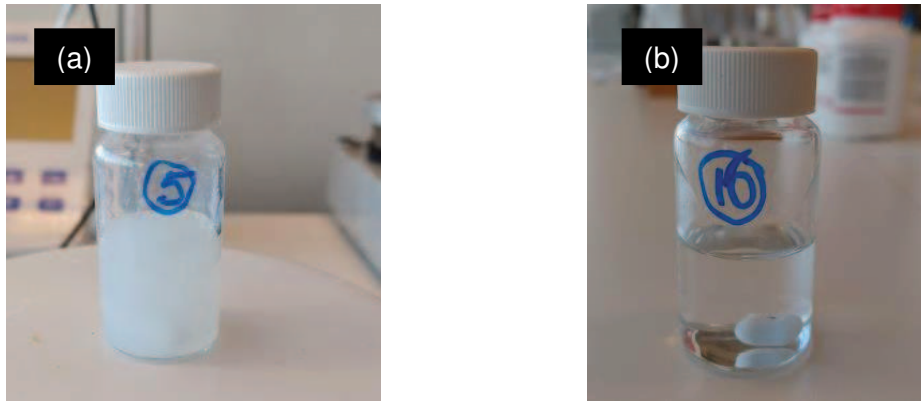
Procedimiento 1: Se preparó una solución con 10 ml de etanol y 2 ml de agua destilada, a la cual se le añadieron 0,29 g de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)$  (Sigma-Aldrich) y se mantuvo con agitación magnética durante 15 minutos. Luego, se añadió 1 g de PVP (peso molecular de 900.000 g/mol) y la solución se mantuvo bajo agitación magnética durante una noche hasta la completa disolución del polímero, obteniéndose una disolución homogénea y traslúcida.

Procedimiento 2: Se preparó una solución con 4,22 g de etanol y 4,22 g de agua destilada, luego se le añadieron 0,66 g de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)$  y se mantuvo con agitación magnética durante 15 minutos. Esta disolución se preparó en frasco de vidrio de 15 ml con tapa de plástico, para evitar la evaporación de disolvente y el consecuente aumento de la concentración polimérica. Luego, se añadieron 0,9 g de PVP (Sigma-Aldrich, peso molecular de 900.000 g/mol) y la solución se mantuvo bajo agitación magnética durante una noche hasta la completa disolución del polímero, obteniéndose una disolución homogénea y traslúcida.

*Electrohilado:*

La disolución se traspasó a jeringa, que posteriormente se colocó en una de las bombas de jeringa del equipo. La distancia entre la aguja y el colector se ajustó a 20 cm. El voltaje necesario se determinó durante la experiencia. Se utilizó el sistema de aguja simple, colocando la disolución polimérica en la aguja y el caudal de alimentación se ajustó al valor de 1 ml/h. Las fibras hiladas se calcinaron a 600 °C durante 5 h, con una rampa de calentamiento de 0,5 °C/min. Las fibras fueron nombradas como Zr(E).

Al preparar la solución descrita por el procedimiento 1, ésta no resultó apta para ser colocada en el equipo de electrohilado. Como se observa en la **Figura 5.6 (a)**, el precursor de zirconio no se disolvió en la mezcla de etanol/agua y por lo tanto no se pudo colocar en la jeringa ya que podría ocasionar el taponamiento de las mangueras e incluso de la aguja.



**Figura 5.6.** Soluciones con el precursor de zirconio en el (a) procedimiento 1 y (b) en el procedimiento 2.

Por ello, se realizó una amplia búsqueda de fibras de  $ZrO_2$  sintetizadas por electrohilado, y se eligió reproducir lo publicado en el trabajo de Zhao et al. [19]. Este trabajo utilizó iguales cantidades en masa de agua y etanol en la preparación de la solución (procedimiento 2). Al preparar la solución se observó que el precursor se disolvió adecuadamente, como se muestra en la **Figura 5.6 (b)**, y por lo tanto se pudo colocar en la jeringa para proceder al electrohilado.

El equipo Tong Li Tech utilizado para la síntesis no contaba con una cámara para observar el cono de Taylor, poseyendo en su lugar una luz que permitió observar las fibras a trasluz como se observa en la **Figura 5.7**.



**Figura 5.7.** Puesta a punto del voltaje necesario para la síntesis de fibras de zirconia.

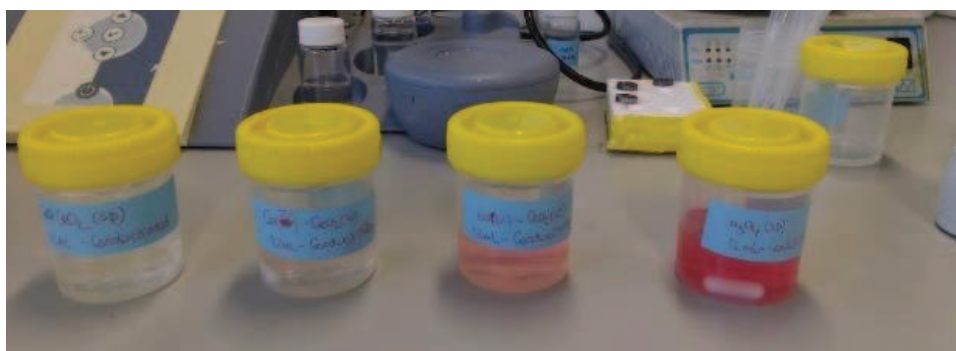
Entonces, en este caso se realizaron varios ensayos previos para conocer el voltaje necesario a aplicar. Como indica la flecha roja de la **Figura 5.7**, en la búsqueda de ese voltaje se produjo goteo en la aguja, por esto resulta muy importante conocer el voltaje a aplicar antes de realizar las fibras, ya que si no se corre el riesgo de pérdida de las fibras sintetizadas.

### 5.2.3. Síntesis en un paso de nanofibras mixtas

Para la síntesis de nanofibras mixtas, durante la preparación de las soluciones se colocaron ambas sales precursoras. Las cargas de cobalto fueron las mismas que se agregaron en los anteriores capítulos: 2 y 12% Co/CeO<sub>2</sub> (o ZrO<sub>2</sub>). Las nanofibras de Co/Ce y Co/Zr se realizaron con el equipo y basados en el procedimiento con el que se sintetizaron las fibras de CeO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. Esto es, para las fibras Co/Ce se utilizó el equipo YFlow 2.2.D-500 mientras que para las fibras Co/Zr se usó el equipo Tong Li Tech.

Durante el electrohilado, se ajustó el voltaje de manera que el cono de Taylor fuera estable o la observación de fibras de manera continua a trasluz, esto dependiendo del equipo utilizado. Las fibras hiladas se calcinaron a 600 °C durante 5 h, con una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/min. Las fibras fueron nombradas Co<sub>2</sub>Ce(E)\*, Co<sub>12</sub>Ce(E)\*, Co<sub>2</sub>Zr(E)\* y Co<sub>12</sub>Zr(E)\*; denotando por el asterisco el método de incorporación de cobalto por síntesis en un paso.

En la **Figura 5.8** se muestran las soluciones preparadas de ceria, cobalto y Co/Ce, las cuales presentan los colores provenientes de las sales precursoras.



**Figura 5.8.** Imágenes de las soluciones preparadas de cerio, cobalto y mixtas para la preparación de las fibras Ce(E), Co<sub>2</sub>Ce(E)\*, Co<sub>12</sub>Ce(E)\* y Co(E), de izquierda a derecha de la imagen.

En la **Tabla 5.1** se muestran los distintos voltajes aplicados durante el electrohilado. Como se observa, el agregado de la sal precursora de cobalto en

la solución con precursor de ceria se tradujo en un mayor voltaje aplicado para que las fibras se logren sintetizar.

**Tabla 5.1.** Diferencias de voltaje aplicado en la síntesis de las fibras.

<i>Fibra catalítica</i>	<i>Diferencia de voltaje aplicado (kV)</i>
Ce(E)	9
Co2Ce(E)*	12
Co12Ce(E)*	13
Co(E)	14
Zr(E)	17
Co2Zr(E)*	16
Co12Zr(E)*	13

Para la síntesis de nanofibras de zirconia se necesitó un voltaje de 17 kV, mayor voltaje respecto a lo reportado por Zhao et al. [19], quienes aplicaron un voltaje de 12 kV. Posiblemente esto se deba a que se utilizó el precursor  $ZrONO_3$ , en cambio Zhao et al. utilizaron  $ZrOCl_2$ .

Como se observa en la **Tabla 5.1**, en comparación con las fibras basadas en ceria, a medida que se agregó mayor cantidad del precursor de cobalto en la solución con zirconio fue necesario aplicar menor voltaje para llevar a cabo el electrohilado. Aunque no se estudiaron las posibles causas para esto, se puede mencionar que la viscosidad y la conductividad eléctrica de la solución precursora de zirconia serían diferentes respecto a la de ceria.

#### **5.2.4. Síntesis secuencial de nanofibras de mixtas**

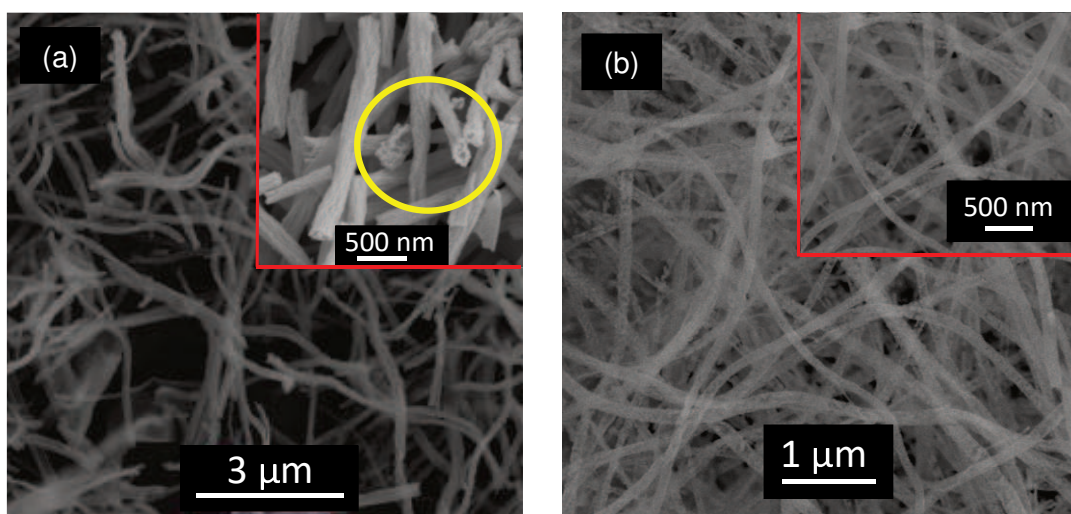
Para esto, se utilizaron las fibras de ceria y zirconia previamente sintetizadas por método electrohilado como soporte en la impregnación húmeda. Se incorporó la carga de 2 y 12%Co/CeO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>. La metodología se encuentra explicada en la Sección 2.2.2.5 de esta Tesis. Las fibras fueron nombradas: Co2Ce(E), Co12Ce(E), Co2Zr(E) y Co12Zr(E).

### 5.3. Caracterización de las fibras sintetizadas por el método de electrohilado

#### 5.3.1. Estructura y morfología

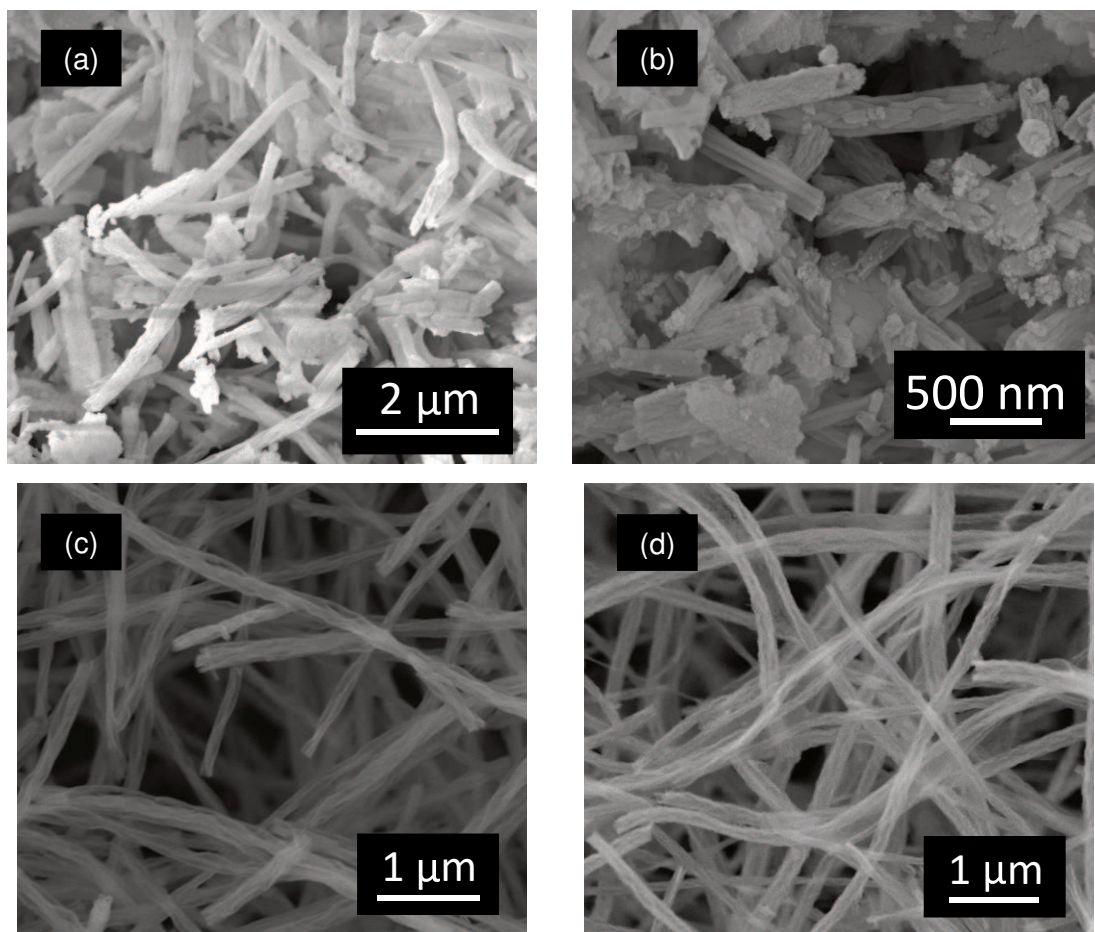
Se realizaron imágenes SEM de las muestras Ce(E) y Co(E) calcinadas, las cuales se muestran en la **Figura 5.9**. Las fibras de ceria tienen un diámetro de aproximadamente 200 nm y son huecas, como se indica con el círculo amarillo en la imagen **Figura 5.9 (a)**. Además, cada fibra se observa formada por un conjunto de nanofibras.

En contraste, las nanofibras de cobalto muestran un diámetro de alrededor de 100 nm y no son huecas. De hecho, estas nanofibras presentan una superficie rugosa, que se debe a que aparecen formadas por nanocristales interconectados que se obtuvieron gradualmente durante la calcinación (**Figura 5.9 (b)**). Todas las fibras descritas en este Capítulo tienen diámetros de tamaño nanométrico y longitud de varias micras, característica intrínseca de las fibras sintetizadas por el método de electrohilado.



**Figura 5.9.** Imágenes SEM de las fibras de (a) Ce(E) y (b) Co(E).

A continuación, se muestran imágenes SEM de las fibras catalíticas mixtas Co/Ce (**Figura 5.10**).



**Figura 5.10.** Imágenes SEM de las fibras de (a)  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})$ , (b)  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$ , (c)  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})^*$  y (d)  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$ .

La **Figura 5.10 (a)** muestra las nanofibras con 2% de cobalto incorporado por impregnación húmeda ( $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})$ ). Se observa que las fibras de  $\text{CeO}_2$  utilizadas como soporte mantienen su morfología, apareciendo aglomerados sobre estas fibras. La cantidad de aglomerados aumenta a medida que la carga de cobalto es mayor, como se observa en la imagen SEM del catalizador  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  **Figura 5.10 (b)**. La presencia de cobalto y el tamaño de los aglomerados generados en las fibras se estudiaron por STEM-EDX, mostrándose luego estos resultados.

Como se esperaba, en el caso de fibras mixtas realizadas por síntesis en un paso, el cobalto se incorporó a la estructura fibrosa, por lo que en la superficie no se observan aglomerados. Las nanofibras  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})^*$  tienen un diámetro entre 120 y 160 nm, mientras que en las fibras de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$  se encuentra entre 150 y 200 nm (**Figura 5.10 (c) y (d)**). Estas diferencias en el diámetro de las fibras están relacionadas con el voltaje aplicado durante la síntesis, voltaje que

fue necesario aplicar para poder mantener el cono de Taylor estable y por lo tanto realizar la síntesis.

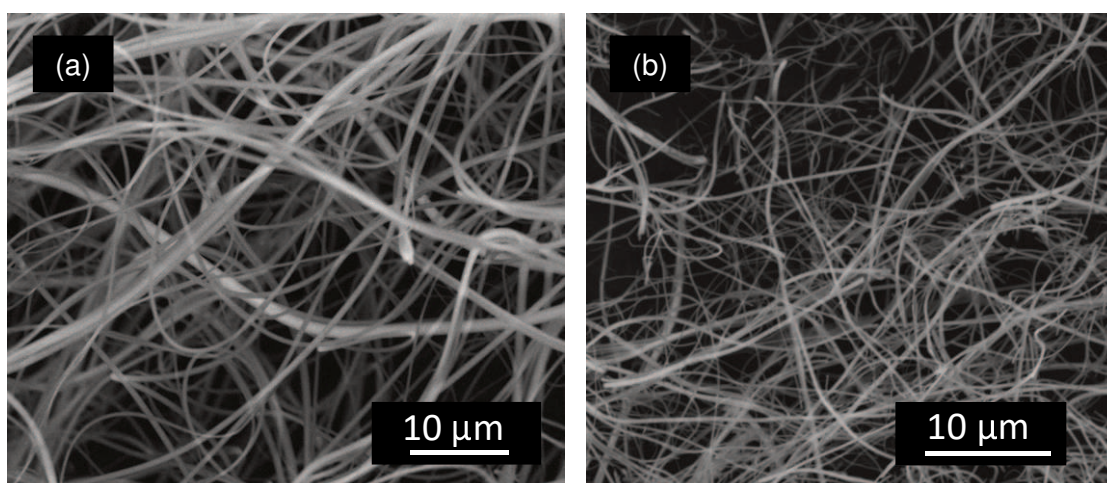
En la **Tabla 5.2** se muestran las relaciones atómicas de Co/Ce volumétricas, obtenidas mediante SEM-EDX. Al igual que los resultados en las fibras realizadas por síntesis biomórficas, la impregnación de cobalto genera zonas con mayor y menor contenido de cobalto, o sea una distribución heterogénea. En cambio, la síntesis en un paso generó una distribución homogénea y similar a la relación atómica nominal.

**Tabla 5.2** Relación atómica volumétrica de Co/Ce (SEM-EDX).

<i>Catalizador</i>	<i>Relación atómica volumétrica Co/Ce (Promedio)</i>
Co <sub>2</sub> Ce(E)	0,0115-0,055-0,043 (0,036)
Co <sub>12</sub> Ce(E)	0,38-0,37-0,23 (0,33)
Co <sub>2</sub> Ce(E)*	0,065-0,064 (0,064)
Co <sub>12</sub> Ce(E)*	0,29-0,3 (0,30)

Relación atómica nominal de Co/Ce: 0,058 (fibras con 2% de Co/CeO<sub>2</sub>) y 0,35 (fibras con 12% de Co/CeO<sub>2</sub>).

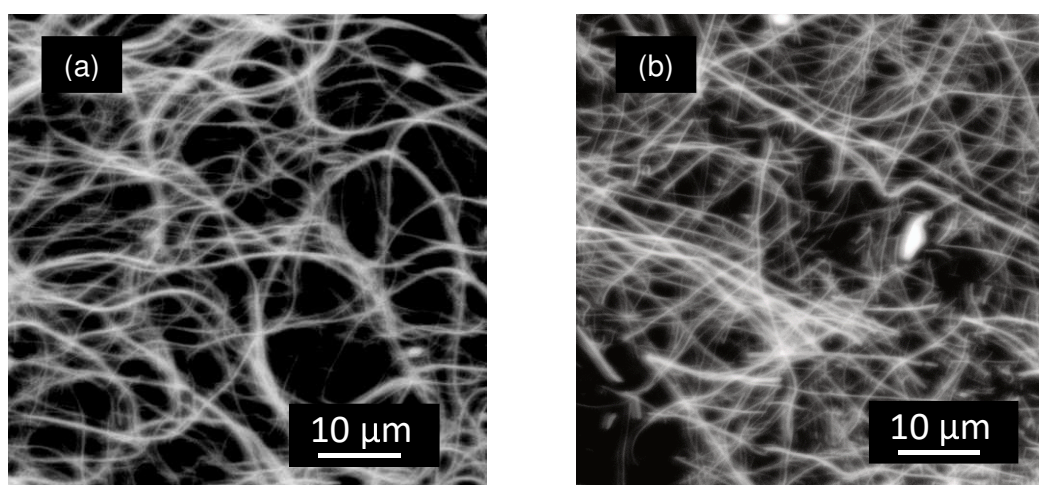
En la **Figura 5.11** se presentan imágenes SEM de las fibras Zr(E) antes y luego de ser calcinadas. El proceso de calcinación tiene dos funciones principales: la eliminación del polímero estructurante y la formación del óxido de zirconio.



**Figura 5.11.** Imágenes SEM de las fibras Zr(E) (a) antes y (b) después de la calcinación.

Como puede verse en la **Figura 5.11 (b)**, la muestra calcinada conserva la estructura 1D de las fibras poliméricas precursoras. Aunque éstas presentan reducción en el diámetro ya que las fibras obtenidas por electrohilado (mezcla de PVP y precursor de Zr) tienen un diámetro en el rango 384-620 nm y tras calcinarse su diámetro se reduce a un rango de 190-400 nm. Esta reducción se corresponde con la pérdida del polímero como se encuentra reportado en varios trabajos [18,20]. En el procedimiento adoptado para la síntesis de las nanofibras Zr(E) en esta Tesis [19] se reporta uniformidad en el diámetro de las fibras en 80 nm, en cambio los resultados aquí obtenidos muestran que el diámetro de las fibras Zr(E) antes y luego de la calcinación fue variable. Varios investigadores han informado acerca del efecto de los parámetros de electrohilado sobre el diámetro y la morfología [21–23]. Los factores principales que controlan el diámetro de las fibras son: concentración de polímero en la solución, tipo de disolvente utilizado, conductividad de la solución y caudal de alimentación de la solución. La variación del diámetro de las fibras se podría haber corregido cambiando el caudal de alimentación. Claramente esto fue muy difícil de controlar, ya que en el equipo no se pudo observar el Cono de Taylor.

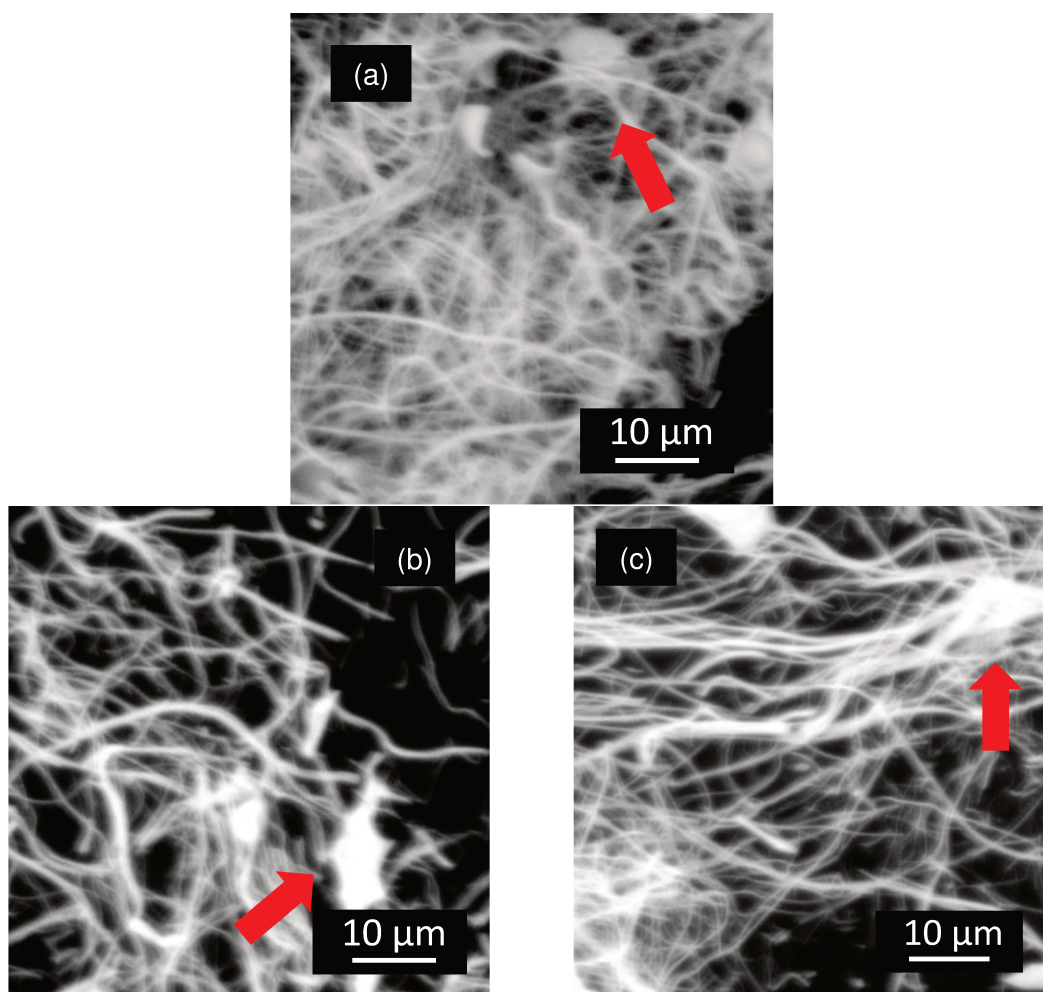
A continuación, en la **Figura 5.12**, se muestran imágenes SEM de las muestras Co/Zr realizadas por síntesis en un paso. En ambas se destaca la formación de nanofibras, similares al catalizador Zr(E). Los diámetros de las fibras  $\text{Co}_2\text{Zr(E)}^*$  están en el rango 300-600 nm y las fibras  $\text{Co}_{12}\text{Zr(E)}^*$  entre 250-650 nm.



**Figura 5.12.** Imágenes SEM de las fibras (a)  $\text{Co}_2\text{Zr(E)}^*$  y (b)  $\text{Co}_{12}\text{Zr(E)}^*$ .



En la **Figura 5.13** se presentan las imágenes SEM de las muestras realizadas por síntesis secuencial, en las cuales se utilizaron como soporte las fibras de zirconia previamente sintetizadas. En las figuras se señala con una flecha roja la formación de agregados que unen a las fibras de zirconia, los cuales podrían corresponder a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , ya que al comparar con la imagen SEM de las fibras de zirconia (**Figura 5.11 (b)**) se observa que el soporte mantiene la morfología. Además, al impregnar mayor carga de cobalto los aglomerados fueron de mayor tamaño.



**Figura 5.13.** Imágenes SEM de las fibras (a)  $\text{Co}_2\text{Zr(E)}$  y (b) (c)  $\text{Co}_{12}\text{Zr(E)}$ .

En la **Tabla 5.3** se muestran las relaciones atómicas de Co/Zr volumétricas, obtenidas mediante SEM-EDX. En general las muestras realizadas por síntesis en un paso muestran homogeneidad en la relación Co/Zr, en cambio aquellas preparadas por síntesis secuencial muestran heterogeneidad. Estos resultados concuerdan con lo descrito en las nanofibras basadas en ceria. En

el caso de la muestra Co12Zr(E)\*, ésta presentó valores levemente mayores al nominal y muy probablemente asociados al error de la técnica.

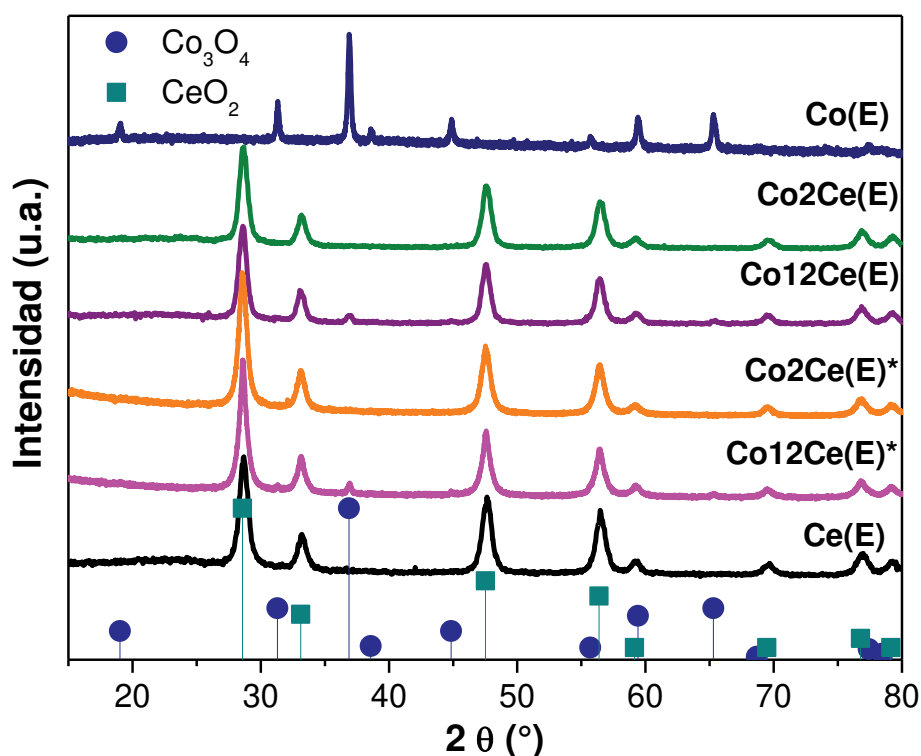
**Tabla 5.3.** Relación atómica volumétrica de Co/Zr (SEM-EDX).

Catalizador	Relación atómica volumétrica Co/Zr (Promedio)
Co2Zr(E)	0,022-0,032-0,06-0,051 (0,041)
Co12Zr(E)	0,12-0,234-0,46-0,69 (0,37)
Co2Zr(E)*	0,0387-0,0399-0,04 (0,030)
Co12Zr(E)*	0,2814-0,2765-0,264-0,263 (0,27)

Relación atómica nominal de Co/Zr: 0,042 (fibras con 2% de Co/ZrO<sub>2</sub>) y 0,25 (fibras con 12% de Co/ZrO<sub>2</sub>).

### 5.3.2. Fases cristalinas y tamaño de cristalita

Mediante la técnica XRD se confirmó la presencia de estructuras cristalinas tanto en los óxidos simples como en los catalizadores de cobalto soportados sintetizados (**Figura 5.14** y **Figura 5.15**).



**Figura 5.14.** Difractogramas correspondientes a las fibras de ceria y Co/Ce.

En los difractogramas de las fibras de Ce(E) y de Co/Ce(E) aparecen picos a  $2\theta = 28,6^\circ, 33,2^\circ, 47,6^\circ, 56,4^\circ, 59,2^\circ, 69,6^\circ, 76,9^\circ$  y  $79,3^\circ$ , que

corresponden a la fase cúbica de CeO<sub>2</sub> con estructura típica de fluorita (JCPDS 34-0394). Los difractogramas de los catalizadores Co12Ce(E) y Co12Ce(E)\* también muestran picos a  $2\theta = 31,3^\circ$  y  $36,9^\circ$ , que son consistentes con los picos característicos principales de la fase de espinela cúbica de cobalto, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 42-1467). Sin embargo, estos picos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no pudieron identificarse en los catalizadores con 2% másico de cobalto. Este resultado coincide con lo observado para los catalizadores Co(2%)/Ce realizados por síntesis hidrotérmica y biomórfica, probablemente debido a la alta dispersión de Co alcanzada (cristalitas de cobalto <4 nm) o también la introducción de algo de cobalto en la red cristalina de ceria podría explicar la ausencia de la fase Co detectable por XRD [5]. En el caso de las fibras de Co, todas las señales observadas corresponden a la estructura de la espinela cúbica de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A partir de los difractogramas y la ecuación de Scherrer se determinaron los valores de tamaño de la cristalita (ver **Tabla 5.4**). La tendencia en los tamaños de cristalita de CeO<sub>2</sub> fue, independientemente del método de incorporación de cobalto, cuanto menor contenido de cobalto, menor el tamaño de cristalita de CeO<sub>2</sub>. El tamaño de cristalita de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en la muestra de Co12Ce(E)\* fue de 25,2 nm, muy cercano a los valores de las fibras de cobalto puro (27,5 nm), mientras que disminuye a 16,5 nm cuando el cobalto se incorpora por impregnación.

**Tabla 5.4.** Tamaños de cristalita de CeO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para las diferentes muestras.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño cristalita CeO<sub>2</sub> (nm)</i>	<i>Tamaño cristalita Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Ce(E)	9,2	-
Co2Ce(E)	10,6	-
Co12Ce(E)	11,1	16,5
Co(E)	-	27,5
Co2Ce(E)*	10,3	-
Co12Ce(E)*	10,8	25,2

A continuación, en la **Figura 5.15** se muestran los difractogramas de las muestras basadas en zirconia y/o cobalto. Las nanofibras Zr(E) presentan estructura cristalina con fase tetragonal y monoclinica, predominando la fase tetragonal. Al incorporar cobalto por síntesis secuencial se mantiene la estructura cristalina del soporte.

A su vez, también se observa la mezcla de fases en la muestra con 2% de Co realizada por síntesis en un paso, pero se observó solo la fase tetragonal en las fibras con 12% de cobalto realizadas también por síntesis en un paso. Por lo tanto, la mayor presencia de la especie de cobalto en las fibras mixtas Co12Zr(E)\* afectó la transición de fase de la zirconia y se relaciona con la interacción entre las especies durante la calcinación. El polimorfismo del ZrO<sub>2</sub> es muy interesante porque se observa la estabilización de una fase tetragonal a baja temperatura (o fase tetragonal metaestable) cuando la zirconia ha sido dopada con cationes y eventualmente con aniones, dependiendo también de las condiciones experimentales de cristalización [24]. Esta fase tetragonal, que se asemeja a una estructura de fluorita distorsionada, se caracteriza por generar áreas superficiales altas y buena estabilidad térmica.

Al igual que en las muestras Co(2%)/Ce, en los difractogramas de las muestras Co(2%)/Zr no se observa el pico principal del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pero sí se observa en las muestras con mayor carga (Co(12%)/Zr).

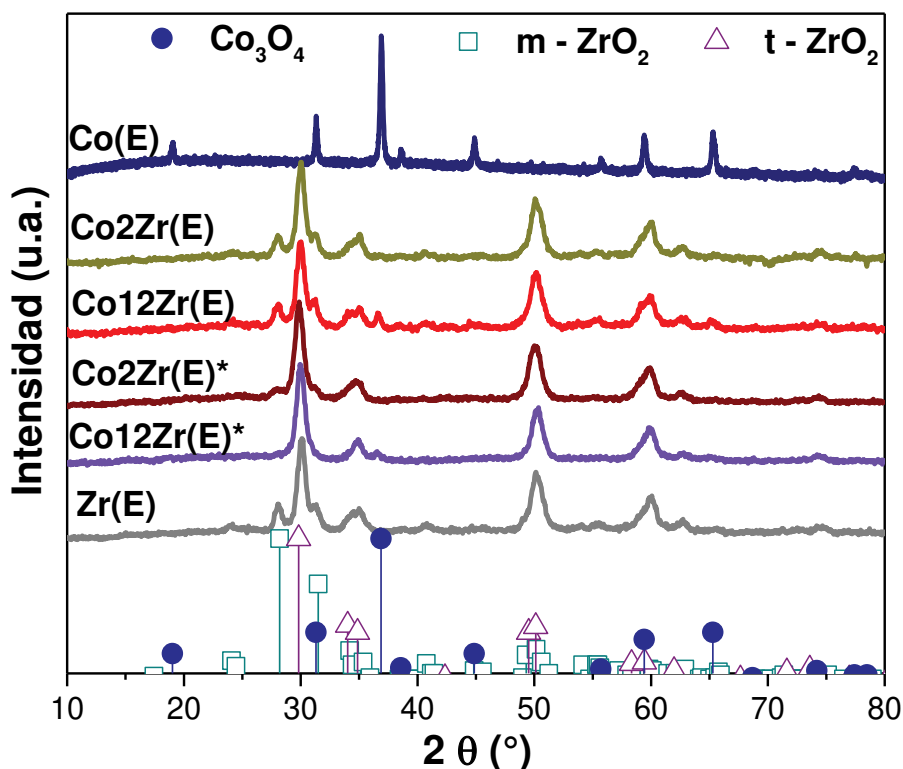


Figura 5.15. Difractogramas correspondientes a las fibras de Zr(E) y Co/Zr(E).

Los tamaños de cristalita se presentan en la **Tabla 5.5**. En cuanto al tamaño de ZrO<sub>2</sub>, el valor es de 11,2 nm para las nanofibras puras Zr(E) y se mantiene este valor al realizar la síntesis sucesiva. En cambio, mediante síntesis

en un paso el valor de tamaño de cristalita es menor a las fibras Zr(E), con valores de 9,5 y 9,7 nm para las muestras Co2Zr(E)\* y Co12Zr(E)\*, respectivamente. Este resultado muestra que el agregado de cobalto a la solución de electrohilado generó menores tamaños de cristalita de ZrO<sub>2</sub> en las muestras comparado a las fibras puras Zr(E).

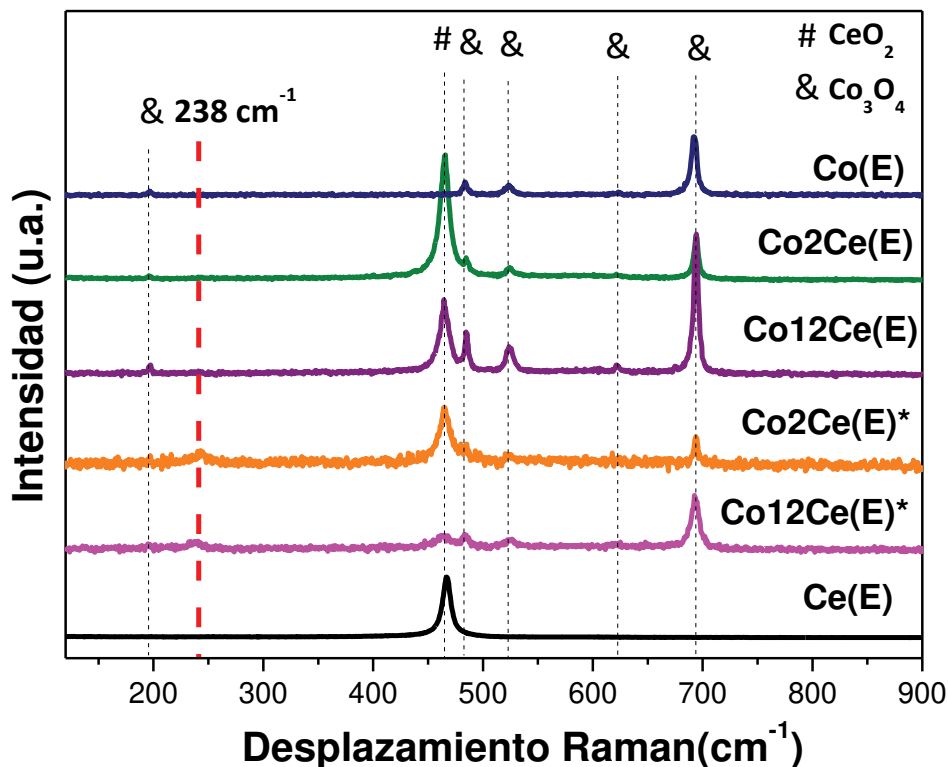
**Tabla 5.5.** Tamaños de cristalita de ZrO<sub>2</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para las diferentes muestras.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño cristalita ZrO<sub>2</sub> (nm)</i>	<i>Tamaño cristalita Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (nm)</i>
Zr(E)	11,2	-
Co2Zr(E)	11,2	-
Co12Zr(E)	10,8	16,5
Co(E)	-	27,5
Co2Zr(E)*	9,5	-
Co12Zr(E)*	9,7	21,6

En cuanto al tamaño de cristalita de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, el valor es de 16,5 nm cuando el cobalto se incorporó mediante impregnación, siendo menor al de las fibras puras de Co(E) (27,5 nm). En cambio, en la muestra sintetizada por síntesis en un paso el valor fue de 21,6 nm, valor intermedio entre las fibras Co(E) y Co12Zr(E). Es evidente el efecto o interacción entre zirconio y cobalto al calcinar, que ocasionó disminución en el tamaño de cristalita del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La formación de algún compuesto de interacción Co-Zr será discutida más adelante junto con los resultados de CO-TPR.

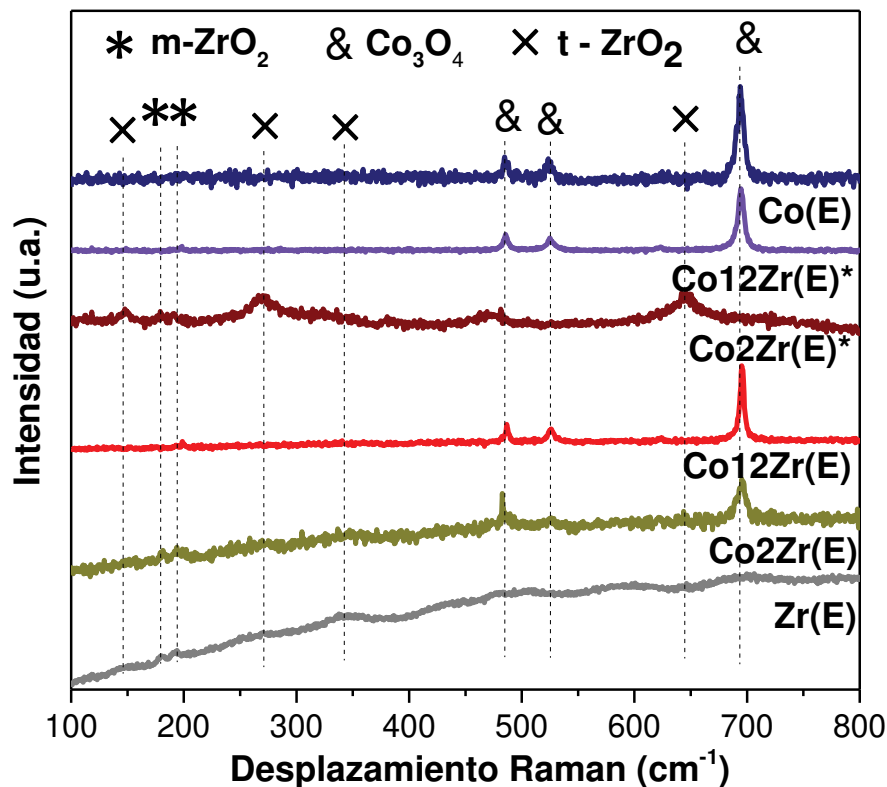
### 5.3.3. Análisis Láser Raman

Como se muestra en la **Figura 5.16**, las fibras de ceria muestran la banda vibratoria característica F<sub>2g</sub> de CeO<sub>2</sub> a alrededor de 467 cm<sup>-1</sup>, asignada a Ce<sup>+4</sup> [25].



**Figura 5.16.** Espectros Láser Raman correspondientes a las fibras de ceria y Co/Ce.

Quando el contenido de cobalto aumenta, las señales de vibración de ceria se debilitan y comienzan a aparecer varios picos característicos que pertenecen a la estructura de espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 195, 482, 523, 622 y 694  $\text{cm}^{-1}$ , siendo estas últimas señales las únicas observadas para las nanofibras puras de cobalto [26]. Además, en las muestras en las que se incorporó cobalto durante la síntesis ( $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})^*$  y  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$ ) aparece una pequeña señal a 238  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda podría estar relacionada con un compuesto de cobalto-cerio en el que el cobalto aparece como  $\text{Co}^{+2}$  [27], lo cual se discutirá más adelante en 5.3.4.



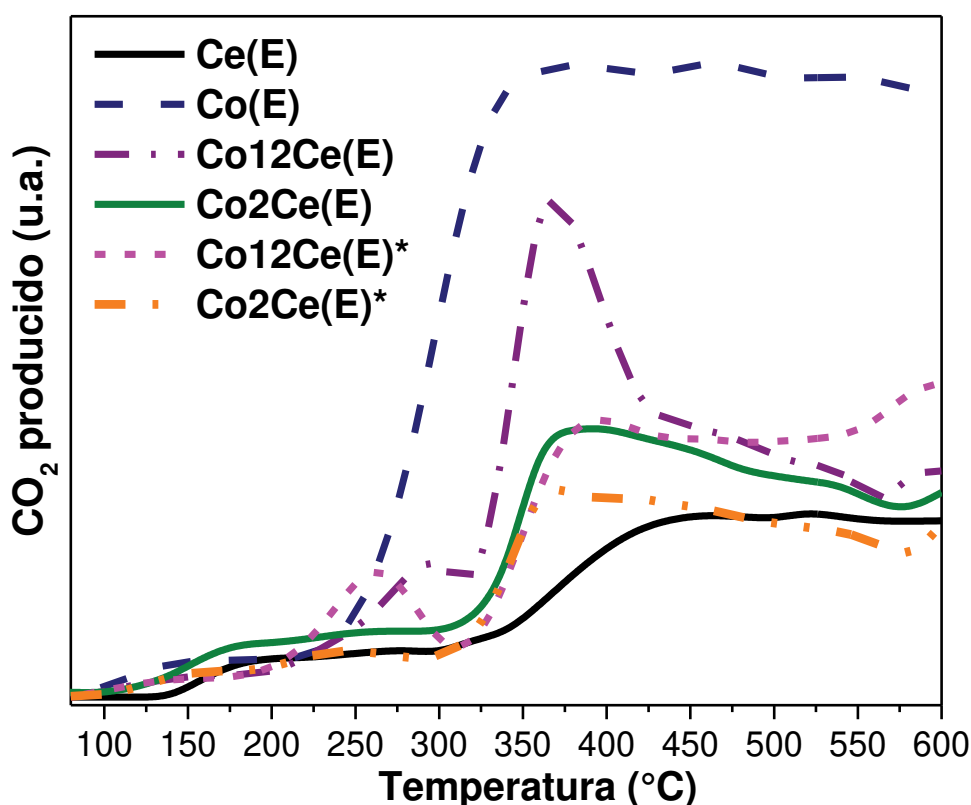
**Figura 5.17.** Espectros Láser Raman correspondientes a las fibras de zirconia, cobalto y Co/Zr.

También se estudiaron por LRS las nanofibras sintetizadas de  $ZrO_2$  y los catalizadores obtenidos por síntesis en un paso y sucesiva (**Figura 5.17**). El óxido  $ZrO_2$  puede existir en tres formas cristalinas: tetragonal, monoclinica y cúbica. En el soporte  $Zr(E)$  se pueden identificar las señales de las fases monoclinica y tetragonal pero estas son muy débiles, causado por la fluorescencia de la muestra que impide la observación clara de las bandas de la forma cristalina de  $ZrO_2$  [28]. Esto es concordante con lo observado por XRD. Al realizar impregnación con baja carga de cobalto ( $Co_2Zr(E)$ ), la fluorescencia persiste pero se pueden identificar claramente las bandas del  $Co_3O_4$  y de  $ZrO_2$ , donde esta última sigue presentándose como mezcla cristalina de las fases tetragonal y monoclinica. En el caso de la muestra  $Co_2Zr(E)^*$  se observan solo las bandas de la fase tetragonal de la zirconia mientras que las bandas de  $Co_3O_4$  no aparecen.

En las muestras  $Co_{12}Zr(E)^*$  y  $Co_{12}Zr(E)$  se observan las señales de  $Co_3O_4$  pero no del soporte, causado por la menor intensidad de estas últimas respecto a las señales del óxido de cobalto.

### 5.3.4. Reducción a temperatura programada con CO

La **Figura 5.18** compara los perfiles CO-TPR de las nanofibras con ceria y/o cobalto, obtenidas mediante el monitoreo de las señales de formación de CO<sub>2</sub>. La muestra de ceria sola muestra un pico ancho y pequeño centrado a 400 °C, que corresponde a la reducción del oxígeno superficial, mientras que a altas temperaturas se produce la reducción a Ce<sup>+3</sup> del CeO<sub>2</sub> másico, esto se ha observado para otros muestras con ceria [29] (ver Capítulos 3 y 4).



**Figura 5.18.** Resultados de las experiencias CO-TPR de las muestras ceria, cobalto y cobalto/ceria.

Los perfiles Co<sub>2</sub>Ce(E) y Co<sub>2</sub>Ce(E)\* son similares, muestran un pico ancho centrado a 369 °C para ambas fibras, pero este pico es más estrecho en comparación con el pico en la muestra de ceria sola, el pico pertenece a la reducción de Co<sup>+2</sup> a Co<sup>0</sup>, es decir, el paso II de la reducción de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [30,31], analizado en el Capítulo 3. A temperaturas más bajas, se observa un hombro (a 250 °C aproximadamente) que indica la reducción de Co<sup>+3</sup> a Co<sup>+2</sup> (paso I). Este hombro es pequeño en comparación con el paso de reducción II, por lo que ambas muestras con 2% de Co tienen un mayor contenido de Co<sup>+2</sup>. Cabe

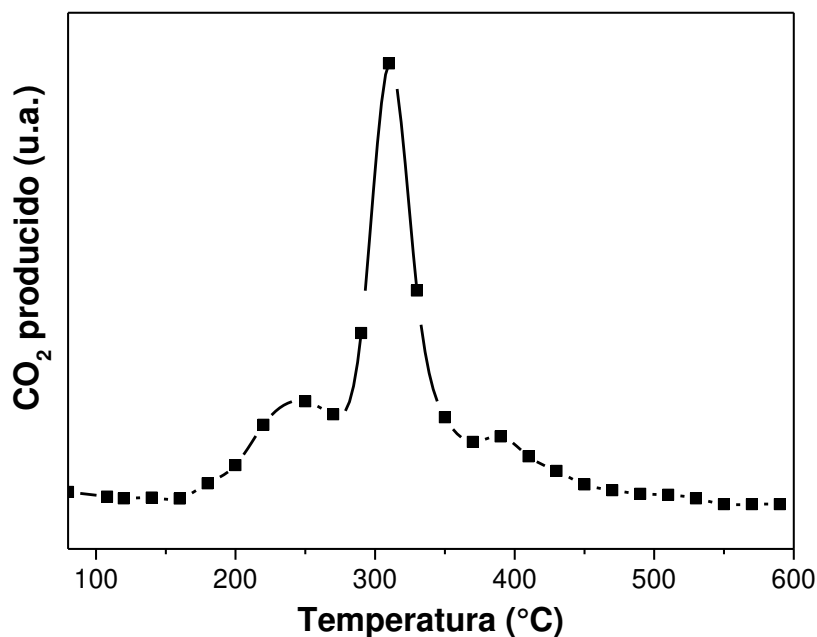


mencionar además, que los perfiles de CO-TPR son similares a pesar de que la distribución de cobalto en  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})$  es heterogénea y homogénea en  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})^*$ , como se observó en EDX.

Los perfiles de las muestras con 12% de cobalto difieren de los perfiles con 2% de cobalto, tienen un pico ancho centrado de 260 °C y 292 °C para las fibras de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$  y  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$ , respectivamente, el pico corresponde al paso I de la reducción de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El pico para la reducción de  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{Co}^0$  (paso II) está a 365 °C y 380 °C en los perfiles para  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  y  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$ , respectivamente. Se observa que los perfiles para las muestras con 12% de cobalto son diferentes entre ellos, ya que el paso I de reducción del cobalto aparece a 30 °C menos para la muestra  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$  con respecto a la muestra  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$ , pero el pico de reducción del paso II para  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$  es amplio y pequeño, sin embargo, para  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  el pico es estrecho, de mayor intensidad y está a 15 °C menos. El pico de mayor intensidad en el paso II, está relacionado con un mayor porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  volumétrico de las fibras de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  en comparación con las fibras de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$ . Se observa que los picos de reducción están más separados en las fibras  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})^*$  en comparación con las fibras  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$ , relacionado con la ubicación del cobalto en las fibras. Mientras que en las fibras impregnadas el cobalto está principalmente en la superficie, el perfil de CO-TPR tiene los picos de reducción muy cercanos, mientras que la muestra con cobalto distribuido en todo el volumen de la fibra, los picos de reducción se presentan separados.

Un hombro ancho a temperatura más alta (550 °C aproximadamente) se observa en todas las muestras Co/Ce, sugiere la contribución de la reducción de algún compuesto de interacción Co-Ce, como se vio en LRS.

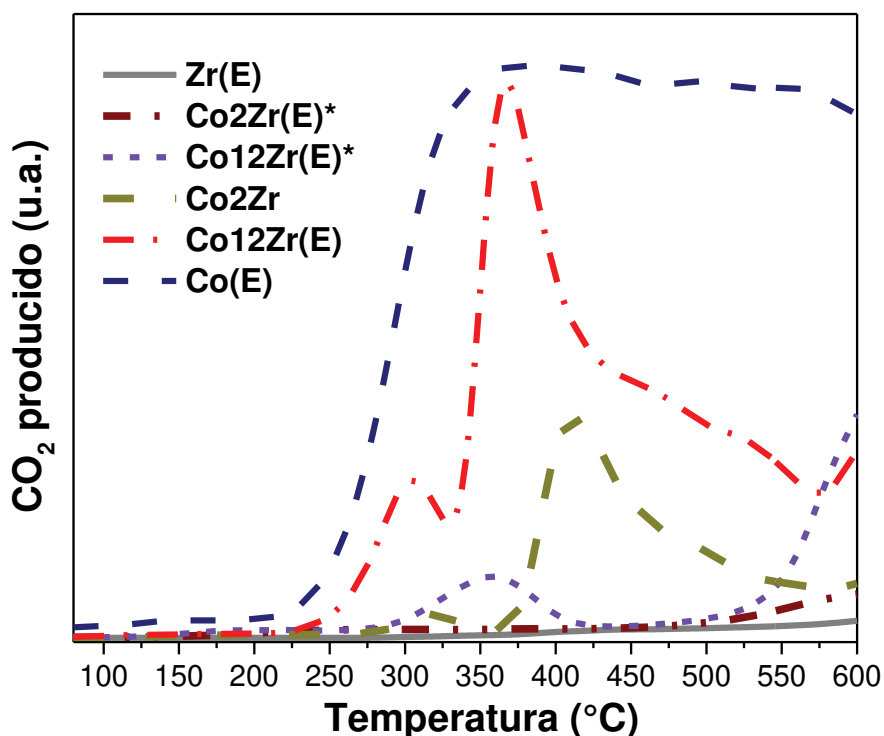
Para las nanofibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , el pico grande centrado a 300 °C se puede atribuir a ambos pasos de reducción ( $\text{Co}^{+3}$  a  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+2}$  a  $\text{Co}^0$ ), aunque no se puede atribuir un pico a cada paso. Luego se observa una meseta de producción de  $\text{CO}_2$ , esto se debe a que se superpone con la reacción de Boudouard. La oxidación del carbono formado durante la experiencia de CO-TPR en la muestra de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se verificó mediante un experimento de TPO (**Figura 5.19**), en el que podemos observar la quema del carbono formado por la reacción de Boudouard.



**Figura 5.19.** TPO realizado a la muestra de Co(E), a la cual previamente se le realizó el experimento de CO-TPR.

La **Figura 5.20** exhibe los perfiles correspondientes de las nanofibras Co/Zr como también los perfiles de Zr(E) y Co(E).

El perfil CO-TPR de la muestra Zr(E) no muestra producción de CO<sub>2</sub> en el rango de temperaturas estudiadas, por lo cual este catalizador no presentó reducibilidad, coincidiendo con lo reportado por Lick et al. [24]. El perfil de Co<sub>2</sub>Zr(E)\* es similar al de Zr(E), con la diferencia de que a 500 °C comienza un pico ancho, el cual estaría asociado a la reducción de un compuesto de interacción Co/Zr [32]. En cambio, con mayor contenido de cobalto, la muestra Co<sub>12</sub>Zr(E)\* presenta un pico ancho a 360 °C y otro pico que comienza en 525 °C aumentando considerablemente la producción de CO<sub>2</sub> hasta los 600 °C. El primero corresponde a la reducción del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y el segundo correspondería a la reducción de algún compuesto Co/Zr. A pesar de que la muestra Co<sub>12</sub>Zr(E)\* presentó valores volumétricos de Co/Zr mayores al nominal (resultados mostrados en el análisis SEM-EDX), la reducibilidad fue menor a la muestra Co<sub>12</sub>Zr(E). Esto podría estar asociado a que el contacto más íntimo entre Co y Zr en la síntesis en un paso favorece la formación de algún compuesto tipo óxido mixto Co-Zr, no detectable por XRD (no cristalino), reducible a temperaturas mayores.



**Figura 5.20.** Resultados de las experiencias CO-TPR de las muestras zirconia y cobalto/zirconia.

Los perfiles de las muestras de cobalto soportado por impregnación presentan ambos picos de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y se encuentran a menores temperaturas respecto a los realizados por síntesis en un paso. El perfil de  $\text{Co}_2\text{Zr}(\text{E})$  presenta un pico pequeño a 319 °C y otro ancho a 413 °C, pertenecientes a los dos picos de reducción del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Asimismo, el perfil de  $\text{Co}_{12}\text{Zr}(\text{E})$  presenta picos estrechos en las dos etapas de reducción y con mayor intensidad, esto se encuentra relacionado con el mayor porcentaje de  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$  volumétrico en estas fibras respecto a las demás muestras  $\text{Co}/\text{Zr}$ . Además, los picos se presentan a la menor temperatura, situados a 300 °C y 368 °C para cada etapa de reducción másica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Además, se destaca que en las muestras  $\text{Co}_2\text{Zr}(\text{E})$  y  $\text{Co}_{12}\text{Zr}(\text{E})$  también se observa a la temperatura de 550 °C el inicio de un pico de reducción, lo cual podría estar asociado a algún compuesto de interacción  $\text{Co}-\text{Zr}$ .

Cuando en el experimento CO-TPR se alcanzó la temperatura de 362 °C, el pico de reducción de la muestra  $\text{Co}(\text{E})$  desarrolló una meseta, correspondiente a la reducción másica total del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y luego la producción de  $\text{CO}_2$  continua es debido a la reacción de Boudouard, como se explicó anteriormente. Además, a dicha temperatura (362 °C) se pueden observar intensidades similares de  $\text{CO}_2$

en los perfiles del cobalto puro y del Co12%Zr(E), indicando que la reducibilidad de estas muestras es similar.

### 5.3.5. Análisis textural

Los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ) de todas las muestras, determinados por adsorción-desorción de  $N_2$ , se dan en la **Tabla 5.6**. Se puede ver que las áreas de las fibras de los óxidos simples de Ce y Co son 94 y 23,1  $m^2/g$ , respectivamente, lo que puede deberse al tamaño de partícula más pequeño de las cristalitas de  $CeO_2$  (9,2 nm y 27,5 nm, respectivamente). Además, las fibras de cobalto no son huecas, lo que también podría explicar la diferencia en las áreas superficiales respecto a las fibras de ceria pura.

**Tabla 5.6.** Áreas superficiales BET de fibras Co, Ce y Co/Ce(E).

<i>Catalizador</i>	<i>Área superficial</i> ( $m^2/g$ )
Ce	94
Co	23
Co2Ce(E)	41
Co12Ce(E)	26
Co2Ce(E)*	24
Co12Ce(E)*	44

Al incorporar cobalto por impregnación húmeda, las áreas superficiales de las muestras del catalizador de Co/Ce disminuyen con respecto a la de las fibras de ceria y además, el tamaño de las cristalitas es más pequeño a medida que se incorporó más cobalto, resultado ya mostrado anteriormente (**Tabla 5.4**). Esto, probablemente está relacionado con la segregación de  $Co_3O_4$ , como se observó por DRX.

### 5.3.6. Análisis superficial

Mediante la técnica XPS se examinó la composición de la superficie y se analizaron los estados químicos de los diferentes elementos constitutivos de los catalizadores Ce, Co y Co/Ce. Los estados químicos del cerio se investigaron analizando los espectros Ce 3d, y se muestran en la **Figura 5.21**.

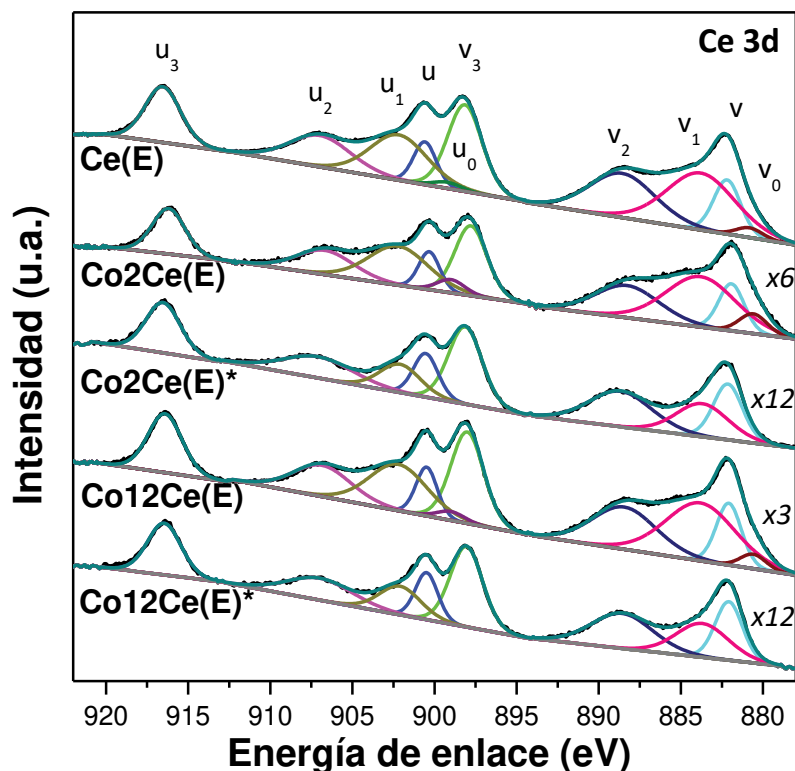


Figura 5.21. Análisis XPS de los espectros de la región Ce3d.

Los espectros de Ce 3d se resolvieron en diez picos correspondientes al acoplamiento espín-órbita  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ , de los cuales seis picos etiquetados como v, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub>, u, u<sub>2</sub> y u<sub>3</sub> están asignados a Ce<sup>+4</sup>, y los picos v<sub>0</sub>, v<sub>1</sub>, u<sub>0</sub> y u<sub>1</sub> están asignados al estado Ce<sup>+3</sup> [33]. Los espectros de las muestras Co<sub>2</sub>Ce(E)\* y Co<sub>12</sub>Ce(E)\* se deconvolucionaron en ocho componentes ya que no fue posible ajustar las componentes u<sub>0</sub> y v<sub>0</sub> (asignadas a Ce<sup>+3</sup>) [34]. La proporción de Ce<sup>+3</sup> con respecto al Ce total (suma de Ce<sup>+3</sup> y Ce<sup>+4</sup>), se calculó basándonos en el área del pico integrado de los estados Ce<sup>+3</sup> y Ce<sup>+4</sup>, y se muestra en la **Tabla 5.7**.

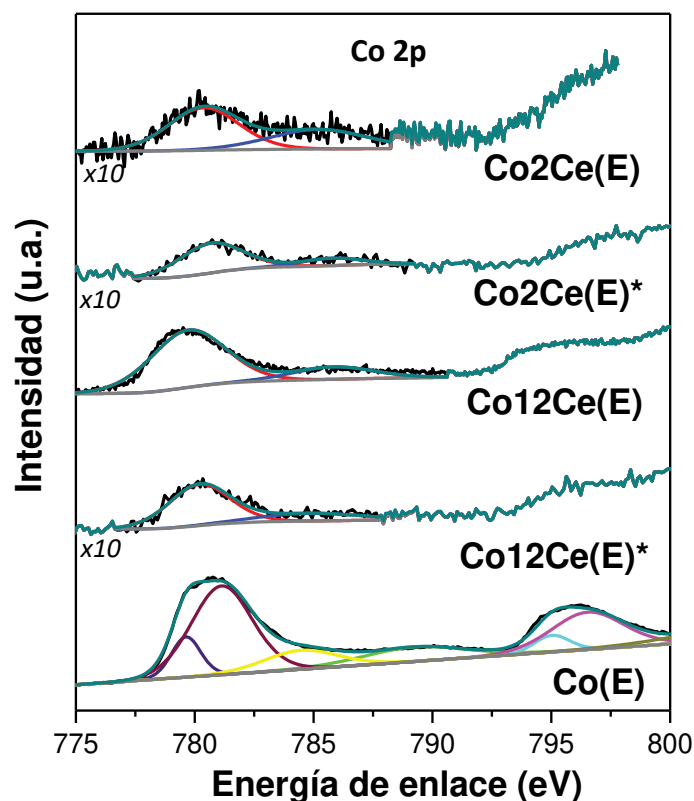
**Tabla 5.7.** Características superficiales de las fibras de ceria y/o cobalto.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación atómica superficial Co/Ce</i>	<i>Relación atómica superficial Ce<sup>+3</sup>/Ce</i>
Ce	-	0,37
Co	-	-
Co <sub>2</sub> Ce(E)	0,044	0,42
Co <sub>12</sub> Ce(E)	0,15	0,38
Co <sub>2</sub> Ce(E)*	0,063	0,21
Co <sub>12</sub> Ce(E)*	0,073	0,22

Relación atómica nominal de Co/Ce: 0,058 (fibras con 2% de Co/CeO<sub>2</sub>) y 0,35 (fibras con 12% de Co/CeO<sub>2</sub>).

Se observa que las fibras con cobalto incorporado por síntesis en un paso tienen menor relación superficial de Ce<sup>+3</sup>/Ce (con los siguientes valores, Co<sub>2</sub>Ce(E)\*=0,21, Co<sub>12</sub>Ce(E)\*=0,22) con respecto a las nanofibras Ce(E) (0,37). En contraste, las fibras impregnadas con cobalto muestran una relación superficial Ce<sup>+3</sup>/Ce más alta (Co<sub>2</sub>Ce(E)=0,42, Co<sub>12</sub>Ce(E)=0,38). La presencia de Ce<sup>+3</sup> superficial puede causar vacancias de oxígeno y defectos estructurales jugando un rol importante en el mecanismo de oxidación y la migración de oxígeno hacia la superficie de las fibras (vacancias de oxígeno volumétrico) [33].

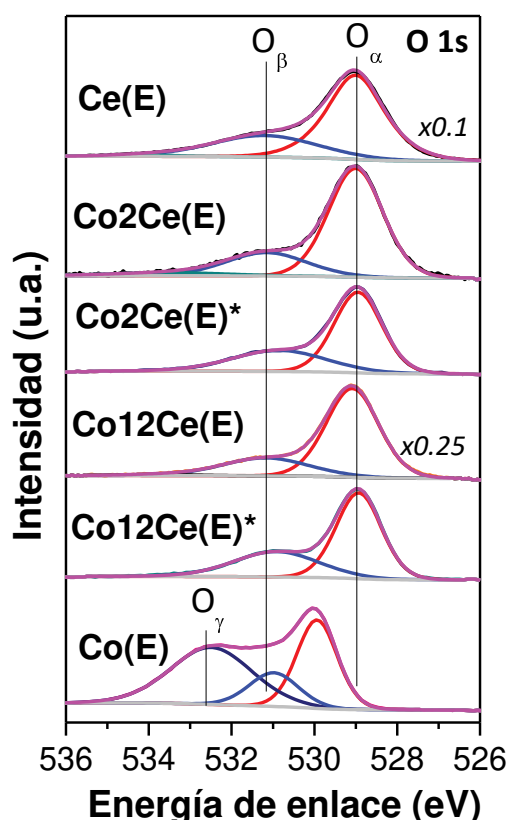
La **Figura 5.22** ilustra los espectros de la región Co 2p de las muestras. Las nanofibras de cobalto electrohiladas tienen dos picos, con valores de energía de enlace de aproximadamente 780 eV (Co 2p<sub>3/2</sub>) y 795 eV (Co 2p<sub>1/2</sub>) junto a sus respectivos satélites. El pico del satélite se atribuye a las especies de cobalto con valencia +2 (Co<sup>+2</sup>) [29]. La deconvolución de los espectros de Co 2p (en la muestra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), reveló la coexistencia de las especies de Co<sup>+3</sup> y Co<sup>+2</sup> asociada a los picos a 779,6 y 795 eV, 781,1 y 796,5 eV, respectivamente. La diferencia de energía de enlace entre los picos de Co 2p<sub>1/2</sub> y Co 2p<sub>3/2</sub> es de aproximadamente 15,4 eV, lo que está de acuerdo con el valor reportado en la literatura para Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. En las nanofibras de Co/Ce no se pudieron asignar especies de Co<sup>+2</sup> y Co<sup>+3</sup>, aunque fue posible identificar el pico principal de Co 2p<sub>3/2</sub> y su satélite.



**Figura 5.22.** Espectros XPS de la región Co 2p de las muestras de cobalto y cobalto-ceria.

La **Tabla 5.7** muestra los resultados de la relación atómica superficial Co/Ce. Se observa que las nanofibras con 2 y 12% de cobalto (síntesis en un paso) tienen una relación superficial Co/Ce similar (2% = 0,063 y 12% = 0,073). Esto muestra una migración del ion cerio a la superficie y/o migración al interior de las fibras del ion cobalto durante el proceso de síntesis. Cuando se incorpora cobalto por impregnación (síntesis secuencial), se observa una relación de Co/Ce superficial inferior en las nanofibras con un 2% de Co en comparación con las fibras obtenidas mediante síntesis en un paso (Co/Ce = 0,044). En cambio, las nanofibras con 12% de Co muestran la relación superficial Co/Ce más alta (0,15), pero este valor es todavía menor al contenido nominal volumétrico de cobalto, lo que indica la migración de cobalto dentro de las fibras de ceria. Entonces, el ion cobalto se encuentra en mayor cantidad en la superficie cuando la síntesis secuencial se llevó a cabo, incorporando cobalto por impregnación. Esto también condice con lo observado por CO-TPR en relación a la reducción volumétrica de las muestras: las muestras impregnadas presentan mayor cantidad de cobalto más expuesto y por lo tanto más fácilmente reducible.

También se midieron los espectros XPS de la región O 1s para examinar las diferentes especies de oxígeno presentes en la superficie de los catalizadores. Como se ilustra en la **Figura 5.23**, todas las muestras presentan la señal principal cercana a 529 eV excepto las fibras de Co, para las cuales la señal principal se desplaza aproximadamente 1 eV hacia valores de energía de enlace más altos. La deconvolución de los espectros de O 1s muestra tres o cuatro tipos de especies de oxígeno. El pico principal ( $O_{\alpha}$ ) a baja energía de enlace (529-530 eV) se atribuye al oxígeno superficial de red en los óxidos (especies  $O^{2-}$ ). Los picos ubicados en 531 eV ( $O_{\beta}$ ) se asignan a especies de oxígeno superficiales adsorbidas ( $OH^{-}$ ,  $O_2^{-}$  u  $O^{-}$ ), de acuerdo con las señales de baja temperatura observadas en los experimentos de CO-TPR. Además, las nanofibras de Co(E) tienen un pico a 532,5 eV que puede atribuirse a especies de oxígeno superficiales defectuosas ( $O_{\gamma}$ ) [35].



**Figura 5.23.** Deconvolución de la región O 1s de las muestras Ce(E), Co(E) y Co/Ce(E).

El oxígeno de red ( $O_{\alpha}$ ) de los óxidos con ceria se presenta a una energía de enlace de aproximadamente 529 eV, sin embargo, para el óxido de cobalto solo, este pico se desplaza a 1 eV ( $\sim 530$  eV) [4]. La composición del oxígeno en la superficie de los óxidos juega un papel importante en la actividad catalítica de



las reacciones de oxidación. Además, varios autores [36] han demostrado que podría correlacionarse con la presencia de un mayor número de especies  $O_{\beta}$  (y  $O_{\gamma}$ ), ya que éstas presentan mayor movilidad que el oxígeno de red en los óxidos. Se calculó una relación entre  $O_{\beta}$  (o  $O_{\beta} + O_{\gamma}$  para las nanofibras de  $Co_3O_4$ ) y la especie  $O_{\alpha}$  para todas las muestras, y se muestra en la **Tabla 5.8**. El orden de las proporciones  $(O_{\beta}+O_{\gamma})/O_{\alpha}$  es el siguiente: Co>Co-Ce(síntesis de un paso)> Ce>Co-Ce (síntesis secuencial). Según lo informado por Zhang et al. [35], los catalizadores  $Co_3O_4$  tienen tanto especies de oxígeno superficiales quimisorbidas como especies defectuosas de oxígeno superficial y ambas actúan como especies de oxígeno activo para las reacciones de oxidación. Las fibras de cobalto estudiadas en este trabajo tienen una gran proporción de  $O_{\gamma}$ , mientras que las fibras de Ce y Co/Ce no tienen especies de  $O_{\gamma}$ .

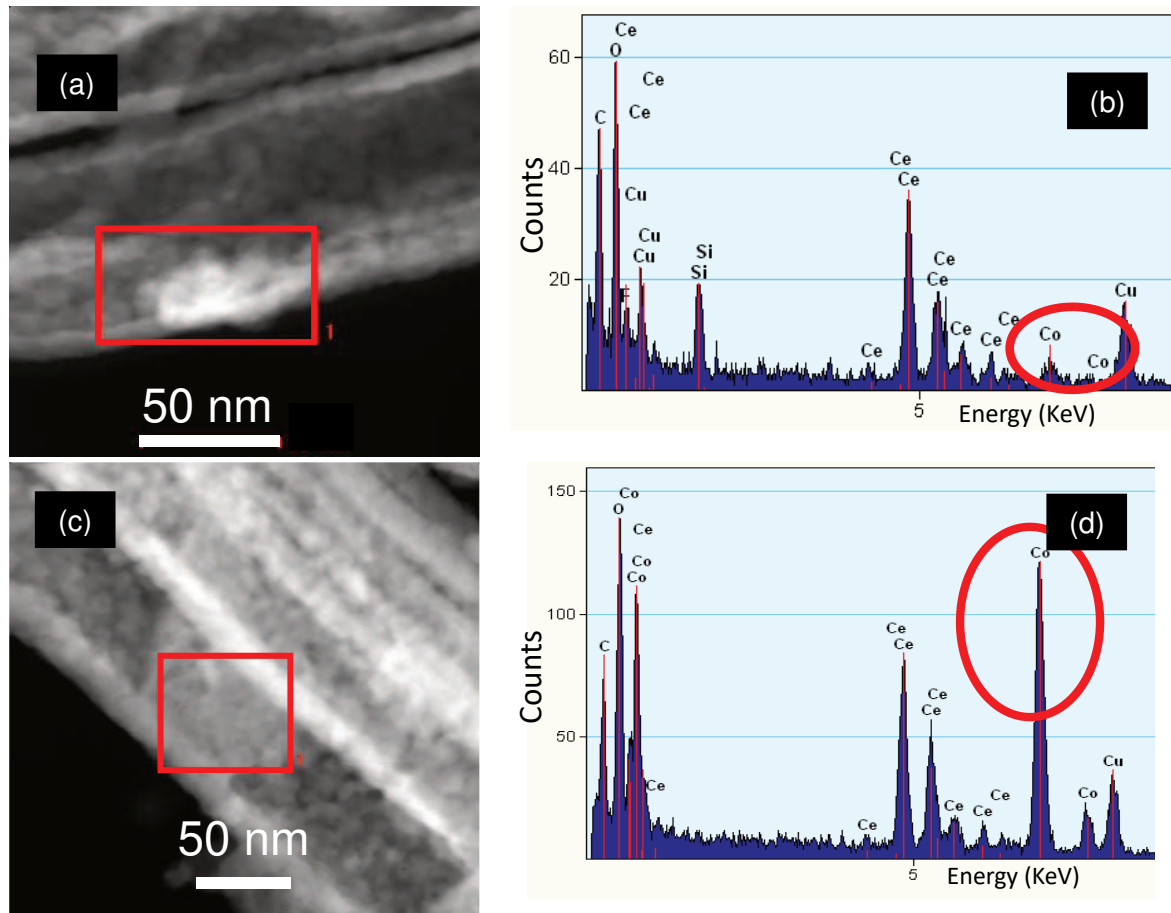
**Tabla 5.8.** Valores de energía de enlace en la región O1s obtenidas del ajuste de la curva y relaciones atómicas de  $O_{\beta}/O_{\alpha}$ .

<i>Catalizador</i>	$O_{\alpha}$ <i>EE (eV)</i> <i>(% at.)</i>	$O_{\beta}$ <i>EE (eV)</i> <i>(% at.)</i>	$O_{\gamma}$ <i>EE (eV)</i> <i>(% at.)</i>	$\frac{(O_{\beta} + O_{\gamma})}{O_{\alpha}}$
Ce(E)	529,1 (68,4)	531,3 (30,4)		0,44
Co(E)	529,9 (36,1)	531,0 (16,8)	532,5 (47,1)	1,77
Co2Ce(E)	529 (72,7)	531,1 (23,1)		0,32
Co12Ce(E)	529,1(74,1)	531,2 (26,6)		0,36
Co2Ce(E)*	529 (65,9)	530,8 (34)		0,51
Co12Ce(E)*	529,0 (64,3)	530,9 (35,7)		0,55

$O_{\delta}$  que se atribuye a moléculas de agua no se presenta en la tabla debido a que los porcentajes son despreciables.

### 5.3.7. Análisis de la distribución de cobalto por STEM y EDX

Con el objetivo de estudiar la distribución de cobalto sobre el soporte ceria se utilizó la técnica STEM acoplado a EDX, y los resultados se muestran en la **Figura 5.24**. Se aplicó la técnica en las nanofibras con incorporación de cobalto por el método de impregnación húmeda. En ambas micrográficas se puede observar diferencia de contraste, lo que indica que las fibras presentan heterogeneidad en su composición química [37].



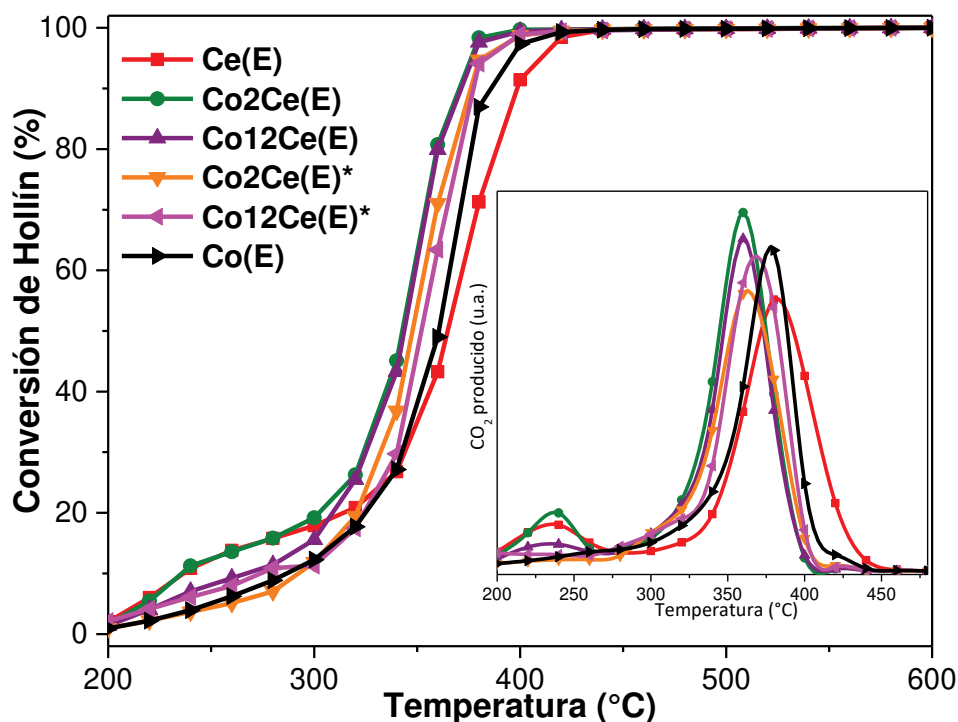
**Figura 5.24.** (a) Micrografía STEM de  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})$  y (b) espectro EDX correspondiente al rectángulo roja de (a). (c) Micrografía STEM de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  y (d) espectro EDX correspondiente al rectángulo roja de (c).

Los espectros EDX realizados en la zona más clara de las micrografías STEM, confirman que esos agregados contienen especies de cobalto, como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , de acuerdo con XRD, discutido previamente. Entonces, el cobalto en las fibras  $\text{Co}_2\text{Ce}(\text{E})$  está formando aglomerados de aproximadamente 50 nm. Por otro lado, cuando el contenido de cobalto aumentó a 12% másico, se observaron aglomerados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  más grandes (>500 nm), que se distribuyen heterogéneamente (**Figura 5.24 (c) y (d)**). Esto confirma lo que se pudo observar en la imagen SEM de  $\text{Co}_{12}\text{Ce}(\text{E})$  (**Figura 5.10 (d)**), donde se pudieron inspeccionar de cerca los importantes aglomerados distribuidos de manera heterogénea sobre las fibras soporte de ceria.

## 5.4. Desempeño catalítico

### 5.4.1. Combustión catalítica de hollín diésel

Los resultados de los experimentos TPO en los catalizadores-hollín se muestran en la **Figura 5.25**, donde la formación de  $\text{CO}_2$  se expresa como conversión de hollín versus temperatura, y en la **Figura 5.25 insertada** se muestra la producción de  $\text{CO}_2$  versus temperatura. Se puede observar un amplio pico de formación de  $\text{CO}_2$  a bajas temperaturas, entre 200-250 °C. Este pico está relacionado con la oxidación del n-hexano, utilizado en la suspensión para hacer el contacto entre el hollín y las fibras catalíticas. La oxidación del hollín ocurre en la zona de temperatura entre 300-450 °C para todas las nanofibras y debe tenerse en cuenta que estas temperaturas de combustión son muy buenas, ya que los gases de escape diésel presentan temperaturas que están en este rango [38], dependiendo de la marcha.



**Figura 5.25.** Perfiles de TPO de las fibras simples y mixtas de Ce/Co.

Observando el comportamiento individual de las nanofibras en los perfiles, se puede ver que las fibras Ce(E) y Co(E) tienen la temperatura de máxima velocidad de combustión a 382 °C y 378 °C, respectivamente. Aunque las  $T_M$  son similares, los perfiles son diferentes, ya que la ceria muestra un rango de

temperatura de combustión más amplio y las fibras de cobalto muestran uno más estrecho. Las nanofibras de Co/Ce muestran una mayor actividad catalítica con respecto a las fibras de ceria o cobalto, esto está de acuerdo con muchos trabajos en los que las fibras mixtas muestran un efecto sinérgico [39,40]. Al comparar las diferentes formas de incorporación de cobalto, las fibras con cobalto impregnado tienen una  $T_M$  de 360 °C (con 2 y 12%) y las fibras con cobalto incorporado por síntesis en un paso tienen una  $T_M$  de 363 y 368 °C (para 2 y 12% respectivamente).

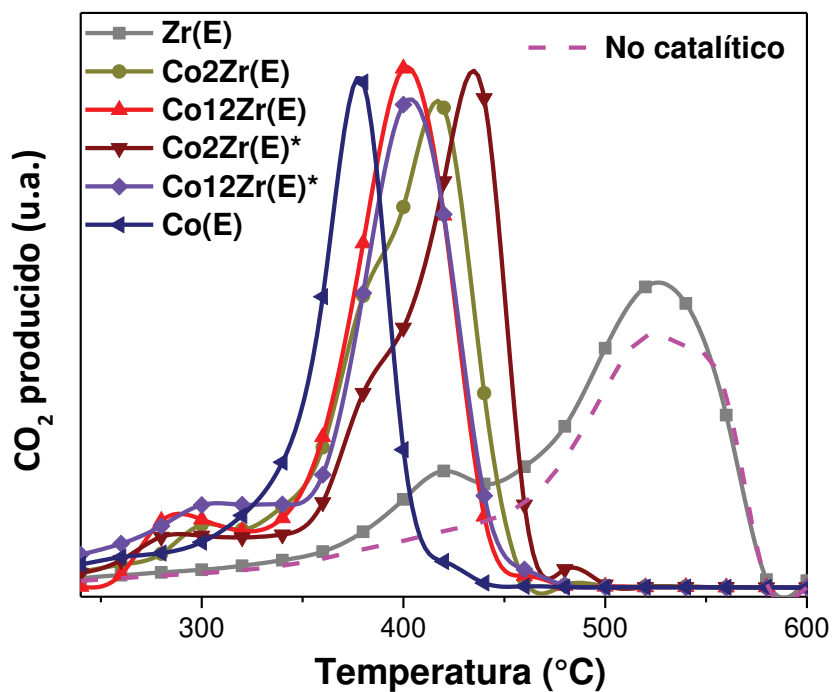
Por lo tanto, el tamaño, diámetro y trama de las nanofibras obtenidas mediante síntesis por electrohilado produce una red de fibras que constituyen un factor clave en la generación de varios puntos de contacto entre las partículas de hollín y las nanofibras catalíticas, potenciando la reactividad en esta reacción sólido-sólido. Además, se consigue una mejora de 20 °C en la oxidación del hollín al utilizar óxidos mixtos de cobalto-ceria, y esta mejora en el rendimiento podría estar directamente relacionada con una sinergia entre los óxidos, mejorando las propiedades redox de las fibras. Los resultados de la caracterización de los catalizadores sugieren la formación de una solución sólida cuando se incorporan bajos contenidos de cobalto (2% másico de Co) en las fibras de Co/Ce. La interacción entre el cobalto y la ceria se observa tanto para las muestras preparadas por síntesis en un paso como por síntesis secuencial. La interacción  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  produce un efecto sinérgico, principalmente debido a la combinación de pares redox  $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$  en la superficie de las fibras donde se produce la oxidación del hollín.

Sin embargo, aunque las fibras Co/Ce presentan una actividad más alta que las de Co y Ce, la velocidad máxima de reacción ocurre a valores de  $T_M$  que se encuentran en un rango de temperatura relativamente estrecho (350-390 °C). Esto podría estar relacionado con la presencia de óxido nítrico en la alimentación de gases, en una concentración cercana a la observada en condiciones prácticas. Como se mencionara anteriormente, es bien sabido, que los óxidos de Co y Ce son capaces de convertir fácilmente NO en  $\text{NO}_2$ , que a su vez es un oxidante fuerte que contribuye en gran medida a la combustión del hollín. Por tanto, las diferencias de  $T_M$  para las diferentes fibras no son tan importantes.

Las diferencias en el área superficial y los tamaños de cristalita no parecen influir en el comportamiento catalítico, probablemente porque la reacción de

oxidación del hollín tiene lugar en la superficie externa de las fibras, siendo los diámetros de las fibras similares (entre 100-200 nm).

Los resultados de los experimentos TPO en los catalizadores basados en zirconia se muestran en la **Figura 5.26**.



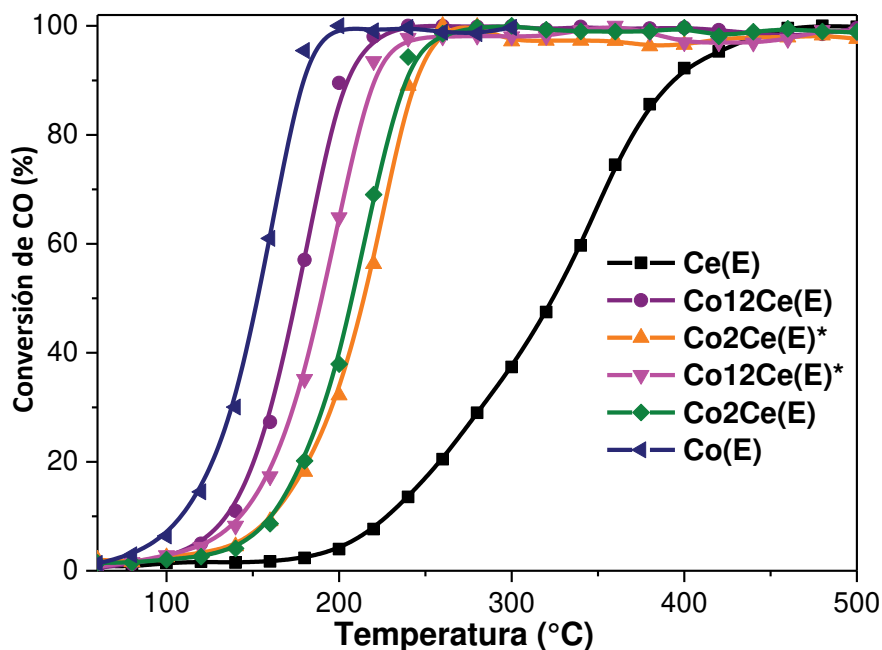
**Figura 5.26.** Curvas de TPO para las fibras catalíticas de Zr(E), Co(E) y Co/Zr(E).

En principio, se observa que la oxidación del hollín en el soporte Zr(E) se encuentra marcadamente desplazada a mayores valores de temperaturas, con una  $T_M$  de 530 °C y la curva de oxidación es similar a la obtenida en ausencia de catalizador (no catalítico). A la temperatura de 420 °C, este perfil tiene un pico más pequeño relacionado con la oxidación del remanente del solvente utilizado para realizar el contacto hollín-catalizador. Por otro lado, los demás catalizadores muestran perfiles de combustión en el rango de temperatura entre 300-475 °C, valores entre los que se encuentran los gases de escape diésel. Los catalizadores con 2% Co muestran los perfiles de combustión desplazados a menores temperaturas respecto al soporte, con  $T_M$  de 435 y 416 °C para Co2Zr(E)\* y Co2Zr(E) respectivamente. Además, tienen un hombro en el pico de oxidación, el cual se atribuyó al quemado del n-hexano. Las muestras con 12% Co poseen perfiles de combustión similares con la  $T_M$  en 402 °C. De los catalizadores presentados en la figura el más activo son las nanofibras de cobalto, con  $T_M$  de 378 °C.

Anteriormente se mostró que las nanofibras Co/Ce fueron más activas en la combustión de hollín respecto a los óxidos simples, dado por la sinergia de ceria y cobalto. En cambio, al utilizar la zirconia como soporte se observó una tendencia diferente. Cuanto más cobalto se incorporó en los catalizadores éstos resultaron más activos, incluso las fibras masivas de cobalto mostraron el mejor desempeño.

#### 5.4.2. Oxidación de monóxido de carbono

La reacción de oxidación de CO se estudió utilizando las nanofibras como catalizadores, los perfiles de conversión versus temperatura obtenidos se muestran en la **Figura 5.27**. Al comparar el comportamiento catalítico de las diferentes fibras sintetizadas, la tendencia de conversión de oxidación de CO es bastante diferente en comparación con la de la combustión de hollín diésel. Las fibras de ceria sola mostraron la actividad catalítica más baja ( $T_{50} = 325\text{ °C}$ ) y las fibras de cobalto la actividad catalítica más alta ( $T_{50} = 150\text{ °C}$ ), la diferencia de  $T_{50}$  entre estas fibras es de  $175\text{ °C}$ . Las nanofibras de Co/Ce muestran una actividad catalítica intermedia en comparación con las fibras de óxidos simples, siendo mayor cuando las fibras contienen un mayor porcentaje de cobalto, es decir, las fibras con 12% de cobalto tienen mayor actividad que las nanofibras con 2% de cobalto, y además, las fibras con cobalto incorporado por impregnación muestran mayor rendimiento catalítico. De hecho, esta observación en el rango de actividad catalítica está de acuerdo con los resultados de CO-TPR discutidos anteriormente.



**Figura 5.27.** Desempeño catalítico en la oxidación de CO de las fibras de ceria, cobalto y cobalto-ceria.

El mecanismo de Mars Van Krevelen ha sido ampliamente adoptado para explicar la oxidación de CO sobre catalizadores de óxido de metal de transición, que implica la reacción entre CO quimisorbido con especies de oxígeno de la red superficial de Co-Ce, formando así vacancias de oxígeno. Luego, durante la reacción ocurre la reposición de las vacancias de oxígeno formadas por el oxígeno en fase gaseosa o un proceso de migración del “oxígeno de red” [41].

**Tabla 5.9.** Oxidación de CO: Resultados de las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de los catalizadores.

Catalizador	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Ce(E)	323,8	394,4
Co2Ce(E)	207,4	238,4
Co12Ce(E)	175	205
Co2Ce(E)*	213,6	245,8
Co12Ce(E)*	189	220
Co(E)	152	179

Al observar el rendimiento de los catalizadores fibrosos para la oxidación de CO, las fibras de espinela cobalto resultan ser las más activas. Se sabe, que la oxidación de CO es una reacción sensible a la estructura, es decir, la exposición de diferentes planos cristalinos de óxidos muestra una actividad

diferente para la oxidación de CO [42]. Teniendo en cuenta los tamaños y el diámetro de las fibras, las fibras Co(E) tienen el diámetro más pequeño. Pero, también debe tenerse en cuenta la mejora en la actividad relacionada con la estructura volumétrica y superficial de las fibras. A partir de los resultados de XPS, las fibras solo de cobalto muestran especies de oxígeno superficial ( $O_V$ ) que las otras fibras no tienen. Posiblemente, en la preparación o síntesis de estas fibras y luego la calcinación provoca estas especies superficiales. Estas especies de oxígeno pueden ser clave en la mejor actividad y reducibilidad de las fibras de  $Co_3O_4$ . Los resultados catalíticos muestran que el rendimiento de las fibras para ambas reacciones es bastante diferente, siendo las fibras de cobalto las más activas para la oxidación del CO y las fibras Co-Ce las más activas para la oxidación del hollín. Estos resultados probablemente estén relacionados con la diferente naturaleza de estas reacciones, donde el contacto del catalizador con los reactivos parece ser un punto importante para la oxidación del hollín. Como se dijo anteriormente, la presencia de NO en la alimentación también contribuye al comportamiento catalítico de las fibras durante la reacción de oxidación del hollín.

Los experimentos de CO-TPR, muestran que la capacidad de reducción de las fibras sigue el orden  $Co(E) > Co_{12}Ce(E) > Co_{12}(E)^* > Co_2Ce(E) \approx Co_2Ce(E)^* > Ce(E)$ , que coincide exactamente con la tendencia en la actividad catalítica para la oxidación de CO que se muestra en la **Figura 5.20**, que no es el caso de la oxidación del hollín. Este resultado indica que el Co está incluido en los sitios activos para la oxidación de CO, y además se puede sugerir que los sitios de interfaz  $Co_3O_4$  o  $Co_3O_4/CeO_2$  fueron activos para la oxidación de CO, mientras que el  $CeO_2$  solo no fue activo en nuestras condiciones experimentales. Las diferencias podrían estar relacionadas con el contenido másico de cobalto, así como con el papel desempeñado por las diferentes especies de oxígeno presentes en el catalizador.

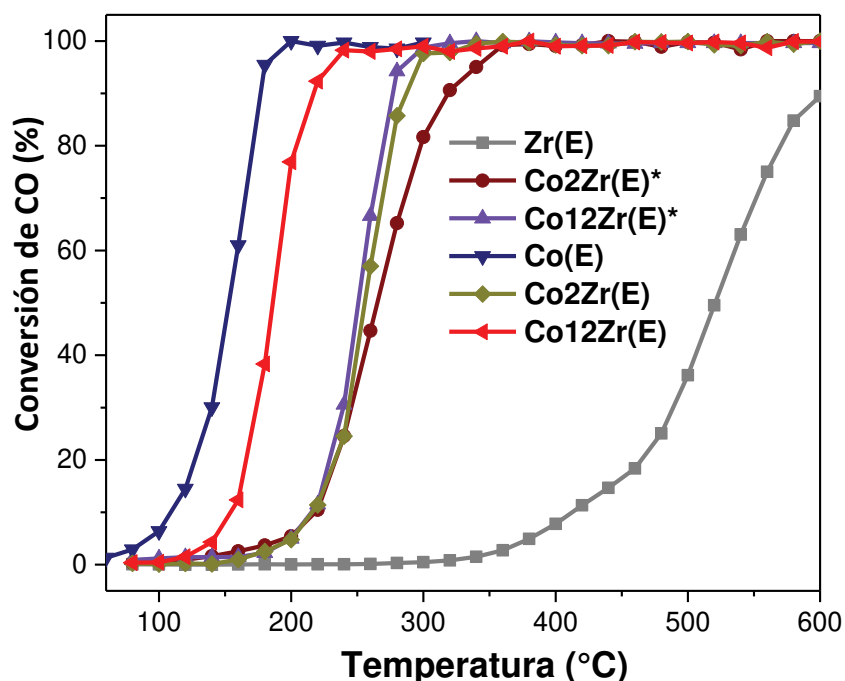
Para la oxidación del hollín, en el Capítulo 4 se informó que la especie de oxígeno superficial quimisorbido y lábil, podría ser la especie de oxígeno que determina el comportamiento catalítico en los catalizadores Co/Ce sintetizados por síntesis biomórfica. Esta especie superficial podría ser la responsable de la oxidación del hollín y la formación de  $NO_2$  que a su vez también contribuye a la oxidación del hollín [43]. Para la oxidación de CO, en cambio, el acuerdo en las



tendencias de temperatura observadas para la oxidación de CO y CO-TPR sugiere fuertemente el papel clave de las especies de red, especialmente asociadas con las especies de cobalto  $\text{Co}^{+2}$ .

A continuación, en la **Figura 5.28** se muestran las curvas de oxidación de CO obtenidas con los catalizadores de zirconia y/o cobalto. El orden de actividad catalítica es  $\text{Co(E)} > \text{Co}_{12}\text{Zr(E)} > \text{Co}_{12}\text{(E)}^* \approx \text{Co}_2\text{Ce(E)} \approx \text{Co}_2\text{Ce(E)}^* > \text{Zr(E)}$ , según las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de la **Tabla 5.10**. Este orden coincide con la tendencia encontrada en la capacidad de reducción de los experimentos CO-TPR.

Cabe mencionar que las fibras  $\text{Zr(E)}$  no alcanzaron la conversión del 100% en el rango de temperatura estudiada. El contenido de cobalto tiene gran influencia en esta reacción, sobre todo en las temperaturas de conversión al 90%, donde por ejemplo fue de 217,7 y 277°C para  $\text{Co}_{12}\text{Zr(E)}$  y  $\text{Co}_{12}\text{Zr(E)}^*$ , mientras que para  $\text{Co}_2\text{Zr(E)}$  y  $\text{Co}_2\text{Zr(E)}^*$  fue de 288,2 y 318,6 °C respectivamente. Estos resultados indican que el cobalto es la especie activa para la oxidación de CO, y además se puede sugerir que un aumento de interfaz  $\text{ZrO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  resultaron más reactivas que el soporte, mientras que la zirconia no mostró actividad catalítica en las condiciones estudiadas.



**Figura 5.28.** Desempeño catalítico en la oxidación de CO de las nanofibras de Zr, Co y Co/Zr.

Además, la forma de incorporar el cobalto en los catalizadores soportados también influyó en la reacción. La impregnación de cobalto (sobre todo con 2%)

muestra ser la mejor forma de incorporación de cobalto en las fibras, ya que éstos mostraron mejor desempeño en la oxidación (**Figura 5.28**). Aunque no se estudiaron por XPS estos catalizadores, se puede inferir por la técnica LRS que mediante la impregnación el cobalto se encuentra en la superficie en comparación a la síntesis en un paso donde encontramos solo señales del soporte.

**Tabla 5.10.** Resultados de las  $T_{50}$  y  $T_{90}$  de los catalizadores para la oxidación de CO.

Catalizador	$T_{50}$ (°C)	$T_{90}$ (°C)
Zr(E)	520	600
Co2Zr(E)	256	288,2
Co12Zr(E)	185,5	217,7
Co2Zr(E)*	264	318,6
Co12Zr(E)*	249,5	277
Co(E)	152	179

Al igual que en las nanofibras de Co/Ce, con las nanofibras Co/Zr no se observa un mejor desempeño catalítico respecto a la nanofibras pura de cobalto. Aunque en las fibras basadas en ceria se pudo determinar que las especies superficiales  $O_\gamma$  fueron las responsables, en este caso no se pudo determinar ya que no se realizaron estudios de XPS para las muestras Co/Zr. De todos modos, mediante CO-TPR se determinó la mayor reducibilidad de la muestra Co(E) lo cual se debe fundamentalmente al par redox  $Co^{+3}/Co^{+2}$  y  $Co^{+2}/Co^0$ .

Los resultados de la oxidación de CO aquí presentados no se encuentran en concordancia con la mayoría de los trabajos publicados, donde los catalizadores Co/Zr son más activos respecto al óxido másico  $Co_3O_4$ . La mejora se le atribuye a la alta dispersión del cobalto en el soporte como también a la formación de vacancias de oxígeno al incorporar cobalto en el soporte, mejorando la transferencia de oxígeno másico a la superficie [24,44–46]. Entonces, se espera que el comportamiento estructural y redox, así como las propiedades electrónicas de las especies de metales de transición soportados, jueguen un papel decisivo en reacciones de oxidación, considerando que el mecanismo de la reacción de oxidación ocurre a través de un proceso redox (mecanismo de Mars Van Krevelen).

Es importante destacar que en bibliografía los catalizadores soportados de cobalto en zirconia fueron estudiados como una alternativa a la desactivación de los catalizadores de cobalto masivo durante la reacción. Mediante CO-TPR se observó que los sitios activos los aporta el cobalto, pero al soportarlo la zirconia podría beneficiar la estabilidad del catalizador, aunque esto no se puede confirmar ya que en esta Tesis no se realizaron estudios de estabilidad.

## 5.5. Determinación de parámetros cinéticos para la reacción de oxidación de CO

Las energías de activación aparentes se calcularon asumiendo condiciones diferenciales (conversiones de CO por debajo del 20%) y cinéticas de pseudo-primer orden.

Con este supuesto, la correspondiente ecuación de velocidad de reacción es:

$$\frac{d(CO)}{d\left(\frac{W}{F}\right)} = -k(CO)$$

Al integrar:

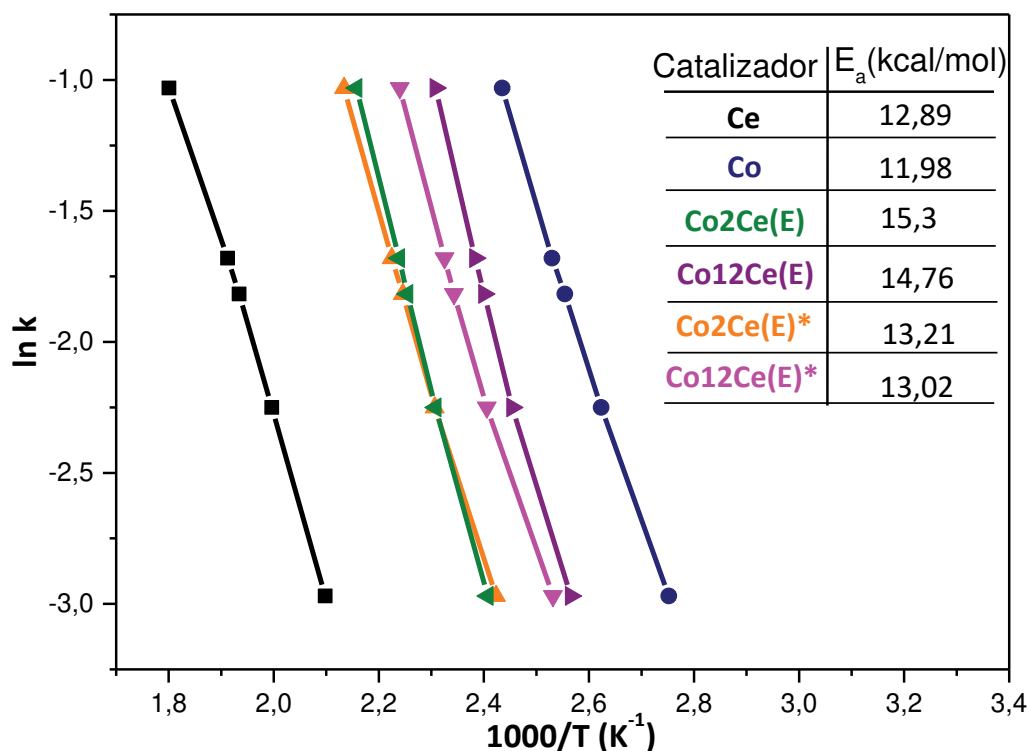
$$\ln \frac{(CO)}{(CO)^0} = \ln(1 - X) = -k \frac{W}{F} = -k'$$

donde (CO) y (CO)<sup>0</sup> son las concentraciones de CO en la salida y en la entrada del reactor, respectivamente. X es la conversión de CO. W es la masa de catalizador (g) y F el caudal volumétrico (ml min<sup>-1</sup>).

La **Figura 5.29** muestra los valores de E<sub>a</sub> (tabla insertada). Se calcularon al graficar ln k vs 1000/T, desde la pendiente, y considerando la expresión de Arrhenius:

$$k = A \cdot \exp[-E_a/RT]$$

Más actividad implica valores k más altos, es decir, no solo deben tenerse en cuenta los valores de la energía de activación E<sub>a</sub>, sino también los valores del factor preexponencial A. En un análisis simplificado, se puede decir que la energía de activación está relacionada con la calidad de los sitios activos y el factor preexponencial con la disponibilidad de los mismos.



**Figura 5.29.** Oxidación de CO con pseudo-primer orden: gráficos de Arrhenius.

Las energías de activación aparentes calculadas para cada tipo de fibra sintetizada de ceria y/o cobalto para la oxidación del CO se encuentran en un rango de 12-15 kcal/mol [47,48], estando de acuerdo con lo reportado en la bibliografía para estos sistemas catalíticos, por lo que estos valores no explican por sí mismos las diferencias en el desempeño catalítico para la oxidación del CO.

**Tabla 5.11.** Valores de la constante específica de velocidad de reacción para las nanofibras Co, Ce y Co/Ce.

Catalizador	$k$ ( $L g^{-1} h^{-1}$ )
Ce(E)	$8,77 \cdot 10^{-4}$
Co(E)	$4,34 \cdot 10^{-2}$
Co2Ce(E)	$9,07 \cdot 10^{-3}$
Co12Ce(E)	$2,64 \cdot 10^{-2}$
Co2Ce(E)*	$7,24 \cdot 10^{-3}$
Co12Ce(E)*	$1,40 \cdot 10^{-2}$

Los valores de  $k$  calculados se muestran en la **Tabla 5.11**. Si se comparan estos valores, las fibras de cobalto parecen ser las más activas y las de ceria las menos activas, de acuerdo con los resultados catalíticos.

## 5.6. Resumen de resultados

- Utilizando el método de electrohilado se obtuvieron fibras de tamaño nanométrico de Co, Ce y Co/Ce.
- La síntesis en un paso generó nanofibras con contenido de cobalto homogéneamente distribuido, comprobado por SEM-EDX.
- Mediante síntesis sucesiva se generaron fibras con distribución heterogénea de cobalto. Inclusive se generan aglomerados de cobalto, siendo éstos de mayor tamaño al agregar mayor contenido de cobalto, resultados obtenidos del estudio de SEM-EDX y STEM-EDX.
- Las nanofibras Co(E) presentan en la región de O 1s de XPS, un pico a 532,5 eV que puede atribuirse a especies de oxígeno superficiales defectuosas ( $O_V$ ), que no se encuentran en las otras nanofibras Co/Ce sintetizadas.
- La combustión de hollín se ve favorecida por el tamaño nanométrico y por el entramado encontrado en las nanofibras. Esto indica mayores puntos de contacto entre el hollín y catalizador.
- El orden de reducibilidad estudiado en CO-TPR, coincide con el orden de actividad en la reacción de CO, lo que indica la estrecha relación con los oxígenos de red de los óxidos.
- Los resultados en la oxidación de CO mostraron que la especie activa en dicha reacción es el cobalto, por lo que mayor contenido másico de cobalto indica mejor desempeño respecto al soporte, pero no al cobalto másico.

## 5.7. Conclusiones

El método de electrohilado nos permitió obtener fibras de óxidos simples y mixtos de Co, Zr y Ce, con diámetros nanométricos y formando una red de fibras interconectadas. En la reacción sólido-sólido estudiada (oxidación del hollín) el diámetro nanométrico se encuentra como un factor clave para mejorar el rendimiento, permitiendo puntos de contacto más altos entre el hollín y el catalizador, así como el efecto sinérgico en los óxidos Co/Ce mixtos. Por otro lado, en la reacción gas-sólido estudiada (oxidación del CO), la reducibilidad y sinergia de los óxidos estudiados es un factor clave, siendo menos importante el diámetro y tamaño de estas fibras. La mejora del rendimiento catalítico en la

oxidación del CO, está estrechamente relacionada con el aumento del contenido de cobalto. Las fibras de solo cobalto son más activas que las fibras mixtas, lo que indica que los principales sitios activos en las fibras Co/Ce y Co/Zr son las especies de Co.

## 5.8. Referencias

- [1] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2223–2253. doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [2] A. Nazir, N. Khenoussi, L. Schacher, T. Hussain, D. Adolphe, A.H. Hekmati, Using the Taguchi method to investigate the effect of different parameters on mean diameter and variation in PA-6 nanofibres produced by needleless electrospinning, *RSC Adv.* 5 (2015) 76892–76897. doi:10.1039/c5ra13649k.
- [3] A. Haider, S. Haider, I.K. Kang, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 1165–1188. doi:10.1016/j.arabjc.2015.11.015.
- [4] Z. Li, S. Liu, S. Song, W. Xu, Y. Sun, Y. Dai, Porous ceramic nanofibers as new catalysts toward heterogeneous reactions, *Compos. Commun.* 15 (2019) 168–178. doi:10.1016/j.coco.2019.07.004.
- [5] D.H. Reneker, A.L. Yarin, Electrospinning jets and polymer nanofibers, *Polymer (Guildf.)* 49 (2008) 2387–2425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002.
- [6] B.P. Sautter, *Continuous Polymer Nanofibers Using Electrospinning*, 2005.
- [7] A.L. Yarin, S. Koombhongse, D.H. Reneker, Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 4836–4846. doi:10.1063/1.1408260.
- [8] H. Junoh, J. Jaafar, M.N.A. Mohd Norddin, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, N. Yusof, W.N. Wan Salleh, H. Ilbeygi, A Review on the

- fabrication of electrospun polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cell, *J. Nanomater.* 2015 (2015). doi:10.1155/2015/690965.
- [9] A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 5670–5703. doi:10.1002/anie.200604646.
- [10] D. Li, J.T. McCann, Y. Xia, M. Marquez, Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1861–1869. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.00989.x.
- [11] Y. Lu, J. Huang, G. Yu, R. Cardenas, S. Wei, E.K. Wujcik, Z. Guo, Coaxial electrospun fibers: applications in drug delivery and tissue engineering, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology.* 8 (2016) 654–677. doi:10.1002/wnan.1391.
- [12] J.T. McCann, D. Li, Y. Xia, Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 735–738. doi:10.1039/b415094e.
- [13] L. Peng, S. Jiang, M. Seuß, A. Fery, G. Lang, T. Scheibel, S. Agarwal, Two-in-one composite fibers with side-by-side arrangement of silk fibroin and Poly(l-lactide) by electrospinning, *Macromol. Mater. Eng.* 301 (2016) 48–55. doi:10.1002/mame.201500217.
- [14] R. Sahay, P.S. Kumar, R. Sridhar, J. Sundaramurthy, J. Venugopal, S.G. Mhaisalkar, S. Ramakrishna, Electrospun composite nanofibers and their multifaceted applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 12953–12971. doi:10.1039/c2jm30966a.
- [15] J. Stanger, N. Tucker, A. Wallace, N. Larsen, M. Staiger, R. Reeves, The effect of electrode configuration and substrate material on the mass deposition rate of electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 1729–1737. doi:10.1002/app.
- [16] L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano, Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review, *Macromol. Mater. Eng.* 298 (2013) 504–520.

doi:10.1002/mame.201200290.

- [17] A.S. Edelstein, R.C. Cammarata, *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Institute of Physics Pub, 1998.
- [18] I. Moreno, N. Navascues, S. Irusta, J. Santamaria, Electrospun Au/CeO<sub>2</sub> nanofibers: A highly accessible low-pressure drop catalyst for preferential CO oxidation, *J. Catal.* 329 (2015) 479–489. doi:10.1016/j.jcat.2015.06.011.
- [19] Y. Zhao, Y. Tang, Y. Guo, X. Bao, Studies of electrospinning process of zirconia nanofibers, *Fibers Polym.* 11 (2010) 1119–1122. doi:10.1007/s12221-010-1119-0.
- [20] Y.A. Balinova, N.M. Varrik, A. V. Istomin, G.Y. Lyulyukina, Electrospinning of Zirconia Fibers, *Glas. Ceram. (English Transl. Steklo i Keramika)*. 77 (2020) 313–317. doi:10.1007/s10717-020-00296-3.
- [21] S. V. Fridrikh, J.H. Yu, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.90.144502.
- [22] J. Tao, S. Shivkumar, Molecular weight dependent structural regimes during the electrospinning of PVA, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2325–2328. doi:10.1016/j.matlet.2006.09.004.
- [23] A. Baji, Y.W. Mai, S.C. Wong, M. Abtahi, P. Chen, Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 703–718. doi:10.1016/j.compscitech.2010.01.010.
- [24] I.D. Lick, A. Carrascull, M. Ponzi, E.N. Ponzi, I.L. Botto, Structural aspects of the Co/ZrO<sub>2</sub> catalytic system: Effect of the chemical synthesis, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 327–332. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.09.023.
- [25] X. Lin, S. Li, H. He, Z. Wu, J. Wu, L. Chen, D. Ye, M. Fu, Evolution of oxygen vacancies in MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> mixed oxides for soot oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 91–102. doi:10.1016/j.apcatb.2017.06.071.

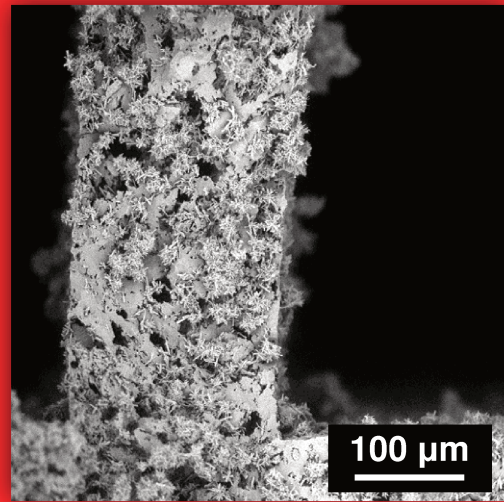
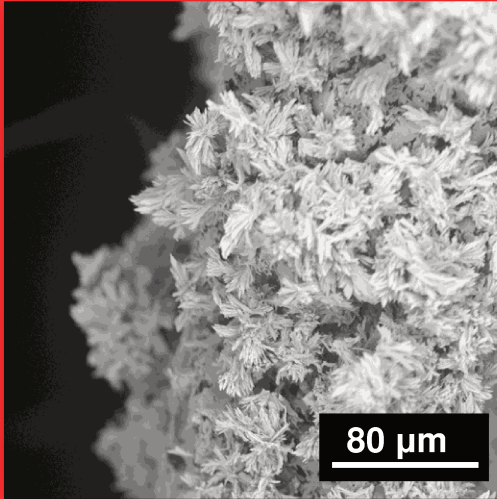


- [26] C. Wang, C. Zhang, W. Hua, Y. Guo, G. Lu, S. Gil, A. Giroir-Fendler, Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts, *Chem. Eng. J.* 315 (2017) 392–402. doi:10.1016/j.cej.2017.01.007.
- [27] C.L. Bolívar-Díaz, J.C. Conesa, V. Cortés Corberán, M. Monte, A. Martínez-Arias, Nanostructured catalysts based on combinations of cobalt and cerium oxides for CO oxidation and effect of the presence of water, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 17 (2017) 3816–3823. doi:10.1166/jnn.2017.14002.
- [28] L.K. Noda, N.S. Gonçalves, S.M. de Borba, J.A. Silveira, Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO<sub>2</sub> prepared by two synthesis routes, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 101–107. doi:10.1016/j.vibspec.2006.09.009.
- [29] Z. Wu, M. Li, S.H. Overbury, On the structure dependence of CO oxidation over CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes, *J. Catal.* 285 (2012) 61–73. doi:10.1016/j.jcat.2011.09.011.
- [30] H. Song, U.S. Ozkan, Changing the oxygen mobility in Co/Ceria catalysts by Ca incorporation: Implications for ethanol steam reforming, *J. Phys. Chem. A.* 114 (2010) 3796–3801. doi:10.1021/jp905608e.
- [31] L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu, Y. Li, Surface active sites on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanobelt and nanocube model catalysts for CO oxidation, *Nano Res.* 3 (2010) 363–368. doi:10.1007/s12274-010-1040-2.
- [32] D.I. Enache, M. Roy-Aubergier, R. Revel, Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on zirconia and alumina, *Appl. Catal. A Gen.* 268 (2004) 51–60. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.018.
- [33] H. Li, F. Meng, J. Gong, Z. Fan, R. Qin, Structural, morphological and optical properties of shuttle-like CeO<sub>2</sub> synthesized by a facile hydrothermal method, *J. Alloys Compd.* 722 (2017) 489–498. doi:10.1016/j.jallcom.2017.06.156.
- [34] Y. Sun, X. Li, Template-free hydrothermal synthesis and optical properties

- of ceria hollow nanospheres with rough surface, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 14185–14189. doi:10.1007/s10854-017-7274-y.
- [35] X. Zhang, H. Zhang, H. Zhu, C. Li, N. Zhang, J. Bao, G. He, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods with a Great Amount of Oxygen Vacancies for Highly Efficient Hg<sup>0</sup> Oxidation from Coal Combustion Flue Gas, *Energy and Fuels.* 33 (2019) 6552–6561. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b00765.
- [36] W. Tang, J. Weng, X. Lu, L. Wen, A. Suburamanian, C.Y. Nam, P.X. Gao, Alkali-metal poisoning effect of total CO and propane oxidation over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 256 (2019) 117859. doi:10.1016/j.apcatb.2019.117859.
- [37] E. Kleebusch, C. Patzig, T. Höche, C. Rüssel, The evidence of phase separation droplets in the crystallization process of a Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass with TiO<sub>2</sub> as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study supported by EDX-analysis, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2919–2926. doi:10.1016/j.ceramint.2017.11.040.
- [38] G.C. Dhal, S. Dey, D. Mohan, R. Prasad, Simultaneous abatement of diesel soot and NO<sub>x</sub> emissions by effective catalysts at low temperature: An overview, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 60 (2018) 437–496. doi:10.1080/01614940.2018.1457831.
- [39] J. Liu, Z. Zhao, J. Wang, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Q. Yang, The highly active catalysts of nanometric CeO<sub>2</sub>-supported cobalt oxides for soot combustion, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 185–195. doi:10.1016/j.apcatb.2008.03.017.
- [40] P.A. Kumar, M.D. Tanwar, N. Russo, R. Pirone, D. Fino, Synthesis and catalytic properties of CeO<sub>2</sub> and Co/CeO<sub>2</sub> nanofibres for diesel soot combustion, *Catal. Today.* 184 (2012) 279–287. doi:10.1016/j.cattod.2011.12.025.
- [41] Z. Liu, J. Li, R. Wang, CeO<sub>2</sub> nanorods supported M–Co bimetallic oxides (M = Fe, Ni, Cu) for catalytic CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 560 (2020) 91–102. doi:10.1016/j.jcis.2019.10.046.
- [42] S. Dey, G.C. Dhal, D. Mohan, R. Prasad, Synthesis of highly active Cobalt

- catalysts for low temperature CO oxidation, *Chem. Data Collect.* 24 (2019) 100283. doi:10.1016/j.cdc.2019.100283.
- [43] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, E.E. Miró, Biomorphic synthesis of cobalt oxide and ceria microfibers. Their application in diesel soot oxidation, *Catal. Commun.* 139 (2020) 105984. doi:10.1016/j.catcom.2020.105984.
- [44] M.S. Leguizamón Aparicio, M.A. Ocsachoque, D. Gazzoli, I.L. Botto, I.D. Lick, Total oxidation of naphthalene with zirconia-supported cobalt, copper and nickel catalysts, *Catalysts.* 7 (2017). doi:10.3390/catal7100293.
- [45] X. Hu, Y. Wang, R. Wu, L. Zhao, X. Wei, Y. Zhao, Effects of zirconia crystal phases on the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Surf. Sci.* 514 (2020). doi:10.1016/j.apsusc.2020.145892.
- [46] P. Rybak, B. Tomaszewska, A. MacHocki, W. Grzegorzczuk, A. Denis, Conversion of ethanol over supported cobalt oxide catalysts, *Catal. Today.* 176 (2011) 14–20. doi:10.1016/j.cattod.2011.06.015.
- [47] X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods, *Nature.* 458 (2009) 746–749. doi:10.1038/nature07877.
- [48] Z. Liu, J. Li, M. Buettner, R. V. Ranganathan, M. Uddi, R. Wang, Metal-support interactions in CeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> supported cobalt catalysts: effect of support morphology, reducibility, and interfacial configuration, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 17035–17049. doi:10.1021/acsami.9b02455.





# Capítulo 6

## Crecimiento de fibras en sistemas estructurados



## 6. CRECIMIENTO DE FIBRAS EN SISTEMAS ESTRUCTURADOS

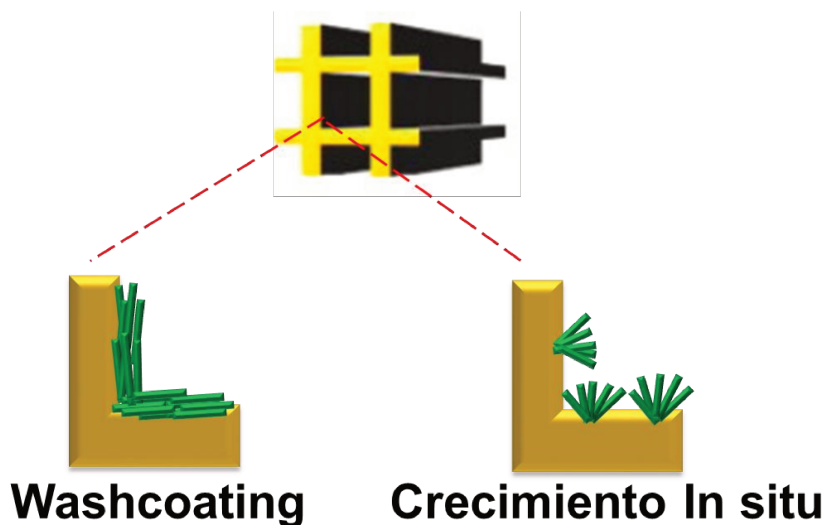
### 6.1. Introducción

Las estructuras monolíticas representan una configuración importante de reactores y son utilizadas en muchas aplicaciones, como en química fina, catálisis ambiental y producción de energía limpia [1–8]. Estas estructuras se fabrican en distintos materiales: metálicos, cerámicos y poliméricos. Entre ellos, los monolitos cerámicos constituidos de cordierita son los más utilizados para conformar reactores catalíticos para diversas aplicaciones: control de emisiones de automóviles [9–12], filtro de partículas diésel (DPF) [13,14], y filtrado de agua [15,16]. El gran uso es debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, alta resistencia al choque térmico, porosidad relativamente alta, baja caída de presión, distribución uniforme del flujo y bajo peso pero buena durabilidad mecánica [9,17]. La alta resistencia al choque térmico y la suficiente fuerza mecánica permiten utilizar los monolitos en condiciones extremas de operación, como también manejar un gran caudal con menos consumo de energía.

A pesar de todos los beneficios que la configuración monolítica puede proporcionar, persisten desafíos respecto a la preparación de los catalizadores monolíticos. El método clásico para la preparación es el washcoating, consiste en realizar un cubrimiento uniforme sobre el sustrato con un soporte poroso y luego con materiales catalíticos activos [18]. Por ejemplo, el primer paso de la fabricación del catalizador monolítico puede ser el cubrimiento con materiales como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$  que actúan como soporte del catalizador, seguido de la dispersión de nanopartículas de metales nobles activos (Pt, Rh o Pd). En general este método presenta problemas en la capa catalítica depositada, tales como formación de grietas y débil adhesión de las diferentes capas en la superficie, los cuales se ven afectados por múltiples factores, entre estos el uso de aditivos y aglutinantes en la suspensión, la concentración, el pH y la viscosidad de la suspensión [19].

Para hacer frente a los desafíos de los catalizadores monolíticos tradicionales basados en washcoating, en los últimos años se han desarrollado catalizadores monolíticos con una configuración distinta, llamados catalizadores monolíticos basados en crecimiento de nanoestructuras (nano-matriz), y se

realizan mediante el crecimiento in situ de matrices ordenadas de varios tipos de nanoestructuras [20,21].



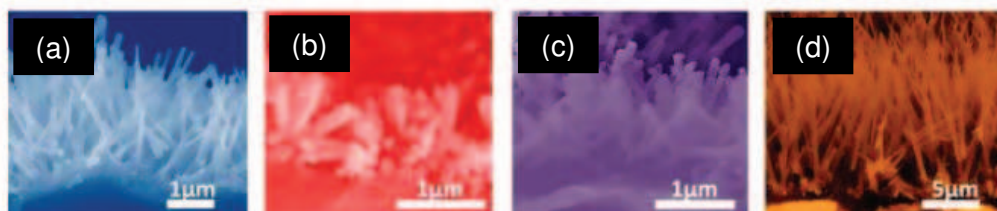
**Figura 6.1.** Ilustración del washcoating y del crecimiento in situ de nanofibras sobre monolitos de cordierita [20].

La configuración típica de los catalizadores basados en nano-matrices se ilustra en la **Figura 6.1**, donde las matrices de nanofibras se distribuyen uniformemente en la superficie de los canales del monolito de cordierita [20]. Las nano-matrices pueden actuar como soporte para materiales catalíticos activos, o funcionar como catalizadores en sí mismos. La altura de los nanofibras suele ser inferior a  $10\ \mu\text{m}$ , o sea mucho más delgada que el espesor de la capa en los catalizadores con recubrimiento por washcoating ( $\sim 40\text{-}100\ \mu\text{m}$ ). Por lo que mejora en gran medida la eficiencia de uso del catalizador, y además la carga de masa de estas nanoestructuras solo constituye del 5 al 15% en peso del monolito [22]. Otras características ventajosas de estos catalizadores incluyen la alta área superficial, la estabilidad térmica, la robustez mecánica y la reducción en la utilización de materiales sin sacrificar la actividad catalítica.

La síntesis hidrotérmica es un enfoque fácil y ampliamente utilizado para hacer crecer matrices como nanofibras en sustratos planos. También, es un proceso que no necesita de aglutinantes y es ambientalmente benigno para desarrollar nanoestructuras con geometría y orientación controlada. Las nano-matrices sintetizadas generalmente tienen una buena adherencia al sustrato, ya que el crecimiento de los cristales comienza con la nucleación sobre el sustrato [22].



Así como se aplicó la síntesis hidrotermal para el crecimiento de nanomatrices en superficie planas, recientemente se aplicó en sustratos 3D como monolitos de cordierita y acero inoxidable. Como se observa en la **Figura 6.2**, se han preparado con éxito matrices de nano-fibras de ZnO, TiO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CeO<sub>2</sub> [20].

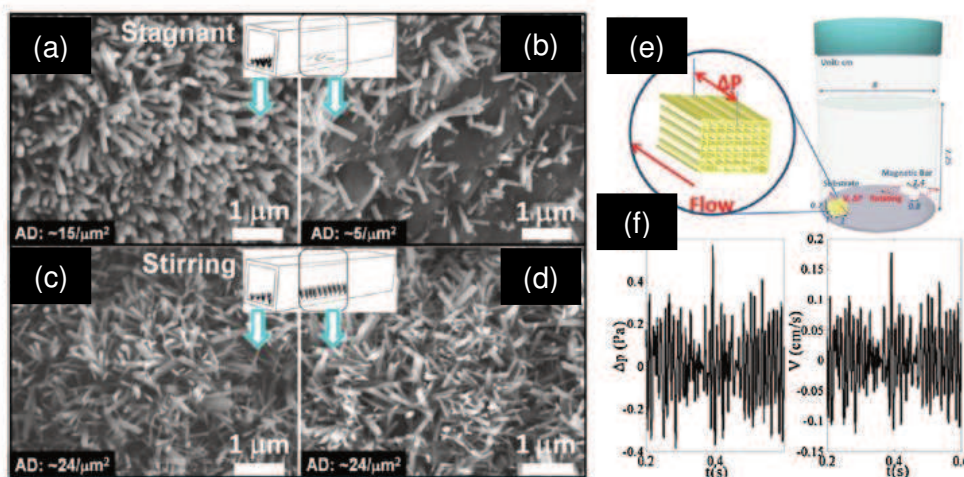


**Figura 6.2.** Imágenes SEM de: nanofibras de a) ZnO, b) TiO<sub>2</sub>, c) CeO<sub>2</sub> y d) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, todas soportadas sobre monolitos de cordierita [20].

La síntesis in situ de nanofibras de CeO<sub>2</sub> en monolitos ha resultado un verdadero desafío, ya que no se logró obtener, y por lo tanto se recurrió al desarrollo de un método combinado [23]. Primero, se realizó el crecimiento in situ de nanofibras de ZnO, y luego sobre estas fibras se realizó una deposición hidrotermal de nanocapas de CeO<sub>2</sub> seguido de la eliminación de la plantilla de ZnO mediante grabado químico húmedo, dando como resultado la formación de nanofibras huecas de CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, al momento de escritura de esta tesis todavía no se encuentra publicado el crecimiento in situ directo de fibras de CeO<sub>2</sub> en monolitos.

La viabilidad de la síntesis hidrotermal para el crecimiento 3D de nanoestructuras en los sustratos monolíticos se ha demostrado mediante la utilización de monolitos de tamaño pequeño, para luego escalarlo en sustratos de tamaño real. Xiao et al. sintetizaron nanocables de ZnO en monolitos de cordierita, para luego extenderlo en el escalado [24]. Encontraron que parámetros de crecimiento como la temperatura y la concentración de precursores son relevantes para el control del tamaño, morfología y uniformidad de las nano-matrices de ZnO. En particular, observaron que una temperatura de 90 °C durante la síntesis resultó ser baja, ya que la solución precursora se encontraba relativamente estancada, no favoreciendo el transporte de masa uniforme a lo largo de los canales monolíticos. Entonces, para facilitar el transporte de masa durante la síntesis a baja temperatura, se introdujo la agitación magnética y se logró una cobertura uniforme de las nano-matrices a lo

largo de los canales monolíticos [24]. En la **Figura 6.3 (a)-(d)** se muestra el crecimiento de nanofibras de ZnO con y sin agitación magnética, en ellas se observa claramente que el cubrimiento de nanofibras en la región central de los canales mejora considerablemente cuando se introduce agitación magnética en la síntesis. En cambio, se observan muy pocas nanofibras en la misma región al no agitar, lo que implica que la agitación promovió la transferencia de masa durante el crecimiento hidrotérmal.

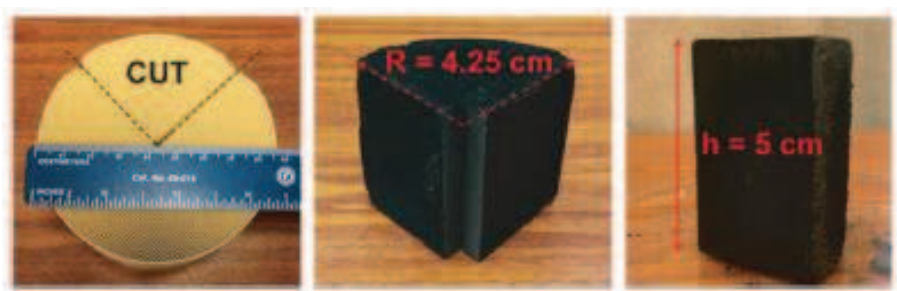


**Figura 6.3.** Imágenes SEM del crecimiento de nanofibras de ZnO en distintas zonas del monolito cuando se realizó la síntesis **(a)-(b)** sin agitación y **(c)-(d)** con agitación. En **(e)-(f)** se muestra la fluido dinámica computacional (CFD) para la agitación magnética [24].

La simulación de fluido dinámica computacional (CFD), proporciona más información sobre el efecto de la agitación magnética en el campo de flujo y su implicación en el transporte de masa de los precursores dentro de los canales confinados en el proceso hidrotérmal. Como se observa en la **Figura 6.3 (e)**, Xiao et al. [24] realizaron un experimento, donde el monolito se colocó en un lado del reactor, mientras que la barra magnética giratoria estaba en el otro lado para que la agitación generara un flujo constante a través de los canales del monolito. Los resultados de CFD revelaron la existencia de una diferencia de presión oscilante entre los dos extremos de los canales, como se indica en la **Figura 6.3 (f)**. Tal caída de presión oscilante hace que la solución precursora fluya por dentro de los canales del monolito y, por lo tanto, mejora la transferencia de masa.

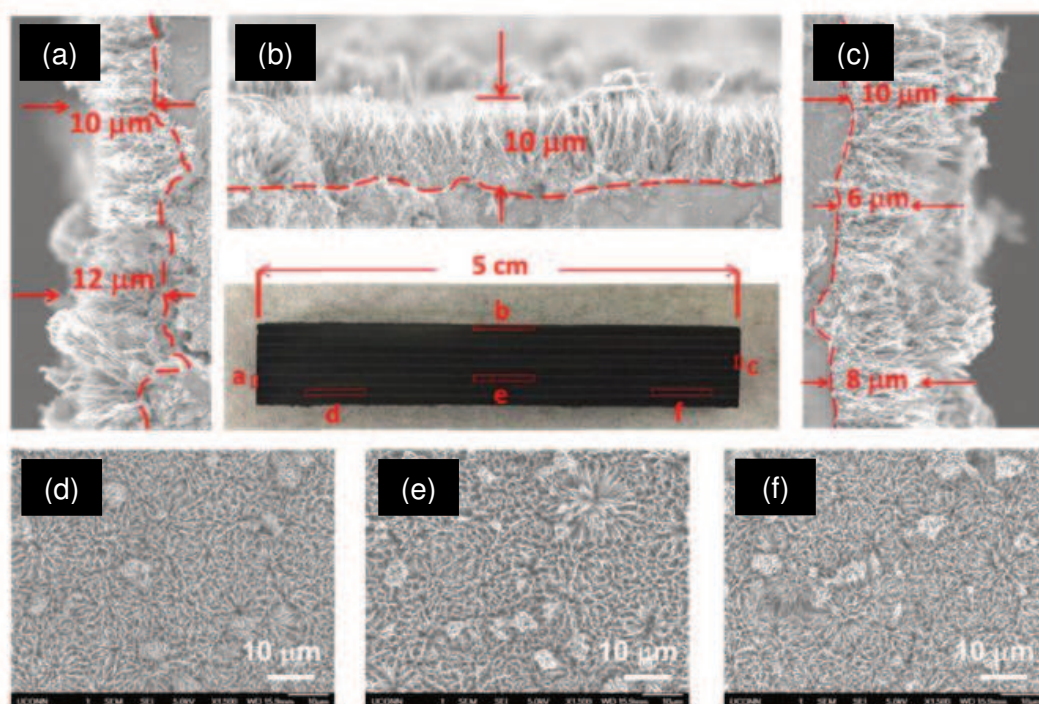
Para la aplicación práctica en la industria de los catalizadores, es necesario utilizar monolitos a tamaño real. Para la fabricación de estos

catalizadores, nuevamente el obstáculo más importante es la dificultad en la transferencia de masa del precursor de la solución como el acceso de la solución a todos los canales durante la síntesis. Se encuentra reportada la fabricación con éxito de un catalizador monolítico a gran escala con crecimiento uniforme de nanofibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [25]. Como se observa en la **Figura 6.4**, el monolito utilizado tenía 4,25 cm de diámetro y 5 cm de longitud.



**Figura 6.4.** Fotografía del monolito industrial antes y después del crecimiento de nano-matrices de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Los autores relacionaron el uso de la agitación magnética con la buena cobertura de las matrices de nanofibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en todo el monolito. La caracterización por SEM en diferentes regiones del sustrato confirmó que las nanofibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estaban distribuidas de manera densa y uniforme, y las fibras tenían una longitud de alrededor de  $10\ \mu\text{m}$ , como se muestra en la **Figura 6.5**. La fabricación exitosa de este catalizador monolítico de nano-matrices de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en tamaño industrial utilizando el método de síntesis hidrotermal, representa un paso importante hacia la producción a gran escala y la aplicación potencial de estos catalizadores monolíticos.



**Figura 6.5.** Caracterización por SEM de las nanofibras  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crecidas en diferentes regiones de los canales del monolito de cordierita. **(a)-(c)** Vistas transversales y **(d)-(f)** vistas superiores de los canales.

Este Capítulo de Tesis se encuentra totalmente abocado al estudio de crecimiento in situ de fibras de  $\text{CeO}_2$  en las paredes de monolitos de cordierita, poniéndose énfasis en conseguir la morfología de fibra, como una distribución homogénea en las paredes del sustrato. En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica y se seleccionaron determinados trabajos que se tomaron como fuente de partida. Aunque, debido a que en el Capítulo 3 de esta Tesis se sintetizaron fibras de ceria bajo el método hidrotermal modificado, resultó más conveniente aplicar este mismo método. Entonces, en todas las síntesis se mantuvieron constante el tiempo y temperatura, y se variaron las concentraciones de las soluciones. En un principio, se utilizó el autoclave para la síntesis, ya que las fibras aisladas se sintetizaron de esa manera, pero el crecimiento resultó heterogéneo en distintas regiones de los canales. Por lo tanto, se optó por utilizar un frasco de vidrio donde el monolito se colocó de forma horizontal y del lado contrario un buzo magnético que permitió mejor transferencia de masa, y en consecuencia un crecimiento homogéneo de fibras en el sustrato.

La caracterización de los catalizadores estructurados se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), que permitió confirmar el crecimiento

de fibras en distintas zonas del monolito; por difracción de rayos X (DRX) se confirmó la estructura cristalina de la ceria y Laser Raman ayudó a elucidar la interacción de las fibras de ceria con el sustrato. Además, resultó muy importante el uso del microscopio estereoscópico, ya que fue una primera aproximación en la confirmación del crecimiento de fibras. En ciertos monolitos se estudió la estabilidad mecánica de la capa de fibras de ceria, aspecto muy importante a tener en cuenta para una futura aplicación. Por último, se utilizó la reacción de combustión de hollín diésel como reacción test de los catalizadores obtenidos.

## **6.2. Procedimientos para el desarrollo de crecimiento in situ de fibras en monolito de cordierita**

Los procedimientos utilizados para el crecimiento de las fibras se dividieron en dos grupos, según el elemento o recipiente donde se realizó la síntesis. La nomenclatura adoptada es: Procedimiento A o Procedimiento F para referirnos a síntesis en autoclave o en frasco, respectivamente. Cabe mencionar que los monolitos utilizados en síntesis previamente fueron lavados y luego recubiertos con cinta teflón y cinta termo contraíble, como se explicó en el Capítulo 2. Las síntesis se realizaron durante un tiempo de 24 horas y una temperatura de 90 °C, en todos los casos. En un principio, se utilizaron las mismas condiciones utilizadas para el desarrollo de las fibras de CeO<sub>2</sub> estudiadas en el Capítulo 3. Luego, se fueron modificando las concentraciones de las soluciones para lograr el objetivo del crecimiento homogéneo de fibras.

Una de las formas de evaluar el crecimiento de nano-estructuras en los monolitos de cordierita (independientemente de la morfología), es a través de la ganancia de peso del monolito durante la síntesis. Lamentablemente, esto no fue posible en los procedimientos que se realizaron en autoclave, o por lo menos no podemos asegurar que haya crecimiento de fibras mediante el aumento de peso, ya que en general el peso fue aproximadamente igual al peso antes de realizar la síntesis. Por ello, se realizó en todos los casos un procedimiento exploratorio mediante el microscopio estereoscópico para determinar la presencia de sólido en los sustratos y luego determinar la morfología mediante imágenes SEM de los monolitos.

### 6.2.1. Protocolos de síntesis en autoclave

A continuación, se describen los procedimientos llevados a cabo en autoclave y las imágenes SEM correspondientes que permiten conocer la morfología y el grado de cubrimiento del sólido en las paredes de los monolitos.

#### Procedimiento A1:

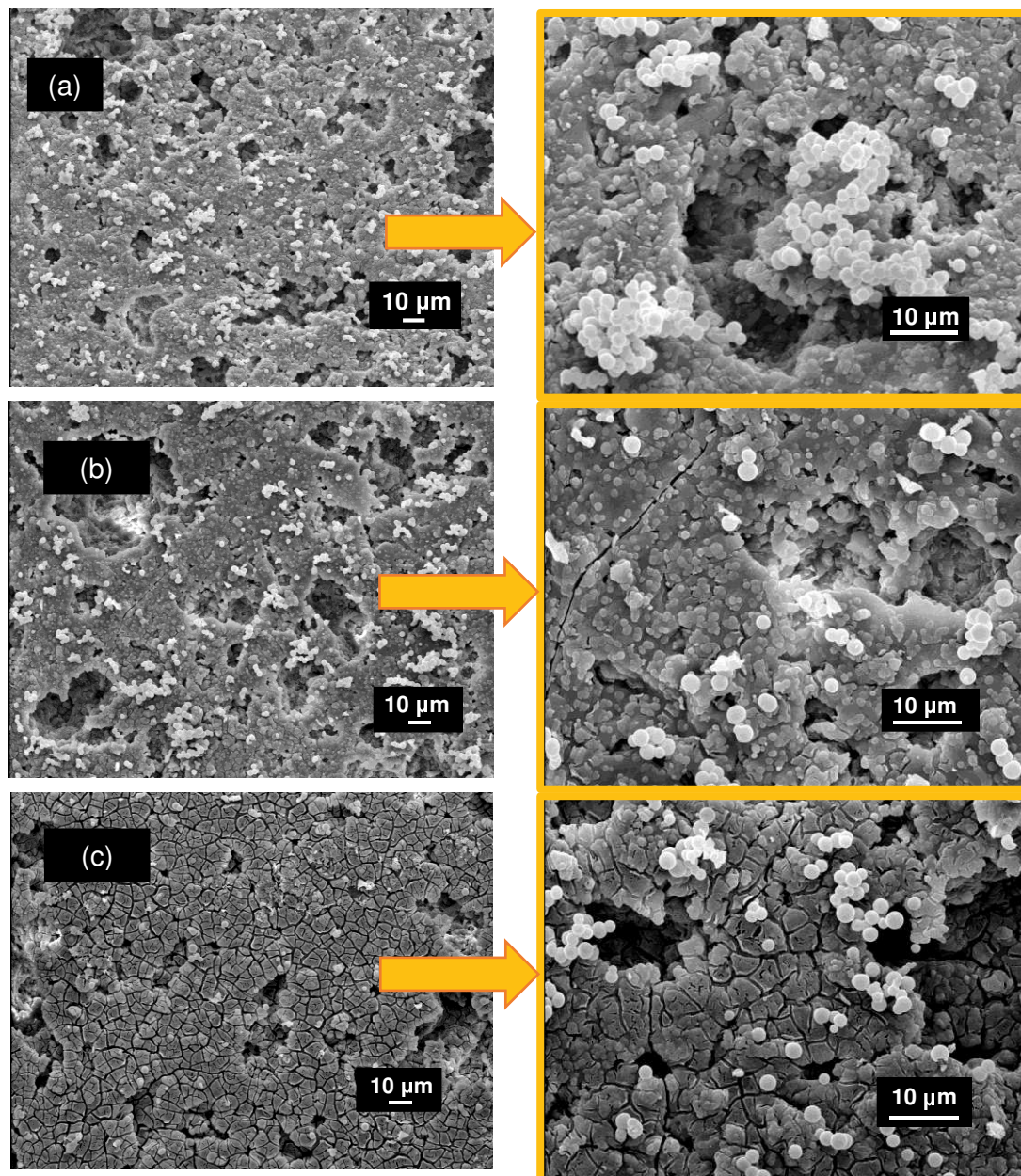
**Tabla 6.1.** Mezcla de soluciones N°1.

<i>Soluciones utilizadas</i>	<i>Concentración (M)</i>
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1
NaOH	0,3
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,375

Se colocaron uno o dos monolitos en el núcleo de teflón, los cuales estaban sujetos mediante un soporte como se describió en el Capítulo 2. Se utilizó una mezcla de soluciones N°1 descritas en la **Tabla 6.1**, preparándose 25 ml de cada solución en matraz aforado. Se mezclaron las tres soluciones en un vaso, transfiriendo 60 ml de la mezcla final al núcleo de teflón, el cual contenía los monolitos. Este núcleo se colocó en el autoclave y se llevó a estufa a 90 °C durante 24 horas. Cumplido el tiempo de síntesis, el autoclave se colocó en un baño de agua a temperatura ambiente, de modo que la síntesis se detenga de forma instantánea. Luego, se retiró el soporte con el/los monolitos, se enjuagaron con agua y secaron a 80 °C en estufa, de forma horizontal. Por último, fueron calcinados a 600 °C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Este procedimiento requirió dos experiencias, en una de ellas se colocó un monolito y en la otra dos monolitos anclados al soporte (experiencia 1 y 2). Cabe nombrar que la descripción experimental desarrollada en este primer procedimiento es igual a lo realizado para los siguientes procedimientos en que se utilizó autoclave, es por ello que no se vuelve a repetir todo el detalle experimental en los futuros procedimientos, sino que solo se destaca lo que resulte diferente.

Las imágenes SEM obtenidas de los tres monolitos obtenidos en síntesis (experiencias 1 y 2) se muestran en la **Figura 6.6**. Por medio de estas imágenes, se pudo observar que la morfología obtenida fue de esferas y además, en los tres monolitos la morfología y la carga de esferas fueron similares. Por lo tanto,

estos resultados nos muestran que colocar uno o dos monolitos en el autoclave al realizar la síntesis resulta en similares cargas y morfología desarrollada.



**Figura 6.6.** Imágenes SEM del monolito obtenido de la: **(a)** experiencia 1, y **(b)-(c)** experiencia 2 del procedimiento A1. Las imágenes mostradas corresponden al corte longitudinal al eje de un canal y magnificación de una región de las imágenes **(a)-(c)**.

Asimismo, bajo este procedimiento no se obtuvo crecimiento de fibras (que es la morfología buscada) a pesar de haber utilizado las mismas condiciones que se utilizaron para sintetizar las fibras de ceria aisladas por síntesis hidrotermal (Capítulo 3).

Procedimiento A2:

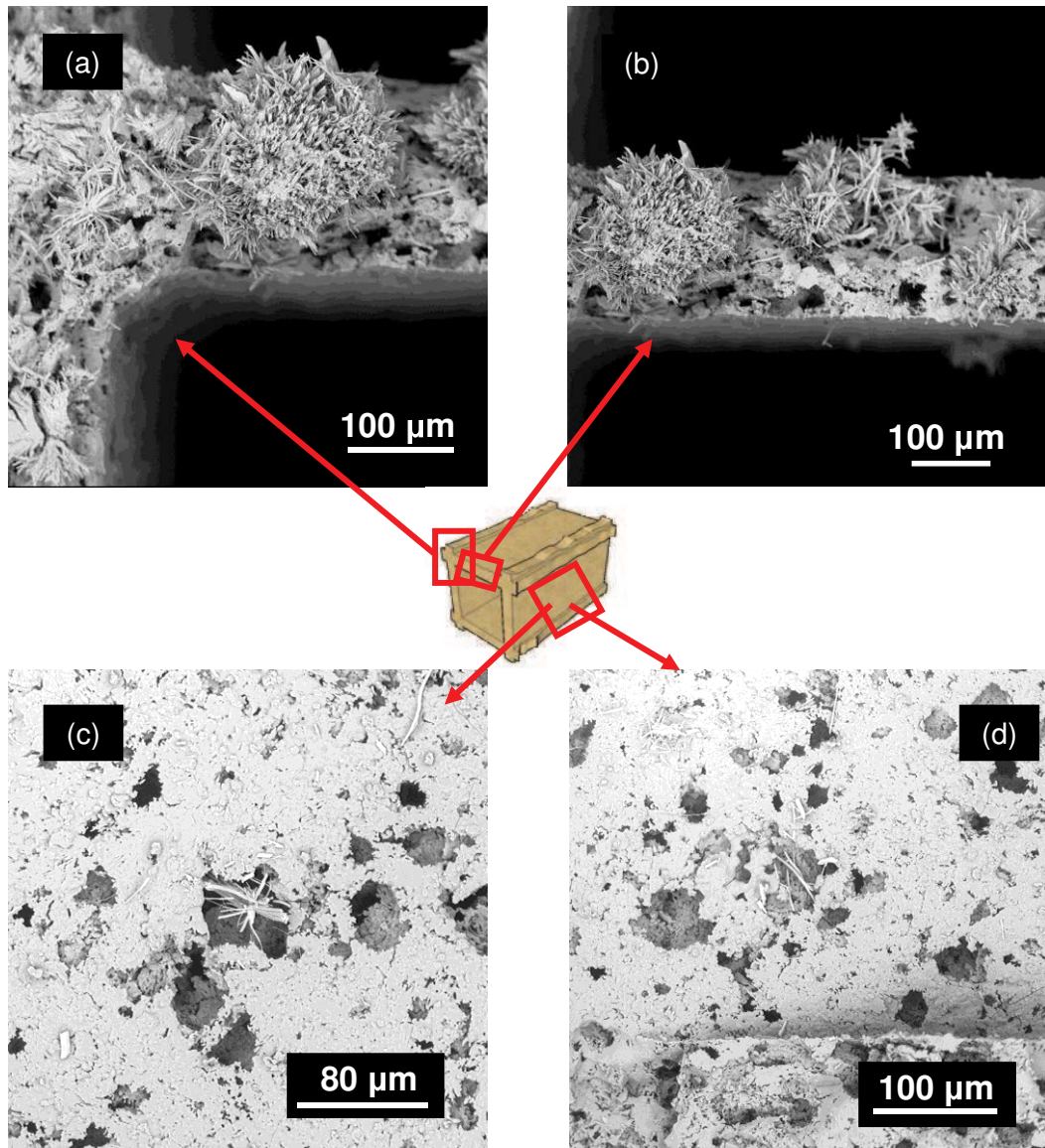
**Tabla 6.2.** Mezcla de soluciones N°2.

<i>Soluciones utilizadas</i>	<i>Concentración (M)</i>
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>1</b>
NaOH	0,3
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,375

Las concentraciones utilizadas en este procedimiento son las descritas en la **Tabla 6.2**, donde la concentración de la solución precursora de ceria fue 10 veces mayor (1 M) respecto al anterior procedimiento. Se utilizaron dos monolitos anclados en el soporte, como en todos los siguientes procedimientos realizados en autoclave.

En la **Figura 6.7** se muestran imágenes SEM de los monolitos sintetizados por este procedimiento. Se estudiaron distintas zonas del monolito, y en **(a)** y **(b)** se muestran imágenes SEM de la cara superior colocada en el autoclave, en las que se observa el crecimiento de fibras de ceria sobre los macroporos, sin cubrir la totalidad de la superficie del monolito. Además, en **(c)** y **(d)** se observan imágenes SEM de las paredes internas de los canales de los monolitos, donde se observa un escaso crecimiento de fibras en los macroporos.





**Figura 6.7.** Imágenes SEM del monolito obtenido del Procedimiento A2. (a)-(b) son imágenes del corte transversal a lo largo del eje de un canal, y (c)-(d) del corte longitudinal al eje de un canal.

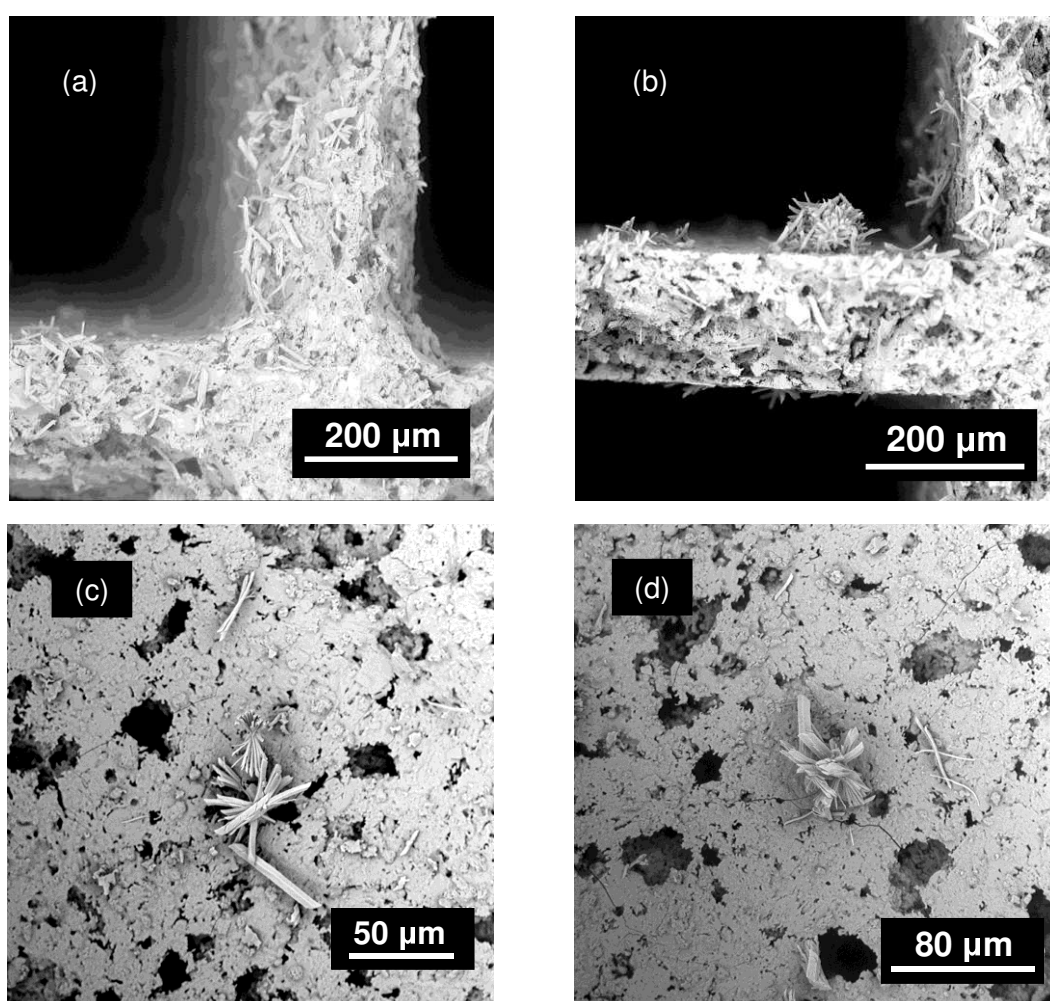
Procedimiento A3:

**Tabla 6.3.** Mezcla de soluciones N°3.

<i>Soluciones utilizadas</i>	<i>Concentración (M)</i>
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,1
NaOH	0,1
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0,1

En este procedimiento se realizó el cambio de las concentraciones de las soluciones utilizadas. La mezcla de soluciones N° 3 consta de soluciones con igual molaridad (0,1 M), como se describe en la **Tabla 6.3**.

El cambio de concentraciones se debió a dos causas. Una de ellas, es considerar el trabajo de Yu et al. [26] quienes utilizaron estas soluciones y concentraciones para la síntesis de fibras de  $\text{CeO}_2$  aisladas. La otra, es una mezcla que resulte con un pH menos ácido que el de los procedimientos anteriores. La acidez de la solución final puede ser una posible causa de la degradación del monolito en solución, por lo cual no se aprecia ganancia de peso luego de la síntesis en los monolitos. De hecho, en una muestra en blanco sin  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (sumergiendo un monolito de cordierita en la solución conteniendo solo NaOH y ácido cítrico bajo el procedimiento A2) se observó una pérdida de alrededor del 2% de la masa del monolito.



**Figura 6.8.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento A3. Imágenes (a)-(b) del corte transversal a lo largo del eje de un canal, y (c)-(d) del corte longitudinal al eje de un canal.

La **Figura 6.8** muestra las imágenes SEM realizadas a uno de los monolitos preparado por este procedimiento. La **Figura 6.8 (a)-(b)** muestra que

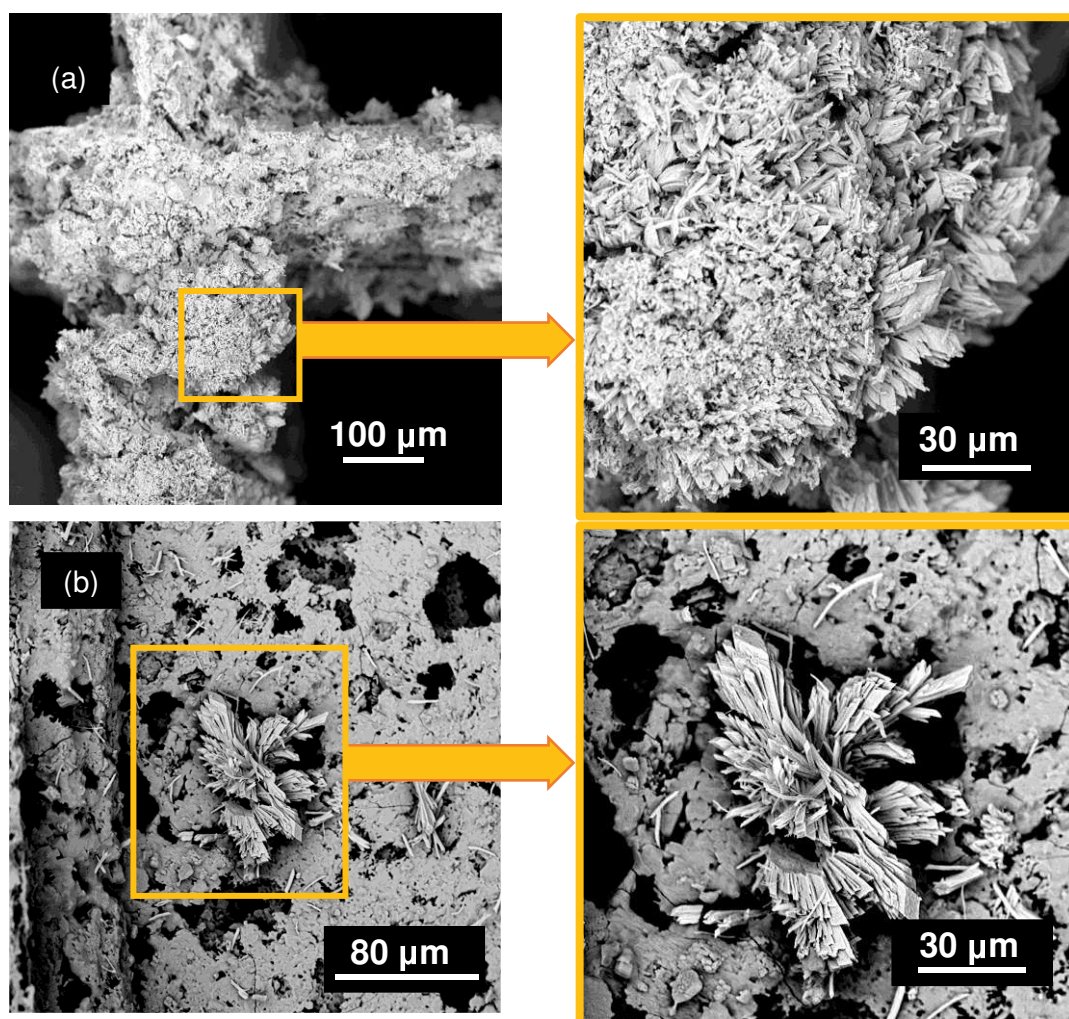
algunas fibras de ceria crecieron en los macroporos y que otras parecen estar incorporadas o pegadas a la cordierita, y que se logró un cubrimiento parcial de la pared del monolito. También, en las **Figura 6.8 (c)-(d)** se muestran imágenes SEM de las paredes internas de los canales, en las cuales se observa el crecimiento de fibras en los macroporos del monolito, pero lamentablemente en muy baja cantidad o carga.

#### Procedimiento A4:

Con el objetivo de lograr un mayor crecimiento de fibras en los monolitos, se realizaron síntesis consecutivas sobre los mismos sustratos (mismo monolito) y utilizando la mezcla de soluciones N°3. Una vez terminada la primera síntesis, los monolitos se retiran del autoclave y se secan en estufa a 80 °C (durante la noche), para luego llevar a síntesis nuevamente con una nueva mezcla de soluciones N°3. Esto se realizó cuatro veces, o sea, se llevaron a cabo cuatro síntesis consecutivas. La calcinación se realiza luego de haber realizado las cuatro síntesis.

En la **Figura 6.9** se observan imágenes SEM realizadas del monolito. En los cortes transversales se observó una cantidad importante de sólido, y al realizar una magnificación en esta zona se observan algunas fibras, aunque no están bien definidas, posiblemente debido a que durante la realización de síntesis sucesivas se va perdiendo la estructura fibrosa. Además, en la **Figura 6.9 (a)** se observa que en algunas zonas queda al descubierto el sustrato de cordierita, esto se podría atribuir al bajo anclaje de las fibras a los macroporos.

En el corte longitudinal al eje de un canal (**Figura 6.9 (b)**) se observa muy baja carga de fibras pero es destacable que las fibras crecieron en los macroporos de la cordierita. Mediante este procedimiento se pretendía obtener mayor carga de fibras, pero se observó en los cortes transversales que las fibras no mostraron buen anclaje al sustrato y pierden la estructura fibrosa. Además, en los canales internos la carga de fibras de ceria fue similar al procedimiento anterior, en el que se realizó una sola síntesis.



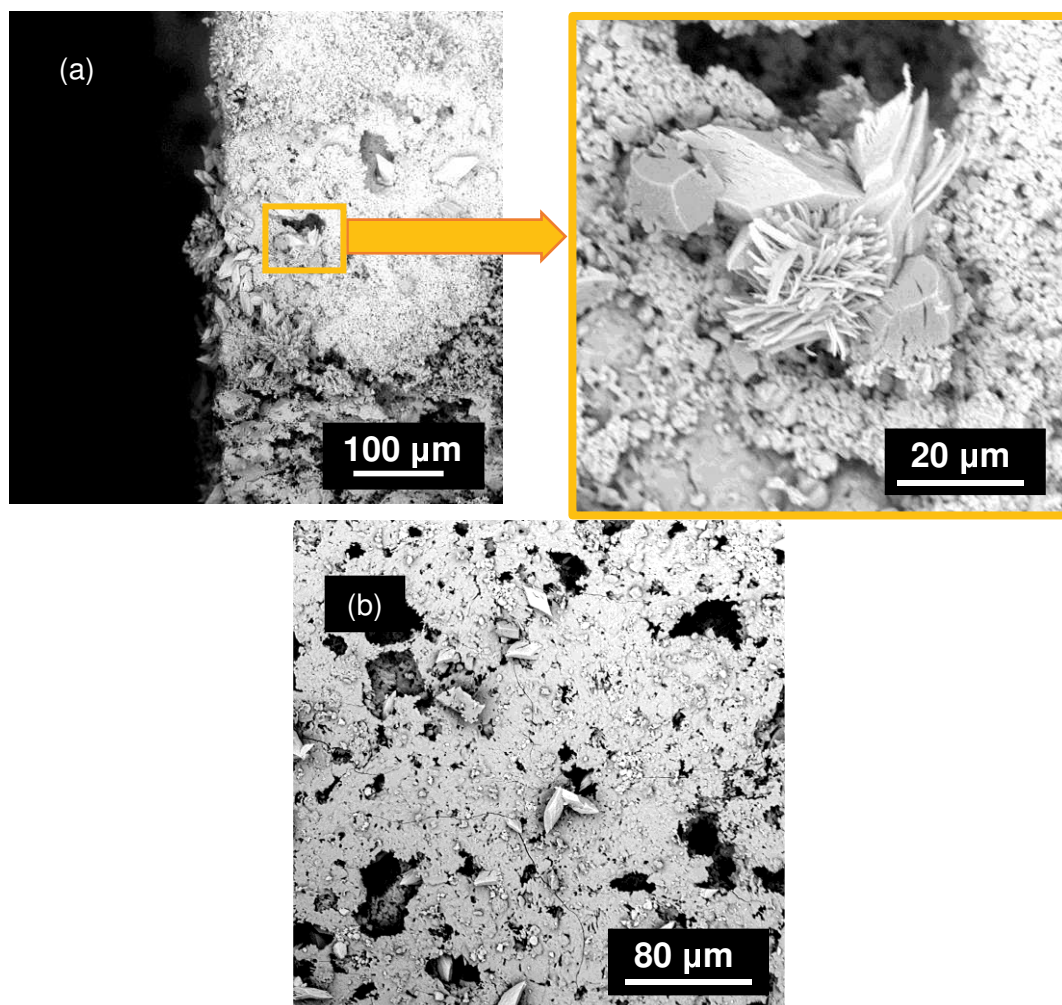
**Figura 6.9.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento A4. Imágenes (a) del corte transversal a lo largo del eje de un canal y magnificación de una región de este corte, y (b) del corte longitudinal al eje de un canal y magnificación del anterior corte.

#### Procedimiento A5:

En este caso, se realizó previamente la siembra de nanopartículas de ceria (Marca Sigma Aldrich) en las paredes de los monolitos (ver descripción de metodología en el Capítulo 2), para luego realizar la síntesis hidrotermal en autoclave con la mezcla de soluciones N°1. La siembra de ceria tuvo como objetivo promover el crecimiento homogéneo de las fibras en las paredes de los monolitos.

En la imagen SEM realizada del monolito (**Figura 6.10 (a)**) se observan claramente las nanopartículas de ceria, las cuales provienen de la siembra realizada. En la magnificación de esta imagen se observa un sólido con estructura romboédrica y algunas fibras, que se formaron durante la síntesis. En la imagen SEM del corte longitudinal a lo largo del canal correspondiente a la

zona media del monolito (**Figura 6.10 (b)**) se observan algunas nanopartículas de ceria y estructuras romboédricas, pero no hay presencia de fibras.

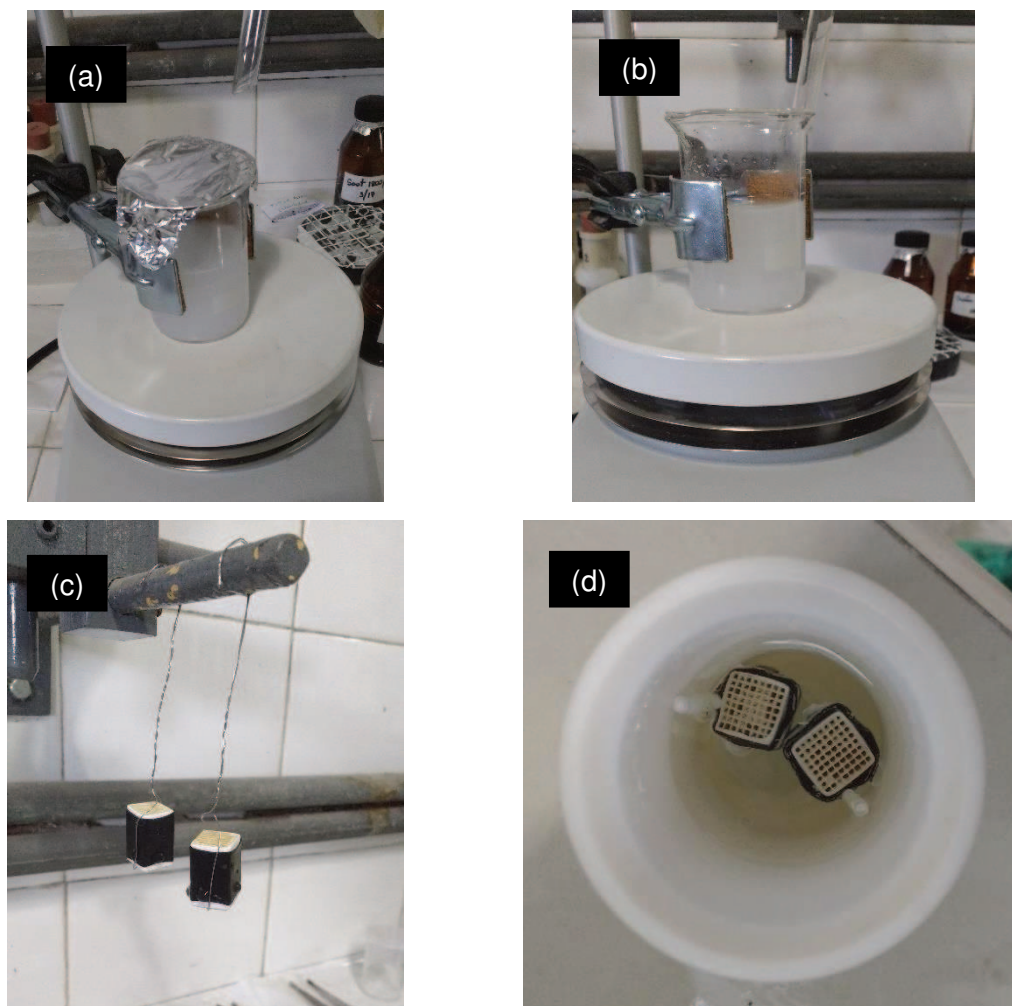


**Figura 6.10.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento A5. Imágenes (a) del corte longitudinal a lo largo del eje de un canal y magnificación de una región de este corte, y (b) del corte longitudinal al eje de un canal.

#### Procedimiento A6:

Con el mismo objetivo que para el anterior procedimiento, se realizó la siembra de fibras de Ce(H) en las paredes de los monolitos, las cuales fueron sintetizadas previamente por síntesis hidrotérmal, como se explicó en el Capítulo 3. Cabe destacar que las fibras no se filtraron, sino que se utilizaron tanto las fibras como su gel de síntesis para realizar la siembra. Entonces, fibras y gel se colocaron en un vaso de precipitados (suspensión de color blanco y turbia) y se mantuvieron bajo agitación magnética como se observa en las **Figuras 6.11 (a)-(b)**. Los monolitos fueron sumergidos en esta suspensión durante 30 segundos, se secaron durante una hora en estufa para luego sumergir la otra cara del

monolito. Por último, se los dejó secar a temperatura ambiente durante toda la noche, como se observa en la **Figura 6.11 (c)**. Luego, a los monolitos se les colocó cinta teflón y cinta termo contraíble, se anclaron al soporte y se colocaron en autoclave para proseguir como el Procedimiento A1, con las mismas soluciones y dos monolitos anclados al soporte. En la **Figura 6.11 (d)** se muestra una imagen de los monolitos dentro del núcleo de teflón, una vez realizada la síntesis.

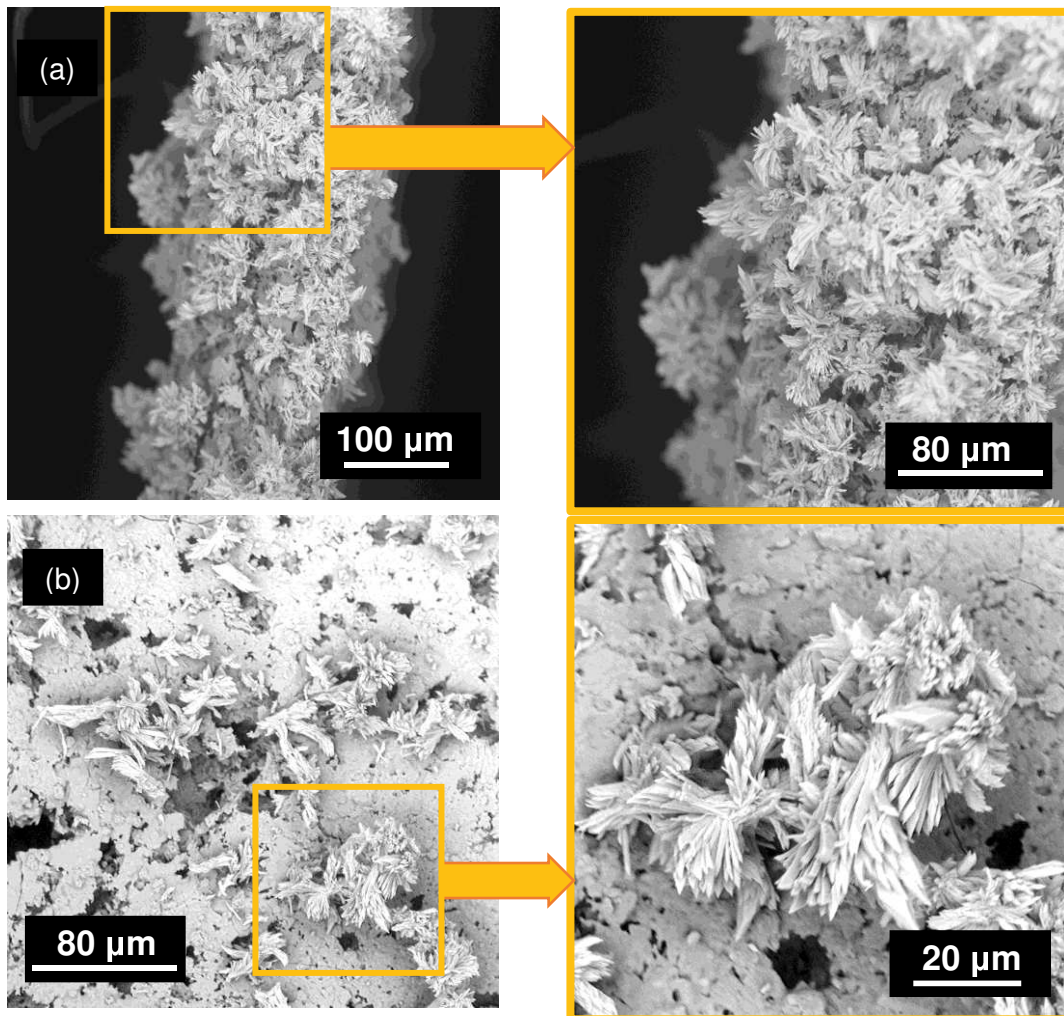


**Figura 6.11.** (a)-(b) Imágenes de fibras y su gel bajo agitación. (c) Imagen de monolitos secándose en forma vertical después de la siembra con las fibras de ceria y (d) monolitos dentro del núcleo de teflón, luego de la síntesis.

En las imágenes SEM realizadas en el corte transversal a lo largo del eje de un canal a un monolito (**Figura 6.12 (a)**) se observa el crecimiento de fibras de ceria durante la síntesis en todas las paredes, las cuales no pertenecen a la siembra de fibras, ya que éstas claramente crecieron durante la síntesis. En cuanto a la carga de fibras, esta parece ser buena, ya que cubre

homogéneamente las paredes. Al realizar una magnificación de la imagen, se observa que las fibras crecieron desde el interior de los macroporos apareciendo las fibras mejor adheridas al sustrato.

En cambio, en las imágenes del corte longitudinal al eje de un canal de la **Figura 6.12 (b)** y su magnificación, se observan algunas fibras de ceria, aunque éstas no lograron cubrir la pared del canal interno.

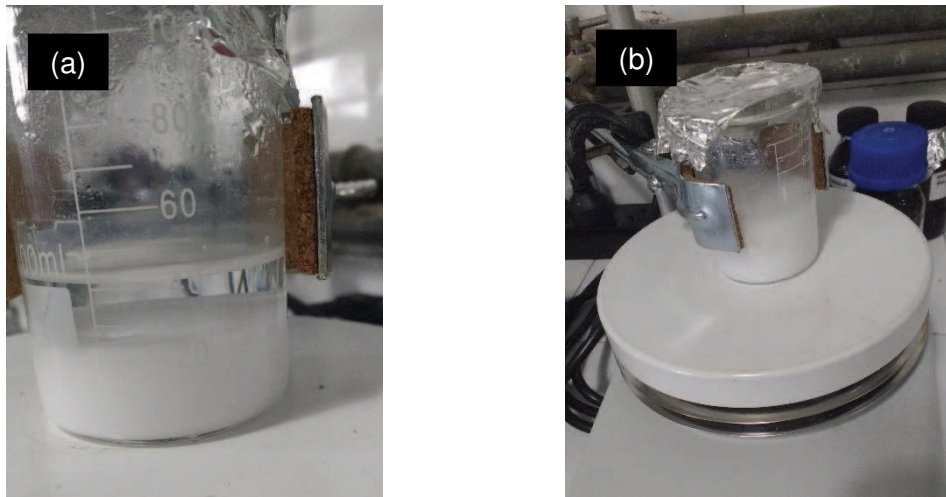


**Figura 6.12.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento A6. Imágenes (a) del corte transversal a lo largo del eje de un canal y magnificación de una región de este corte, y (b) del corte longitudinal al eje de un canal y magnificación de una región de este corte.

En este procedimiento, se destacó el efecto positivo de la siembra con fibras de ceria, ya que promovió el crecimiento de fibras luego en síntesis. Además, crecieron fibras a pesar de utilizar la misma solución que en el procedimiento A1, en el que se generaron estructuras con formas de esferas.

Procedimiento A7:

En este procedimiento, se utilizó la misma suspensión de fibras y gel del procedimiento anterior, con la diferencia que se mantuvieron bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Esta suspensión mostró mayor carga de fibras como se observa en la **Figura 6.13 (a)** y además se volvió más blanca (**Figura 6.13 (b)**), dejando de ser turbia como en el anterior procedimiento, lo cual está claramente relacionado con la mayor carga de fibras.

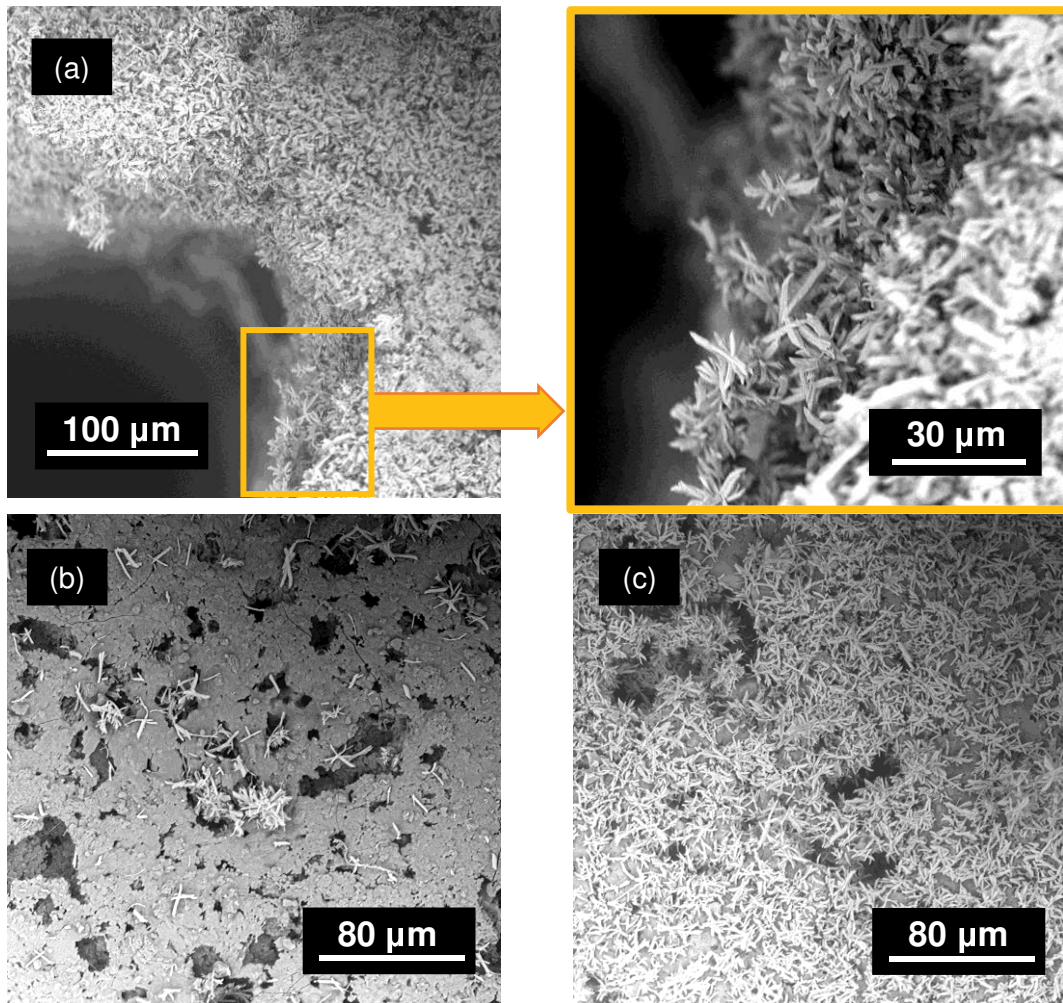


**Figura 6.13.** Imágenes de las fibras de cera luego de 24 horas **(a)** sin agitación y **(b)** bajo agitación.

Los monolitos se sumergieron 30 segundos en esta suspensión, se llevaron a estufa durante 1 hora (80 °C), para luego volver a sumergir la otra cara del monolito y volver a repetir el secado. Estos se llevaron a síntesis utilizando la mezcla de soluciones N°1.

A continuación, en la **Figura 6.14** se muestran imágenes SEM de este procedimiento.



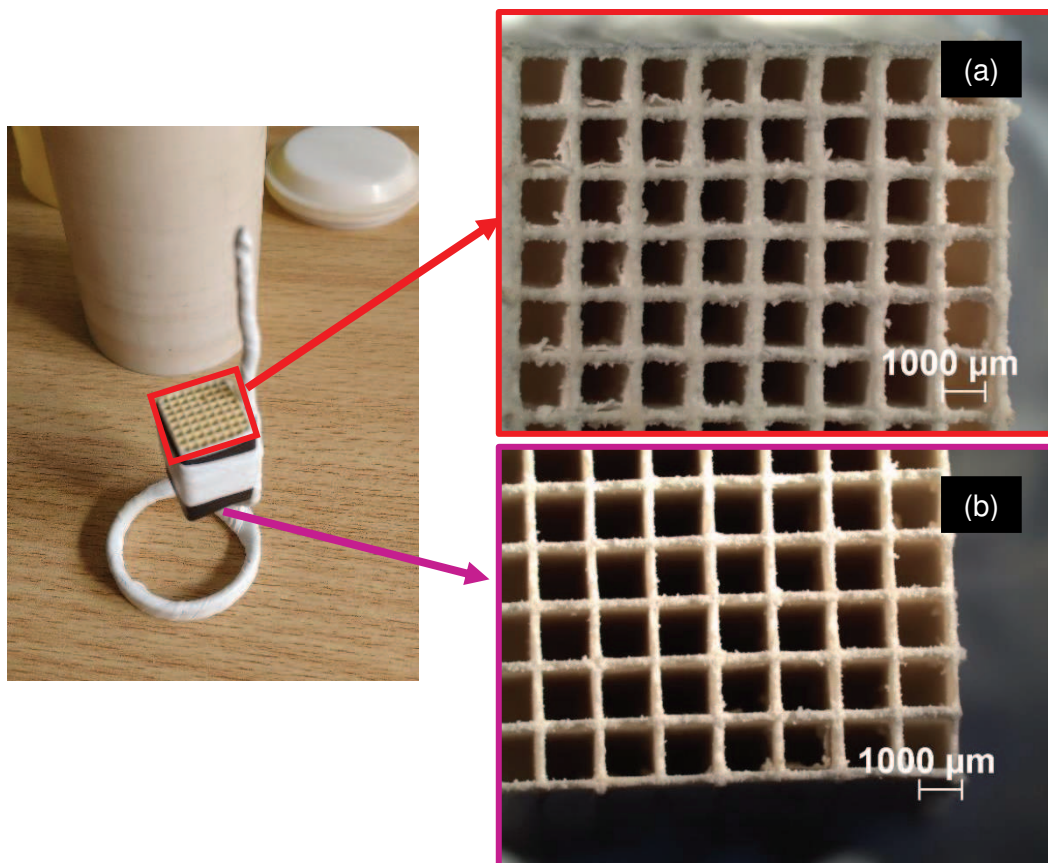


**Figura 6.14.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento A7. Imágenes (a) del corte transversal a lo largo del eje de un canal y magnificación de una región de este corte, y (b)-(c) del corte longitudinal al eje de un canal de dos regiones distintas.

En el corte transversal se observa una gran cantidad de fibras. Por lo cual, la siembra de fibras y su gel envejecidos 24 horas resultó beneficioso para el crecimiento de fibras. Aunque, al observar imágenes SEM en los cortes longitudinales de los canales, las fibras se encuentran formando una capa similar a cuando se realiza el método washcoating, o sea que las fibras están adheridas al sustrato, lo que indica que no crecieron sino que se depositaron sobre las paredes del monolito.

Todos los resultados mostrados hasta ahora de los ensayos para obtener fibras sobre monolitos de cordierita empleando autoclave (A1-A7) requirieron el estudio mediante la técnica de SEM para evaluar la formación o crecimiento de fibras en los monolitos. Pero, antes de realizar la técnica SEM, todos los

monolitos se exploraron en el microscopio estereoscópico para verificar que presentaran crecimiento de sólido en las superficies superior e inferior expuestas durante la síntesis, ya que los monolitos no presentaron incremento de peso luego de la síntesis. En todos los casos, se pudo observar que los monolitos presentaban crecimiento de sólidos en la cara superior cuando fueron anclados al soporte como indica la **Figura 6.15. (a)**. Por el contrario, la cara inferior presentaba muy poco o nada de sólido (**Figura 6.15 (b)**).



**Figura 6.15.** Micrografías del corte transversal expuesto como **(a)** cara superior y **(b)** cara inferior al ser anclado al soporte, luego de la síntesis acorde al procedimiento A7. Similares resultados se observaron en todas las demás muestras obtenidas según A1-A6.

Las razones de que se observe para todos los procedimientos realizados en autoclave un gradiente en la cantidad de cristales depositados a lo largo del monolito podrían estar asociadas muy probablemente a fenómenos de transporte de masa, los cuales son deficientes cuando el monolito está ubicado de forma vertical en el autoclave. Weng et al. describieron que las etapas en la síntesis de catalizadores basados en nano-matrices sobre sustratos monolíticos incluyen: (1) la deposición de una capa de siembra, (2) nucleación y crecimiento

in situ de nano-matrices y (3) carga de materiales catalíticos [19]. La etapa de siembra y nucleación es crucial para la síntesis. Por ello, las experiencias en autoclave denotaron que las etapas (1) y (2) no se dieron de forma homogénea en las paredes del monolito, obteniéndose crecimiento de fibras solo en algunas zonas.

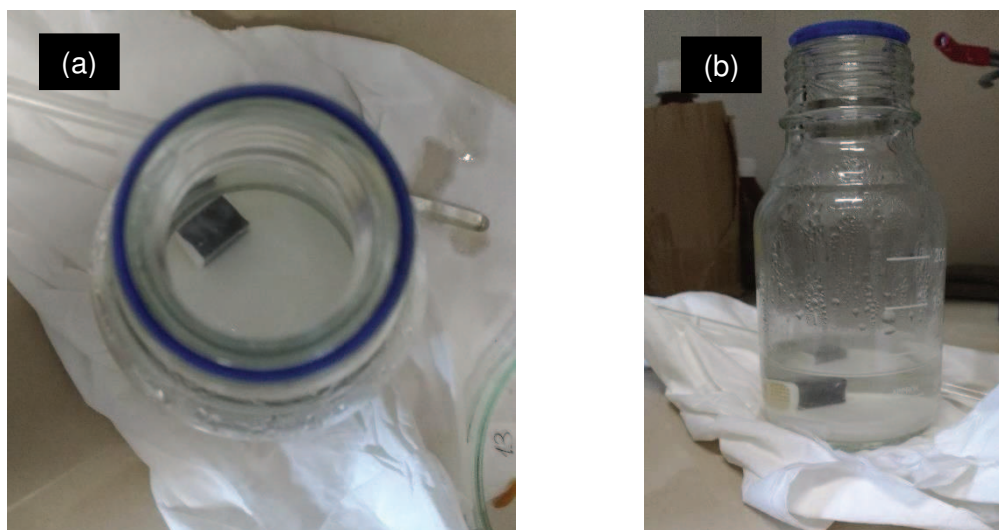
Por otro lado, Xu y Wang describieron que el crecimiento de nano-matrices suele ser un proceso de competencia entre la nucleación homogénea y la heterogénea en solución; donde la nucleación heterogénea generalmente tiene una barrera de energía de activación más baja que la homogénea. Por lo tanto, el crecimiento en semillas existentes es más favorable debido a que estas semillas ayudan a evitar o reducir la barrera de energía termodinámica del paso de nucleación [27]. Un ejemplo es la siembra de semillas de zeolita en sustrato metálico Fecralloy que demostró ser una forma eficaz de dirigir el crecimiento de zeolitas en la superficie y de controlar las propiedades y espesor de la capa [28]. Debido a lo descrito anteriormente es que se realizaron las experiencias A5, A6 y A7; donde se llevó a cabo por inmersión la siembra de nanopartículas de CeO<sub>2</sub> comercial y fibras de CeO<sub>2</sub> (previamente sintetizadas). Evaluando los resultados encontrados, las nanopartículas de CeO<sub>2</sub> comercial no mostraron efecto beneficioso pero sí las fibras de CeO<sub>2</sub> con su gel. Sin embargo, persiste el problema del ingreso de la solución en los canales del monolito lo que conllevó a que no crezcan fibras en las zonas medias de los canales.

### 6.2.2. Protocolos de síntesis en frasco

Para mitigar la falta de transporte de masa durante la síntesis, se optó por reemplazar el autoclave por un frasco, donde el monolito se acomodó en forma horizontal como se muestra en la **Figura 6.16**. Esta configuración permitió agregar el buzo magnético y de esta manera generar agitación de las soluciones, permitiendo el acceso a los canales del monolito.

Los monolitos obtenidos por los Procedimientos F se observaron en primer lugar en el microscopio estereoscópico y en todos los casos se observó la misma cantidad de precipitado en ambas caras expuestas del monolito.

En el procedimiento F1 se describe el detalle de la metodología llevada a cabo, aplicándose en los demás.

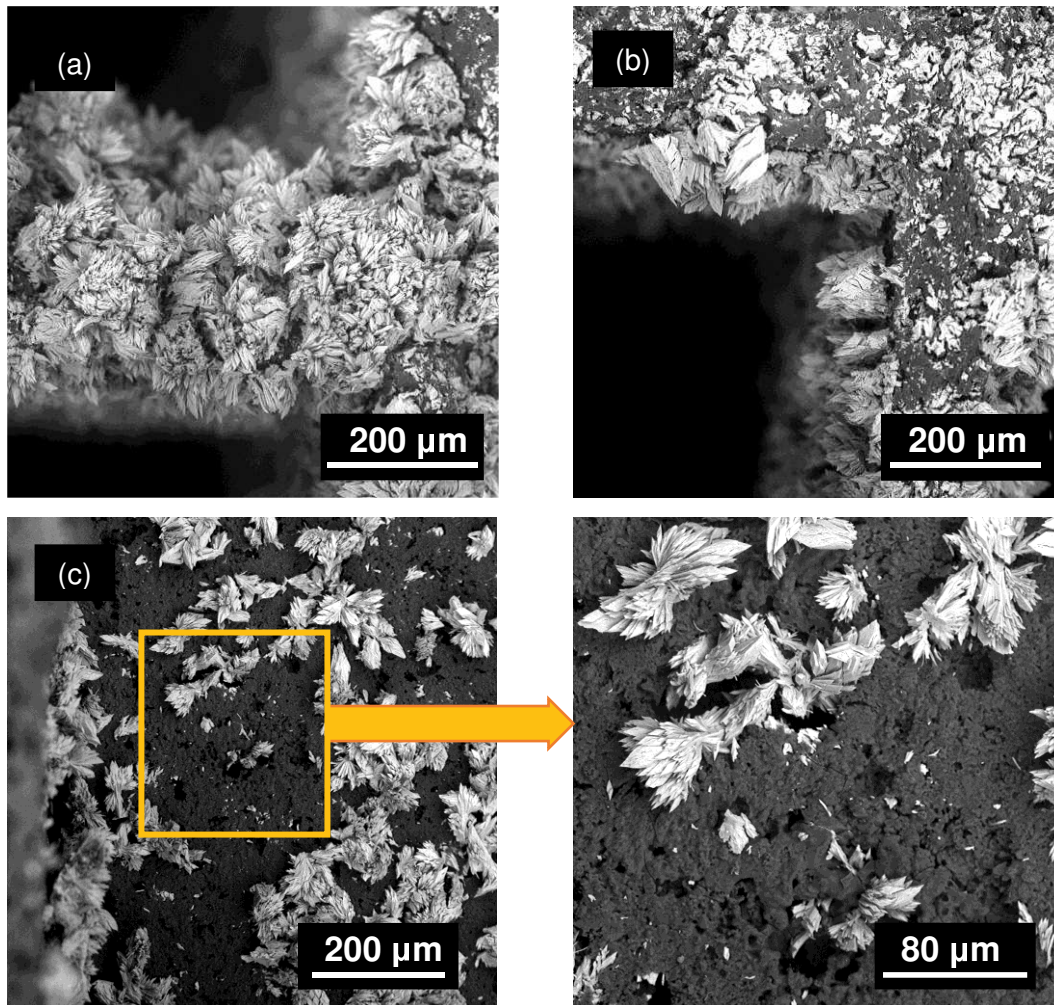


**Figura 6.16.** Imágenes del monolito dentro del frasco de vidrio enfocadas **(a)** desde arriba y **(b)** desde el lateral.

#### Procedimiento F1:

Se colocó el monolito dentro de un frasco de vidrio (capacidad de 250 ml), junto con la mezcla de soluciones N°1. Cabe destacar que en este caso se colocó toda la mezcla de soluciones, o sea 75 ml, para lograr un mayor nivel de líquido en el frasco. A continuación, se sonicó la solución junto al monolito durante una hora con el objetivo de que la solución penetre en las paredes del monolito, y romper burbujas que se puedan generar por la inmersión del monolito. El frasco se colocó en un baño de glicerina a 90 °C durante 24 horas y sin agitación magnética. Pasado el tiempo de síntesis, se retiró el frasco y se enfrió a temperatura ambiente. Por último, el monolito se lavó con agua destilada, se secó en estufa toda la noche y se calcinó en mufla (600 °C durante 5 horas, a 1 °C/min).

En las imágenes SEM del corte transversal de la **Figura 6.17 (a)-(b)** se observa gran crecimiento de sólido en el sustrato, aunque la morfología del sólido no es estrictamente de fibras, apareciendo grupos de pseudofibras de forma lanceolada/romboidal. Además, en la **Figura 6.17 (c)** se muestra una imagen SEM del corte longitudinal en los canales, donde se observa poco crecimiento de sólido, el cual no cubrió de manera homogénea los canales. Posiblemente, la falta de agitación haya provocado esta morfología obtenida. Además, se observó un aumento de peso luego de la calcinación correspondiente al 7,1 %, lo que se atribuye a las fibras de ceria.



**Figura 6.17.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento F1. Imágenes (a)-(b) del corte transversal a lo largo del eje de un canal, y (c) del corte longitudinal al eje de un canal y magnificación de una región.

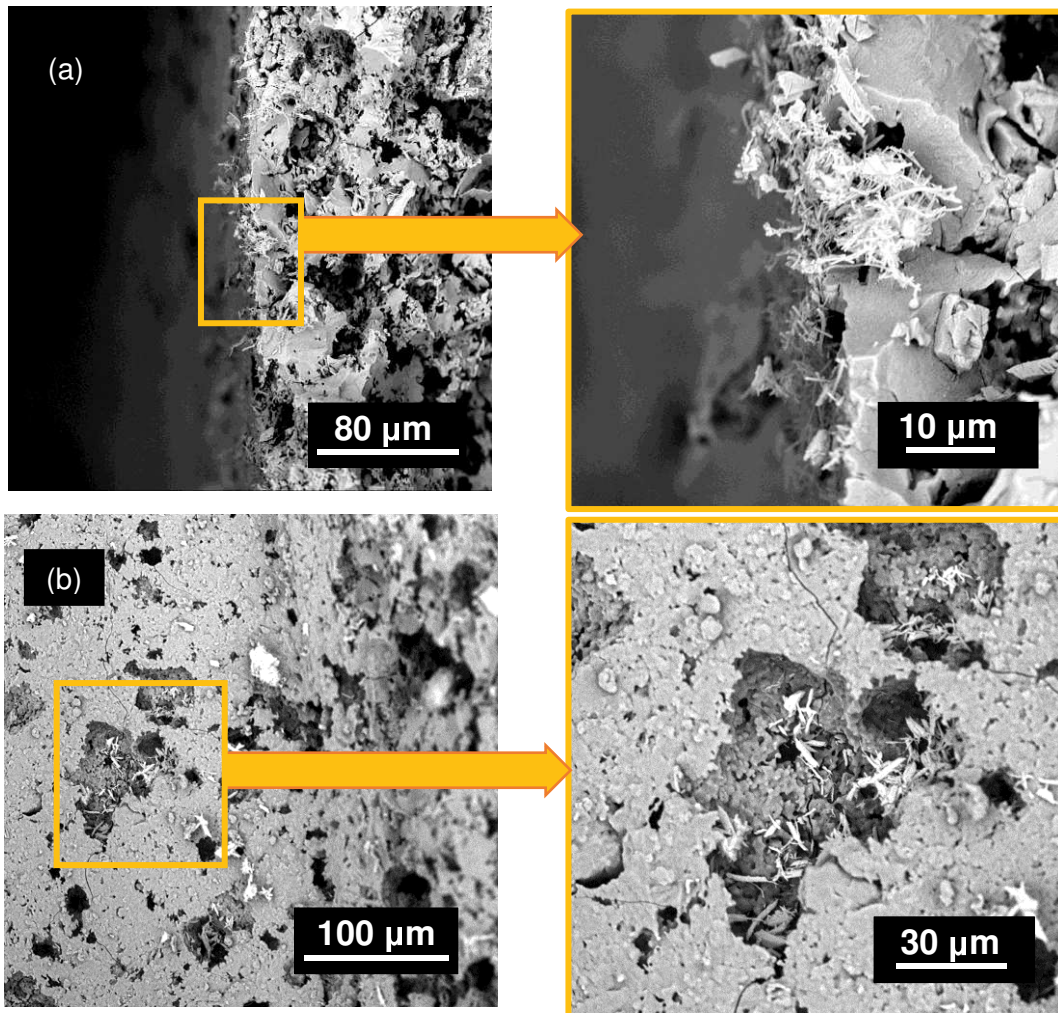
#### Procedimiento F2:

Debido a que en el anterior procedimiento F1 no se obtuvo crecimiento homogéneo de fibras en los canales internos, en el presente procedimiento se cambió la mezcla de soluciones para realizar la síntesis. Entonces, se utilizó la mezcla de soluciones N° 3, las cuales tienen igual molaridad (0,1 M) y durante la síntesis no se utilizó agitación magnética.

Como se observa en la **Figura 6.18 (a)**, el monolito tiene muy poca carga de fibras y se pueden ver claramente los macroporos de la cordierita debido al poco crecimiento de fibras. En la magnificación de esta Figura, se observa que las pocas fibras que se desarrollaron fibras tienen muy pequeño diámetro. Además, en el corte longitudinal del monolito se observan algunas fibras que

parecen crecer desde un macroporo, esto se observa mejor en la magnificación realizada (**Figura 6.18 (b)**).

En general, este procedimiento F2 no permitió el crecimiento adecuado de fibras en el monolito ni tampoco se obtuvo aumento de peso luego de la calcinación.



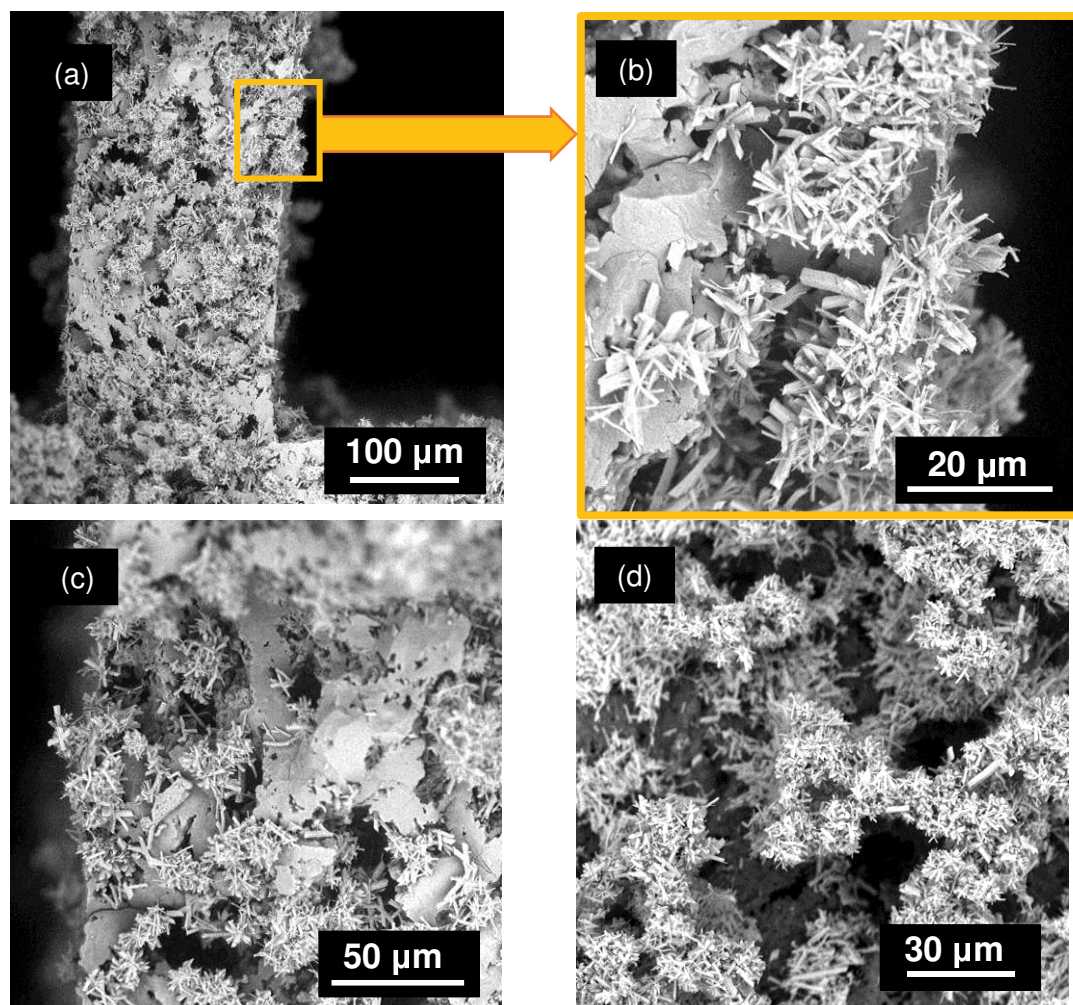
**Figura 6.18.** Imágenes SEM del monolito obtenido del Procedimiento F2. Imágenes (a) del corte transversal a lo largo del eje de un canal y magnificación de una región de este corte, y (b) del corte longitudinal al eje de un canal y magnificación de una región de este corte.

### Procedimiento F3:

Este procedimiento solo difiere del anterior en que se utilizó agitación magnética durante la síntesis en el frasco.

Como se puede ver en la **Figura 6.19 (a)** y en la magnificación de ésta, fibras con diámetros entre 50-182 nm crecieron en el sustrato de forma homogénea (medido con Image J) y la altura de la matriz de fibras es de

aproximadamente 10 micrones. Se observa que estas fibras crecieron de forma homogénea, cubriendo casi toda la totalidad del sustrato de cordierita.



**Figura 6.19.** Imágenes SEM de monolito obtenido del Procedimiento F3. Imágenes (a)-(b) del corte transversal y magnificación de la región marcada, y (c)-(d) corte longitudinal al eje de un canal al comienzo del canal y en la zona media del canal.

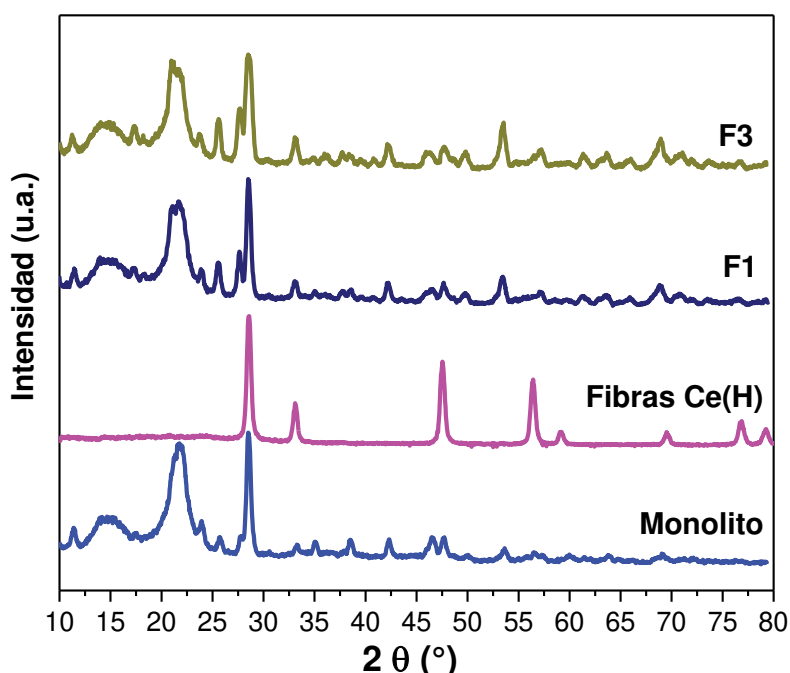
En la **Figura 6.19 (c)** se muestra una imagen SEM del corte longitudinal en el comienzo del monolito (extremo del monolito), y en la **Figura 6.19 (d)** en la zona media del monolito. Claramente, en la zona media se observó muy buena cobertura con fibras, resultado que no se logró en los anteriores procedimientos. Por lo tanto, con este procedimiento al utilizar agitación se logró una buena transferencia de masa que permitió obtener cobertura homogénea de fibras sobre el sustrato. La mezcla de soluciones equimolar (mezcla de soluciones N° 3) fue utilizada también en procedimientos bajo autoclave (A3 y A4), donde se observó también el crecimiento de fibras, aunque resultando en un cubrimiento heterogéneo del sustrato.

Es importante destacar que se observó un aumento de peso del 5,2 % luego de la calcinación del monolito, lo que se corresponde a la capa de fibras. Este porcentaje de fibras se encuentra entre los valores de carga de nano-matrices reportados en distintos trabajos [22]. De todos los procedimientos llevados a cabo para sintetizar nano-matrices de fibras de ceria, este último permitió obtenerlo.

### 6.3. Caracterización

Se caracterizaron en forma selecta algunos de los monolitos sintetizados de acuerdo a los procedimientos antes descriptos, nombrando los monolitos Ai o Fi, donde A o F se refieren a la síntesis en autoclave o frasco e “i” indica el procedimiento correspondiente.

Mediante difracción de rayos X, se estudió la estructura cristalina de algunos catalizadores. Se eligieron los monolitos sintetizados en frasco para caracterizar por DRX, ya que mostraron resultados más prometedores.

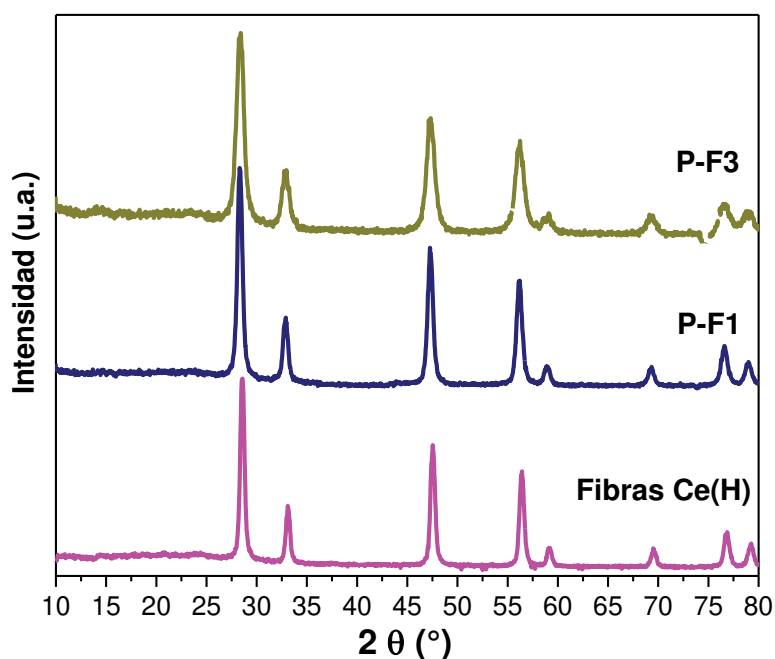


**Figura 6.20.** Difractogramas correspondientes a las fibras de Ce(H), monolito desnudo, y monolitos obtenidos en la síntesis de acuerdo a los procedimientos F1 y F3.

En la **Figura 6.20** se muestran los difractogramas de los monolitos realizados por el procedimiento F1 y F3, además se incluyen el de Ce(H) y el del monolito desnudo, con el fin de comparar. Los picos más intensos en las



muestras F1 y F3 corresponden a los picos característicos de cordierita (JCPDS-ICDD 12-303), y las señales de difracción del óxido de cerio (JCPDS 34-0394) no pueden identificarse correctamente porque se encuentran superpuestos con las señales de la cordierita [29]. Por lo tanto, para identificar las estructuras cristalinas se realizaron difractogramas del polvo recolectado y calcinado luego de cada síntesis en los procedimientos F1 y F3 (denominados P-F1 y P-F3, respectivamente). Como se observa en la **Figura 6.21**, los difractogramas muestran que los polvos P-F1 y P-F3 presentan estructura cristalina de fluorita cúbica, al igual que las fibras de ceria aisladas sintetizadas por síntesis hidrotermal, Ce(H).

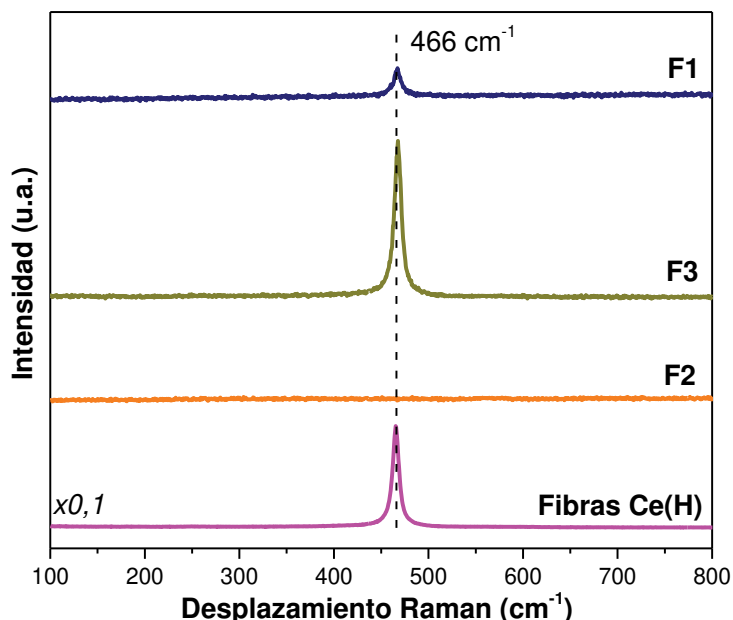


**Figura 6.21.** Difractogramas correspondientes a los polvos obtenidos en la síntesis de las muestras preparadas según los Procedimientos F1 y F3.

También, se caracterizaron ciertos catalizadores por la técnica Láser Raman. A continuación, en la **Figura 6.22** se muestran los espectros realizados de las muestras F1, F2 y F3; incluyéndose también el espectro correspondiente a las fibras de ceria.

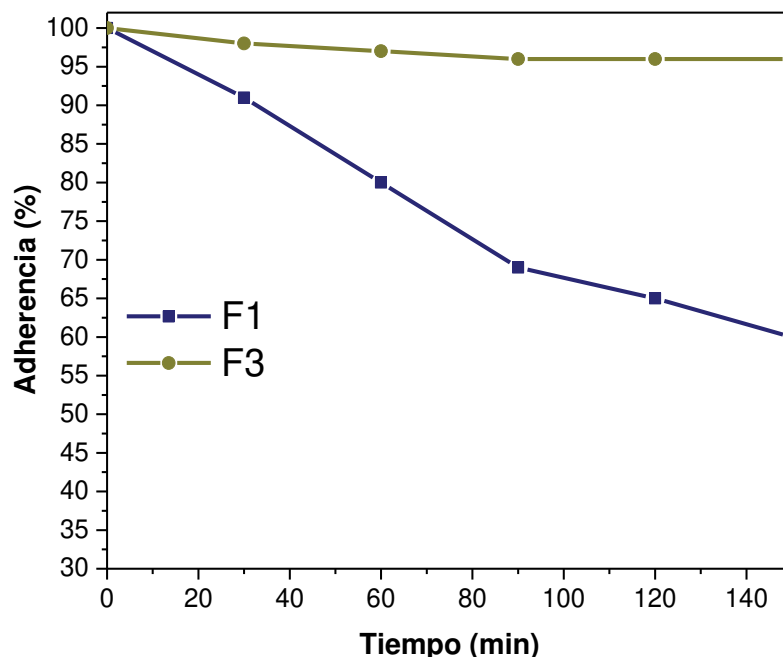
El espectro del catalizador F2 no muestra señal alguna, esto concuerda con el resultado SEM donde observamos nula cantidad de fibras de ceria. En cambio, las muestras F3 y F1, presentan la señal de CeO<sub>2</sub> a 466 cm<sup>-1</sup>. El espectro mostrado en la **Figura 6.22** para el catalizador F1 corresponde al realizado en canales de los extremos del monolito, ya que en las zonas medias

los espectros no presentaron señal alguna. En cambio, para el catalizador F3, los espectros mostraron la señal de ceria en distintas zonas, confirmando la cobertura homogénea de las fibras en el sustrato, al igual que lo observado por SEM.



**Figura 6.22.** Espectros Láser Raman correspondientes a las fibras de Ce(H) y monolitos obtenidos en la síntesis de acuerdo a los procedimientos F1, F2 y F3.

Un aspecto de gran importancia es el anclaje del catalizador al sustrato, ya que el catalizador debe ser capaz de resistir vibraciones mecánicas. Es por ello que se estudió la adherencia de las fibras catalíticas al monolito (**Figura 6.23**). Como se mencionó anteriormente, solo dos muestras mostraron aumento de peso luego de la síntesis, la cual se relacionó con la carga de fibras crecidas. La figura muestra los valores de adherencias obtenidos con respecto al peso de la capa catalítica correspondiente a cada catalizador, es decir sin contemplar el peso del monolito.



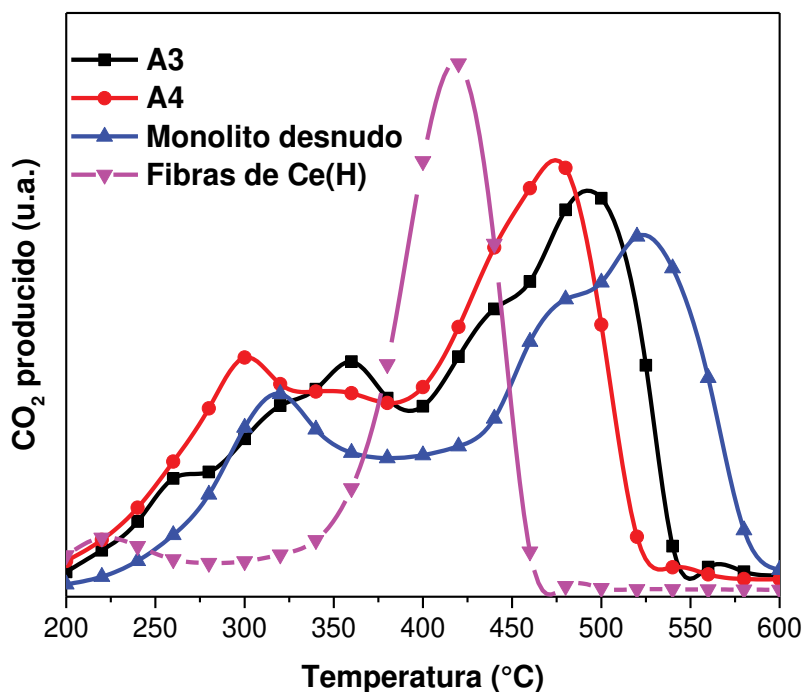
**Figura 6.23.** Porcentajes de adherencias de la matriz catalítica al sustrato en función del tiempo de sonicación.

Los valores de adherencia luego de 150 min son de 96% para F3 y de 60% para F1. Esto indica que las fibras se desprenden durante la manipulación en F1, incluso en las imágenes SEM realizadas se observaron zonas de desprendimiento, por lo cual la adherencia en este catalizador resultó ser baja. En cambio, en F3 la adherencia fue muy buena dada por un buen anclaje de las fibras al sustrato. A su vez, esto se relaciona con el crecimiento de las fibras desde los macroporos de la cordierita, como se observó en las imágenes SEM. Entonces, de los resultados mostrados, el monolito F3 exhibió una excelente robustez mecánica. Una de las ventajas del crecimiento in situ respecto al método washcoating era el mayor anclaje, y aquí observamos que se cumple esto cuando las fibras crecen de forma homogénea en el sustrato.

#### 6.4. Desempeño catalítico

Los experimentos de oxidación a temperatura programada (TPO) se realizaron en algunos catalizadores sintetizados en este capítulo. Previo al experimento, se impregnaron con hollín como lo indica en la Sección 2.4.2.1 del Capítulo 2.

A continuación, en la **Figura 6.24** se muestran los perfiles obtenidos en la evaluación catalítica para la oxidación de hollín diésel utilizando los monolitos A3 y A4 (sintetizados en autoclave). Además, se incluyen los perfiles de TPO generados por el monolito desnudo y las fibras de Ce(H).



**Figura 6.24.** Resultados de los TPO realizados en monolitos obtenidos por los Procedimientos A3 y A4, como también del monolito desnudo y fibras Ce(H).

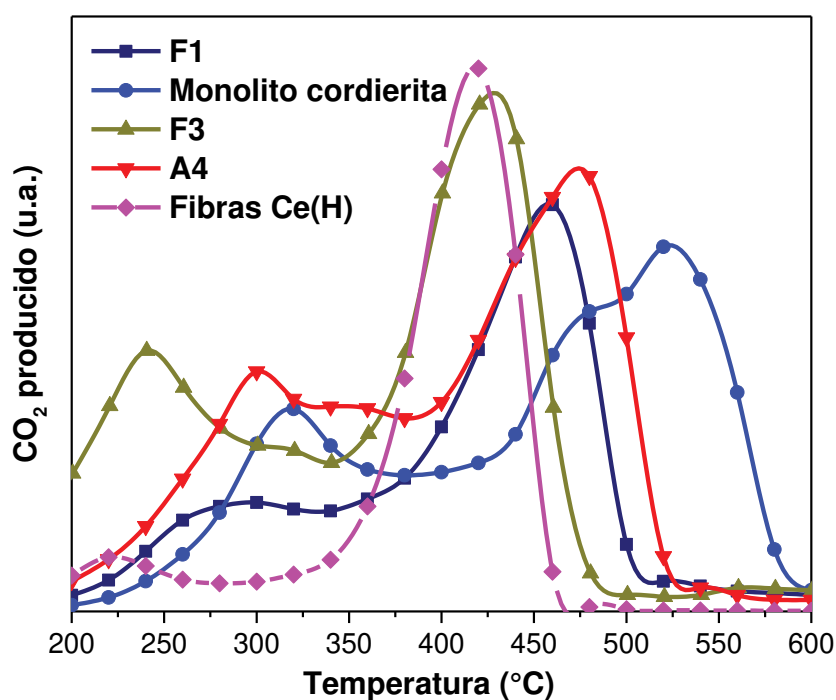
Se eligió evaluar catalíticamente los monolitos A3 y A4, donde A3 presentó escaso crecimiento de fibras en contraste con A4 que presentó gran cantidad, como se discutió en las imágenes SEM. Además, en ambos monolitos no se observó crecimiento de fibras en la zona media de los canales.

El perfil de TPO del monolito desnudo presenta varios picos, lo que indica el quemado de distintas fracciones del carbono presentes en el hollín. El hollín diésel utilizado en esta Tesis fue estudiado por LRS encontrándose señales tanto de carbono amorfo como gráfico, siendo el contenido de carbono gráfico de 48,4% [30]. Teniendo en cuenta esto, el pico que se observa a mayor temperatura ( $T_M = 524 \text{ }^\circ\text{C}$ ) corresponde al quemado no catalítico de la fracción de carbono del hollín menos fácil de quemar (carbono gráfico). Además, en este pico se observa un hombro a menor temperatura ( $T_M = 474 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que correspondería al quemado no catalítico de la fracción de carbono del hollín más fácilmente quemable (carbono amorfo). Por último, a baja temperatura ( $T_M = 315$

°C) se encuentra el pico correspondiente al quemado del n-hexano, el cual fue utilizado como solvente de la suspensión empleada para incorporar hollín en el monolito.

Al comparar los perfiles de A3 y A4 con el perfil del monolito desnudo se observa un desplazamiento de estos a menores temperaturas. El desplazamiento es mayor en A4, como se esperaba, ya que tiene mayor carga de fibras, y esto produce mayores puntos de contacto entre el hollín y catalizador.

En la **Figura 6.25** se muestran los perfiles de TPO utilizando los monolitos F1 y F3, los cuales se obtuvieron bajo procedimientos realizados en frasco. Además, se incluyen los TPO de Ce(H), monolito desnudo y A4 con la finalidad de comparar dichos perfiles.



**Figura 6.25.** Resultados de las experiencias TPO de monolitos F1 y F3. Se incluyeron los TPO de monolito desnudo, A4 y fibras de Ce(H).

Se observa un desplazamiento a menores temperaturas en los perfiles de F1 y F3 respecto a los del monolito desnudo y A4. Esto, claramente muestra que los procedimientos realizados en frasco permitieron preparar monolitos con mayor cantidad de fibras de ceria, lo que concuerda con las imágenes SEM y con el aumento de peso del monolito luego de la síntesis. Además, los perfiles de F1 y F3, se pueden deconvolucionar en varios picos. A bajas temperaturas encontramos la oxidación del hexano utilizado para generar el contacto hollín-

catalizador (250-300 °C, aproximadamente). A mayores temperaturas, encontramos los picos de la oxidación del hollín con contacto débil, siendo la  $T_M$  de 430 y 458 °C para F3 y F1, respectivamente. F3 presenta menor  $T_M$  que F1, lo que indica que a pesar de que F3 posee menor carga catalítica, tiene una distribución homogénea de las fibras en todo el monolito, lo que permite mayores puntos de contacto entre hollín y las fibras, y por esto la temperatura de oxidación de hollín ocurre a menor temperatura. Incluso, la diferencia en  $T_M$  con las fibras de Ce(H) es de solo 10 °C, lo cual se encuentra en el error experimental. Esto indica que el sistema estructurado sintetizado por el procedimiento F3, resultó comparable en el desempeño catalítico a las fibras de ceria aisladas desarrolladas en el Capítulo 3.

## 6.5. Resumen de resultados

- Al utilizar en síntesis los mismos compuestos y concentraciones que se utilizaron para la síntesis de fibras de ceria sueltas (estudiadas en Capítulo 3), se observó el crecimiento de esferas en las paredes del monolito.
- Al utilizar la mezcla de soluciones equimolar de 0,1 M se observó crecimiento de fibras en el sustrato, lo cual se confirmó por SEM.
- La siembra de nanopartículas de ceria en el monolito no fue útil para el crecimiento de fibras, por el contrario parece haber inhibido el crecimiento.
- La siembra de fibras de ceria y su gel en el monolito previo a la síntesis, benefició el crecimiento de sólido en el monolito, pero con pérdida de la configuración de las fibras.
- La siembra de fibras de ceria y su gel (bajo un envejecimiento de 24 horas) en el monolito previo a la síntesis también favoreció el crecimiento de fibras en las paredes.
- Los monolitos preparados bajo procedimientos realizados en autoclave no mostraron aumento de peso, posiblemente relacionado a la poca carga de fibras depositada y el posible deterioro de la cordierita durante la síntesis.
- Los procedimientos realizados en autoclave, no permitieron el crecimiento de fibras en los canales del monolito en forma homogénea. La principal causa fue que la transferencia de masa no fue adecuada.

- Utilizando frasco para realizar la síntesis, se pudo aplicar agitación de la solución, lo cual permitió la transferencia de masa necesaria.
- El procedimiento realizado en frasco y bajo agitación permitió el crecimiento de fibras de forma homogénea en las paredes del monolito, además presentó un aumento de peso luego de la síntesis y excelente adherencia de las fibras al sustrato.

## 6.6. Conclusiones

En este capítulo se utilizó el método hidrotermal modificado para el crecimiento de nano-matrices de fibras de  $\text{CeO}_2$  en monolitos de cordierita. Los resultados obtenidos de los procedimientos aplicados en autoclave mostraron que se obtuvo la morfología buscada de fibras, pero en ningún caso resultó homogéneo el crecimiento de las fibras en los canales del monolito. Esto se relacionó con la falta de circulación de la solución por los canales del monolito, o sea bajo transporte de masa. En cambio, el procedimiento aplicado en un frasco permitió la utilización de agitación generando la transferencia de masa necesaria para el crecimiento de las fibras de ceria en las paredes del monolito con la morfología y cobertura buscada.

El catalizador F3 basado en nanomatrices y estructura bien definida, robusto y con buena carga de fibras, representa una nueva clase de nanocatalizadores, que exhibió igual rendimiento catalítico a su contraparte fibras de ceria aisladas en la reacción de combustión de hollín diésel.

## 6.7. Referencias

- [1] V. Tomašić, F. Jović, State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors, *Appl. Catal. A Gen.* 311 (2006) 112–121. doi:10.1016/j.apcata.2006.06.013.
- [2] T. Boger, A.K. Heibel, C.M. Sorensen, Monolithic catalysts for the chemical industry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 4602–4611. doi:10.1021/ie030730q.
- [3] A. Casanovas, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, J. Llorca, Catalytic monoliths for ethanol steam reforming, *Catal. Today.* 138 (2008) 187–192.

doi:10.1016/j.cattod.2008.05.028.

- [4] A. Cybulski, J. Moulin, Monoliths in Heterogeneous Catalysis, *Catal. Rev.* 36 (1994) 179–270. doi:10.1080/01614949408013925.
- [5] J.W. Geus, J.C. van Giezen, Monoliths in catalytic oxidation, *Catal. Today.* 47 (1999) 169–180. doi:10.1016/S0920-5861(98)00297-1.
- [6] S. Irandoust, B. Anersson, Monolithic Catalysts for Nonautomobile Applications, *Catal. Rev.* 30 (1988) 341–392. doi:10.1080/01614948808080809.
- [7] T.A. Nijhuis, M.T. Kreutzer, A.C.J. Romijn, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors, *Catal. Today.* 66 (2001) 157–165. doi:10.1016/S0920-5861(00)00621-0.
- [8] J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miró, Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications, *Chem. Eng. J.* 106 (2005) 25–33. doi:10.1016/j.cej.2004.11.003.
- [9] J.G. Williams, Introduction to linear elastic fracture mechanics, *Eur. Struct. Integr. Soc.* 28 (2001) 119–122. doi:10.1016/S1566-1369(01)80030-3.
- [10] M. V. Twigg, Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 2–15. doi:10.1016/j.apcatb.2006.02.029.
- [11] R.M. Heck, R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 443–457. doi:10.1016/S0926-860X(01)00818-3.
- [12] R.M. Heck, S. Gulati, R.J. Farrauto, The application of monoliths for gas phase catalytic reactions, *Chem. Eng. J.* 82 (2001) 149–156. doi:10.1016/S1385-8947(00)00365-X.
- [13] J. Adler, Ceramic diesel particulate filters, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2 (2005) 429–439. doi:10.1111/j.1744-7402.2005.02044.x.
- [14] J. Yang, M. Stewart, G. Maupin, D. Herling, A. Zelenyuk, Single wall diesel particulate filter (DPF) filtration efficiency studies using laboratory generated particles, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 1625–1634.



doi:10.1016/j.ces.2008.12.011.

- [15] Y. Dong, X. Liu, Q. Ma, G. Meng, Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials, *J. Memb. Sci.* 285 (2006) 173–181. doi:10.1016/j.memsci.2006.08.032.
- [16] L. Zhou, T. Wang, Q.T. Nguyen, J. Li, Y. Long, Z. Ping, Cordierite-supported ZSM-5 membrane: Preparation and pervaporation properties in the dehydration of water-alcohol mixture, *Sep. Purif. Technol.* 44 (2005) 266–270. doi:10.1016/j.seppur.2004.12.016.
- [17] A.N. Shigapov, G.W. Graham, R.W. McCabe, M.P. Peck, H.K. Plummer, The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment, *Appl. Catal. A Gen.* 182 (1999) 137–146. doi:10.1016/S0926-860X(99)00003-4.
- [18] T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Preparation of monolithic catalysts, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 43 (2001) 345–380. doi:10.1081/CR-120001807.
- [19] J. Weng, X. Lu, P.-X. Gao, Nano-array integrated structured catalysts: a new paradigm upon Conventional wash-coated monolithic catalysts?, *Catalysts.* 7 (2017) 253. doi:10.3390/catal7090253.
- [20] Y. Guo, Z. Ren, W. Xiao, C. Liu, H. Sharma, H. Gao, A. Mhadeshwar, P.X. Gao, Robust 3-D configured metal oxide nano-array based monolithic catalysts with ultrahigh materials usage efficiency and catalytic performance tunability, *Nano Energy.* 2 (2013) 873–881. doi:10.1016/j.nanoen.2013.03.004.
- [21] J. Sun, Y. Li, X. Liu, Q. Yang, J. Liu, X. Sun, D.G. Evans, X. Duan, Hierarchical cobalt iron oxide nanoarrays as structured catalysts, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3379–3381. doi:10.1039/c2cc17368a.
- [22] Z. Ren, Y. Guo, P.X. Gao, Nano-array based monolithic catalysts: Concept, rational materials design and tunable catalytic performance, *Catal. Today.* 258 (2015) 441–453. doi:10.1016/j.cattod.2015.01.033.

- [23] Y. Feng, L. Liu, X. Wang, Hydrothermal synthesis and automotive exhaust catalytic performance of CeO<sub>2</sub> nanotube arrays, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15442–15448. doi:10.1039/c1jm12747k.
- [24] W. Xiao, Y. Guo, Z. Ren, G. Wrobel, Z. Ren, T. Lu, P.X. Gao, Mechanical-agitation-assisted growth of large-scale and uniform ZnO nanorod arrays within 3D multichannel monolithic substrates, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 3657–3664. doi:10.1021/cg400672z.
- [25] Z. Ren, V. Botu, S. Wang, Y. Meng, W. Song, Y. Guo, R. Ramprasad, S.L. Suib, P.X. Gao, Monolithically integrated Spinel MxCo<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (M=Co, Ni, Zn) nanoarray catalysts: Scalable synthesis and cation manipulation for tunable low-temperature CH<sub>4</sub> and CO oxidation, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 7223–7227. doi:10.1002/anie.201403461.
- [26] J.Y. Yu, W.C.J. Wei, S.E. Lin, J.M. Sung, Synthesis and characterization of cerium dioxide fibers, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 410–416. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.08.008.
- [27] S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, *Nano Res.* 4 (2011) 1013–1098. doi:10.1007/s12274-011-0160-7.
- [28] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing, *Microporous Mesoporous Mater.* 123 (2009) 113–122. doi:10.1016/j.micromeso.2009.03.030.
- [29] L.E. Gómez, I.S. Tiscornia, A. V. Boix, E.E. Miró, CO preferential oxidation on cordierite monoliths coated with Co/CeO<sub>2</sub> catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 14812–14819. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.159.
- [30] M.Á. Stegmayer, V.G. Milt, N. Navascues, E. Gamez, S. Irusta, E.E. Miró, Cobalt deposited on micro and nanometric structures of ceria and zirconia applied in diesel soot combustion, *Mol. Catal.* 481 (2020) 100636. doi:10.1016/j.mcat.2018.07.011.

# **Capítulo 7**

## **Conclusiones y actividades futuras**



## 7. CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS

### 7.1. Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se presentan diferentes métodos de síntesis de fibras cerámicas catalíticas que se utilizaron para la oxidación de hollín diésel y oxidación de CO, estas estructuras en forma de fibra mostraron propiedades interesantes que se pueden ajustar utilizando diferentes métodos. Se seleccionaron catalizadores previamente estudiados en la bibliografía y reportados como activos en las reacciones de análisis.

Si bien todos los métodos explorados permitirían el desarrollo de fibras, esto no fue posible en todos los casos estudiados como se describe a continuación.

Mediante **síntesis hidrotérmal** se lograron preparar nanofibras simples de CeO<sub>2</sub> y nanobarras de ZrO<sub>2</sub>, aunque las fibras mixtas Co-Ce y Co-Zr solo se obtuvieron por síntesis secuencial y no fue posible su obtención por síntesis en un paso. Tampoco fue posible por esta vía obtener fibras de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

El desempeño catalítico de las fibras simples Ce(H) y Zr(H) en la reacción de combustión de hollín fue similar, en cambio no lo fue para la reacción de oxidación de CO. Por un lado, en la oxidación del hollín, es muy importante la composición del catalizador pero no tanto más que el número de puntos de contacto entre el hollín y catalizador, estando favorecida por los posibles puntos de contacto tanto en las fibras de Ce(H) como en las barras de Zr(H), aunque estas últimas tengan menor relación de aspecto. Por otro lado, el CO es una molécula gaseosa por lo cual puede ingresar en los poros de los catalizadores favoreciendo el contacto entre los gases reactivos y el catalizador, por lo que la composición de los catalizadores juega un papel muy importante, donde sin duda la mayor reducibilidad de la ceria comparado a la zirconia favorece la reacción.

El cobalto incorporado en los nanomateriales actuó como promotor en las reacciones de oxidación. Sin embargo, no necesariamente un incremento en el contenido del promotor mejoró la actividad del catalizador. Así, la muestra Co<sub>12</sub>Ce(H) no mejoró el desempeño catalítico de Co<sub>2</sub>Ce(H) en ninguna de las reacciones estudiadas a pesar de tener mayor carga de cobalto, estando esto en

concordancia con la formación de agregados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  más grandes, que disminuyen el área de contacto  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ . En cambio, la muestra  $\text{Co}_{12}\text{Zr}(\text{H})$  mostró mejor desempeño en la combustión de hollín y menores valores de  $T_{90}$  para la oxidación de CO, en comparación a  $\text{Co}_2\text{Zr}(\text{H})$ . Estos resultados derivan del menor tamaño de los agregados de cobalto generados en la superficie de zirconia en comparación con aquellos generados sobre el soporte de ceria, que incrementan la magnitud del área interfacial  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , beneficiosa para ambas reacciones de oxidación.

El **método biomórfico** resultó ser efectivo, simple, reproducible y ecológico y mediante el mismo se pudieron obtener microfibras simples de  $\text{CeO}_2$ , de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y mixtas Co-Ce y Co-Zr, aunque no se lograron sintetizar por esta vía microfibras simples de  $\text{ZrO}_2$ . La morfología de las fibras resultó totalmente diferente en comparación con las obtenidas por otros métodos y el rendimiento de síntesis fue siempre del 100%. Se obtuvieron fibras micrométricas huecas, que replicaron la morfología de las biofibras empleadas como plantilla (fibras de algodón). Todas las microfibras obtenidas por este método demostraron ser catalizadores eficientes para las reacciones de oxidación estudiadas. Los resultados de la caracterización superficial indicaron que las fibras de óxido de cobalto puro tienen la mayor relación  $\text{O}_\beta/\text{O}_\alpha$ , y a su vez fueron las más activas para la reacción de combustión del hollín y de oxidación de CO. Esta observación sugiere que  $\text{O}_\beta$ , que es el oxígeno quimisorbido lábil, es la especie de oxígeno que determinaría el comportamiento catalítico de las muestras en estudio.

El **método de electrohilado** nos permitió obtener fibras de óxidos simples y fibras mixtas de Co y Ce, con diámetros nanométricos y formando una red de fibras interconectadas. En la reacción sólido-sólido estudiada (oxidación del hollín), el diámetro nanométrico se encuentra como un factor clave para mejorar el desempeño, permitiendo mayores puntos de contacto entre el hollín y el catalizador, así como el efecto sinérgico en los óxidos Co/Ce mixtos. Por otro lado, en la reacción gas-sólido estudiada (oxidación del CO), la reducibilidad y sinergia de los óxidos estudiados fueron factores clave, siendo menos importante el diámetro y tamaño de estas fibras. La mejora del rendimiento catalítico en la oxidación del CO, está estrechamente relacionada con el aumento del contenido de cobalto. Las fibras de solo cobalto son más activas que las fibras mixtas, lo

que indica que los principales sitios activos en las fibras Co/Ce son las especies de Co.

En lo referente a la **incorporación de cobalto** en un único paso o mediante impregnación de las fibras previamente desarrolladas, la incorporación de cobalto por síntesis sucesiva resultó en un mejor desempeño catalítico de las fibras respecto a las fibras realizadas por síntesis en un paso. Durante la caracterización se observó que mediante impregnación, el cobalto se ubica en la superficie de las fibras y esto cumple un rol muy importante en las reacciones de oxidación estudiadas. Cuando la síntesis de fibras mixtas se realizó en un solo paso, el íntimo contacto Co-Ce o Co-Zr favoreció la formación de compuestos de interacción binarios menos activos. Si bien mediante EDX se determinó mayor heterogeneidad en la deposición secuencial de cobalto cuando se utilizó impregnación, mientras que mediante síntesis en un paso el cobalto se encontró bien distribuido volumétricamente en las fibras, las primeras resultaron en general más activas para ambas reacciones de oxidación estudiadas. Esto es un punto a profundizar.

El **crecimiento de fibras sobre soportes estructurados** se estudió a partir de la deposición de fibras de CeO<sub>2</sub> sobre monolitos de cordierita. El punto crucial fue el empleo de un frasco para llevar a cabo la síntesis en lugar de un autoclave, el cual permitió la agitación y favoreció la transferencia de masa en el interior de los canales del monolito, con el consecuente desarrollo homogéneo de fibras a lo largo del monolito. Se logró una muy buena adherencia de las fibras, las cuales crecieron a partir de los macroporos del sustrato. Las mismas fueron evaluadas para la combustión catalítica de hollín, obteniéndose la misma temperatura de máxima velocidad de combustión que la observada cuando se evaluaron las fibras de ceria sueltas, realizadas por el mismo método de síntesis. Este resultado es muy prometedor para el escalado y uso de catalizadores fibrosos en condiciones reales.

## 7.2. Actividades futuras

Los resultados de esta Tesis demostraron que las fibras catalíticas sintetizadas fueron activas tanto para la combustión de material particulado como para la oxidación de monóxido de carbono. Además, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> soportado resultó

siempre en una mejora catalítica, aunque también se abrieron numerosos interrogantes que resultan de gran interés para estudios futuros.

A partir de las conclusiones se propone:

- Estudiar las condiciones óptimas para el desarrollo de fibras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  por el método de síntesis hidrotérmal, lo cual ayudaría a comprender también la no formación de fibras de Co/Ce por síntesis en un paso.
- Utilizar fibras recicladas como plantilla para la preparación de fibras cerámicas mediante el método biomórfico.
- Mejorar el diseño del método de síntesis biomórfica para la obtención de microfibras de  $\text{ZrO}_2$ . Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación en las fases cristalinas de las fibras de zirconia y su consecuente efecto en el desempeño catalítico.
- Estudiar más exhaustivamente por técnicas de caracterización (BET, XPS) a los catalizadores fibrosos de zirconia aquí desarrollados, de modo que permitan dilucidar su comportamiento catalítico.
- Estudiar la caída de presión generada por los lechos de las fibras sintetizadas en esta Tesis para comparar con sus respectivos catalizadores en polvo. Esto conduciría a obtener información general del beneficio en el uso de fibras.
- Utilizar monolitos de cordierita con menor longitud (1 cm) para el crecimiento de fibras de ceria, para favorecer el desarrollo de fibras y la homogeneidad de los crecimientos sobre las paredes del sustrato.
- Depositar cobalto en las fibras crecidas de ceria en los monolitos de cordierita por los métodos de impregnación húmeda incipiente y deposición epitaxial (ALD).
- Explorar en profundidad los principios fisicoquímicos de modo de optimizar los métodos de síntesis de fibras sobre monolitos. Estudiar la fluidodinámica de los sistemas en pos de mejorar la transferencia de masa y favorecer el desarrollo de fibras en todo el interior de la estructura monolítica.
- Los aspectos mencionados anteriormente contribuirán al desarrollo de nuevas líneas de investigación con aplicaciones a diferentes reacciones



de interés ambiental e industrial. Los sistemas estructurados permitirán el escalado de los catalizadores fibrosos a escalas reales.