

Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para la reducción catalítica (RCS) del NO_x

Synthesis and characterization of ferrite nanoparticles $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ for the SCR of NO_x

Briceno, Sarah^{1*}; Sagredo, Vicente² y Del Castillo, Héctor¹

¹Laboratorio de Cinética y Catálisis. Facultad de Ciencias, ULA

²Laboratorio de Magnetismo. Facultad de Ciencias, ULA

Mérida, 5101, Venezuela

*sarahbriceno@ula.ve

Resumen

Las nanopartículas de ferritas tipo espinela de fórmula general AB_2O_4 ($A = \text{Co}^{2+}$ y Cu^{2+} y $B = \text{Fe}^{2+}$) fueron preparadas por el método Sol-gel de auto combustión, utilizando ácido cítrico como precursor. Estas se caracterizaron mediante las técnicas de: Termogravimetría (TGA), Análisis Diferencial (DSC), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Área superficial (BET), Termorreducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Las pruebas de actividad catalítica mostraron que las nanopartículas preparadas fueron eficaces para la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x , usando un hidrocarburo como agente reductor (RCS-HC), en un rango de temperaturas entre 250-450°C. Se logró un 40% de conversión de NO y un 100% en la selectividad hacia la formación de N_2 .

Palabras clave: Ferritas, $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, Sol-gel, nanopartículas.

Abstract

The nanoparticles of spinel type ferrites of general formula AB_2O_4 ($A = \text{Co}^{2+}$ y Cu^{2+} y $B = \text{Fe}^{2+}$) were prepared by the Sol-gel self-combustion using citric acid as precursor. The nanoparticles obtained were characterized by the following techniques: X-ray diffraction (XRD), Electron Microscopy (SEM) and Surface area (BET), Thermoreduction Programmed (TPR) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The catalytic activity tests showed that the nanoparticles were effective for Selective Catalytic Reduction of NO_x using hydrocarbon as a reducing agent (SCR-HC) in a temperature range 250-450 ° C. Up to 40% of NO conversion and 100% of selectivity towards the formation of N_2 were attained.

Key words: Ferrites, $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, Sol-gel, nanoparticles.

1 Introducción

En la actualidad las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) de los vehículos Diesel, es una preocupación medioambiental mayor que está en vista de los límites de aumento severos adoptados a nivel mundial. La Reducción Catalítica Selectiva que utiliza un hidrocarburo como agente reductor (RCS-HC) ha sido propuesta ampliamente, como una de las técnicas más prometedoras, que permite reducir dichos óxidos nocivos (Jiang, 2007). En los últimos años las nanopartículas de óxidos con estructura espinela, a las que se les ha incorporado uno o más metales de transición, han sido objeto de numerosos estudios para aplicaciones industriales generadas de sus propiedades magnéticas y

catalíticas. (Russo, 2006). Los óxidos con estructura espinela pertenecen a una clase de óxidos complejos, de fórmula química AB_2O_4 , donde A representa un catión divalente que ocupa un sitio tetraédrico y B un catión trivalente, generalmente Fe, que ocupa un sitio octaédrico en la estructura cúbica de la espinela. Es sabido que las ferroespinelas se utilizan como sistemas catalíticos, debido a su alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas intrínsecas. La actividad catalítica de las ferroespinelas depende esencialmente de dos factores: El grado de sustitución del catión A y el grado de inversión de la espinela.

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de una de las alternativas para la eliminación de NO_x basada en la reducción catalítica selectiva (RCS-HC) usando un hidro-

carburo como agente reductor y utilizando, nanopartículas de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ como catalizador, ya que se ha reportado previamente (Fino, 2006 y 2008) que las ferritas señaladas presentan una importante actividad catalítica y estabilidad frente a la RCS-HC.

2 Desarrollo experimental

2.1 Preparación de catalizadores

Nanopartículas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, fueron sintetizadas por el método de Sol-gel de auto combustión. Los precursores utilizados para la preparación de las nanopartículas de ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,2; 0,5$ y $0,8$) fueron los siguientes: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen 98%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen 98%), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Scharlau 99%). Utilizando una relación molar 1:2 [Co(II)-Cu(II): Fe(III)], el ácido cítrico fue agregado en etanol en una relación 1:1 con respecto a la suma de los metales. La solución ácida fue neutralizada con hidróxido de amonio (NH_4OH), hasta llevarlo a un pH 7. Luego de mezclarse esta solución, se procedió a calentar en un sistema de reflujo a 80°C por 24 horas, para luego llevarla a un vaso precipitado, para ser calentada a 80°C con agitación constante hasta la formación del gel. Posteriormente, dicho gel fue secado por 24 horas en un horno a 105°C . Luego, los compuestos obtenidos fueron sometidos a un calentamiento con rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, posteriormente se les colocó en una mufla a 500°C por dos horas. En esta etapa se produjo la autocombustión, alrededor de los 250°C . Finalmente, los sólidos obtenidos se sometieron a un proceso de caracterización (Zhenxing, 2000).

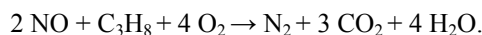
2.2 Caracterización de catalizadores

Los estudios de difracción de rayos-x se hicieron utilizando un difractómetro de polvo con goniómetro, Phillips PW-1250. La morfología de las muestras fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un Microscopio HITACHI S-2500, sonda de Microanálisis EDX KEVEX tipo Delta III. El área superficial de los catalizadores, se obtuvo mediante el método BET, utilizando un sistema de adsorción de gases ASAP 2010 de Micromeritics, los análisis TGA y DSC se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600, los TPR se hicieron con un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, los análisis de XPS se realizaron con un equipo marca Leybold, dotado de un analizador de energía cinética marca Specs GmbH, modelo Phoibos 150.

2.3 Estudios catalíticos

Mezcla de reacción, con un flujo total de 18 ml/min, a través del lecho catalítico. La mezcla de reacción está formada por los siguientes gases: C_3H_8 : 2000 ppm, O_2 : 5%, NO: 1000 ppm y Helio como balance. La reacción involu-

crada en dicho proceso es la siguiente:



Se utilizó una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 600°C . Previamente se colocó una masa de catalizador con un peso aproximado de 100 mg dentro del reactor de cuarzo en forma de U, con una atmósfera de oxígeno a un flujo de 10 mL/min y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 25°C hasta 500°C durante 1 hora. Para seguir el curso de los gases producidos durante la reacción se utilizó un espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar™ GSD 301 O3 controlado por un software Quadstar™ 422 con capacidad de análisis cuantitativos, que fue operado en la modalidad de detección de concentraciones múltiples (MCD), en la que se miden las secuencias de concentraciones de los gases de reacción tales como: C_3H_8 , CO_2 , NO y N_2 en función de los ciclos. El porcentaje de conversión de NO y la selectividad a N_2 se calcularon mediante las siguientes ecuaciones (Fino, 2008).

$$\% \text{NO} = \frac{\text{NO (f)}}{\text{NO (i)}} \times 100 \% \quad (1)$$

$$\% \text{N}_2 = \frac{2 \text{N}_2 \text{ (f)}}{\text{NO (i)}} \times 100 \% \quad (2)$$

3 Resultados y discusión

En la Fig. 1 se observan los resultados obtenidos en los análisis de TGA y DSC para las ferritas preparadas por el método de Sol-gel de auto combustión antes de ser calcinadas.

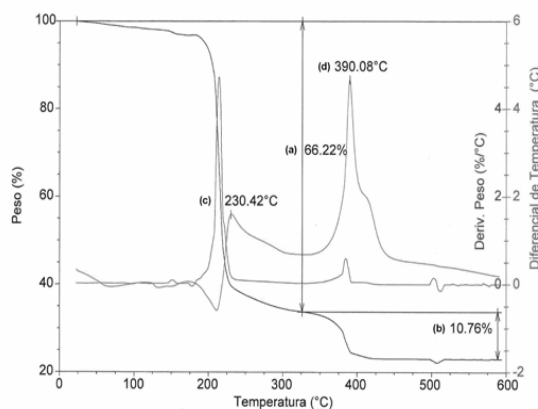


Fig. 1 DSC-TGA de la ferrita $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la curva TGA de la Fig. 1 de la ferrita $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se pueden distinguir dos etapas: (i) una disminución de peso que comienza antes de los 100°C y culmina alrededor 390°C y (ii) una disminución de peso a partir de 400°C . La primera disminución de peso, se puede asignar a un consumo de oxígeno por el proceso

$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$. La pérdida de peso a 200 °C está presente prácticamente en cada una de las muestras, por lo tanto, se podría atribuir a una oxidación de $Fe^{2+/3+} \rightarrow Fe^{3+}$. (Mathew T, 2002 y 2004) La segunda pérdida de peso, se debe probablemente a la eliminación del depósito de carbono acumulado en la superficie luego de producirse el proceso de combustión. (Zhenxing, 2000). En la curva DSC se pueden ver dos señales que aparecen alrededor de 225 y 380 °C, donde la señal a 220 °C corresponde a la pérdida de agua y es un proceso endotérmico, el pico 380 °C corresponde al proceso de auto combustión y es un proceso exotérmico. (Mathew, 2002).

En la Fig. 2 se muestran los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente, de las ferritas obtenidas por el método Sol-gel. En general para todas las ferritas sintetizadas se evidencian, señales definidas y de mediana intensidad, indicando que ellas presentan cierta cristalinidad, con respecto al patrón de $CoFe_2O_4$ reportado (El-Shobaky, 2007).

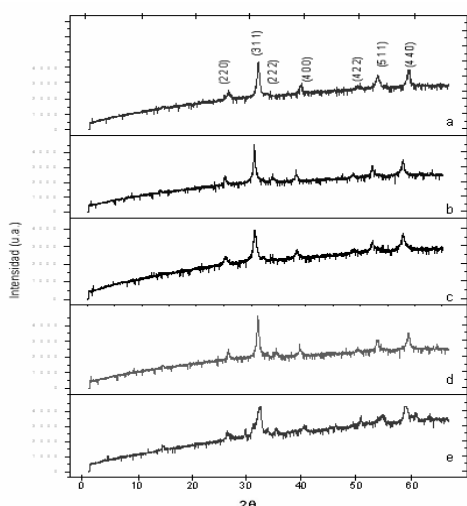


Fig. 2. Patrones de difracción de las nanopartículas de a. $CuFe_2O_4$, b. $Co_{0.2}Cu_{0.8}Fe_2O_4$, c. $Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$, d. $Co_{0.8}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ y e. $CoFe_2O_4$

Muestras cristalizan en una estructura cúbica de tipo espinela (El-Shobaky, 2007). Por otra parte se observa un ensanchamiento de las señales, esto se debe a que los sólidos están constituidos por partículas muy pequeñas, en este caso nanopartículas y esta técnica no posee la suficiente resolución, para este tipo de materiales.

La imagen de MEB de la Fig. 3, muestra la presencia de conglomerados esponjosos y porosos de partículas muy pequeñas interconectadas en la ferrita $Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$ producidos por la enérgica y rápida formación de gases durante el proceso de combustión permitiendo que se formen los poros. (Zhenxing, 2000).

A partir de la Fig. 3 se realizó un análisis morfológico de las muestras sintetizadas y se logró establecer un valor aproximado del tamaño de las partículas entre 100 y 200 nm.

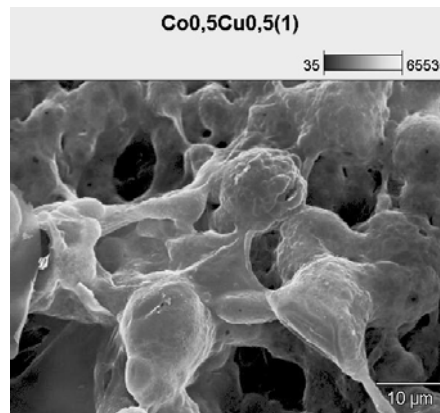


Fig. 3. Imagen MEB de $Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe_2O_4$

Los resultados del área superficial por el método BET se muestran en la Tabla 1, observándose que el área superficial de las nanopartículas de ferritas de Cu y de Co es superior e incluso llega a ser el doble para las ferritas mixtas de Cu y Co. Lo cual podría favorecer la reducción catalítica de NO_x al ofrecer una mayor superficie de contacto donde se lleve a cabo la reacción.

Tabla 1. Área superficial y tamaño promedio de las nanopartículas preparadas por el método Sol-gel de auto combustión

Muestra	BET-Área superficial (m^2/g)	Tamaño promedio (nm)
$CoFe_2O_4$	20,7	73
$Cu_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$	39.8	118
$Cu_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	30,3	140
$Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$	40.0	125
$CuFe_2O_4$	12,7	78

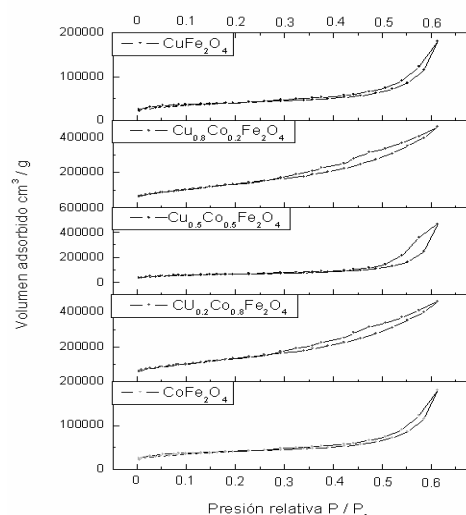


Fig. 4. Isotermas de adsorción de N_2 del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$

Las isoterma de adsorción de las nanopartículas de ferritas CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 y $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas por el método Sol-gel de auto combustión, son del tipo II a presiones parciales menores a 0,3 como se puede observar en la Fig. 4. Este tipo de isoterma corresponde a la presencia de microporosidad, mientras que a presiones parciales mayores a 0,3 se distinguen lazos de histéresis en todas ellas, esto se debe probablemente a la presencia de mesoporosidad. En general la isoterma tipo II corresponde a sólidos con poca porosidad. (Mathew, 2002).

En Fig. 5 se observan los perfiles de reducción en función de la temperatura de las ferritas (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 . En la Tabla 2 se resumen las Temperaturas de reducción de los metales presentes en el sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

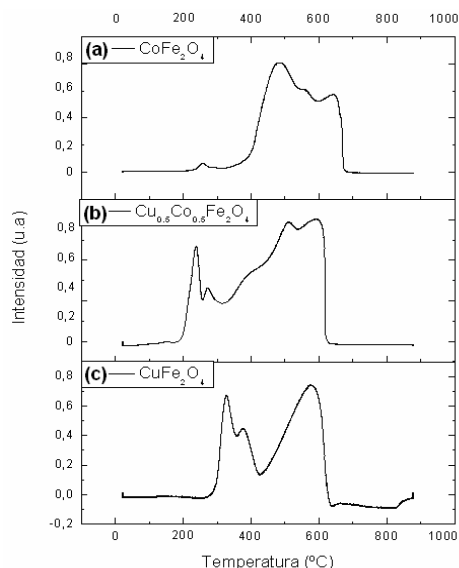


Fig. 5. Perfiles de reducción de las ferritas (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4

El primer pico P_1 , se observa en el intervalo de temperatura de 200 – 300 °C de la Fig.5 y se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$. En el intervalo de 250 – 350 °C se encuentra el segundo pico P_2 que corresponde a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. El tercer pico P_3 se observa a temperaturas entre 400 y 450 °C el cual es atribuido según (Mathew, 2002 y 2004) a la reducción de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, el cuarto pico P_4 entre 500 y 550 °C se debe a la reducción de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ debido a que se ha encontrado que la reducción de Fe^{3+} a hierro metálico no es un proceso directo, sino que va a través del Fe^{2+} como intermediario. La forma del perfil consiste de dos picos parcialmente superpuestos, en el cual el componente a altas temperaturas es el reflejo de la reducción a hierro metálico. Por último el pico P_5 entre 550 y 600 °C se debe a la reducción de $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ (Mark y Maier, 1996).

Tabla 2. Temperaturas de reducción de los metales presentes en el sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Pico	Reducción	Temperatura °C
P_1	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$	200 – 300
P_2	$\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$	250 – 350
P_3	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	400 – 450
P_4	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$	500 – 550
P_5	$\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$	550 – 600

En la Fig. 6 se presentan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Cu2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 .

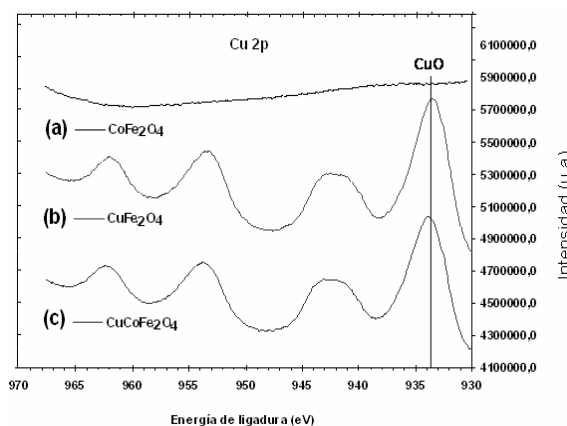


Fig. 6. Espectro de fotoemisión Cu 2p de (a) CoFe_2O_4 (azul), (b) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (roja) y (c) CuFe_2O_4 (morada)

En la Fig. 6 se puede notar, que la ferrita (c) CuFe_2O_4 muestra a señal principal a mas alta energía $933,4 \pm 0,2$ eV que corresponde a Cu2p, mientras que en el espectro de la ferrita (a) CoFe_2O_4 este pico no aparece, como era de esperar. En el caso de la ferrita (b) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ el pico principal que corresponde a Cu2p a aparece a $933,8 \pm 0,2$ eV en este espectro se puede ver que la intensidad y la posición del pico correspondiente a Cu2p no cambia con el contenido de Co, esto indica que la densidad de electrones del Cu sigue siendo la misma. En general en la Fig. 6 se observa una buena intensidad satélite en todos los valores de x de las ferritas (b) $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 alrededor de 933 eV indicando que la valencia del cobre es Cu^{2+} (Fujii, 1999).

En la Fig. 7 se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Fe2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 , resaltando las señales correspondientes a las especies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Fe, alrededor de 710,8 eV para las ferritas de CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 , siendo este valor típico de la especie Fe^{2+} , mientras que en el caso de la ferrita $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la señal se desplaza hacia 711.1 eV, lo que podría estar sugiriendo la aparición de la especie Fe^{+3} en la ferrita $\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (Mathew, 2004).

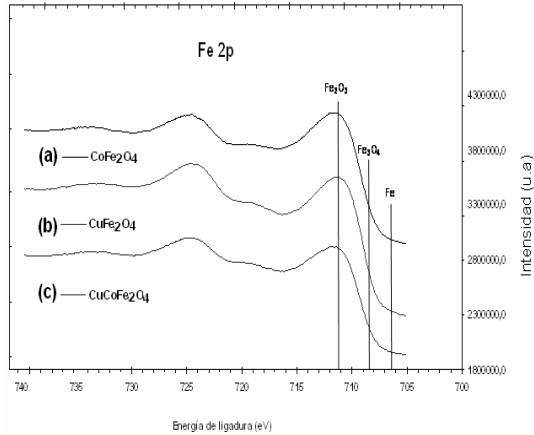


Fig. 7 Espectro de fotoemisión Fe 2p de (a) CoFe₂O₄ (azul), (b) Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ (roja) y (c) CuFe₂O₄ (morada)

En la Fig. 8 se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p de las ferritas CoFe₂O₄, Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ y CuFe₂O₄, identificándose las señales correspondientes a las especies CoO/Co₃O₄, CoFe₂O₄ y Co, para las ferritas (a) CoFe₂O₄ y (b) Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ 780,4 y 780,8 eV respectivamente. No obstante existe una interferencia analítica entre la señal de Co 2p3/2 y el Auger de Fe que dificulta el análisis de Co en presencia de Fe con radiación de Al K α . La cuantificación del Co en estas circunstancias se realiza empleando la componente Co2p1/2 no interferida. La posición de Co2p3/2 se estima mediante un método de resta de espectros que sin embargo no permite evaluar objetivamente la envolvente de la señal de Co.

Al comparar los resultados obtenidos en los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p, con los reportados previamente (Solymosi, 1991), es posible decir que la superficie de las nanopartículas de las ferritas estudiadas está constituida por los iones Co⁺² y Co⁺³ y que la contribución del Co⁺² es de alto spin, mientras que la contribución del Co⁺³ es de bajo spin. Los resultados obtenidos por medio de los espectros fotoelectrónicos de rayos X, son consistentes con los reportados (Mathew, 2004).

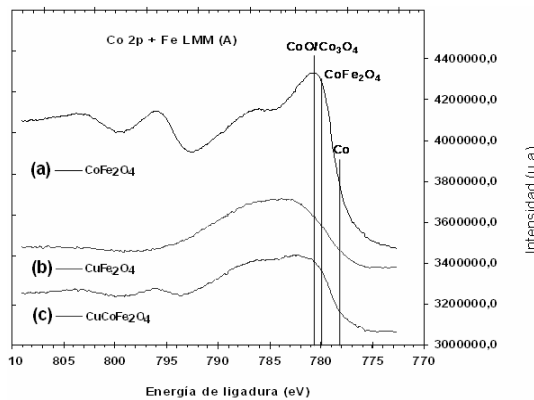


Fig. 8. Espectro de fotoemisión Co 2p de (a) CoFe₂O₄ (azul), (b) Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ (roja) y (c) CuFe₂O₄ (morada)

3.1 Actividad y selectividad

Es generalmente aceptado que la superficie de los sitios vacantes son los responsables de la descomposición del óxido nitroso (NO). La descomposición del NO ocurre principalmente en tres pasos: (1) la descomposición de N₂O en N₂, debido a la presencia de un sitio vacante ([]-H) y el oxígeno adsorbido en la superficie (OM), la desorción de la superficie de oxígeno por la combinación con otro átomo de oxígeno como gas de O₂ a la fase (2) o por reacción directa con otra molécula de N₂O (3). Los pasos (1) y (3) pueden ser irreversibles, mientras que (2) es reversible. (Russo 2006 y Fino D 2006 y 2008).

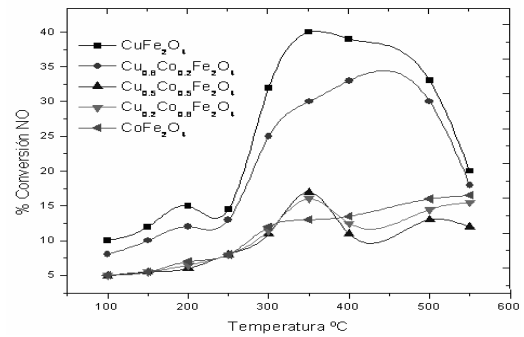
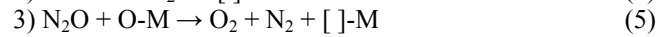
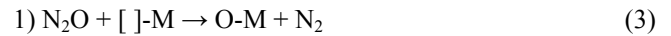


Fig. 9. Porcentaje de Conversión de NO en función de la temperatura del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$

En la Fig. 9 se comprueba que las nanopartículas de ferritas CuFe₂O₄ y Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄ son capaces de reducir el NO en una mezcla de gases, en un rango de temperatura de 250 a 550 °C, y alcanzar hasta un 35% de conversión. Esta conversión es relevante para futuras aplicaciones en la industria como catalizador. Hay que notar que la actividad catalítica se alcanza en las muestras estudiadas según la siguiente escala de valores: CuFe₂O₄ > Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄ > Co_{0.5}Cu_{0.5}Fe₂O₄ > Cu_{0.2}Co_{0.8}Fe₂O₄ > CoFe₂O₄. Estos resultados indican claramente que la contribución del cobalto en la formación de las ferritas mixta cobalto-cobre va acompañado de una disminución significativa de la actividad en del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$.

La diferencia en la actividad catalítica para la reducción catalítica selectiva de NO, de las ferritas podría explicarse debido a la naturaleza del calor de formación de los dos compuestos: CuFe₂O₄ y CoFe₂O₄. El proceso: CuO + Fe₂O₃ → CuFe₂O₄ es endotérmico (+21.2 kJ), pudiendo tener lugar durante la reacción la separación de las fases Cu₂O y Fe₂O₄, mientras que el proceso: CoO + Fe₂O₃ → CoFe₂O₄ es exotérmico (-24.7 kJ), por lo que este proceso no se espera para CoFe₂O₄. (Mathew T, 2002). En la Fig. 10 se muestran los porcentajes de selectividad en función de la temperatura con respecto a la formación de N₂. Se puede observar que la ferrita Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄ es la que alcanza un mayor porcentaje de selectividad. Estos

resultados son consistentes con las medidas de área superficial de la tabla 1, ya que según los resultados obtenidos a mayor área superficial de la ferrita mixta, mayor es el porcentaje de selectividad a N_2 que se alcanza para la RCS-HC.

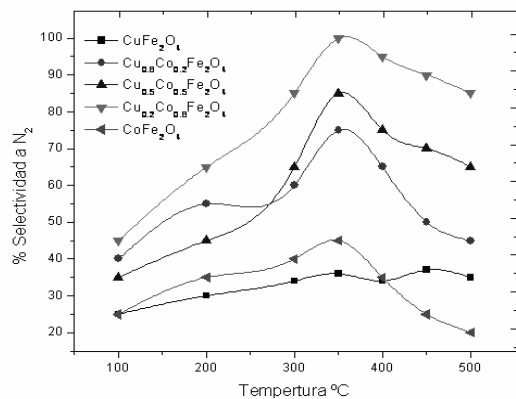


Fig. 10 Porcentajes de Selectividad a N_2 en función de la temperatura del sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$

En la Fig. 10, se observa el aumento de los porcentajes de selectividad hacia la formación de N_2 , que siguen las ferritas mixtas de cobre y cobalto a medida que se incrementa la concentración de Co de $x = 0,2$ a $0,8$ en el sistema $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, este efecto podría explicarse de la siguiente forma; Cuando el Cu y el Co se encuentran en contacto, los diferentes pasos de la reacción ocurren secuencialmente sobre cada metal, resultando una mayor selectividad a N_2 comparado con los catalizadores mono metálicos. La participación simultánea de estos metales en el mecanismo de reducción, explica el por qué el efecto sinérgico, es solo observado en las ferritas mixtas de $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ y no en las de $CoFe_2O_4$ y $CuFe_2O_4$. (Gómez, 2005).

Las diferencias observadas entre los porcentajes de selectividad a N_2 en función de la temperatura para las nanopartículas de las ferritas $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ en la Fig. 10, podrían deberse fundamentalmente a un efecto sinérgico, entre los metales de transición involucrados, en este caso Cu, Co y Fe, lo que podría explicarse como una competencia a través de los mismos sitios activos por el hecho que cada uno de estos metales, es particularmente efectivo para la reducción de NO (Perez; Farias, 2005). Además podría sugerirse que este comportamiento puede ser debido a la influencia de los metales Cu y Co, indicando así, que la composición de la ferrita es un factor decisivo para su actividad catalítica y la existencia de un efecto sinérgico entre los iones de los metales en la forma Cu-Co y Cu-Fe en la superficie activa de la ferrita. (Gómez, 2005).

4 Conclusiones

Las nanopartículas de ferritas $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ son activas para la RCS-HC, en un rango de temperatura entre 250 y 500 °C, alcanzando una conversión de NO máxima de 40%, para la ferrita de $CuFe_2O_4$ y una selectividad hacia la forma-

ción de N_2 de hasta un 100% a 350 °C para la ferrita de $Cu_{0.2}Co_{0.8}Fe_2O_4$, sugiriendo que existe un efecto sinérgico entre los metales de transición involucrados en este caso Cu, Co y Fe que favorece el porcentaje de selectividad hacia la formación de N_2 en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx.

Agradecimientos

Este presente trabajo ha sido realizado con el apoyo del CDCHTA-ULA, financiamiento proyecto C-1631-08-05-ED.

Referencias

- El-Shobaky, 2007, Effect of Li_2O and CoO -doping of CuO/Fe_2O_3 system on its surface and catalytic properties, Applied Surface Science, Vol 253, pp. 9407 – 9413.
- Fino D, 2006, Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, Journal of Catalysis, Vol. 242, pp. 38 – 47.
- Fino D, 2008, Removal of NO_x and diesel soot over catalytic traps based on spinel-type oxides, Powder Technology Vol. 180 pp. 74 – 78.
- Fujii T, Groot F, 1999, In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO_2 -assisted molecular-beam epitaxy, Physical Review B, Vol. 59 pp. 3195 – 3202.
- Gómez O, 2005, Pollution by nitrogen oxides, Environment International, Vol. 31, pp. 445 - 467.
- Jiang J, 2007, A facile method to the $Ni_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$ nanocrystalline via a refluxing route in ethylene glycol, Materials Letters, Vol. 61, pp. 3239 – 3242.
- Mark M, Maier W, 1996, Factors Influencing the Decomposition of CO_2 in AC Fan-Type Plasma Reactors: Frequency, Waveform, and Concentration Effects, Journal of Catalysis, Vol. 164, pp. 122 - 130.
- Mathew T, 2004, Selective Catalytic Synthesis of 2-Ethyl Phenol over $Cu_{1-x}Co_x Fe_2O_4$, Catalysis Letters, Vol 93, pp. 3-6.
- Mathew T, 2002, Cu-Co Synergism in $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$ Catalysis and XPS Aspects, Journal of Catalysis, Vol 210, pp. 405 – 412.
- Perez A y Farias N, 2005, The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods, Journal of Catalysis, Vol. 40, pp. 2089–2099.
- Russo F, 2006, CNG engines exhaust gas treatment via Pd-Spinel-type-oxide catalysts, Catalysis Today, Vol. 117, No. 4, pp. 559 – 563.
- Solymosi F, 1991, Catalytic reaction of CH_4 with CO_2 over alumina-supported, Catalysis Letter, Vol. 11, pp. 149 – 153.
- Zhenxing, 2000, Synthesis of nanocrystalline $NiCuZn$ ferrite powders by Sol-gel auto-combustion method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 208, pp. 55 – 60.

Recibido: 11 de octubre de 2010

Revisado: 14 de marzo de 2011