



**UNIVERSIDAD CATOLICA DE TEMUCO
FACULTAD DE INGENIERÍA**

**REDUCCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN PRODUCIDA POR MATERIAL
PARTICULADO, A PARTIR DE COMPUESTOS GASEOSOS ORGÁNICOS (COV
Y HAPs) EN SISTEMA DE COMBUSTIÓN DE BIOMASA FORESTAL, CON EL
USO DE CATALIZADORES DE OXIDACIÓN EN BASE A HIERRO (Fe), COBRE
(Cu) Y MANGANESO (Mn) SOPORTADOS EN TITANIA (TiO₂).**

Por

VIVIANA ALEJANDRA MUÑOZ RAMIREZ

Trabajo de Titulo presentado a la
Facultad de Ingeniería de la Universidad Católica de Temuco
Para Optar al Grado de Ingeniero Ambiental

- Temuco, 2005 -

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE TEMUCO
FACULTAD DE INGENIERÍA.

COMISIÓN EXAMEN DE GRADO.

El examen de grado ha sido realizado en la Escuela de Ciencias Ambientales.

Profesor Patrocinante:

Nelson Alarcón Pulido.
Dr. Ingeniería Química.
Universidad Católica de Temuco.

Profesor Co -Patrocinante:

Javier Quispe
Dr. Ingeniería Química.
Universidad Católica de Temuco.

Secretario Académico de la Escuela:

Ximena Pettit
Dr. Ingeniería Química.
Universidad Católica de Temuco.

Temuco, Octubre del 2005

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por siempre sentirlo a mi lado y por haberme permitido tener todas las condiciones favorables para realizar mis estudios. También le agradezco la familia que me entregó, con la cual siempre he contado en buenos y malos momentos, gracias a mis padres Manuel Muñoz y María Ramírez, hermanos Karen y Nano, sobrinos, cuñados, abuelos y tíos, que a la distancia me entregaron su cariño y apoyo que me permitieron cumplir todas mis metas.

Agradezco también a mis amigas Fernanda, Kathy, Jéssica y Poli, que se convirtieron en mi familia y apoyo en la Universidad. Gracias a mi amiga de toda la vida Pamela por siempre tenerme presente a pesar de los años y distancia.

Gracias a todos los profesores que tuve durante los años que pase en la Universidad, en especial a Don Nelson Alarcón quien confió en mí para ser parte de su proyecto.

Finalmente Agradezco a la Universidad Autónoma de México, en especial a Profesor Gustavo Fuentes Zurita, y a todos los compañeros mexicanos quienes me recibieron y ayudaron para que este trabajo se realizara.

INDICE

INDICE DE CONTENIDOS.....	i
INDICE DE FIGURAS.....	iii
INDICE DE TABLAS.....	v
RESUMEN	vi
ABSTRACT.....	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
Hipótesis.....	4
Objetivos.....	5
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	6
Uso y Combustión de la leña.....	6
Proceso de Combustión.....	7
Propiedades Físico Químicas de la Leña.....	8
Características del Oxidante.....	11
Etapas del Proceso de Combustión.....	12
Requerimientos para una Combustión Completa.....	13
Equipos de Combustión.....	13
Catálisis.....	16
Tipos de Catalizadores.....	19
Preparación y Caracterización de los Catalizadores.....	21
Influencia de la Temperatura en la preparación de los catalizadores.....	25
Comportamiento Térmico de los Catalizadores.	26
Desactivación de los Catalizadores.....	27

Características de los Óxidos de Hierro, Cobre y Manganeso soportados sobre TiO ₂	28
Distintos usos de los Catalizadores Investigados.....	33
3. MATERIALES Y MÉTODO.....	37
Equipo de laboratorio.....	37
Preparación de los Catalizadores.....	40
Medición de la Actividad Catalítica.....	41
Caracterización de los catalizadores.....	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
Preparación de los Catalizadores.....	46
Pruebas de Combustión.....	48
Caracterización de los Catalizadores.....	55
5. CONCLUSIONES.....	89
6. BIBLIOGRAFÍA.....	93
7. ANEXOS.....	101

INDICE DE FIGURAS

Número	Descripción	Página
1	Diagrama de flujo del sistema utilizado para realizar las pruebas de combustión	37
2	Combustión del metano y naftaleno utilizando como catalizador TiO_2 al 100%	48
3	Combustión del naftaleno (a) y metano (b), utilizando como catalizador 1%, 3% y 5% de Cu/TiO_2 .	49
4	Combustión del naftaleno (a) y metano (b), utilizando como catalizador 1%, 3% y 5% de Fe/TiO_2 .	50
5	Combustión del naftaleno (a) y metano (b), utilizando como catalizador 1%, 3% y 5% de Mn/TiO_2 .	52
6	TPD de amoníaco del catalizador TiO_2 puro antes de la reacción	55
7	TPD de amoníaco del catalizador 1% Fe/TiO_2 puro antes de la reacción	56
8	TPD de amoníaco del catalizador 5% Fe/TiO_2 puro antes de la reacción	56
9	TPD de amoníaco del catalizador 1% Cu/TiO_2 puro antes de la reacción	57
10	TPD de amoníaco del catalizador 5% Cu/TiO_2 puro antes de la reacción	57
11	TPD de amoníaco del catalizador 1% Mn/TiO_2 puro antes de la reacción.	58
12	TPD de amoníaco del catalizador 5% Mn/TiO_2 puro antes de la reacción	58
13	TPD de amoníaco de la zeolita usada como patrón	59
14	TG (% peso) y DTA (milivolts) del soporte puro TiO_2 antes de la reacción (fresco)	68

15	TG (% peso) y DTA (milivolts) del soporte puro 1% Fe/TiO ₂ (a) y 5% Fe/TiO ₂ (b) antes de la reacción (fresco)	69
16	TG (% peso) y DTA (milivolts) del soporte puro 1% Cu/TiO ₂ (a) y 5% Cu/TiO ₂ (b) antes de la reacción (fresco)	70
17	TG (% peso) y DTA (milivolts) del soporte puro 1% Mn/TiO ₂ (a) y 5% Mn/TiO ₂ (b) antes de la reacción (fresco)	71
18	Perfil XRD del catalizador TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	76
19	Perfil XRD del catalizador 1% Fe/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	77
20	Perfil XRD del catalizador 3% Fe/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	77
21	Perfil XRD del catalizador 5% Fe/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	78
22	Perfil XRD del catalizador 1% Cu/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	78
23	Perfil XRD del catalizador 3% Cu/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	79
24	Perfil XRD del catalizador 5% Cu/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	79
25	Perfil XRD del catalizador 1% Mn/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	80
26	Perfil XRD del catalizador 3% Mn/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	80
27	Perfil XRD del catalizador 5% Mn/TiO ₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C	81
28	Porcentaje de conversión de CO con el catalizador 5% Fe/TiO ₂	85
29	Porcentaje de conversión de CO con el catalizador 5% Cu/TiO ₂	85
30	Porcentaje de conversión de CO con el catalizador 5% Mn/TiO ₂	86

INDICE DE TABLAS

Número	Descripción	Página
1	Estimación de generación de material particulado a partir de distintos porcentajes de humedad en la leña.	10
2	Distribución de venta de leña en Temuco y Padre Las Casas, según su porcentaje de humedad.	11
3	Composición de la mezcla modelo.	38
4	Resumen de la conversión obtenida con los distintos catalizadores.	53
5	Áreas superficiales de catalizadores sin reacción o frescos calcinados a 500°C y de aquellos usados en la reacción de combustión.	65
6	Resumen de análisis de DTA para los catalizadores antes y después de la reacción de combustión del metano y naftaleno	72
7	Resumen de la eficiencia de los 3 mejores catalizadores para la eliminación de CO	86
8	Características de los compuestos usados para prepara los catalizadores	101
9	Gramos de los distintos compuestos para preparar 100 g de catalizador.	102
10	Acidez normalizada de distintos catalizadores usados en la combustión de naftaleno y metano.	102
11	Fases cristalinas encontradas en los distintos catalizadores	103

RESUMEN

Hoy en día la contaminación atmosférica afecta a muchas ciudades de Chile, la macroregión sur en general está siendo afectada por este tipo de contaminación producida por el material particulado generado principalmente por la calefacción domiciliar basada en leña. Cuando la combustión de esta es incompleta se producen contaminantes como monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles COVs, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), material particulado (MP), óxido de azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x), los que producen enfermedades que van de simples alergias hasta graves problemas respiratorios. La combustión incompleta de la leña se debe a varios factores relacionados con las características de la leña y las tecnologías existentes, entre ellas las chimeneas, salamandras, cocinas a leña, las que son ineficientes; también están la combustión lenta y estufa catalítica, que presentan una mayor eficiencia. Con respecto a esto, la estufa catalítica, una de las tecnologías más eficientes, utiliza generalmente catalizadores en base a metales nobles, los que son más costosos e inestables térmicamente. Por esta razón surge la necesidad de buscar catalizadores más económicos, pero que sean tan o más eficientes que los en base a metales nobles. Por lo anterior es que en esta investigación se han usado catalizadores en base a Fe, Cu y Mn soportados sobre Titania (TiO₂), con una concentración del 1, 3 y 5 % en peso de la fase activa, que buscan disminuir la formación de material particulado. Los catalizadores antes mencionados fueron preparados por impregnación húmeda incipiente y se utilizaron para reducir los contaminantes de una mezcla modelo que simula las emisiones producidos en una estufa a leña, los contaminantes utilizados fueron metano (compuesto orgánico volátil), naftaleno (hidrocarburo aromático policíclico), precursores del material particulado (PM10),

monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), aire y nitrógeno gaseoso (N₂). Estos catalizadores fueron colocados en un reactor cuya salida está conectada a un cromatógrafo gaseoso, que permite obtener el porcentaje de eliminación de estos contaminantes. También se realizó una caracterización de los catalizadores para conocer el área superficial, acidez, comportamiento del peso con la temperatura y las fases cristalinas, mediante adsorción de N₂ a 77°K, TPD de amoníaco, TG y DTA y Difracción de rayos X (XRD), respectivamente. Adicionalmente se midió la capacidad de los mejores tres catalizadores (5% Fe/TiO₂, 5% Cu/TiO₂ y 5% Mn/TiO₂), en la conversión del monóxido de carbono.

Como resultado se obtuvo que el catalizador más eficiente al momento de eliminar el metano y naftaleno fue el 5% Fe/TiO₂ cuya conversión del 90% del naftaleno se obtuvo a los 263°C, y el metano a los 516°C, contrariamente el menos eficiente fue el 1% Mn/ TiO₂ que convirtió el 90% del naftaleno y metano a los 321°C y 781°C, respectivamente. Al realizar las pruebas de conversión del CO se obtuvo que el 5% Cu/TiO₂ es capaz de eliminar el 97% de CO cerca de los 500°C, a diferencia del 5% Fe/TiO₂, que solo es capaz de convertir cerca del 50% del CO a los mismos 500°C. A partir de la caracterización se obtuvo que el catalizador 5% Fe/TiO₂ (eficiente para eliminar metano y naftaleno), es el que tiene mayor área superficial con 16.39 m²/g, mayor acidez normalizada con 0.346, estable en su peso a medida que aumenta la temperatura y presenta fases cristalinas TiO₂ anatasa y hematita (Fe₂O₃). El 5% Cu/TiO₂ quien fue más eficiente al momento de eliminar el CO presentó un área superficial de 15.57 m²/g, una baja acidez normalizada de 0.169 y presenta las fases anatasa y CuO. De aquí se puede concluir que el área superficial, la acidez del catalizador, la estabilidad del peso y estabilidad térmica junto al método de preparación y temperatura de calcinación son factores muy importantes al momento de

eliminar contaminantes como COVs, HAPs y CO, que son precursores del material particulado.

Es así que catalizadores como 5% Fe/TiO₂ y 5% Cu/TiO₂ son eficientes al momento de reducir los contaminantes producidos por la combustión incompleta de la leña, por lo cual se recomienda continuar con su investigación, para su posterior implementación en los equipos de combustión y así transformarse en una solución alternativa para mitigar la contaminación de la macro región sur de Chile.

ABSTRACT

Nowadays the atmospheric pollution affects many cities of Chile; the south region in general is being affected by this type of pollution made mainly by particle material produced by domiciliary heating, specifically the one based on firewood. When the combustion of it is incomplete pollutants are made such as: carbon monoxide (CO), volatile organic compounds COVs, aromatic polycyclical hydrocarbons (HAPs), precursors of particle material (MP), oxide of sulfur (SO₂), nitrogen oxides (NO_x). These are the ones that produce illnesses that go from simple allergies to serious breathing problems. The incomplete combustion of the firewood is due to several factors related to the characteristics of the firewood and the inefficient existent technologies, among them the chimneys, salamander stoves, firewood stoves, slow combustion and catalytic stoves. The catalytic stove generally uses catalysts in bases of noble metals; therefore these are more expensive and more thermally unstable. For this reason comes up the necessity of looking for more economic catalysts but they must be so or more efficient than the ones based on noble metals. From the mentioned above is that in this investigation catalysts have been used based on Fe, Cu and Mn supported on Titania, with a concentration of the 1.3 and 5% in weight of the active phase that they search to decrease the formation of particle material. The catalysts previous mentioned were prepared by humid incipient impregnation and they were utilized to reduce the pollutants of a model mixture that simulates the produced in a stove of firewood, the pollutants used were methane (Volatile organic compound), naphthalene (Aromatic polycyclical hydrocarbon), precursors of the particle material, carbon monoxide(CO), carbon dioxide (CO₂), air and gaseous nitrogen (N₂). These catalysts were placed in a reactor which output was connected to a gaseous chromatograph

that allowed obtaining the percentage of elimination of these pollutants. Also it was made a characterization of the catalysts to know the superficial area, acidity, behavior of the weight with the temperature and the crystalline phases, by means of adsorption of N_2 at 77°K, TPD of ammonia, TG and DTA and Diffraction of X rays (XRD), respectively. Additionally the capacity of the best three catalysts was measured (5% Fe/TiO₂, 5% Cu/TiO₂ and 5% Mn/TiO₂), in the conversion of the carbon monoxide.

As a result it was obtained that the most efficient catalyst to the moment of eliminate the methane and naphthalene was 5% Fe/TiO₂ which conversion of 90% of the naphthalene was obtained to 263°C, and the methane at the 516°C, contrarily the less efficient one was 1% Mn/TiO₂ that converted 90% of the naphthalene and methane to 321°C and 781°C, respectively. When these tests were made of conversion from the CO, it was obtained that 5% Cu/TiO₂ was able to eliminate 97% of CO near the 500°C, in contrast to 5% Fe/TiO₂ that alone was able to convert near 50% from the CO to the same 500°C ones. From the characterization it was obtained that the catalyst 5% Fe/TiO₂ (efficient enough to eliminate methane and naphthalene), was the one that had a bigger superficial area with 16.39 m²/g, a highly normalized acidity with 0.346, stable in its weight as at the same time increased the temperature and it presented crystalline phases TiO₂ anatasa and hematin (Fe₂O₃). 5% Cu/TiO₂ which it was more efficient to the moment of eliminate the CO presented a superficial area of 15.57 m²/g, a low normalized acidity of 0.169 and it presented the phases anatasa and CuO. From here you can conclude that the superficial area, the acidity of the catalyst, the thermal weight stability and along with the preparation method and temperature of calcinations are very important factors to the moment of eliminate pollutants as COVs, HAPs and CO, precursors of the particle material.

Therefore the catalysts such as 5% Fe/TiO₂ and 5% Cu/TiO₂ are efficient to the moment of reducing the pollutants produced by the incomplete combustion of firewood, that is why it is recommended to continue with its investigation, to its later implementation in the combustion equipments and then become one of the solutions to mitigate the pollution of the macro south region of Chile.

1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos años ha existido una preocupación creciente por los daños continuos que ocurren sobre el medio ambiente debido a las actividades humanas. Es así como se hacen esfuerzos por reducir el impacto ambiental que el “progreso” provoca sobre nuestro planeta. Uno de estos daños es la contaminación atmosférica, que hoy en día está afectando a las grandes ciudades del mundo. Nuestro país no está exento de estos problemas, registrándose cada año, principalmente en la época de invierno, grandes daños al ambiente y por ende a la salud de las personas. La ciudad de Temuco no está alejada de los problemas antes descritos, en donde se registraron, de acuerdo a organismos gubernamentales, que las emisiones de material particulado, sobrepasaron la norma de 150 mg/m^3 durante 15 ocasiones en el año 2004, provocada principalmente por la mala combustión de la leña, que según estudios realizados (Universidad de Concepción, 2002), indican que es el combustible más utilizado en la macro región sur de Chile, alcanzando un consumo, sólo en la IX región a 1.4 ton/año/persona.

A pesar de los beneficios de la combustión como fuente de energía, esta genera también contaminantes. Entre los principales contaminantes que se producen están: monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), los compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), y material particulado (MP) (Pina *et al*, 2001). Estos contaminantes producen enfermedades como: irritación de las mucosas, conjuntivitis, irritabilidad, bronquitis, enfisema pulmonar, hasta graves problemas como mutagénesis y carcinogénesis.

Se ha buscado de distintas maneras disminuir la emisión de los contaminantes producidos por la combustión incompleta de leña, como por ejemplo usando estufas de doble cámara, estufas a “pellets” y estufas catalíticas, estas dos últimas sólo existen en Europa y Norteamérica. Con respecto a los equipos de combustión catalíticos tienen la ventaja, además de tener un costo razonable, que dependiendo del catalizador, la combustión de los gases de madera es posible a temperaturas muy bajas (270°C), por lo que las disminuciones de temperatura ocurrida tanto en la etapa de encendido del equipo como en la carga de combustible, no afectan mayormente el proceso de combustión, otorgando menor grado de emisiones contaminantes. Una de las principales características de los catalizadores de oxidación es que son capaces de mejorar la combustión transformando completamente el contaminante a dióxido de carbono y agua (Reyes *et al*, 2000).

Los catalizadores utilizados se clasifican en dos tipos, óxidos metálicos y metales nobles. Los catalizadores generalmente empleados para reducir las emisiones de contaminantes han sido por excelencia aquellos en base a metales nobles como Pt, Pd, Au, Rh y Ag, soportados sobre materiales como SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 , sin embargo, debido al alto costo que estos tienen y a su desactivación por inestabilidad térmica (sinterización) o por depositación de carbón es necesario investigar catalizadores de menor costo, más estables y menos propensos a la desactivación. Estos son los óxidos metálicos que se caracterizan por su alta movilidad electrónica y estado de oxidación positiva. Los catalizadores de óxidos metálicos son estables encontrándose dentro de este grupo los metales alcalinos, alcalinos térreos, tierras raras y actínidos. Los óxidos de estabilidad intermedia incluyen los de Fe, Co, Ni, Cd, Sb y Pb. (Garetto, *et al*, 2001). Es por esto que surge la opción de usar catalizadores como son los óxidos de Mn, Fe, Cu, entre otros, que comprenden una

alternativa más económica para la reducción y/o la destrucción de los contaminantes. Estos metales pueden estar soportados por lo que es importante considerar también, las propiedades del soporte que tiene que cumplir con las siguientes condiciones: Debe ser estable térmicamente, durables, es decir, que no se desactiven rápidamente, área superficial activa, que permita un buen contacto entre él y la fase activa y finalmente debe ser resistente a la contaminación (Germain, 1980).

Los catalizadores pueden ser ácidos o básicos. Los sitios ácidos, como cationes metálicos (ácidos de Lewis), promueven las reacciones de craqueo de hidrocarburos aromáticos, como naftaleno, y cumplen la función de adsorber los hidrocarburos, provocando la destrucción de la molécula dando lugar a especies más livianas y a una depositación de coque sobre la superficie catalítica. Por otro parte, las superficies de carácter básico favorecen la gasificación del coque depositado así como también la reacción de vapor de agua con monóxido de carbono que es un producto de la descomposición térmica de los hidrocarburos, reacción conocida como “*shift*” (Alarcón, 2001).

Por ser los catalizadores capaces de mejorar el proceso de combustión evitando la formación de sustancias contaminantes, proporcionando un mecanismo de reacción que permite conducir la combustión hacia la producción de sustancias menos nocivas ambientalmente, como CO₂ y vapor de agua, es que se usa como una tecnología para contribuir a la solución de la contaminación atmosférica existente en Temuco y en la macro región sur de Chile.

1.2. HIPOTESIS DE TRABAJO.

Existe un catalizador, formado por óxidos de Cobre (Cu), Manganeseo (Mn), o Hierro (Fe), soportados en un sólido ácido como es el Óxido de Titanio (TiO_2), capaz de reducir los contaminantes, Monóxido de Carbono (CO), Compuestos Orgánicos Volátiles COVs, Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos HAPs y Material Particulado MP, presentes en las emisiones de combustión de la madera.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener un catalizador de menor costo, comparado con aquellos basados en metales nobles, para la reducción del material particulado, que se forma a partir de compuestos como, monóxido de carbono, hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos volátiles, existentes en las emisiones de estufas de combustión de leña. A partir de materias primas abundantes en Chile, esto es en base a cobre, hierro y manganeso soportados en óxido de titanio.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Preparar catalizadores en base a Cu, Fe y Mn soportados en TiO_2 , mediante el método de impregnación incipiente, para obtener mezclas al 1, 3 y 5% en peso de metal sobre TiO_2 .
- Realizar ensayos de combustión catalítica en aire, para todas las mezclas preparadas, de contaminantes tales como; monóxido de carbono, metano y naftaleno, a distintas temperaturas de reacción.
- Encontrar un catalizador, que permita la mayor conversión a CO_2 y H_2O en la combustión de una mezcla modelo de efluentes de combustión de madera: CO , CH_4 , C_{10}H_8 , CO_2 , O_2 y N_2 de balance.
- Caracterizar los catalizadores mediante técnicas disponibles para el análisis de los catalizadores más atractivos desde el punto de vista de su actividad.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. La Leña, su uso y combustión.

La combustión de leña es la forma más importante de calefacción y cocción de alimentos en la macro región sur de nuestro país. El uso de tecnologías de combustión obsoletas han provocado graves problemas de contaminación del aire por material particulado. En la ciudad de Temuco en el año 2004 se midió esta contaminación, advirtiéndose la superación del límite permitido de 150 mg/m^3 (Cantidad determinada en el Decreto Supremo N° 59 de 1998 de la Secretaria General de la Presidencia) en 15 ocasiones (Diario Austral, 2005), lo que provoca grandes daños al medio ambiente y por ende a la población que debe soportar diariamente, durante la época invernal, los molestos humos que pueden provocar enfermedades que van desde alergias hasta trastornos respiratorios mucho más graves. Tan importante es el consumo de leña que ha alcanzado cifras en la IX región de la Araucanía de hasta 1.4 toneladas/año/persona (Kausel, 2001). La contaminación atmosférica en Temuco se ha convertido, durante los últimos años, en una constante preocupación de las autoridades del gobierno y la comunidad. Es así como en la Política Ambiental de la región de la Araucanía se han incluido compromisos para atacar el problema dado los efectos negativos que esta situación acarrea para la salud de las personas (Westholff, 2003).

La combustión de la biomasa forestal causa grandes problemas cuando esta no es completa, las principales razones por lo cual esto ocurre son:

- El alto contenido de humedad que posee la leña (Alarcón, 2003).
- Poca disponibilidad de oxígeno capaz de quemar el humo (Alarcón, 2003).
- Baja temperatura en el hogar de la estufa (Alarcón, 2003).
- Poca turbulencia en el interior del equipo de combustión, así como la baja permanencia de los gases en estos, lo que da indicio de una tecnología ineficiente (Alarcón, 2003).

Los principales contaminantes que se producen en la combustión de la leña son: monóxido de carbono (CO), dióxido de Azufre (SO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en menor cantidad, compuestos orgánicos volátiles (COVs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), ambos precursores del material particulado (MP), todos estos contaminantes causan graves problemas al medio ambiente y por ende a la salud de las personas, que año a año se ven afectadas con diferentes enfermedades que pueden ir desde simples alergias a graves problemas pulmonares.

2.2. Proceso de combustión de la leña.

En el proceso de combustión se consideran dos factores principales:

- Las propiedades fisicoquímicas del combustible en este caso leña
- La oxidación que es efectuada por el aire.

2.2.1. Propiedades físico químicas de la leña.

a) Composición química elemental de la leña.

La composición química elemental nos indica que la madera seca, libre de agua, es un combustible rico en carbono (50.5%) e hidrógeno (6.0%). El resto corresponde a oxígeno (42.4%) (Alarcón, 2003). Esta composición elemental no sufre mayores variaciones en las diferentes especies de madera, como por ejemplo roble, eucalipto, aramo, etc. Las propiedades de combustión de las variadas especies se diferencian principalmente por diferentes densidades, porosidades y contenidos de humedad.

b) Elementos estructurales de la leña.

La leña posee un alto contenido de agua (25%) lo que provoca que al usarla como combustible con un alto porcentaje de humedad, aumente la cantidad de material particulado emitido. La humedad o el agua al interior de la madera se almacena en las cavidades de las células muertas y en las paredes celulares. El agua en la madera fresca representa aproximadamente la mitad de su peso. (Universidad de Concepción, 2002).

Los compuestos orgánicos de la madera son principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. Una pequeña fracción corresponde a resinas. En el proceso de combustión la lignina se transforma principalmente en carbono fijo. Los otros compuestos se liberan como elementos volátiles. (Universidad de Concepción, 2002).

c) Poder calorífico de la leña.

El poder calorífico de un combustible es la cantidad de energía que se produce en la combustión completa de una unidad de masa o de volumen. Este varía en función del contenido de humedad que posea y del tipo de leña utilizada. La madera libre de agua posee un poder calorífico de hasta 4.400 Kcal/kg, este valor se reduce aproximadamente a unas 3.500 kcal/kg en la madera secada al aire con un 20% de humedad residual. A mayor contenido de humedad, el poder calorífico se reduce sustancialmente (Universidad de Concepción, 2002).

Como se puede observar las características físicoquímica de la leña están relacionadas en menor o mayor medida con la humedad que esta posee. Esta humedad es uno de los principales factores que producen que aumente la concentración de material particulado. Es así como en un estudio realizado en Temuco y Padre las Casas en donde se estimó la emisión de material particulado que generaba la leña con distintos tipos de porcentajes de humedad (Universidad de Concepción, 2002), se encontró que a medida que aumentaba el porcentaje de humedad en la leña se incrementaba también la cantidad de material particulado. Esto se observa en la siguiente tabla:

Tabla N° 1: Estimación de generación de material particulado a partir de distintos porcentajes de humedad en la leña.

Porcentaje de Humedad en Base Seca	Emisión g MP/h
0 – 25 %	9,75
25 – 50 %	22,50
50 – 75 %	92,57
75 – 100 %	182,59
100 – 125 %	272,81
125 – 150 %	362,93

Fuente: Universidad de Concepción, 2002, “Priorización de medidas de reducción de emisiones por uso residencial de leña para la gestión de la calidad del aire en Temuco y Padre Las Casas”,

Esto no tendría mayor importancia si la leña que se vendiese tuviera un porcentaje de humedad entre 0 y 25%, cosa que es muy difícil por el clima existente en el sur de Chile y por la nula fiscalización que existe de la leña que se comercializa. Es así como en el mismo estudio se investigó acerca de la relación entre el porcentaje de humedad de la leña y su venta, lo que se resume en la siguiente tabla.

Tabla N° 2: Distribución de venta de leña en Temuco y Padre Las Casas, según su porcentaje de humedad.

Porcentaje de Humedad en Base Seca	Venta de leña m ³ estéreo/año
0 – 25 %	3.704
25 – 50 %	88.896
50 – 75 %	122.232
75 – 100 %	281.505
100 – 125 %	62.968
125 – 150 %	7.408
TOTAL	566.713

Fuente: Universidad de Concepción, 2002, “Priorización de medidas de reducción de emisiones por uso residencial de leña para la gestión de la calidad del aire en Temuco y Padre Las Casas”.

De ambas tablas podemos rescatar que la leña que más se vende es la que posee un porcentaje de humedad que va entre el 75 – 100 %, la cual está aportando 182,59 g de MP por hora.

2.2.2. Características del oxidante.

La deficiencia de oxígeno produce una combustión incompleta y muchos productos indeseables desde el punto de vista ambiental. Sin embargo, un exceso de aire enfría el sistema produciendo el mismo efecto. Los requerimientos de aire dependen de las características físico-químicas del combustible. La eficiencia del proceso de combustión y el sistema como un todo, depende de la temperatura y oxígeno disponible.

2.3. Etapas del proceso de combustión.

a) Calentamiento y secado, evaporación del agua (100 – 250°C).

Es el calentamiento superficial de la leña a partir del calor producido por las llamas lo que provoca la evaporación del agua. (Universidad de Concepción, 2002).

b) Pirólisis de hemicelulosa, celulosa y lignina (250 – 500°C).

La pirólisis se lleva a cabo habitualmente a temperaturas que van entre 400 °C y 800 °C. A estas temperaturas los residuos se transforman en gases, líquidos y cenizas sólidas denominadas “coque” de pirólisis (Organización HCWH, 2002).

c) Reacción de oxidación del carbón producido durante la pirólisis.

Al liberarse completamente la materia volátil de la madera, permanece como producto residual el carbón sólido junto a la ceniza no combustible. El carbón es un combustible limpio que se quema fácilmente con presencia de suficiente oxígeno sin generar humo (Universidad de Concepción, 2002).

En la práctica, las tres fases de combustión de madera anteriormente descritas ocurren simultáneamente. Esto significa que los gases de la materia volátil pueden estar quemándose con largas llamas mientras que sobre la superficie del combustible el carbón se quema con el característico resplandor rojo y el agua en el centro de la leña se evapora lentamente.

2.4. Requerimientos para una combustión completa.

- Temperatura: La temperatura mínima que garantiza la combustión completa de los productos gaseosos debe ser lo más alta posible. En la literatura se indican valores entre 800 °C a 1.000 °C (Alarcón, 2003)
- Tiempo: Para lograr una combustión completa se debe garantizar un tiempo mínimo de residencia de los gases al interior del hogar. Por ejemplo 0.5 seg. cuando la temperatura alcanza 900° (Alarcón, 2003).
- Turbulencia: La última condición necesaria para asegurar una combustión óptima se relaciona con una intensa turbulencia requerida para mezclar el oxígeno con la materia volátil en combustión (Alarcón, 2003).

2.5. Equipos de Combustión.

Existen una serie de tecnologías disponibles, las cuales tienen diferentes eficiencias, los equipos son los que se nombran a continuación y se enumeran de forma creciente en función de su eficiencia:

- Chimenea
- Salamandras
- Cocina Básica

- Cocina con calefactor de agua:
- Combustión Lenta:
- Combustión Lenta de Doble Cámara
- Estufa a Combustión de Pellets:
- Estufas Catalíticas

Esta última es la más eficiente y no es usada en Chile. La estufa catalítica, contiene un catalizador de combustión que es un aparato con forma de panel compuesto generalmente de un metal noble. Estos calefactores se ofrecen principalmente en el mercado Norteamericano y Europeo, en cambio en el mercado nacional no se tiene conocimiento a la fecha que empresas se dediquen a la fabricación de estas estufas.

Las estufas catalíticas emiten entre 1.3 a 3.5 gramos de material particulado por hora, dependiendo del modelo (Universidad de Concepción, 2002). En cambio los modelos de estufas que poseen doble cámara de combustión emiten entre 5 a 10 gr/hr de material particulado. Esta menor emisión se debe a que los gases al interior de la cámara no logran completar su combustión cuando la temperatura es menor a 540°C; en este punto actúa la celda catalítica. Los gases al pasar a través del catalizador, se adsorben en este y reaccionan con el oxígeno adsorbido, provocando la combustión a temperaturas tan bajas como 260°C (Universidad de Concepción, 2002).

Al incorporar el catalizador en la estufa a leña (tecnologías más nuevas) es posible mejorar su desempeño de las siguientes tres formas:

- Se incrementa la eficiencia de la estufa en un 10% aproximadamente (Universidad de Concepción, 2002).
- Reduce la creación de creosota (mezcla de sustancias químicas que se usan en una variedad de productos y que en grandes cantidades es sumamente tóxica) entre un 20 a 90% (Universidad de Concepción, 2002).
- Decrece la contaminación del aire por sobre un 75% (Universidad de Concepción, 2002).

Las limitaciones de estos catalizadores son:

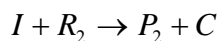
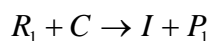
- Tienen que ser reemplazados periódicamente. Si estos catalizadores son usados adecuadamente duran entre 10.000 a 12.000 horas de operación equivalentes a entre 5 a 6 años de uso (Universidad de Concepción, 2002).
- Alto costo, el catalizador en el mercado Norteamericano cuesta entre 75 a 160 dólares, dependiendo de los materiales y tamaño de construcción (Universidad de Concepción, 2002).
- Se pueden contaminar o desactivar por quemar materiales extraños. Esta contaminación reduce su capacidad de operación, por lo tanto se recomienda quemar sólo madera. No debe quemar basura, cartón, carbón, madera tratada, madera pintada, fluidos inflamables (Universidad de Concepción, 2002).

Hay que tener en consideración que los catalizadores descritos anteriormente son en base a metales nobles.

2.6. Catálisis.

Un catalizador es un material que aumenta la velocidad de reacción y es recobrado, sin cambio químico, al final de la reacción. La velocidad de la reacción depende de las constantes de velocidad en las etapas elementales que componen el mecanismo de la reacción. Un catalizador suministra un mecanismo alternativo más rápido que el que tendría lugar en ausencia del mismo. Además, otra característica del catalizador es que se consume para formar un intermedio que a su vez reacciona para regenerar el catalizador y dar productos. La función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reactivos pueden transformarse en productos (Castellan, 1987).

La siguiente es una reacción catalítica típica:



Donde:

R_1 y R_2 son reactivos.

P_1 y P_2 son productos.

I es un intermedio.

C es el catalizador.

Dicho mecanismo tiene una energía de activación global que es inferior al del mecanismo en ausencia del catalizador (Levine *et al*, 1981).

Es así como desde muy temprano en el desarrollo del arte de la química se reconoció que los polvos de distintos materiales finamente divididos servían como catalizadores para muchas reacciones. Pero sólo recientemente se han podido aclarar los detalles del mecanismo de las reacciones en la superficie. Durante mucho tiempo se pensó que la función de la superficie consistía en concentrar los reactivos sobre ella; el aumento de la velocidad se atribuía al aumento de la concentración. Se puede probar que estas afirmaciones no son estrictamente correctas para la gran mayoría de las reacciones. Los cálculos demuestran que para que un efecto de concentración de esta naturaleza produzca los aumentos de velocidad que suelen observarse, se requerirán áreas superficiales por gramo de catalizador imposibles de alcanzar (Castellan, 1987). El aumento de la velocidad de reacción se debe a la disminución de la energía de activación (energía necesaria para que los reactivos formen productos).

La catálisis se divide en *catálisis homogénea*, donde la reacción catalítica ocurre en una sola fase, y *catálisis heterogénea*, en la cual la reacción ocurre en la interfase de las dos fases. (Levine *et al*, 1981).

2.6.1. Catálisis homogénea.

En la catálisis homogénea los reactivos y el catalizador están dispersos en una sola fase. La catálisis ácida y la básica constituyen los tipos más importantes de catálisis homogénea en disolución líquida (Chang, 2003).

2.6.2. Catálisis heterogénea.

En este tipo de catálisis los reactivos y el catalizador están en fases distintas. Por lo general el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos. La catálisis heterogénea es, con mucho, el tipo más importante de catálisis en la industria química, especialmente en la síntesis de muchos compuestos químicos (Chang, 2003).

La mayoría de las reacciones químicas industriales tienen lugar en presencia de catalizadores sólidos. Algunos ejemplos son la síntesis de NH_3 a partir de N_2 y H_2 , catalizado por Fe; el craqueo de hidrocarburos altos para producir gasolina, catalizado por $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; la oxidación catalizada por Pt de SO_2 a SO_3 (que reacciona después con H_2O para formar H_2SO_4 , el principal producto químico industrial, que en Estados Unidos, en 1976, alcanzó $66 \cdot 10^9$ libras) (Levine *et al*, 1981).

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son metales, óxidos metálicos o ácidos. Los catalizadores metálicos más usados contienen Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, W, Ag y Cu. Muchos catalizadores metálicos pertenecen a los metales de transición del grupo VIII con orbitales *d* en parte vacíos, susceptibles de participar en enlaces con las especies quimioadsorbidas. Entre los catalizadores formados por óxidos metálicos se tiene Al_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , ZnO_2 , Fe_2O_3 . Los catalizadores ácidos más frecuentes son H_3PO_4 y H_2SO_4 (catalizadores ácidos líquidos) (Levine *et al*, 1981).

Para aumentar la superficie del catalizador este se distribuye a menudo en un soporte poroso o propagador. Soportes típicos son gel de sílice (SiO_2), alumina (Al_2O_3), carbono (en forma de carbón activo) y tierra de diatomeas. El soporte puede ser inerte o puede contribuir a la actividad catalítica, dependiendo de la reacción (Levine *et al*, 1981).

La actividad del catalizador puede aumentarse y su tiempo de vida extenderse, añadiendo pequeñas cantidades (5 o 10%) de sustancias llamadas promotoras. El catalizador de hierro usado en la síntesis de NH_3 contiene pequeñas cantidades de óxido de K, Ca, Al, Si, Mg, Ti, Zr y Va; el Al_2O_3 actúa a modo de barrera, impidiendo que los cristales diminutos de Fe se agrupen (se sintericen); la formación de grandes cristales decrece el área superficial y la actividad catalítica (Levine *et al*, 1981).

En las reacciones catalizadas por sólidos por lo general hay que considerar las siguientes cinco etapas: (1) difusión de los reactivos hasta la superficie del sólido; (2) quimioadsorción de los reactivos en la superficie del sólido; (3) reacciones de las moléculas adsorbidas en la superficie; (4) desorción de los productos de la superficie; (5) difusión de las moléculas de producto desde la superficie del sólido hasta la fase fluida (Levine *et al*, 1981).

2.7. Tipos de catalizadores.

Los catalizadores pueden clasificarse en dos grandes grupos:

Materiales catalíticos: los cuales presentan composición homogénea, tales como las mallas de alambre de platino o catalizadores basados en un solo material como óxidos metálicos básicos (MgO o CaO), óxidos de metales nobles como Pd y Pt, óxidos de metales de transición como Cr, Mo, V, entre otros.

Catalizadores soportados: en los cuales el material catalítico activo se encuentra disperso sobre la superficie de un sólido poroso como Alúmina (Al_2O_3), óxido de magnesio (MgO), óxido de calcio (CaO), sílice (SiO_2), dióxido de titanio (TiO_2), entre otros.

Ventajas de usar catalizadores soportados:

- **Manejo:** Al soportar el metal se obtienen partículas macroscópicas fáciles de operar (Universidad de Concepción, 1985).
- **Estabilidad térmica:** Un metal no soportado al ser calentado sufre sinterización y pérdida de área a temperaturas más bajas que si estuvieran soportados (Universidad de Concepción, 1985).
- **Adición de promotores:** se le puede agregar otros componentes promotores del catalizador (Universidad de Concepción, 1985).

Algunos ejemplos de la adición de promotores son los siguientes:

- ❖ Adición al catalizador monometálico Pd/TiO_2 del precursor metálico Cu, aumentando así la actividad del catalizador en la reducción del nitrato (Gao *et al*, 2003).
- ❖ Adición de ZrO_2 al soporte de TiO_2 , usándose como catalizador el $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$, en la conversión de oxime ciclohexano o ξ -caprolactam. Encontrándose que el catalizador antes mencionado es mucho más activo que el boria soportado en TiO_2 o ZrO_2 (Mao *et al*, 2004).

- ❖ Se usaron catalizadores bimetálicos tales como Pd - Cu/TiO₂, Pt - Cu/TiO₂, Ni - Cu/TiO₂, para la reducción fotocatalítica del nitrato, registrándose mejores actividades que los catalizadores monometálicos (Gao *et al*, 2004),
- ❖ La adición de ZrO₂ al catalizador CuO/TiO₂, hace que este aumente su actividad al momento de ser usado en la reducción de NO + CO, comparado con el catalizador monometálico CuO/TiO₂ (Jiang *et al*, 2004).

2.8. Preparación y Caracterización de los Catalizadores.

Los catalizadores soportados consisten en una fase activa dispersa sobre un material portador (*carrier o soporte*). La reacción catalítica toma lugar en la superficie interna (por ejemplo en los poros) del catalizador. Buenos soportes combinan una adecuada dispersión con un alto grado de estabilidad térmica del componente catalítico. Los soportes con una forma predefinida son atractivos debido a que su textura se mantiene inalterada hasta la forma final del catalizador.

2.8.1. Métodos de Preparación de los Catalizadores.

- Co - precipitación: Involucra la precipitación simultánea de los precursores del soporte y fase activa, en forma de nitratos, hidróxidos, carbonatos, silicatos, entre otros. (Pérez, 1997).

- Intercambio iónico: En esta técnica existe una afinidad química de la superficie del soporte, con el precursor iónico del metal a impregnar, presente en una solución que se pone en contacto con el soporte (Pérez, 1997).

- Impregnación: Consiste en la humectación o mojado de un material soporte, con una solución iónica del precursor metálico. El solvente de la solución se elimina por secado. Pueden distinguirse dos métodos de contacto, dependiendo del volumen de solución involucrado: impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente.

En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución. Después de un cierto tiempo el sólido es separado y el exceso de solvente es evaporado mediante secado (Campanati *et al*, 2003). En ella se busca aprovechar las propiedades ácido-base de la superficie del soporte para lograr la adsorción del agente impregnante manteniendo en contacto al soporte con un volumen determinado y en exceso de solución iónica del agente impregnante que se elimina mediante secado tanto a temperatura ambiente como en estufa. Las condiciones de impregnación modifican la carga y distribución del agente activo. Se deben controlar: peso del soporte, concentración y volumen de solución impregnante, tiempo de impregnación (1 hora aproximadamente) y pH de impregnación (Pérez, 1997).

Cuando la cantidad de solución corresponde al volumen poroso del soporte, el método se denomina de impregnación incipiente. Sus ventajas principales son: simplicidad, bajo costo y cargas metálicas reproducibles.

Presenta desventajas en la obtención de fases activas dispersas (sobre todo para grandes contenidos metálicos). Se recomienda en la obtención de catalizadores netamente superficiales con baja carga metálica (Pérez, 1997).

- Método Sol – Gel: El proceso Sol-Gel consiste básicamente en la formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química (Castillo, 1991).

2.8.2. Caracterización de los Catalizadores.

La caracterización de los catalizadores tiene el propósito de conocer el comportamiento de los catalizadores utilizados, de esta manera explicar la diferencia obtenida en la actividad catalítica de los ellos. Alguna de los tipos de caracterización son los que se definen a continuación.

- Análisis de superficies BET de los catalizadores, por adsorción de N_2 a 77 k: En la caracterización textural de un catalizador lo primordial es la determinación del área específica, volumen de poro y la distribución de diámetro de poro. El área específica es el área del sólido por gramo de sólido y se determina mediante una isoterma de adsorción de N_2 a 77°K, de la cual se obtiene el número necesario de moléculas de gas adsorbidos físicamente para cubrir con una sola capa la superficie del sólido (Castillo, 1991; Ojeda, 1999; Pérez, 1997; Candal, *et al*, 1999).

- Análisis de difracción de rayos X, para determinar las fases cristalinas presentes en los catalizadores: Esta técnica se basa en la aplicación de la ley de Bragg, haciendo incidir radiación X con una determinada longitud de onda sobre una muestra (Skoog, *et al*, 1996). Dependiendo de los planos cristalinos del material y del ángulo de incidencia del haz de rayos X, se obtendrá la difracción del mismo. Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Skoog, *et al*, 1996). Mediante esta técnica es posible determinar el grado cristalino de una muestra, así como la identificación de las fases cristalinas presentes. Tanto la composición, como la ruta de síntesis, tienen ingerencia en la conformación de la estructura cristalina de los soportes (Castillo, 1991; Ojeda, 1999; Pérez, 1997; Candal, *et al*, 1999).
- Ensayos de estabilidad térmica de los catalizadores mediante análisis termogravimétricos, ATG: El análisis termogravimétrico mide la variación de masa de la muestra en función de la temperatura. Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra; existen sin embargo cambios térmicos que sí se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción y la vaporización (Castillo, 1991; Ojeda, 1999; Pérez, 1997; Candal, *et al*, 1999).

- Análisis Térmico Diferencial (DTA): Permite observar la evolución termoquímica de la calcinación, esto es los cambios energéticos que presenta el catalizador a una determinada temperatura de calcinación (Pérez, 1997)
- TPD de Amoniac: Desorción de amoniac a temperatura programada. Esta técnica permite conocer los sitios ácidos de un catalizador mediante la capacidad que este tiene para desorber amoniac (Peña, 2004).

2.9. Influencia de la temperatura en la preparación de catalizadores.

Las etapas que involucran temperatura en la preparación de catalizadores son: secado, calcinación y activación.

El secado es la eliminación de solvente (que comúnmente es agua) a partir de los poros del sólido, es una operación unitaria que puede realizarse antes o después de la operación de formado de los sólidos catalíticos, es decir, antes o después del proceso encargado de la forma de los sólidos (esferas, pellets, gránulos, monólitos, etc.).

La calcinación esta referida al calentamiento sin la formación de una fase líquida y es considerado un tratamiento térmico adicional que va mas allá que el secado. Es llevada a cabo en aire u otros gases (generalmente gases nobles como Ar o Ne) a temperaturas mayores que las utilizadas en las reacciones catalíticas o de regeneración de los catalizadores. Algunos procesos ocurren durante la calcinación: pérdida de agua de hidratación o de CO₂, modificación de la naturaleza y/o estructura de las fases presentes, generación de la fase activa y estabilización de las propiedades mecánicas del sólido, y

modificación de la textura debido a la sinterización. La temperatura y la atmósfera a la cual se somete el sólido debe ser apropiada para obtener fases que sean estables en las condiciones de reacción o regeneración catalíticas, y que a la vez eviten la sinterización, tanto como sea posible, ya que posee un efecto negativo en el desarrollo y comportamiento del catalizador.

Finalmente, el término activación se refiere a otros tratamientos térmicos, como la reducción o sulfuración. La activación no es considerada estrictamente un procedimiento de preparación.

2.10. Comportamiento térmico de los catalizadores.

En lo que respecta a la respuesta del catalizador al ser sometido a temperaturas altas, la literatura entrega información acerca de los cambios superficiales que sufren los sólidos a partir de tratamientos térmicos. La influencia de la temperatura sobre el sólido incide directamente sobre las propiedades del soporte y de las fases activas (Cerde, 2004).

El efecto de la temperatura sobre las fases activas se manifiesta principalmente en un cambio en el estado de oxidación del precursor catalítico, así como también en la formación de nuevas especies mediante enlaces de la fase activa con el soporte. A su vez, un sometimiento térmico conduce a la descomposición de los precursores catalíticos hacia componentes activos (Carno *et al*, 1997).

Los precursores catalíticos más utilizados corresponden a soluciones de nitratos, cloruros, alcóxidos, compuestos complejos, óxidos, hidróxidos, carbonatos o muestras minerales de los cationes activos. Por lo tanto, un incremento de la temperatura consigue descomponer tales sustancias hacia la forma de óxidos o hacia la formación de compuestos complejos conformados por el precursor y el soporte.

Otro efecto relacionado con la temperatura está relacionado con un cambio en el área superficial de los sólidos. A mayor temperatura se logra una disminución del área superficial y un aumento en el diámetro promedio de poro (Carno *et al*, 1997).

2.11. Desactivación de los Catalizadores.

La desactivación puede producirse por:

Envenenamiento.

- Quimisorción de reactantes, productos o impurezas sobre la superficie catalítica mediante la reacción o formación de enlaces químicos.
- Estas reacciones degradan el catalizador y reducen su actividad.

Sinterización:

- Formación de grandes partículas a partir de pequeños cristales o partículas sin la formación de una fase líquida.
- Como resultado se produce la pérdida de área superficial y volumen de poro.

2.12. Características de los catalizadores de óxidos de Hierro, Cobre y Manganeso soportados en óxido de Titanio.

Los catalizadores metálicos soportados se usan ampliamente en procesos industriales de gran importancia, se usan por ejemplo en procesos tales como reformado de petróleo y procesos petroquímicos. Otros procesos de interés catalizados por metales soportados corresponde al área de productos químicos finos tales como la preparación de drogas, colorantes, aditivos de alimentos, etc. (Universidad de Concepción, 1985).

En los catalizadores metálicos soportados el rango de concentración del metal varía entre 0.1 y 20%, estando los valores típicos comprendidos entre 0.30 y 3% (Universidad de Concepción, 1985).

2.12.1. Oxido de Titanio:

En relación a los soportes de los metales estos pueden clasificarse en soportes de baja o alta área superficial. Los primeros tienen áreas cuyos valores típicos son del orden de 1 a 2 m²/g por ejemplo α -Al₂O₃ y cuarzo. Los de alta área superficial tienen superficies que van de 10 – 1000 m²/g (Universidad de Concepción, 1985).

Algunos ejemplos son (Universidad de Concepción, 1985):

Área específica (m²/g)	Soporte
10-50	TiO ₂ , MgO, ZrO ₂ , SnO ₂
100-500	γ-Al ₂ O ₃ , η-Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , gel, zeolitas
800-1200	Carbones activos

El cambio más significativo en los convertidores ha sido el relativo al soporte tanto en el aspecto de los materiales de los cuales están hechos como en sus distintas geometrías. Por lo que respecta a las distintas geometrías empleadas en los soportes, se inicio con el uso de esferas, anillos, etc., hasta los monolitos y panales (honey-comb), que es el tipo de soporte que esta usando la mayoría de los convertidores catalíticos comerciales actuales. Así mismo existen cambios de los materiales de elaboración de los soportes, destacando entre estos el uso de Alumina, Silica y Titania (Castillo, 1991).

En los últimos años la titania (TiO₂) se ha venido empleando satisfactoriamente en el campo de la catálisis, como soporte y como catalizador. Al TiO₂ se le consideró como un soporte poco usual para metales activos, debido a su baja área específica, sin embargo, se contempla la posibilidad de que este soporte sea capaz de producir efectos en la actividad y selectividad del catalizador (Castillo, 1991).

El TiO₂ en forma de polvo ultrafino, con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en las plantas de tratamiento de aguas; también es el precursor usual en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire contaminado (Candal, *et al*, 1999).

El TiO_2 presenta tres modificaciones cristalinas: **anatasa, brookita y rutilo**. El TiO_2 como soporte de alta área superficial es usualmente preparada a partir de la estructura cristalina anatasa por ser la forma más estable a baja temperatura ($<700^\circ\text{C}$) y es comparable con los soportes Gamma Alúmina y la Beta Cristobalita (Castillo, 1991; Ojeda, 1999; Pérez, 1997; Candal, *et al*, 1999).

En las tres estructuras cada átomo de titanio está unido a seis átomos de oxígeno casi equidistantes y cada átomo de oxígeno esta enlazado con tres átomos de titanio (Ojeda, 1999).

2.12.2. Oxido de Hierro sobre TiO_2 :

Los reactores que contienen catalizadores de oxido de hierro, son capaces de soportar altas temperaturas de hasta 800°C , así como también altas concentraciones de monóxido de carbono (Araña, 2000). Sin embargo este catalizador sufre de envenenamiento cuando la mezcla a tratar posee compuestos de fósforo, silicio, sulfuros e hidrocarburos insaturados en presencia de óxidos de nitrógeno (NO_x). Los sulfuros pueden ser tolerados cuando se encuentran por debajo de algunos centenares de ppm.

El óxido de hierro sobre TiO_2 se ha estudiado en diversas investigaciones, una de ellas es la realizada por Neri *et al* (2004), en donde se establece que la titania es una estructura muy estable es sus formas rutilo y anatasa, además de ser un sólido que muestra características de ácidos de Lewis. Al agregarle Fe^{3+} la estructura y propiedades ácidas varían en gran medida. Este catalizador en base a óxido mixto de Fe y Ti es muy eficiente en catálisis de

oxidación, deshidrogenación y fotocatalisis. La cantidad de hierro hace aumentar la actividad del TiO_2 puro.

Larsson *et al* (1997) uso Fe sobre TiO_2 para la combustión del tolueno y CO, encontrando una alta eficiencia de este catalizador, logrando un 95 % de combustión del tolueno a 320°C aproximadamente y la oxidación del CO a 350°C aproximadamente.

Se usó también Fe/TiO_2 para la degradación fotocatalítica del ácido fórmico. En este estudio se observó que al agregar cierta cantidad del metal (20% p/p) mediante el método de impregnación húmeda, el soporte de Titanio mejoraba su actividad obteniendo buenos resultados (Araña, 2000).

Otro estudio en donde se usó Fe/TiO_2 fue realizado por Peña *et al* (2004), fue utilizado para reducción catalítica de NO, encontrando que los catalizadores en base a metales de transición entre ellos el hierro, eran muy eficientes para esta reacción.

2.12.3. Oxido de Cobre sobre TiO_2 :

Este tipo de catalizador es muy sensible a los sulfuros, los cuales producen la desactivación incluso cuando su contenido es de 0,1 ppm.

Óxidos de cobre sobre TiO_2 se han usado en diversas aplicaciones, entre ellas tenemos la reducción catalítica de iones nitrato con Pd-Cu/TiO_2 obteniendo buenos resultados que

dependían de la relación en cantidad del cobre y paladio, así como de la condiciones de preparación (Gao *et al*, 2004).

Otro estudio es el realizado por el mismo autor Gao *et al* (2004) en donde investigó el catalizador basado en Ni –Cu/TiO₂ para la reducción fotocatalítica del nitrato, en donde se encontró que el catalizador bimetalico era mucho más eficiente que el monometálico Cu/TiO₂, aumentando su actividad.

Otro estudio en donde se usó 20% Cu/TiO₂, fue realizado por Peña *et al* (2004), se utilizó para reducción catalítica de NO, encontrando que los catalizadores en base a metales de transición entre ellos el cobre, eran muy eficientes para esta reacción, alcanzando un 90% de conversión del NO a los 393°K.

2.12.4. Oxido de Manganeso sobre TiO₂:

El oxido de manganeso sobre un soporte ácido como son los materiales carbonosos y también el TiO₂, hace que aumente las cargas negativas y por ende mejora el intercambio iónico con los cationes de Mn (Gallardo – Amores, 1999).

Carno *et al*, 1997 determinó mediante espectroscopia fotoeléctrica de rayos X, que para temperaturas de calcinación entre 500 y 800°C de muestras de catalizadores a partir de nitratos de Manganeso la fase activa corresponde a Mn₂O₃ para ambas temperaturas (Carno, *et al*, 1997). Por su parte Ferrandon *et al* (2001), establece algo similar, entre 500 y 600°C el MnO₂ se convierte a Mn₂O₃ cuando es calcinado en aire.

Otra investigación en donde se utilizó Mn/TiO₂ fue realizada por Peña *et al* (1997) y fue utilizado para reducción catalítica de NO, encontrando que los catalizadores en base a metales de transición entre ellos el manganeso, eran muy eficientes para esta reacción.

La actividad de los catalizadores se reduce con el tiempo, pero la mayoría de los catalizadores modernos poseen una vida de varios años. Los catalizadores de alta temperatura tienen una vida normal de 3 a 5 años, mientras que para los de baja temperatura se estima en 1 a 2 años.

Un problema asociado con los catalizadores comerciales modernos ha sido durante muchos años la caída rápida y altamente variable de la actividad, hasta menos del 50% respecto a los valores iniciales, tras 3 a 6 meses de operación, acarreando cambios de catalizador, frecuentes y no programados (Universidad de Concepción, 1985).

Otro problema de los catalizadores es la Desactivación catalítica:

- La actividad de muchos catalizadores sufre deterioro con el tiempo.
- Se manifiesta en un descenso en la conversión.

2.13. Distintos usos de los Catalizadores Investigados.

En un estudio realizado por Larsson *et al* (1997), se utilizaron óxidos de Co, Cu, Fe y Mn soportados en TiO₂ (anatasa), y Al₂O₃ y SiO₂ en la combustión de tolueno y CO. Los óxidos fueron soportados por impregnación con soluciones de nitratos. Las cargas fueron reguladas para lograr un valor final de 12 μmol de catión activo/m² de soporte, que corresponde a una monocapa teórica. Las actividades obtenidas para los óxidos sin soporte siguieron el orden

$\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$. Para los óxidos soportados, la actividad depende del soporte excepto para el caso en que se usa Mn donde para los tres soportes la actividad es la misma. En este mismo estudio Larsson *et al* (1997), el catalizador de $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ es un sistema muy prometedor, ya que tiene una buena activación y propiedades de transporte, el sustrato de macroporos de TiO_2 es usado como soporte para el óxido de cobre. También se extrae de la investigación realizada por Larsson *et al* (1997), que no existe diferencia significativa entre la actividad del MnO_x con los soportes SiO_2 , $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 para la oxidación de tolueno o CO. En el caso del catalizador FeO_x , usado en la oxidación de tolueno, el titanio es mejor soporte que el silicato y la alúmina.

Por otra parte, tanto el CuO_x y CoO_x son dependientes del tipo de soporte. En el caso del CoO_x , la cantidad del tolueno y CO, decrecen con el tipo de soporte en el siguiente orden: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2$. Para el soporte CuO_x el orden observado es al revés, es decir, $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ (Larsson et al, 1997). El óxido de titanio junto a la alúmina mejoran la actividad del CuO_2 , la fabricación de este soporte activo es un excelente sistema para la catálisis de la combustión del tolueno y CO (Larsson et al, 1997).

La meta del trabajo Actividad y Desactivación de catalizadores de Ni Soportados en Óxidos mixtos de alúmina y titania (Pérez, 1997), es obtener información sobre el efecto de la formulación de catalizadores de Ni soportados en óxidos mixtos de alúmina y titania, y obtener conclusiones al respecto, utilizando para dicho fin la hidrogenación parcial de fenilacetileno, monitoreando la actividad, la selectividad y la velocidad de desactivación por deposición de coque. Los resultados experimentales obtenidos en el trabajo permitieron observar efectos significativos en la estructura cristalina y en la textura de alúmina pura, de titania pura y de óxidos mixtos con relaciones atómicas $\text{Al}/\text{Ti}=25$ y $\text{Al}/\text{Ti}=10$, sintetizados por precipitación y por sol-gel. Respecto a la actividad catalítica, se observan diferencias en

la velocidad de reacción y en la selectividad durante la hidrogenación de fenilacetileno entre 25 y 100°C en catalizadores de Ni impregnado en los óxidos sintetizados. Para los óxidos precipitados, se observa que la velocidad de reacción más alta se obtiene para el sistema Ni/Al₂O₃ siendo el patrón de comportamiento en función del soporte Al₂O₃ > TiO₂ > Al/Ti= 10 > Al/Ti= 25, mientras que el rendimiento a estireno es del 100% para Al/Ti= 25 entre 25 - 100°C. Para el caso sol-gel, la velocidad de reacción disminuye de acuerdo al siguiente orden: Al/Ti= 10 > Al₂O₃ > Al/Ti= 25 > TiO₂ siendo nuevamente el óxido mixto Al/Ti= 25 el que presenta el mejor rendimiento.

En un trabajo realizado por Castillo en 1991, se usó como catalizador el Pt/TiO₂ para la oxidación del monóxido de carbono. Como resultado se obtuvo una buena dispersión del metal en el soporte promoviendo así la capacidad de adsorber CO.

Catalizadores en base a hierro y titanio se han estudiado para conocer sus propiedades catalíticas. Este catalizador se ha usado en la isomerización del óxido α - pinene. Se obtuvo como resultado que el catalizador en base Fe soportado sobre titania es mucho más eficiente que el soporte puro para este tipo de reacción.

También se ha estudiado la actividad catalítica del óxido de vanadio sobre TiO₂, ZrO₂ y SnO₂, encontrándose que el vanadio aumentaba en gran medida la actividad de los soportes para la oxidación del propano (Habuta *et al*, 2003).

Se han utilizado catalizadores en base a Cu sobre titania y bimetalicos Cu - Pd/TiO₂ para la reducción de nitrito, concluyendo que al agregarle el Pd al Cu, este catalizador aumenta notablemente su actividad (Gao, 2004).

También se ha investigado el abatimiento de VOCs con catalizadores V – W/TiO₂ y Mn/TiO₂. Encontrando que los catalizadores de Mn/TiO₂ eran muchos más eficientes (Finocchio et al, 2000).

En otro estudio realizado por Peña (2004) se usaron distintos metales como Ni, Cr, Fe, Cu, V y Mn sobre TiO₂ para la catálisis de reducción del NO encontrando que el catalizador en base a Mn/ TiO₂ era el más eficiente.

En otro estudio se usaron catalizadores de Fe/ TiO₂ para la degradación fotocatalítica del ácido fórmico, encontrando que la actividad era mucho mayor con la mezcla de óxidos (Fe y Ti) que con hierro libre de titanio (Araña, 2001).

Para la reducción de nitrato se usa también diferentes catalizadores bimetalitos sobre Titania, encontrando que el más eficiente era Ni – Cu/TiO₂ (Gao, 2004).

También se han investigado catalizadores en base a Mn/ TiO₂ para la oxidación del 2 – propanol, obteniéndose muy buenos resultados (Gallardo – Amores, 1999).

Jiang *et al* (2004), investigaron acerca del efecto que tenía en la actividad del catalizador de Cu/ TiO₂ el adicionarle ZrO₂, en la reacción NO + CO, encontrándose que esta mejoraba considerablemente.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Equipo de Laboratorio.

La siguiente figura muestra el sistema reactivo utilizado.

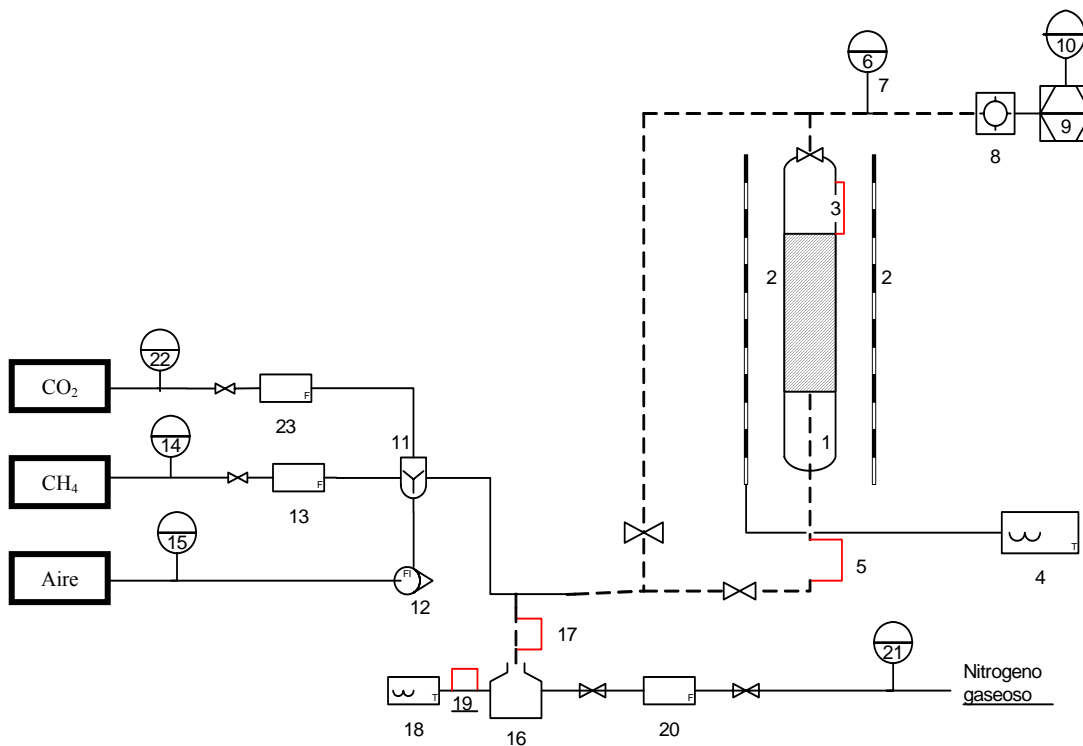


Figura N°1: Diagrama de flujo del sistema utilizado para realizar las pruebas de combustión. (1): Reactor; (2): Horno eléctrico; (3), (5), (17), (19): Termocuplas K; (4), (18): Controladores PID de temperatura; (6): Flujómetro de burbujas; (7): Purga; (8): Cromatógrafo de Gases; (9): Computador; (10) Flujómetro digital; (11): Volumen de Mezcla; (12): Rotámetro; (13), (20), (23): Controlador de Flujo másico; (14), (15), (21), (22): Regulador de Presión; (16): Saturador de Naftaleno.

En el sistema anterior se realizaron los ensayos de combustión catalítica de la mezcla reactiva modelo. La que tiene la siguiente composición:

Tabla N°3: Composición de la Mezcla Modelo

Componente	Presión de Descarga	Flujo	Concentración
Metano (CH ₄)	15 psig	1 ml/min	1300 ppmv
Naftaleno (C ₁₀ H ₈)		0.095 ml/min	115 ppmv
Aire	15 psig	500 ml/min	
Nitrógeno gaseoso (N ₂)	15 psig	Balance	
Dióxido de Carbono (CO ₂)	15 psig		
Monóxido de Carbono (CO)	15 psig		

El sistema consta de un reactor de acero inoxidable (1) de 40 mm. de longitud y 20 mm de diámetro, este a su vez tiene un disco cribado de acero inoxidable para sostener el catalizador. El reactor consta con dos termocuplas tipo K (3 y 5), en donde una es externa, que permiten obtener una temperatura de referencia para el controlador térmico del horno que se ubica en la pared externa del reactor; y la otra interna, que mide la temperatura al interior del lecho catalítico. El reactor antes mencionado se ubica en el interior de un horno eléctrico (2), que entrega la temperatura de reacción deseada, mediante un controlador PID (4), que regula la velocidad de calentamiento permitiendo así que la temperatura aumente.

Otro de los componentes de este sistema reactivo son las líneas de gases, las que consisten en corrientes de Nitrógeno gaseoso (N₂), metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO) y aire; el Naftaleno (C₁₀H₈) es arrastrado por una corriente de N₂ que entra a un saturador (16) que esta a 40°C, esta temperatura es regulada por un controlador PID (18) el que tiene una termocupla tipo K (19), esto permite generar vapores

de naftaleno que son arrastrados por la corriente de N_2 antes mencionada, de esta manera se produce la composición deseada de este hidrocarburo.

A la salida del saturador se agrega una corriente de aire y metano, las que han pasado por un volumen de mezcla ubicado a la salida de ambos cilindros de gases.

De esta manera se obtiene un flujo final de 830 ml/min, medido en condiciones estándares de presión y temperatura ($0^\circ C$ y una atmósfera de presión). Los distintos flujos son regulados con controladores de flujo másico (Aalborg, GFC171) que se ubican a la salida de los cilindros de N_2 (20), CH_4 (13) y CO_2 (23). El flujo de aire es controlado por un rotámetro para gases provisto de una válvula de aguja (12).

Las líneas de entrada y salida del reactor se calientan con bandas calefactoras a temperaturas cercanas a los $110^\circ C$, para evitar la condensación del naftaleno tanto el de alimentación como aquel que no reacciona; las bandas antes mencionadas poseen termocuplas tipo K (17 y 19) las que monitorean la temperatura y se ubican a la salida del saturador de naftaleno y a la entrada del reactor y del cromatógrafo de gases (8) (Perkin Elmer, Clarus 500).

El reactor esta conectado a un cromatógrafo de gases (8), que registra las concentraciones de los componentes sin reaccionar, de esta manera se puede determinar la conversión de la mezcla de gases; también está provista de un by-pass que permite el ingreso de un flujo de 100 ml/min de la mezcla modelo. Tanto a la salida del cromatógrafo de gases como del by-pass existen flujómetros digital (10) y de burbuja (6), respectivamente.

3.2. Preparación de Catalizadores.

Los catalizadores usados en las pruebas de combustión corresponden a óxidos metálicos de Hierro (Fe), Cobre (Cu) y Manganeseo (Mn) soportados sobre Oxido de Titanio (TiO_2), los que fueron preparados con la técnica de Impregnación Húmeda Incipiente.

Para su preparación se utilizaron como precursores catalíticos, sales de los metales antes mencionados en la forma de nitratos hidratados, estos son $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con un 99.5% de pureza (Merck), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99.5%) (Merck) y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureza 98.5%) (Merck); en cuanto al soporte se uso TiO_2 comercial con un 99% de pureza.

La cantidad de nitratos y de TiO_2 fueron calculadas de tal manera de obtener concentraciones correspondientes al 1, 3 y 5% del ion metálico (Cu, Fe y Mn), soportados sobre TiO_2 (ver tabla N° 9 en el Anexo).

Para la formación del catalizador se debe mezclar el soporte con el precursor metálico, a temperatura ambiente (20°C), para esto se preparó una solución con el metal precursor y 80 ml de agua para el caso de Cu y Mn; y 40 ml para el caso del Fe. Esta solución se agrega al soporte con el fin de obtener una mezcla similar a un lodo, que se agita durante 45 minutos a 1 hora con el fin de asegurar su homogeneidad. Posteriormente la mezcla obtenida se secó a temperatura ambiente durante dos semanas, para luego ser llevadas a la estufa durante 24 hr a 110°C .

La penúltima etapa de la preparación es la molienda y tamizado del catalizador, la molienda se llevo a cabo en un mortero cerámico para luego ser tamizados, de tal manera de obtener una fracción de 1-2 mm de diámetro. Finalmente los catalizadores ya tamizados son calcinados en una mufla (Thermoline modelo 62700) a 500°C , esta temperatura fue escogida bibliográficamente (Larsson, 1997; Pérez, 1997; Mao, 2004), ya que sobre esta el

soporte pierde mucha área superficial; el objetivo de la calcinación es lograr la descomposición de los nitratos provenientes de la sal precursora y la eliminación de carbonatos adsorbidos por el soporte.

3.3. Mediciones de Actividad Catalítica

3.3.1. Combustión catalítica de la mezcla modelo.

Las pruebas de combustión catalítica se hicieron para todos los catalizadores; 1, 3 y 5 % de Fe, Cu y Mn sobre TiO₂, más el soporte puro (TiO₂), siendo en total 10 catalizadores. La combustión fue realizada en un rango de temperatura que va de 185°C hasta 785°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min, con un flujo volumétrico de la mezcla modelo de 830 ml/min en condiciones estándares de temperatura y presión, alcanzando así un tiempo de residencia al interior del reactor de 0.45 segundos.

Para realizar la prueba se cargó el reactor con aproximadamente 12.5 cm³ de catalizador que correspondían al volumen del lecho con una altura de 4 cm, de esta manera se comenzó con las pruebas de combustión catalítica. Estas pruebas se realizaron de la siguiente manera: Primero se encienden las bandas calefactoras de la línea de gases y del saturador de naftaleno y se espera hasta que el sistema llegue a 110°C para las líneas y 40°C para el saturador, luego se encienden los controladores de flujo másico y se abren las válvulas de los cilindros de aire, N₂, CH₄, CO y CO₂. El sistema se estabiliza durante 3 horas estando listo así para comenzar a pasar el flujo de la mezcla modelo por el “by-pass” hacia el cromatógrafo de gases, para obtener de esta manera la concentración inicial de metano y naftaleno antes de la reacción catalítica, paralelo a esto se registra el flujo a la salida del

cromatógrafo y la purga, siendo aproximadamente 130 ml/min y 980 ml/min, respectivamente.

El reactor está previamente cargado con el catalizador correspondiente, este reactor se coloca al interior del horno y se conectan con las termocuplas del interior del lecho y controlador de temperatura.

Las pruebas se dividen en 3 segmentos de temperatura, el primero consiste en subir la temperatura, desde la ambiente a 185°C, la que se mantiene por 30 minutos; el segmento 2 consiste en mantener la temperatura en los 185°C durante 2 horas y 30 minutos, y el tercero, en donde ocurre la combustión, la temperatura va de los 185 a 775°C con una velocidad de calentamiento de 3°C por minuto, en esta etapa se registran las temperaturas del lecho (interna) y del horno (externa) cada 10 min, pudiendo obtener así una curva de temperatura v/s conversión.

3.3.2. Análisis de datos.

Los datos entregados por el cromatógrafo son tiempo, temperatura y áreas de los los “picks” de metano y naftaleno, para obtener la conversión se usaron las áreas, mediante la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(A_F - A_I)}{A_F} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 1)$$

Donde :

C = conversión

A_F = área final

A_I = área inicial

Los datos fueron analizados en el programa Excel, de esta se obtuvo un gráfico Temperatura (°C) v/s %Conversión.

3.4. Caracterización de los Catalizadores

3.4.1. Superficies BET

El área superficial de los catalizadores fue evaluada mediante adsorción de N₂ a 77°K de acuerdo al método BET utilizando un equipo Autosorb-1, Quanta Chrome. La masa de las muestras fue de 50 mg., y consistió en 2 etapas:

- 1) Desgasificación de la muestra o catalizador.
- 2) Adsorción de N₂ a 77°K.

Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana de México, sede Iztapalapa.

3.4.2. TPD Amoniacó.

Las pruebas de acidez se realizaron en el Detector de Temperatura Programada ICID Modelo SRyC-2, utilizando como masa de catalizador 400 g. El análisis constaba de tres etapas:

- 1) Calcinar la muestra a 500°C, para evaporar toda el agua que tuviese, ya que esta impide la correcta adsorción de amoniacó en el catalizador.
- 2) Adsorción de amoniacó durante una hora y 30 minutos a 100°C.
- 3) Desorción del amoniacó desde 100°C – 1000°C.

Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana de México, sede Iztapalapa.

3.4.3. Análisis TG y DTA.

Las pruebas de acidez se realizaron en una Balanza Termogavimétrica STA 409 EP de NETZSCH, utilizando como masa del catalizador 0.07 g. Aproximadamente. Estos análisis fueron realizados en el Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana de México, sede Iztapalapa.

3.4.4. Difracción de Rayos X.

Se realizó en un difractómetro Siemens Kristalloflex D501 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 mA, 40 kV, 1.5405Å) en un rango 2θ entre 20° y 70° a una velocidad de barrido del goniómetro de 3° min^{-1} .

3.4.5. Conversión de Monóxido de Carbono.

También se realizaron experimentos sólo con CO como combustible, cuya composición de la mezcla corresponde a CO (1%vol.) y aire empobrecido (10% vol. O₂ en He (90% vol.)), la temperatura de reacción se incrementó desde la temperatura ambiente hasta 773 K. Se usaron 60 mg de catalizador (< 100 µm). CO fue analizado en línea con un espectrómetro de masas Balzers Omnistar.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Preparación de catalizadores.

Se obtuvo primero una mezcla con aspecto similar al de un lodo, el cual se dejó secar al ambiente por dos semanas, para luego secarlo en la estufa a 110°C. Una vez secos se tamizaron, obteniendo catalizadores con un tamaño de partícula que va entre los 1 – 2 mm de diámetro. Finalmente antes de la prueba de combustión catalítica los catalizadores fueron calcinados a 500°C durante 2 horas.

Estos dos factores están muy relacionados y ambos desembocan en una mayor o menor área superficial del catalizador. De esta manera el método de preparación junto con la temperatura de calcinación de los catalizadores es uno de los factores importantes al momento de evaluar la actividad de un catalizador. Como fue mencionado en el fundamento teórico, existen distintas técnicas de preparación de catalizadores; **coprecipitación** (precipitación simultánea del soporte y el precursor de la fase activa), **intercambio iónico** (afinidad química entre el soporte y el metal), **impregnación** (humectación o mojado de un material soporte, con una solución iónica del precursor metálico) y **sol-gel** (formación de redes inorgánicas que se obtienen por medio de una reacción química, la cual se inicia a partir de una solución homogénea denominada Sol, para luego transformarlas en un Gel) (Pérez, 1997; Campanati *et al*, 2003, Castillo, 1991). Todas ellas con distintas condiciones de preparación y ventajas unas sobre otra. Unas de las mejores y más eficientes técnicas de preparación es la de sol-gel, en un estudio previo realizado por Neri *et al* 2004, se prepararon catalizadores de Fe₂O₃ a distintas concentraciones (0, 25, 50, 75 Y 100%), sobre TiO₂, con la técnica antes mencionada, en

donde se obtuvieron mayores áreas superficiales que la que se registraron en este trabajo de título, incluso a las mismas concentraciones del metal. Otras investigaciones también han estudiado la influencia del método de preparación y temperatura de calcinación en la actividad catalítica, por ejemplo Mao *et al* 2004, investigó acerca de la influencia de la temperatura de calcinación y método de preparación del $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ en la conversión del ξ -caprolactam, los soportes se prepararon con distintos métodos y a diferentes temperaturas de calcinación; los métodos fueron coprecipitación, precipitación homogénea, sol – gel y mezcla física; el catalizador ($\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$) fue preparado por estos mismos métodos. Cada uno de estos catalizadores fue calcinado a distintas temperaturas 110, 300, 500 y 700°C. Encontrándose que la mejor técnica fue la de coprecipitación a 110°C como temperatura de calcinación, lo que se refleja en un área superficial de 296,8 m^2/g decreciendo a 30.3 m^2/g cuando se calcinó a 700°C, esto para la preparación del soporte. En el caso del catalizador se probó la efectividad a través del % de conversión de la oxime o ξ -caprolactam encontrándose que era más eficiente cuando se calcinaba a 500°C.

En otro estudio realizado por Gao y colaboradores, usaron como catalizador Ni-Cu/ TiO_2 para la reducción del nitrato, preparándolo por el método de impregnación y calcinándolo a 500°C, obteniéndose buenos resultados. También Larsson *et al* (1997), usó como método de preparación el de impregnación con una temperatura de calcinación a 500°C obteniendo así buenos porcentajes de conversión y área que alcanzaron a 18.1 m^2/g para Ti – Zr, comparado con los 170 m^2/g que registró Mao *et al* 2004, al preparar el mismo soporte Ti – Zr pero por el método de coprecipitación a la misma temperatura de calcinación, o los 220, 8 m^2/g y 184 m^2/g que se obtuvo por el método de precipitación homogénea y sol – gel, respectivamente, ambos a 500°C como temperatura de calcinación. Lo anterior es ratificado por Wu *et al*, quien afirma que la acidez, basicidad y área superficial de catalizadores en

base a Ti – Zr varía con la temperatura de calcinación que la hicieron fluctuar desde 550°C a 1000°C, encontrando que las propiedades antes mencionadas decrecían al aumentar la temperatura de calcinación.

En otro estudio realizado por Habuta *et al* 2003, se investigó la actividad catalítica del V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/ZrO_2 y V_2O_5/SnO_2 , los que fueron preparados por impregnación y calcinados a 500°C, obteniéndose áreas de 47.1 m²/g para el V_2O_5/TiO_2 y de 48 para el titanio puro.

Todos estos estudios permitieron que se llegara a la determinación de que la temperatura óptima de calcinación era 500°C, si bien el método de impregnación, utilizado en esta investigación, no es el mas eficiente si es el de menor costo e igualmente presenta altos % de actividad.

4.2. Pruebas de Combustión Catalítica.

4.2.1. Actividad Catalítica del Soporte.

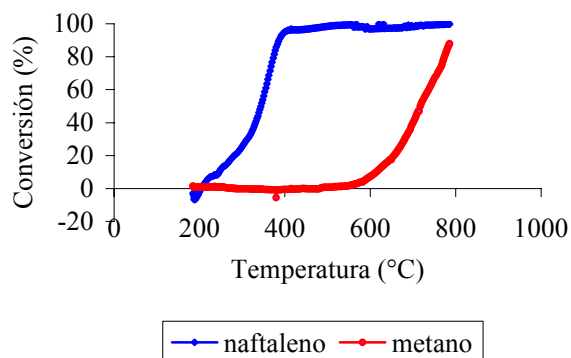


Figura N° 2: Combustión del metano y Naftaleno, utilizando como catalizador TiO_2 al 100 %

El soporte puro no es activo al momento de convertir el metano (ver Figura N° 2 curva de color rojo), es así como el 90% de conversión de este contaminante no se logró antes de los 775°C. No así con el naftaleno, que por su curva (color azul de la Figura N° 2) se observa que la combustión comenzó a temperaturas muy bajas, de esta manera el 90% de conversión se logró a los 387°C aproximadamente.

4.2.2. Actividad Catalítica de los óxidos metálicos soportados

Óxidos de Cobre a distintas concentraciones.

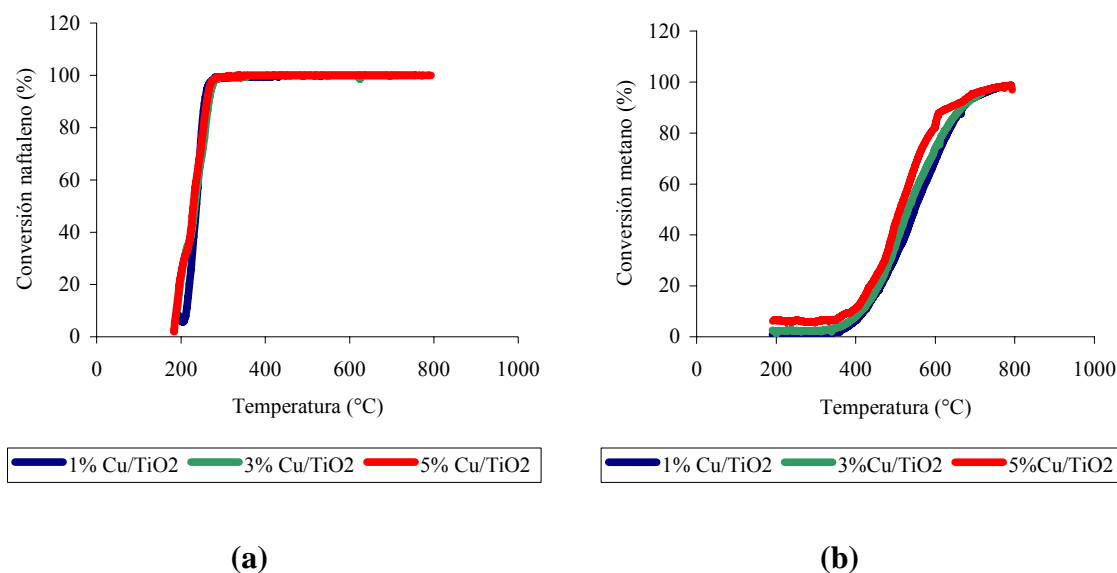


Figura N° 3: Combustión del naftaleno (a) y metano (b), utilizando como catalizadores 1% Cu/TiO₂, 3% Cu/TiO₂ y 5% Cu/TiO₂.

De la Figura N° 3 (a), se observa que los catalizadores en base a Cu/TiO₂, son activos al momento de eliminar el naftaleno, de esta manera el 1% Cu/TiO₂ es capaz de convertir el 90% del contaminante antes mencionado a los 256°C, el 3% Cu/TiO₂ a los 266°C, mientras

que el 5% Cu/TiO₂, lo convierte a los 261°C. De la figura N° 3 (a), se obtiene también que no hay mayor diferencia de actividad entre el 3% Cu/TiO₂ y el 5% Cu/TiO₂, no así el 1% Cu/TiO₂ que presenta una pequeña diferencia en su eficiencia.

A partir de la Figura N° 3 (b) se observa que los catalizadores en base a Cu/TiO₂, no son activos al momento de eliminar el metano, es así como el 1% Cu/TiO₂ convierte el 90% del metano a los 664°C, el 3% Cu/TiO₂ a los 670°C, mientras que el 5% Cu/TiO₂, lo convierte a los 632°C. De la figura N° 3 (b), se obtiene también que no hay mayor diferencia de actividad entre el 1% Cu/TiO₂ y el 3% Cu/TiO₂, no así el 5% Cu/TiO₂ que presenta una mayor eficiencia.

Óxidos de Hierro a distintas Concentraciones

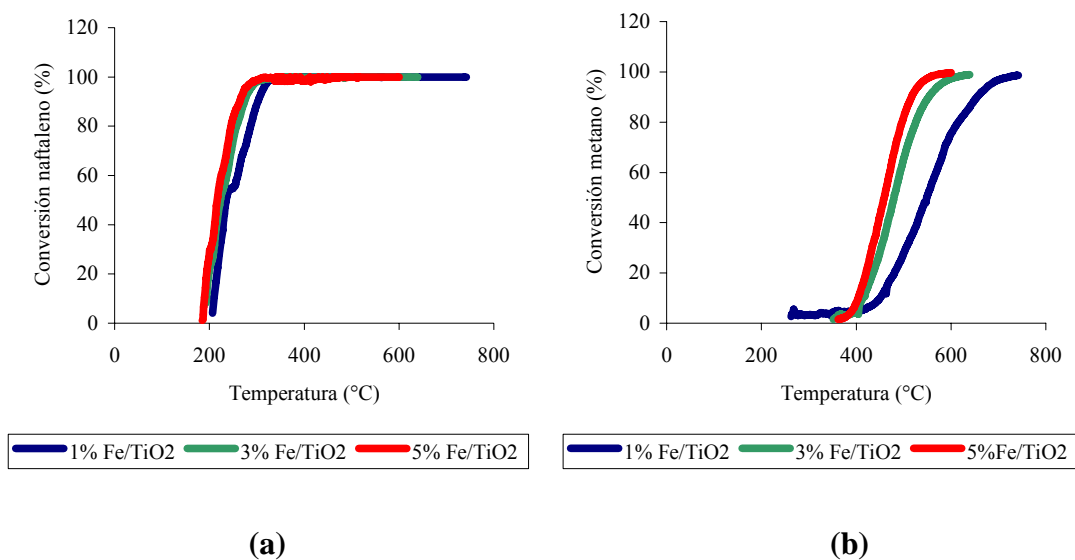


Figura N° 4: Combustión del naftaleno (a) y el metano (b), utilizando como catalizadores 1% Fe/TiO₂, 3% Fe/TiO₂ y 5% Fe/TiO₂.

De la Figura N° 4 (a) se observa que los catalizadores en base a Fe/TiO₂, son muy activos al momento de eliminar el naftaleno, de esta manera el 1% Fe/TiO₂ es capaz de convertir el 90% del contaminante antes mencionado a los 303°C, el 3% Cu/TiO₂ a los 274°C, mientras que el 5% Cu/TiO₂, lo convierte a los 263°C. De la figura N° 4 (a), se obtiene también que estos catalizadores presentan una mayor diferencia en su actividad, a las distintas concentraciones (1, 3 y 5 % de hierro sobre TiO₂), lo que no ocurría con los catalizadores en base a cobre cuyas actividades eran muy similares.

A partir de la Figura N° 4 (b), se observa que los catalizadores en base a Fe/TiO₂, son muy activos al momento de eliminar el metano, es así como el 1% Fe/TiO₂ convierte el 90% del metano a los 649°C, el 3% Fe/TiO₂ a los 546°C, mientras que el 5% Fe/TiO₂, lo convierte a los 516°C. De la figura N° 4 (b), se obtiene también que entre uno y otro catalizador es muy marcada la diferencia en actividad al momento de eliminar el metano, aumentando su eficiencia a medida que aumenta la cantidad de hierro.

Óxidos de Manganeso a distintas Concentraciones

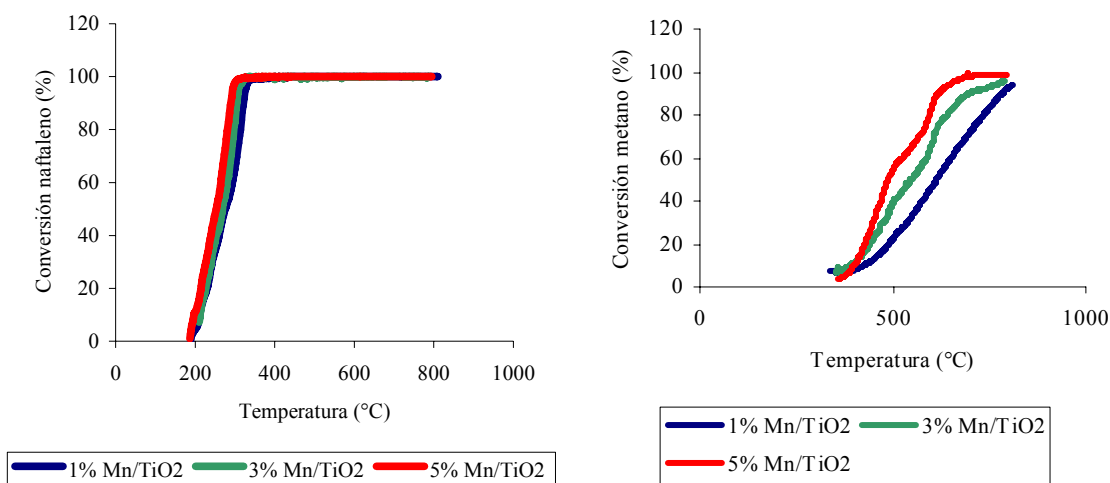


Figura N° 5: Combustión del naftaleno (a) y metano (b), utilizando como catalizadores 1% Mn/TiO₂, 3% Mn/TiO₂ y 5% Mn/TiO₂.

La figura N° 5 (a) muestra, que la actividad de los catalizadores 1% Mn/TiO₂, 3% Mn/TiO₂ y 5% Mn/TiO₂ al momento de eliminar el naftaleno, no presentan una marcada diferencia siendo el más eficiente el 5% Mn/TiO₂ que a los 290°C convirtió el 90% del naftaleno, mientras que el 3% Mn/TiO₂, lo hizo a los 305°C, y el menos activo de todos los catalizadores investigados fue el 1% Mn/TiO₂, que solo logró convertir el 90% del contaminante antes descrito a los 321°C .

Las curvas que se muestran en la Figura N° 5 (b), para los distintos catalizadores, esto es 1% Mn/TiO₂, 3% Mn/TiO₂ y 5% Mn/TiO₂, se presentan más inestables, en donde el 3 y 5 % de Mn/TiO₂ presentan una actividad mas o menos constante desde los 500°C a 600°C aproximadamente, para luego aumentar su actividad bruscamente siguiendo así la forma normal de la curva de conversión. De esta manera el 1% Mn/TiO₂ presenta una temperatura

de conversión del 90% del metano a los 781°C, el 3% Mn/TiO₂ a los 692°C y el 5% Mn/TiO₂ a los 619°C.

Tabla N° 4: Resumen de la conversión obtenida con los distintos catalizadores.

Catalizador	Naftaleno			Metano		
	T 10%	T 50%	T 90%	T 10%	T 50%	T 90%
TiO ₂ puro	245	344	386,5	615	717	nd
1%Fe/TiO ₂	209,57	235,5	303	450	547	649
3%Fe/TiO ₂	193,5	223	274	413	478,5	546
5%Fe/TiO ₂	190	216,33	263	404	458,5	516
1%Cu/TiO ₂	213	240	256	420	549	664
3%Cu/TiO ₂	191	232,67	266	410	533	670
5%Cu/TiO ₂	188,33	229,33	261	388	512	632
1%Mn/TiO ₂	211	275	321	430	614	781
3%Mn/TiO ₂	212,5	268,67	305	391	544	692
5%Mn/TiO ₂	197	253	290	400	488	619

T 10%: Es la temperatura a la que se convierte el 10% del contaminante.

T 50%: Es la temperatura a la que se convierte el 50% del contaminante.

T 90%: Es la temperatura a la que se convierte el 90% del contaminante.

Esta tabla muestra las temperaturas a las cuales ocurrió el 10%, 50% y 90% de conversión del naftaleno y metano. El catalizador mas eficiente para naftaleno fue el 1% Cu/TiO₂ y para el metano el 5% Fe/TiO₂, y el menos eficiente para ambos contaminantes fue el 1% Mn/TiO₂ sin tomar en cuenta el soporte puro.

De esta manera y en forma general el catalizador más activo que se encontró en esta investigación (tomando en cuenta ambos contaminantes metano y naftaleno y no por separado) fue el 5% Fe/TiO₂ que es capaz de hacer que el 90% del naftaleno se quemara a 263°C y el 90% del metano a 516°C. Por otro lado el menos activo fue 1% Mn/TiO₂, sin considerar el soporte puro, que fue capaz de quemar el 90% del naftaleno a 321°C y el 90% de metano a 781°C.

En un estudio previo realizado por Larsson *et al* 1997, en donde se usaron catalizadores en base a Fe, Cu, Mn y Co soportados en TiO_2 , Al_2O_3 y SiO_2 , para la combustión del tolueno y CO, se encontró que el catalizador más activo fue el Cu/ TiO_2 ($12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ de soporte) produciéndose el 95% de conversión de tolueno a cerca de 250°C . De esto se destaca que el catalizador en base a cobre sobre TiO_2 , es eficiente en distintos tipos de reacciones, tanto en la conversión del tolueno, naftaleno y CO. Lo mismo ocurre con el catalizador en base a hierro sobre titania (TiO_2) que es muy eficiente al momento de convertir el metano y naftaleno, para el caso de esta investigación, y del tolueno y CO, en el caso de la investigación de Larsson (1997)

En este mismo contexto uno de los catalizadores menos eficientes para Larsson (1997) fue el Mn/ TiO_2 , al igual que lo obtenido en este trabajo, para el caso del autor antes mencionado el 95% de la conversión del tolueno ocurrió a los 340°C aproximadamente.

Dentro de la triada de catalizadores de Mn el menos eficiente fue el de 1% Mn/ TiO_2 , en donde el 95% de conversión de naftaleno ocurrió a los 325°C , mientras que para el 3% Mn/ TiO_2 , la conversión fue a los 308°C y para el 5% Mn/ TiO_2 , a los 294°C . El Mn/ TiO_2 también se ha estudiado previamente (“A study of the abatement of VOC over $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3 - \text{TiO}_2$ and alternative SCR catalysts”, 2000), de él se ha dicho que es muy eficiente en la oxidación de hidrocarburos y compuestos oxigenados, comparado con otros catalizadores industriales como lo es $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$. El catalizador de Mn/ TiO_2 se usó en la conversión de 1-propanol, en donde fue establecido como un excelente catalizador especialmente en presencia de agua (Finocchio *et al*, 2000).

A pesar que para el naftaleno las temperaturas de conversión con los catalizadores usados, fueron muy atractivas, no ocurrió lo mismo para el metano obteniéndose temperaturas de conversión muy altas alcanzando en algunos casos temperaturas superiores a los 700°C . A

partir de esto comparamos los distintos catalizadores acá estudiados, en especial el más activo con el menos activo, además del soporte puro, en este contexto tenemos que el mejor catalizador fue, como es ya sabido, 5% Fe/TiO₂, con el que se obtuvo una temperatura de 516°C para el 90% de conversión del metano, comparado con el 1% Mn/TiO₂ que necesitó de 781°C para esta misma % de conversión. Si consideramos el soporte puro se aprecia que para el naftaleno sigue siendo relativamente eficiente (386.5°C para un 90% de conversión), sin embargo el metano no logró el 90% de conversión antes de los 785°C como límite superior de temperatura a la que alcanzó la reacción de combustión. Esto lleva a concluir que al adicionarle un metal en este caso Fe, Cu o Mn, mejora notablemente la actividad del soporte, haciéndolo más estable y activo.

4.3 Caracterización de Catalizadores.

4.3.1. TPD de amoniac

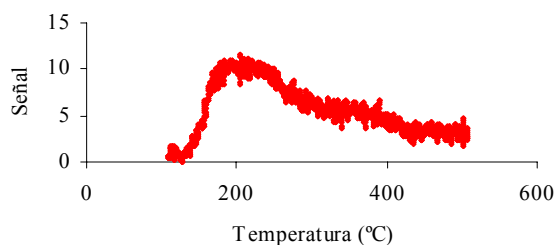


Figura N° 6: TPD de amoniac del catalizador TiO₂ puro antes de la reacción

Mediante el TPD de amoniac se puede obtener la acidez normalizada de un catalizador, esto a través del área de los picos de desorción de amoniac. En el caso del soporte puro se obtuvo una acidez normalizada de 0.206

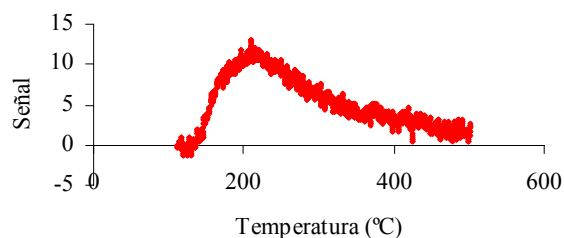


Figura N° 7: TPD de amoniaco del catalizador 1% Fe/TiO₂ antes de la reacción

El catalizador 1% Fe/TiO₂, mediante el TPD de amoniaco que se muestra en la figura N° 7, obtuvo una acidez de 0.184, relativamente baja comparada con la acidez que presentó el 5% Fe/TiO₂ que se mostrara en la Figura N° 8

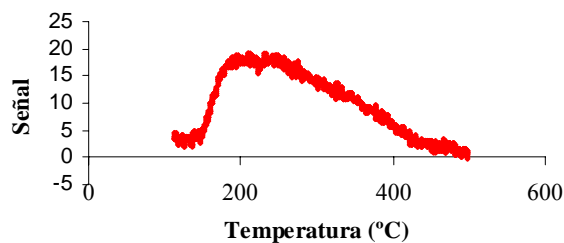


Figura N° 8: TPD de amoniaco del catalizador 5% Fe/TiO₂ antes de la reacción

El TPD de amoniaco para el 5% Fe/TiO₂, que se presenta en la figura N° 8, fue el que presento el mayor pico de desorción, alcanzando así una acidez normalizada de 0.346.

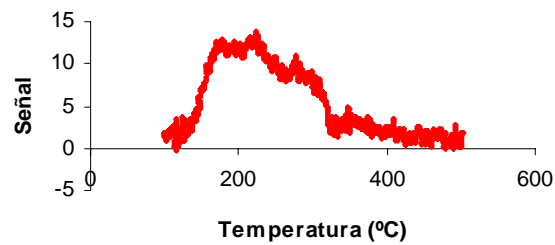


Figura N° 9: TPD de amoniaco del catalizador 1% Cu/TiO₂ antes de la reacción

Mediante el TPD de amoniaco del catalizador 1% Cu/TiO₂, que se muestra en la figura N° 9, se obtuvo la acidez normalizada de este, alcanzando a 0.160, siendo el 1% Cu/TiO₂ el catalizador menos ácido de los acá investigados.

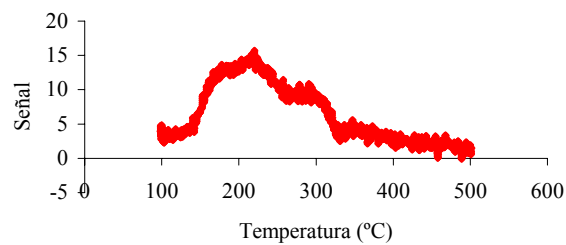


Figura N° 10: TPD de amoniaco del catalizador 5% Cu/TiO₂ antes de la reacción

El 5% Cu/TiO₂, cuyo TPD se observa en la figura N° 10, presenta una acidez normalizada, también muy baja, que alcanza 0.169. Observando así que los catalizadores en base a cobre presentan una menor acidez que los de hierro sobre TiO₂.

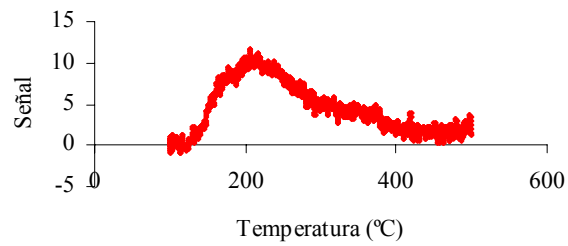


Figura N° 11: TPD de amoniaco del catalizador 1% Mn/TiO₂ antes de la reacción

Del TPD de amoniaco para el 1% Mn/TiO₂, que se observa en la figura N° 11, se pudo obtener que la acidez normalizada para este catalizador fue de 0.164, relativamente baja al igual que los catalizadores en base a cobre. Lo que se observa por un menor pico de desorción de amoniaco, comparado con el 5% de hierro sobre TiO₂.

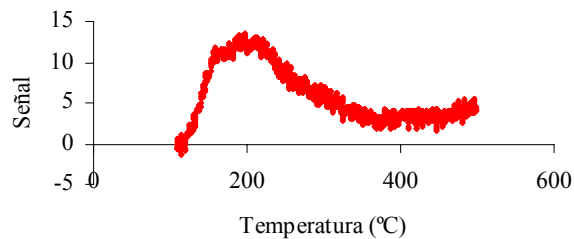


Figura N° 12: TPD de amoniaco del catalizador 5% Mn/TiO₂ antes de la reacción

Este catalizador presentó una acidez normalizada de 0.217, lo que se obtuvo mediante el área del pico de desorción de amoniaco que se observa en la figura N° 12. De esta manera el 5% Mn/TiO₂ es uno de los catalizadores con mayor acidez de los investigados en este trabajo.

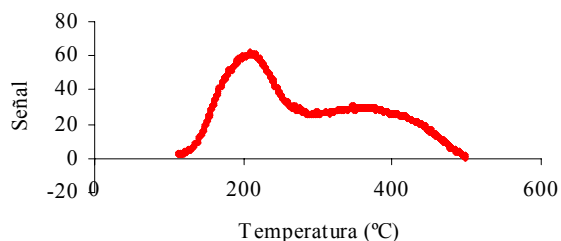


Figura N° 13: TPD de amoníaco de la zeolita usada como patrón.

La figura 13 muestra el TPD de amoníaco de la zeolita, uno de los catalizadores más ácidos que se usan. Este patrón permite obtener la acidez normalizada de los otros catalizadores, mediante el área del pico de desorción de amoníaco. De esta manera se considera la zeolita con áidez 1.

La tabla N° 11 que está en el Anexo, muestra un resumen de las áreas de los picos de desorción de amoníaco, junto con la acidez normalizada y los picos de temperatura a los que se registraron la desorción, de los distintos catalizadores investigados.

Al analizar los valores de acidez normalizados obtenidos para algunos de los catalizadores investigados en este trabajo, se observa que el más ácido es el 5% Fe/TiO₂ con una acidez normalizada de 0.346 (Figura N° 8) y el menos ácido es el 1% Cu/TiO₂ (Figura N° 9) con una acidez de 0.160. Uno de los catalizadores con baja acidez fue también el 1% Mn/TiO₂ con una acidez normalizada de 0.164 (Figura N° 11), mientras que el soporte puro tuvo una acidez relativamente alta correspondiente a 0.206 (Figura N° 6).

Con respecto al titanio puro este presenta los picos de desorción de amoníaco a 180, 220 y 360°C. El TiO_2 puro es uno de los más ácidos comparados con los otros catalizadores estudiados, este se ve afectado al agregarle un metal ya sea Cu, Mn o Fe, aumentando o disminuyendo su acidez. Por ejemplo el soporte puro disminuye de 0.206 a 0.160 su acidez normalizada al agregarle 1% de Cu, mientras que al agregarle al 5% de hierro, su acidez normalizada aumenta 0.346.

En otros estudios realizados, también se investigó acerca de la acidez de la titania (TiO_2). En una investigación llamada “Actividad catalítica y acidez de Oxido de Vanadio soportado en TiO_2 , ZrO_2 y SnO_2 ”, realizado por Habuta *et al* 2003, se estableció que el TiO_2 puro tenía una acidez de 0.077 mol/kg de sitios ácidos con un pretratamiento con O_2 , mientras que sin tratamiento este valor era de 0.084. En el caso de este trabajo, se le realizó un pretratamiento con He, que tenía como fin eliminar restos de agua que pudiese impedir la completa adsorción del amoníaco. De todas maneras el autor antes mencionado, señala que el TiO_2 puro no se ve afectado si no se le hace pretratamiento lo que se comprueba con los valores de acidez que son muy similares, no así otros soportes como el ZrO_2 , que se ve muy afectado sin pretratamiento.

Este mismo autor (Habuta, 2003) registró que el pico de desorción de amoníaco ocurrió a los 230°C con y sin pretratamiento, muy cercano a uno de los peak encontrados en esta investigación que fue a los 220°C. Cuando a este soporte se le agrega V_2O_5 se produce un aumento de la acidez llegando a 0.081 mol/Kg con tratamiento y 0.084 mol/Kg sin él, en este caso este óxido de metal hizo aumentar la acidez del soporte puro.

Otro autor, Neri *et al* 2004, en su estudio “Síntesis Sol – Gel, Caracterización y Propiedades Catalíticas del oxido mixto Fe-Ti”, realiza un análisis de TPD – NH_3 para conocer la acidez de distintos catalizadores en base a hierro y titanio. Uno de estos

catalizadores era el titanio puro, y este autor establece que no posee ningún sitio ácido de Lewis, y el perfil de TPD no muestra picos de desorción de amoníaco, este resultado no coincide con lo observado en esta investigación (ver figura N°12) y en otros estudios en donde se ha analizado la acidez del TiO_2 .

Niwa, *et al* 2003, quienes investigaron la acidez de óxidos metálicos (monometálicos) y su rol en reacciones catalíticas, realizaron TPD – NH_3 para el V_2O_5 , uno con tratamiento de O_2 760 torr, un segundo sin pretratamiento y finalmente uno con pretratamiento de H_2 760 torr; Para el primero obtuvo 3 picos de desorción de amoníaco a los 177, 347 y 557°C y una acidez de 0.081 mol/kg, para el segundo caso el autor observó solo un pico a los 277°C con una acidez de 0.084 mol/Kg; mientras que para el tercero el pico de desorción fue a los 280°C aproximadamente y una acidez de 0.10 mol/Kg. A partir de esto se reitera lo dicho por Habuta 2003, que la acidez del TiO_2 (independiente del número de picos, sino de la acidez total) no depende del pretratamiento, y si existe este o no.

En el estudio “Influencia de la temperatura de calcinación y método de preparación de TiO_2 – ZrO_2 en la conversión de oxime ciclohexano o ξ -caprolactam con $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ – ZrO_2 ” realizado por Mao *et al*, el 2003, se realizó un análisis de TPD – NH_3 para el catalizador antes mencionado a distintas temperaturas de calcinación; 110, 300, 500 y 700°C. Para el catalizador calcinado a 110°C el pico de desorción de amoníaco se registró a los 280°C aproximadamente, para el calcinado a 300°C el pico fue a los 300°C, mientras que para el catalizador calcinado a 500 y 700°C, el pico fue a los 260°C y 250°C, respectivamente. Este resultado es similar a lo encontrado en esta investigación que registró uno de los picos, para la titania pura calcinada a 500°C, a los 220°C.

Este mismo autor obtuvo la distribución de los sitios ácidos a distintas temperaturas para los catalizadores calcinados a 110, 300, 500 y 700°C y preparados por co – precipitación, registrándose lo siguiente. Para el catalizador calcinado a 110°C obtuvieron un 45% de los sitios ácidos a temperaturas menores a 200°C, 84.1% entre 200 y 350°C y un 11.4% a temperaturas mayores a 350. Mientras que para el catalizador calcinado a 500°C la mayoría de los sitios ácidos (91.4%), se presentaron entre los 200 – 350°C. Lo anterior coincide con lo observado en esta tesis, donde la mayoría de los peak de desorción de amonio, que representan la acidez del catalizador, aparecieron entre los 200 –360°C.

Siguiendo con los catalizadores en base a hierro, esto es 1% Fe/TiO₂ y 5% Fe/TiO₂, se tiene aquí el más ácido de todos los catalizadores investigados, el 5% Fe/TiO₂, con una acidez normalizada de 0.346, para el 1% Fe/TiO₂, esta solo llegó a 0.184.

De acuerdo a un estudio realizado por Peña *et al* 2004, en donde investigó distintos catalizadores basados en metales de transición, entre ellos hierro, este autor estableció que el catalizador 20% Fe/TiO₂ tenía una acidez de 33.6 μmol/g, uno de los más ácidos, al igual que en este trabajo de título, a pesar que el 1% Fe/TiO₂ es uno de los menos ácidos. En el estudio de Peña se registraron los picos de T° a 160°C y 300°C aproximadamente, este autor establece que si el catalizador desorbe amoniaco más allá de los 300°C aproximadamente, es considerado un ácido fuerte, esto ocurre con el catalizador 5% Fe/TiO₂, que termina de desorber amoniaco a los 400°C.

Neri *et al* 2004, también establece que los catalizadores en base a hierro presentan sitios ácidos de Lewis, esto se conoce con la ayuda de un tipo de caracterización llamada FTIR – NH₃, que permite conocer la intensidad v/s la absorbancia, y de esa manera ver si posee ácidos de Lewis o Brönsted. En la investigación realizada por este autor, en donde prueba Fe/TiO₂ a concentraciones de Fe de 0, 25, 50, 75 y 100%. El más ácido fue el que contenía

75% de hierro con una acidez de $3.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, siendo el 25% Fe/TiO₂ el segundo más ácido. Por lo tanto no existe una tendencia clara que indique que al aumentar la carga de hierro aumenta también la acidez. La prueba de TPD de amoníaco realizada por Neri y colaboradores, arroja que para el catalizador 25% Fe/TiO₂ el pico de desorción de amoníaco fue a los 85°C y para el 50% de Fe/TiO₂ a los 125°C. Según este autor la acidez de estos catalizadores en base a hierro se puede deber a la sobresaturación de cationes de Fe³⁺ y Ti⁴⁺, actividad de sitios activos de Lewis, grupos hidroxilos en la superficie por la adsorción del agua y finalmente por la posible presencia de sitios ácidos de Brønsted.

Los catalizadores de cobre por su parte, 1% Cu/TiO₂ y 5% Cu/TiO₂, tiene como acidez normalizada 0.160 y 0.168 respectivamente. Los picos de desorción de amoníaco fueron para el 1% Cu/TiO₂ 180, 220, 280 y 360°C, mientras que para el 5% Cu/TiO₂ fueron a los 180, 260 y 360°C.

Peña *et al* 2004, establece que el catalizador 20% Cu/TiO₂ tiene una acidez más baja que el resto, la que alcanza $12.5 \mu\text{mol}/\text{g}$ comparado con los $33.6 \mu\text{mol}/\text{g}$ del 20% Fe/TiO₂ o $55.6 \mu\text{mol}/\text{g}$ del 20% Cr/TiO₂. El pico de desorción se obtuvo a los 175°C y se considera un ácido débil debido a que no sigue desorbiendo más allá de los 300°C. En este trabajo efectivamente los catalizadores en base a Cu/TiO₂ fueron de los menos ácidos, siendo 1% Cu/TiO₂ el que presentó la menor acidez normalizada de los 14 catalizadores analizados, lo que coincide con lo establecido por Peña *et al* 2004.

El catalizador 1% Mn/TiO₂ presenta una acidez normalizada de 0.164 con picos de desorción a una temperatura de 220°C y 370°C, mientras que el 5% Mn/TiO₂ una acidez de 0.217 y picos a los 200 y 430°C.

Peña *et al* 2004, en su estudio “Catalizadores de óxidos de metales soportados sobre TiO_2 para bajar la temperatura de selectividad en la catálisis de reducción de NO con NH_3 ”. Encontró que el 20% Mn/ TiO_2 tiene una acidez de 23.2 $\mu\text{mol/g}$, una de las más bajas comparadas con catalizadores en base a Fe, Ni y Cr. Los picos de desorción de amoníaco fueron a los 180°C y 260°C, mientras para este trabajo de título fueron a los 220 y 360°C para el 1% Mn/ TiO_2 y 200 y 430°C para el 5% Mn/ TiO_2 , siendo los picos a temperaturas más bajas, coincidente con los encontrados por Peña. Este mismo autor señala que estos catalizadores presentan principalmente sitios ácidos de Lewis, pero también algunos de Brönsted.

Finalmente Peña, 2004, señala que los metales como 20% Fe y 20% Mn, sobre TiO_2 poseen sitios ácidos fuertes debido a que siguen desorbiendo amoníaco por sobre los 300°C, no así el 20% Cu/ TiO_2 . Esto coincide con lo observado en los catalizadores 5% Fe/ TiO_2 , 5% Mn/ TiO_2 que cerca de los 400°C terminaron de desorber amoníaco, y el catalizador 5% Cu/ TiO_2 lo hizo cerca de los 300°C.

Este mismo autor dice que el TiO_2 puro sólo posee ácidos de Lewis y que al agregarle los óxidos de metales como Mn y Fe, aparecerían sitios ácidos de Brönsted lo que se refleja por la capacidad que tienen los catalizadores para seguir desorbiendo amoníaco por sobre los 300°C, cosa que ocurre con los catalizadores en base a hierro y manganeso sobre TiO_2 .

4.3.2. Superficie BET.

Tabla N° 5: Áreas superficiales de catalizadores sin reacción o frescos (calcinados a 500°C) y de aquellos usados en la reacción de combustión.

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)
TiO ₂ al 100% sin reacción	10.58
TiO ₂ al 100% con reacción	10.08
1% Fe/TiO ₂ sin reacción	13.37
1% Fe/TiO ₂ con reacción	9.846
3% Fe/TiO ₂ sin reacción	14.45
5% Fe/TiO ₂ sin reacción	16.39
5% Fe/TiO ₂ con reacción	15.29
1% Mn/TiO ₂ sin reacción	10.49
1% Mn/TiO ₂ con reacción	9.62
5% Cu/TiO ₂ sin reacción	15.57

De esta tabla se deduce que el catalizador con mayor área superficial es el 5% Fe/TiO₂, a pesar de esto, pierde después de la reacción 1.1 m² de área superficial por gramo de catalizador, contrariamente el menos eficiente es el 1% Mn/TiO₂ que tiene un área superficial de 10.49 m²/g y sólo pierde 0.87 m²/g después de la reacción. Sin embargo el soporte puro es el más ineficiente de todos y tiene una mayor área superficial que el catalizador 1% Mn/TiO₂ que es el que le sigue, además de ser muy estable ya que después de la reacción disminuye su área superficial en 0.5 m²/g.

Al observar cada triada de catalizadores, esto es 1, 3 y 5 % de Fe, Mn y Cu sobre TiO₂, se muestra una tendencia de aumento de la actividad con el incremento de concentración del metal, que también coincide con un aumento en el área superficial, si se toman los catalizadores de hierro sobre titania al 1, 3 y 5%, tenemos que el área del 1% Fe/TiO₂ es de 13.37 m²/g, para el 3% Fe/TiO₂ es de 14.45 m²/g, mientras que para el 5% Fe/TiO₂ es de

16.39 m²/g, siendo este el más eficiente. Esta misma tendencia no se observa en un estudio realizado por Araña *et al* 2000, quien usó catalizadores de Fe soportadas en TiO₂, el hierro estaba a distintas concentraciones; 0.5, 2 y 5% y se usaron para la fotocatalisis del ácido fórmico, en donde las áreas fueron 49.4, 47.3 y 46.8 m²/g, respectivamente; por ende ocurre todo lo contrario que en nuestro caso, a pesar de que el método de preparación es el mismo al igual que la temperatura de secado y calcinación, la única variación fue el tiempo de secado a temperatura ambiente que solo fue de dos días y el de este estudio alcanzó las dos semanas debido a la humedad de los catalizadores. Sin embargo en ese mismo estudio de Araña *et al* 2000, se señala que otros autores (Palmisano *et al* 1998, Bickley *et al* 1986) indican que el aumento de contenido de hierro si aumenta el área superficial.

En otro estudio la tendencia cambia completamente, Neri *et al* 2004, estudio la Síntesis Sol – Gel, Caracterización y Propiedades Catalíticas del oxido mixto Fe-Ti. Como lo indica el titulo el catalizador se preparó por el método sol – gel que es considerado muy eficiente ya que necesita de temperaturas más bajas para obtener estructuras mixtas lo que hace que el catalizador pierda menos área y fue calcinado a 600°C. El catalizador preparado tiene la siguiente forma Fe/Fe + Ti, y las composiciones en % p/p fueron de Fe 0, 25, 50, 75 y 100. En donde se observa que el catalizador con 100% de TiO₂ y 0% de hierro es el que tiene menor área superficial solo alcanza 1.4 m²/g aumentando a 22.4 m²/g para un 25% de Fe y 49.5 m²/g, para un 50% de hierro, tendencia muy similar a la que se obtuvo en este trabajo de tesis. Sin embargo el cambio ocurre ahora, cuando se aumenta la cantidad de Fe al 75% el área disminuye drásticamente a 27, 4 m²/g y cuando es 100% Fe el área baja a 7.4 m²/g.

A partir de esto se puede decir que no hay una tendencia clara, es decir que no necesariamente al aumentar la cantidad de metal va a aumentar su área superficial y también su actividad.

Pero, ¿es realmente el área superficial de un catalizador el único y trascendental factor al momento de analizar su actividad?. Esto se puede contestar viendo los resultados de Cerda, 2004, quien realizó una investigación acerca de La reducción de la contaminación por material particulado, producida por compuestos gaseosos orgánicos (COVs y HAPs) en sistemas de combustión de biomasa. Uso de catalizadores de oxidación en base a Fe, Cu y Mn soportados en MgO. Aquí el catalizador más eficiente fue el 3% Mn/MgO con una temperatura del 90% de conversión de naftaleno de 291°C y para el metano de 561°C y este tiene un área de 24.4 m²/g, mayor al catalizador 5% Fe/TiO₂ (16.39 m²/g) que fue más eficiente que el antes mencionado, por lo que no es rotundo decir que a mayor área superficial mayor es la eficiencia del catalizador. Además si comparamos el mejor catalizador encontrado en esta investigación (5% Fe/TiO₂) con el menos eficiente (1% Mn/TiO₂) se observa que el primero, en base a hierro, tiene un área de 16.39 m²/g y el segundo un área de 10.49 m²/g, no demasiada baja, no así la eficiencia de este, en donde la temperatura del 90% de conversión del naftaleno y metano, para el caso del catalizador de hierro, fue de 263 y 516°C, respectivamente. Mientras que para el 1% Mn/TiO₂ fue de 321 y 781°C respectivamente.

4.3.3. Análisis Termogravimétrico (TG) y (DTA).

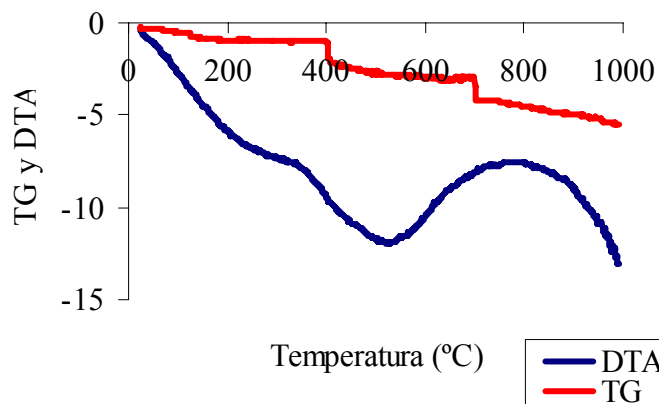


Figura N° 14: TG (%peso) (rojo) y DTA (milivolts) (azul) del soporte puro TiO_2 antes de la reacción (fresco).

A partir de la figura N° 14 se observa en la curva DTA un notorio pico exotérmico (hacia abajo) a los 530°C y la curva termogravimétrica (TG), muestra una leve pérdida de masa del catalizador a medida que aumenta la temperatura. Los saltos registrados se deben a errores experimentales

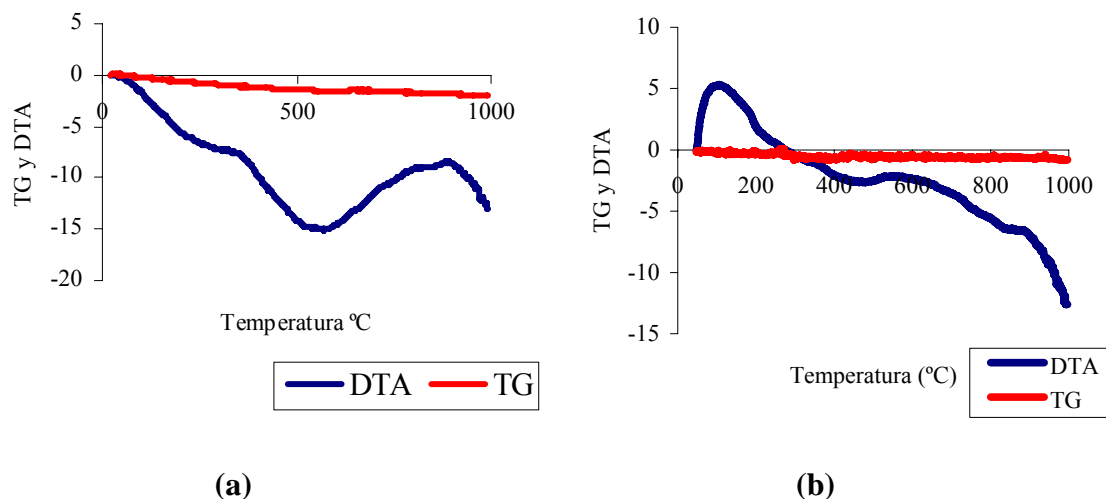


Figura N° 15: TG (% peso) (rojo) y DTA (milivolts) (azul) del catalizador 1%Fe/TiO₂ (a) y 5%Fe/TiO₂ (b) antes de la reacción (fresco).

De la figura N° 15 (a) se puede observar que el catalizador 1% Fe/TiO₂ mantiene relativamente constante su masa a medida que aumenta la temperatura, sin embargo el 5% Fe/TiO₂ es mucho más estable en su masa que el catalizador antes mencionado (ver Figura 15 (b)), observándose que la curva TG se mantiene constante a medida que la temperatura va aumentando. En la curva DTA de la Figura N° 15 (a) se observa un pico exotérmico a los 500°C aproximadamente. Este pico se hace más tenue en el catalizador 5% Fe/TiO₂, como se observa en la figura N° 15 (b), en ella aparece un pico de gran intensidad pero endotérmico.

Más adelante se explicará la a que está asociado un pico exotérmico y uno endotérmico.

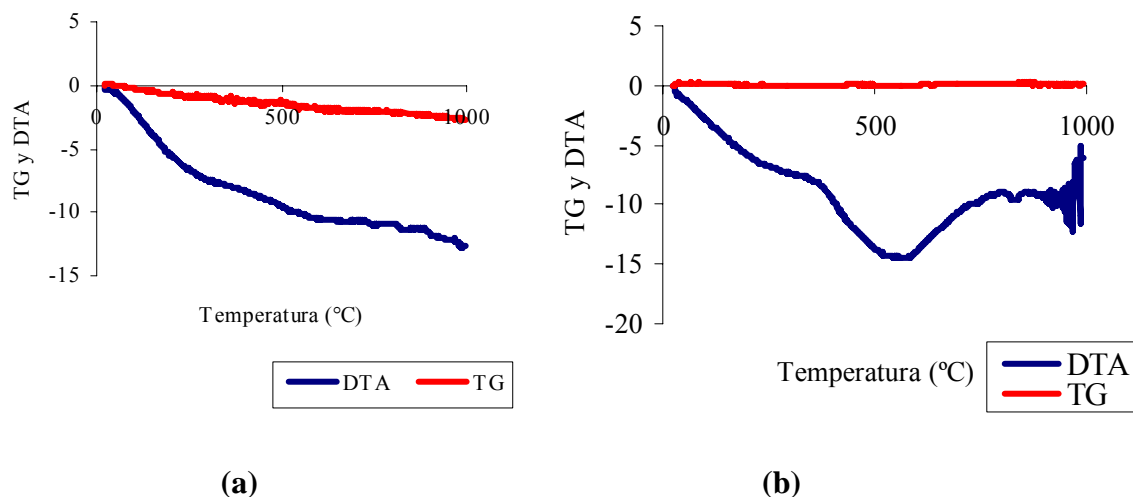


Figura N° 16: TG (%peso) y DTA (milivolts) del catalizador 1%Cu/TiO₂ (a) y 5%Cu/TiO₂ (b) antes de la reacción (fresco).

Como se puede observar en la Figura N° 16, el catalizador 5% Cu/TiO₂ (b) es más estable en su masa a medida que aumenta la temperatura, que el catalizador 1% Cu/TiO₂ (a), lo que se observa en las respectivas curvas TG, donde la masa del catalizador 5% Cu/TiO₂ permanece constante a medida que aumenta la temperatura. Con respecto al análisis DTA, se puede rescatar que el 1% Cu/TiO₂ no presenta mayores cambios energéticos, ya sea del tipo exotérmico o endotérmico.

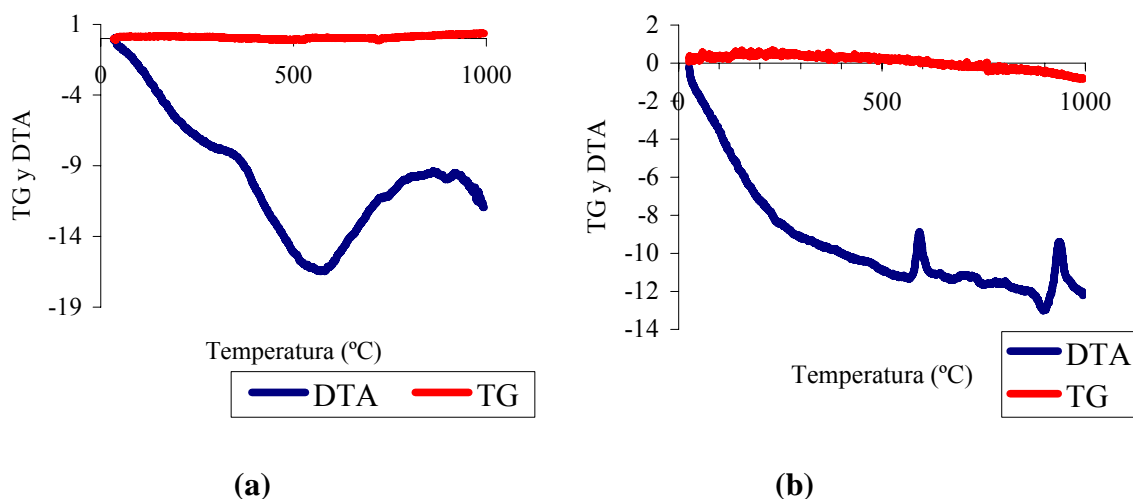


Figura N° 17: TG (%peso) (rojo) y DTA (milivolts) (azul) del catalizador 1%Mn/TiO₂ (a) y 5%Mn/TiO₂ (b) antes de la reacción (fresco).

Ambos catalizadores, como se observa en la curva TG de la figura N° 17, tanto (a) y (b), son estables térmicamente, es decir que a medida que aumenta la temperatura, estos catalizadores no pierden gran cantidad de masa. Sin embargo sin embargo energéticamente se comportan de manera muy distinta, mediante la curva DTA para el 1% Mn /TiO₂ se observa un pico exotermico de gran intensidad a los 550°C aproximadamente, el que se registra con mucha menor intensidad en la curva DTA de la figura N° 17 (b), la que si presenta 2 picosn endotérmicos muy notorios a los 780 y 940°C.

Tabla N° 6: Resumen de análisis DTA para los catalizadores antes y después de la reacción de combustión del metano y naftaleno.

Catalizador	Peak exotérmicos (°C)	Peak endotérmicos (°C)
TiO ₂ (f)	250, 530	350, 780
1% Cu/TiO ₂ (f)	65, 300, 500	400, 700
5% Cu/TiO ₂ (f)	250, 550	350, 800
1% Fe/TiO ₂ (f)	250, 550	350, 800
5% Fe/TiO ₂ (f)	250, 550	360, 800
1% Mn/TiO ₂ (f)	240, 550	350, 800
5% Mn/TiO ₂ (f)	250, 550	600, 900

A partir de los resultados anteriores se puede decir que el soporte puro usado, TiO₂, antes de la reacción presenta 2 picos exotérmicos a los 250°C y 530°C (Figura N° 14). Por otro lado también se registraron 2 picos endotérmicos a los 350 y 780°C aproximadamente. A partir de la curva DTG se aprecia una pérdida de peso del catalizador la cual no es muy brusca, por ende el peso permanece relativamente constante a medida que aumenta la temperatura.

En una investigación realizada por Jiang *et al* 2004, en donde estudia el efecto de adicionar ZrO₂ al catalizador Cu/TiO₂ en la reacción NO + CO, se realizó un análisis DTA – DTG para una muestra de Titania pura, el que fue preparado por el método sol – gel con TiCl₄ y solución de amonía. La curva de DTA para el TiO₂ muestra un pico de absorción de calor alrededor de los 120°C donde ocurre una pérdida de peso. Un pico, el primero, puede deberse a la evaporación y remoción de agua adsorbida y de sustancias orgánicas. La pérdida de peso ocurre hasta los 320°C para mantenerse constante hasta los 800°C. Se registra también en la curva de DTA un segundo pico de absorción de calor que es resultado de la descomposición del NH₄Cl y aparece cerca de los 350°C. Ambos puntos son

similares a los encontrados en este trabajo, por lo que las razones de pérdida de peso pueden deberse a las descritas por Jiang *et al* 2004. Sin embargo no se conoce la preparación del TiO₂ empleado en este trabajo de título ya que este es comercial.

Por su parte Pérez (1997), obtuvo como resultado para TiO₂ precipitada una señal característica a baja temperatura (<150°C) correspondiente al desprendimiento de agua libre y amoníaco (debido a la preparación del TiO₂), para posteriormente encontrar señales endotérmica-exotérmica entre 300 y 350°C, que son indicativas de los desprendimientos de agua en base a OH estructurales, propio de la conformación de anatasa. Este proceso culmina a 400°C cuando ha terminado la pérdida de peso para alcanzar la estabilidad térmica. El DTA señala cambios estructurales a temperaturas superiores a 700°C, asociados a la formación de la fase rutilo.

En el estudio de Pérez (1997) se obtuvo algo muy similar a lo encontrado en este trabajo de tesis, en donde se observó un pico a los 70°C, seguidos de una señal endotérmica a los 370°C y una exotérmica a los 450°C; por ende se podría decir que el primero (70°C) se debe a la eliminación de agua, mientras que los otros dos se deben al desprendimiento de agua en base a OH estructurales, propio de la conformación de la anatasa.

Pérez también realizó el análisis para el TiO₂ preparado por sol-gel, observando que la señal a 150°C es más pronunciada, debido a que se trata de un precursor con gran cantidad de solventes y agua libre. Superada esta etapa, aparece una señal endotérmica a 200°C, también asociada al desprendimiento de agua estructural junto al inicio de la conformación de la fase anatasa (350°C). Entonces, inicia un severo proceso exotérmico, que es indicativo de la eliminación por combustión de los hidrocarburos remanentes que se une al proceso de conformación cristalina (400°C). Termina este proceso en los 450°C, junto con la finalización de una pérdida de peso. Para el caso del TiO₂ puro no se obtuvieron, en este

trabajo, señales de alta intensidad, por lo que no se piensa que estos se forman por combustión de los hidrocarburos remanentes.

De acuerdo a los resultados que se obtuvieron en esta investigación, se tiene que para el catalizador 1% Fe/TiO₂ antes de la reacción (Figura N° 15 a) , se presentan 2 picos exotérmicos, uno a 250°C y un segundo pico mucho más notorio a los 550°C.

Para el 5% Fe/TiO₂ fresco (Figura 15 b), la curva de DTA muestra 2 peak endotérmicos y 2 exotérmicos, que son 360°C, 800°C y 250°C, 550°C, respectivamente. Desde los 50°C aproximadamente hasta los 450 se observa una pequeña pérdida de peso que se convierte en una pequeña ganancia a partir de los 450°C para mantenerse constante hasta los 1000°C.

Para el 1% de Fe/TiO₂ los picos exotérmicos son de baja intensidad, y según lo que dice Pérez (1997), estos se deben a los desprendimientos de agua en base a OH estructurales, propio de la conformación de la anatasa (Pérez, 1997).

El catalizador 1% Cu/TiO₂ fresco en el análisis de DTA (Figura 16 a) presentó 2 picos exotérmicos de de muy baja intensidad a los 300 y 600°C aproximadamente, y 2 endotérmicos también muy pequeños a los 450 y 800°C. La curva TG presenta más bien una tendencia a la pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura.

Cerca de los 800°C se presenta una señal que podría confundirse con uno pico exotérmico, pero es muy difícil que así sea, ya que a esa temperatura es prácticamente imposible que un catalizador gane masa, existiendo la posibilidad de que este pico se deba a la formación de una nueva fase activa, producto de la gran difusión del cobre sobre la titania, que según Larsson et al 1997, es capaz de formar una gran cantidad de especies activas del tipo monocapa.

El 5% Cu/TiO₂ antes de la reacción (Figura 16 b) presenta picos exotérmicos y endotérmicos. Las señales exotérmicas se presentan a los 250, 550°C. El peso de este

catalizador permanece constante a medida que aumenta la temperatura, presentando una pequeña variación cerca de los 500°C. La curva de TG muestra que este catalizador es inestable en el peso a partir de los 600°C, mostrando grandes variaciones en él, comparado con el comportamiento constante que hubo entre los 30 – 600°C. Esta inestabilidad se debe a errores experimentales.

Los catalizadores antes mencionados presentan un pico exotérmico de gran intensidad y otros de menor intensidad, por lo que estos son productos del proceso de conformación cristalina y de los desprendimientos de agua en base a OH estructurales, propio de la conformación de la anatasa, respectivamente (Pérez, 1997). Después de los 700°C la curva DTA indica que los catalizadores en base a Cu/TiO₂ presentan cambios en su estructura, que según Pérez, está asociado a la formación de la fase rutilo.

El análisis de DTA para el 1% Mn/TiO₂ antes de la reacción (Figura 17 a) muestra 2 picos exotérmicos uno más notorio a los 550°C y uno menos intenso a los 240°C.

Para el 5% Mn/TiO₂ antes de la reacción (Figura 17 b), se observaron dos picos exotérmicos de muy baja intensidad alrededor de los 250 y 550°C. Con respecto a la curva TG de este catalizador, se observa que permanece constante entre los 40 a 380°C aproximadamente, para perder una pequeña proporción de masa que se mantiene hasta los 860°C, en donde nuevamente se aprecia una caída en el peso hasta los 1000°C.

Según Gallardo – Amores *et al* 1999, quien hace un análisis DTA al TiO₂ puro, 1% Mn/TiO₂, 1.5% Mn/TiO₂, 2% Mn/TiO₂. Para el primero identifica tres picos de temperatura en un rango que va desde los 400 – 1000°C, los cuales fueron a 700, 712 y 773°C. Este autor asocia el primero a la fase anatasa, el segundo pico correspondería al paso de brokita a rutilo, mientras que el tercero, a la transición de anatasa a rutilo.

Gallardo *et al*, también señala que el TG arrojó como resultado que los picos exotérmicos estaban asociados a una pequeña ganancia de peso, mientras que el endotérmico está asociado a una pérdida de este. Esto también se aprecia en esta investigación, en donde para el 1% Mn/TiO₂ que tiene un pico exotérmico a los 500°C, se observa simultáneamente en la curva TG que aumenta el peso del catalizador. Para el 5% Mn/TiO₂ que presenta un pico endotérmico cerca de los 1000°C también tiene asociado a él una pérdida de peso notoria.

4.3.4. Difracción de Rayos X.

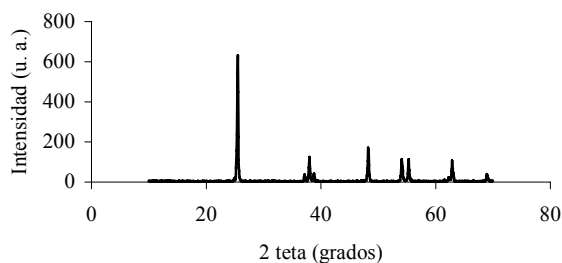


Figura N° 18: Perfil de XRD del catalizador TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

De la figura N° 18, se puede decir que todos los picos observados corresponden a la fase anatasa asociada al TiO₂, siendo esta una la fase más estable a altas temperaturas del TiO₂

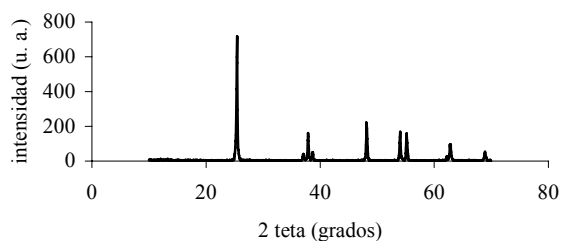


Figura N° 19: Perfil de XRD del catalizador 1% Fe/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Los picos de distinta intensidad observados en la figura N° 19 corresponden, al igual que en la figura N° 18 a la fase anatasa asociada al TiO₂.

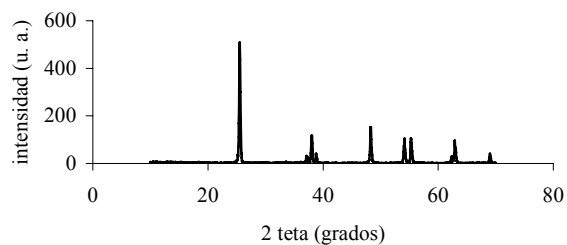


Figura N° 20: Perfil de XRD del catalizador 3% Fe/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Al igual que en los dos catalizadores anteriores los picos de distinta intensidad, ubicados a diferentes ángulos, corresponden a la fase anatasa de TiO₂.

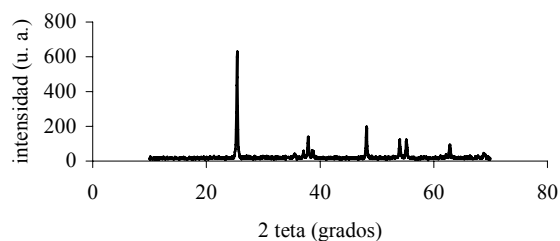


Figura N° 21: Perfil de XRD del catalizador 5% Fe/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Mediante el análisis XRD para el catalizador 5% Fe/TiO₂, se obtuvo que los picos observados corresponden tanto a la fase anatasa asociado al TiO₂, como a la fase Fe₂O₃ asociado al hierro, esta fase tiene como características que es muy importante al momento de transformar hidrocarburos, es usado para la oxidación completa de metano a temperaturas que podrían llegar a 300°C y para la oxidación destructiva de alquenos (Germain, 1980)

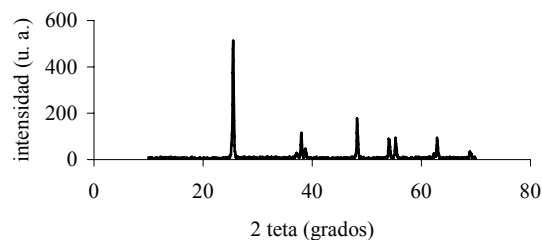


Figura N° 22: Perfil de XRD del catalizador 1% Cu/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Los picos que se observan en la figura N° 22 corresponden sólo a la fase anatasa, asociada al soporte (TiO₂).

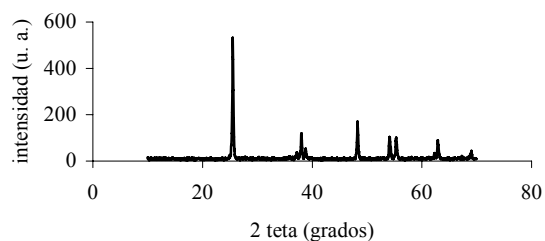


Figura N° 23: Perfil de XRD del catalizador 3% Cu/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

La figura N° 23 muestra los picos de distinta intensidad observados en el catalizador 3% Cu/TiO₂, este análisis arrojó como resultado que tales picos correspondían tanto a la fase anatasa asociado al soporte, como al CuO, asociado a la fase activa. La fase CuO tiene características tales como; importancia para transformar hidrocarburos, usado también, para la oxidación completa de metano a temperaturas tan bajas como 300°C y para la oxidación destructiva de alquenos (Germain, 1980)

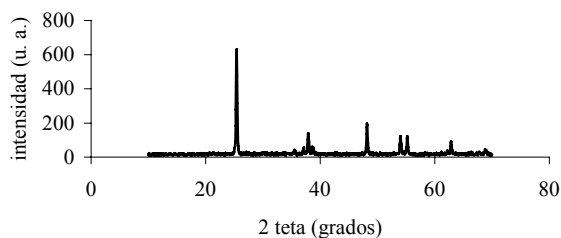


Figura N° 24: Perfil de XRD del catalizador 5% Cu/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

El análisis XRD del catalizador 5% Cu/TiO₂, registrado en la figura N° 52, arrojó como resultado que los picos encontrados corresponden tanto a la fase anatasa como a la óxido de cobre

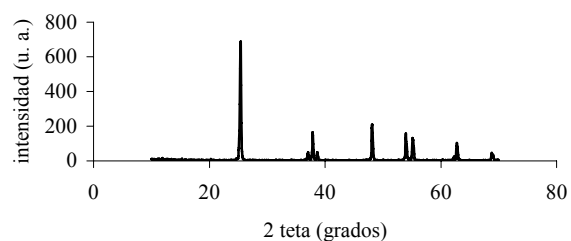


Figura N° 25: Perfil de XRD del catalizador 1% Mn/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Este catalizador, cuyo análisis XRD, se observa en la figura N° 25, presentó solo la fase anatasa asociada al soporte.

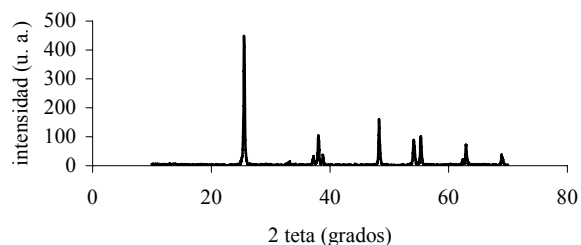


Figura N° 26: Perfil de XRD del catalizador 3% Mn/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Los picos registrados en la figura N° 26, corresponden a la fase anatasa (TiO₂), como a la fase Mn₂O₃ asociada al manganeso, que tiene como característica principal que se utiliza para la oxidación completa de metano a temperaturas tan bajas como 300°C y para la oxidación destructiva de alquenos (Germain, 1980)

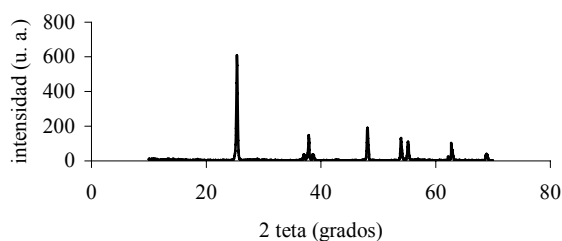


Figura N° 27: Perfil de XRD del catalizador 5% Mn/TiO₂ antes de la reacción, calcinado a 500°C.

Para el caso del 5% Mn/TiO₂, el análisis XRD, arrojó como resultado que los picos registrados correspondían a la fase anatasa y a MnO₂, capaz de transformar hidrocarburos, usado también, para la oxidación completa de metano a temperaturas tan bajas como 300°C y para la oxidación destructiva de alquenos (Germain, 1980)

La tabla N° 11 (Anexo) presenta un resumen de las fases encontradas en los distintos catalizadores, asociadas a su intensidad y ángulo de ubicación.

De los resultados obtenidos en los análisis XRD, se tiene que para el soporte puro (TiO₂), la única fase que se presenta es la anatasa, que tiene como característica ser muy estable y presentar una mayor área superficial que las otras fases (rutilo y brokita) (Castillo, 1991; Ojeda, 1999; Pérez, 1997; Candal, *et al*, 1999).

Al agregarle hierro al 1% el resultado no cambia observándose nuevamente, solo la fase anatasa correspondiente al soporte, lo mismo ocurre con el 3% Fe/TiO₂, sin embargo con el 5% del metal antes mencionado, no sólo se observa la fase anatasa, sino también una fase de Fe₂O₃ correspondiente a hematita.

Araña et al 2001, en su estudio “Degradación fotocatalítica del ácido fórmico usando Fe/TiO₂: el rol del Fe³⁺/Fe²⁺ en el mecanismo de degradación”, determinó las fases cristalinas mediante difracción de rayos X. Previamente sometió a los catalizadores a un tratamiento térmico calcinando a 500 y 800°C. A 500°C se identifica la fase anatasa y rutilo, los catalizadores con mayor contenido de hierro (2% Fe/TiO₂ y 5%Fe/TiO₂) muestran un pequeño pico que corresponde a hematita (Fe₂O₃), de hecho Bickley (1986) señala que el Fe es más soluble en anatasa por eso a bajas concentraciones las fases de hierro no aparecen. En cuanto a los catalizadores calcinados a 800°C estos sólo presentan la fase rutilo. Este resultado muestra que a altas temperaturas el rutilo es más importante.

Para los catalizadores de cobre se tiene que al agregarle un 3 y 5% de este metal aparece, aparte de la anatasa correspondiente al soporte de Titania, la fase CuO correspondiente al óxido de cobre.

Gao et al 2004, en su estudio “Catalizadores bimetálicos soportadas sobre Titania para la reducción fotocatalítica del nitrato”, uso Ni – Cu/TiO₂, y para estudiar las fases cristalinas lo hizo mediante difracción de rayos X. Él señala que este catalizador tiene una gran actividad en la hidrogenación del nitrato debido, probablemente, a la interacción entre níquel, cobre y titania produciendo una aleación entre ellos. Sin embargo, el estudio de DRX del catalizador antes mencionado solo muestra que los “peaks” obtenidos corresponden al TiO₂ anatasa, no presentando fases de Cu, Ni, ni la combinación de ellos, indicando que se debe a la buena dispersión e interacción con el soporte.

Gao et al 2004, en otro estudio llamado “Reducción catalítica de iones nitrato usando el catalizador metálico Pd-Cu/TiO₂”, mediante DRX determinaron que no se distinguían peaks característicos de paladio, cobre, ni de la combinación de ellos. Sin embargo el DRX del Pd/TiO₂ si presenta picos característicos del paladio que desaparecen al agregarle el

segundo metal, en este caso cobre, que mejora la dispersión de los metales sobre el soporte existiendo así una mejor interacción entre ellos.

Con respecto a los catalizadores de Mn, se tiene que con el 1% Mn/TiO₂ fresco se presenta la fase anatasa correspondiente a la titania, sin embargo este mismo catalizador después de la reacción de combustión del naftaleno y metano, muestra la fase Mn₂O₃ que corresponde a Partridgeita. Lo que puede deberse a la temperatura a la que es sometido el catalizador en las pruebas de combustión que hace que aparezca una nueva fase del manganeso. Para el catalizador 3% Mn/TiO₂ presenta el TiO₂ anatasa y el Mn₂O₃ Partridgeita, mientras que para el 5% Mn/TiO₂, aparecen como fase cristalina la anatasa y el MnO₂.

En un estudio realizado en España por Gallardo – Amores *et al*, en donde se investigó el óxido de manganeso sobre anatasa en la oxidación de 2 – propanol, se muestra el espectro de rayos x del catalizador de Mn/TiO₂ calcinado a 500°C, a distintas concentraciones del Mn = 0.5, 1.5 y 2.0%. Aquí se indica que todas las muestras presentan dos fases bien identificadas, anatasa y brokita. Los “peaks” de difracción son intensos en ambas fases y estos decrecen su intensidad ligeramente al incrementar la cantidad de Mn. Este autor indica que a partir de los resultados obtenidos se dice que el óxido de manganeso y titania son materiales con un bajo grado de cristalización. Se señala también que no se encuentran picos de óxido de manganeso incluso en muestras con mayor concentración de este.

La variación con lo obtenido en este trabajo puede deberse a la sal precursora que uso Gallardo - Amores, Mn(CH₃ – COO)₂ * 2H₂O que se disuelve fácilmente en el TiO₂ anatasa comercial, por lo cual no se aprecia fácilmente en el espectro DRX, tomando también en consideración la eficiencia del equipo en donde se realizaron las mediciones. De igual manera el óxido de manganeso hace variar la intensidad tanto de la anatasa como brokita.

Pérez, 1997, plantea que para las muestras de TiO_2 preparadas tanto por sol – gel como por precipitación, presentan en sus respectivos difractogramas, que la fase que se identifica es la anatasa, mientras que la fase rutilo presenta un pico de muy baja intensidad, esto se debe a que la temperatura de calcinación para ambos métodos fue de 600°C , que no es suficiente para provocar la transición cristalina de anatasa a rutilo. Es por esto que en este trabajo se observó en el análisis DRX, sólo la fase cristalina anatasa, ya que la temperatura de calcinación fue de solo 500°C , tomando en consideración también que la formación de la fase rutilo haya sido imperceptible para el equipo en donde se realizó la medición.

Además Carno *et al* 1997, determinó mediante espectroscopia fotoeléctrica de rayos X, que para temperaturas de calcinación entre 500 y 800°C de muestras de catalizadores a partir de nitratos de Manganeso la fase activa corresponde a Mn_2O_3 para ambas temperaturas (Carno, *et al*, 1997). Por su parte Ferrandon *et al* 2001, establece algo similar, entre 500 y 600°C el MnO_2 se convierte a Mn_2O_3 cuando es calcinado en aire (Ferrandon *et al*, 2001c).

4.3.5. Conversión de Monóxido de Carbono.

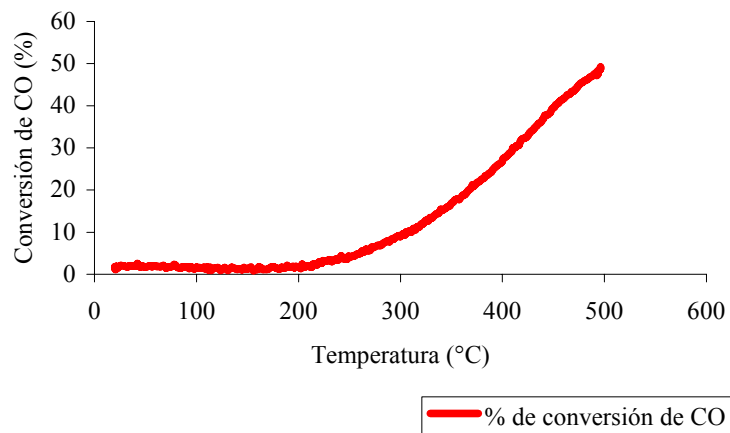


Figura N° 28: Porcentaje Conversión de CO con el catalizador 5% Fe/TiO₂

Con el catalizador 5% Fe/TiO₂ se elimina el 50% de CO a los 500°C. Antes de los 600°C no se logra eliminar todo el CO.

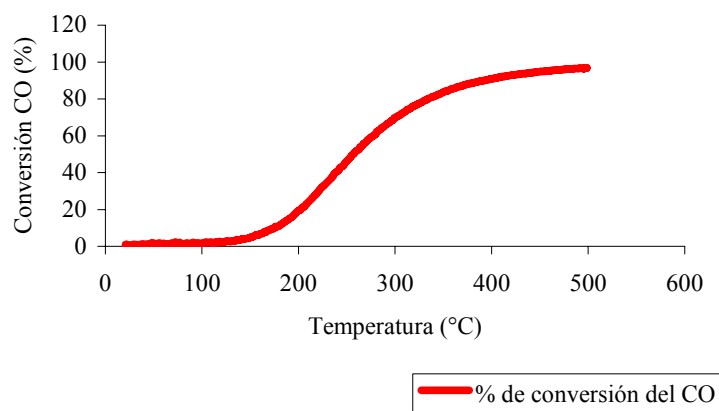


Figura N° 29: Porcentaje Conversión de CO con el catalizador 5% Cu/TiO₂

Con el catalizador 5% Cu/TiO₂ se elimina todo el CO a los 500°C aproximadamente. Siendo este el catalizador más activo al momento de eliminar este contaminante.

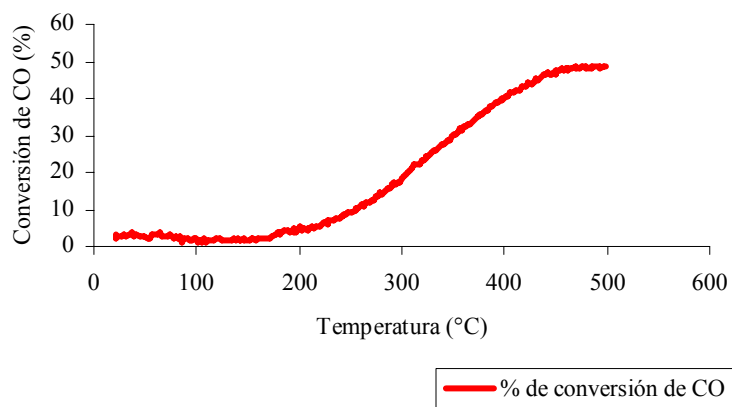


Figura N° 30: Porcentaje Conversión de CO con el catalizador 5% Mn/TiO₂

El CO se consume en un 50% aproximadamente a los 500°C, no logra eliminarse el 100% de este contaminante con el 5% Mn/TiO₂ antes de esta temperatura.

Tabla N° 7: Resumen de la eficiencia de los 3 mejores catalizadores para la eliminación de CO

Catalizador	10 % conversión	50 % conversión	90 % conversión
5 % Fe/TiO ₂	307°C	492°C	-
5 % Cu/TiO ₂	172°C	254°C	391°C
5 % Mn/TiO ₂	254°C	494°C	-

Los catalizadores analizados para la conversión de CO fueron 5% Fe/TiO₂, 5% Cu/TiO₂, 5% Mn/TiO₂. De acá se obtuvo que el primero a los 492°C, solo eliminó el 53% del CO. Algo similar ocurrió con el 5% Mn/TiO₂ que eliminó el 55% del CO a los 494°C, no así el 5% Cu/TiO₂, en donde a los 495°C se convirtió el 97% del monóxido de carbono.

Larsson et al 1997, usa también los siguientes catalizadores, Fe/TiO₂, Cu/TiO₂ y Mn/TiO₂ (12 μmol del metal), los que son usados para la oxidación del tolueno y monóxido de carbono. Como resultado obtuvo que el Fe/TiO₂ es capaz de convertir el 95% del CO cerca de los 350°C cosa que no coincide con lo obtenido en esta tesis, lo que puede deberse a la diferencia de cantidad del catalizador y al flujo de CO, debido a que la composición de este es el mismo 1% vol en aire. Con el Mn/TiO₂ la diferencia es aún mayor ya que el 95% de conversión del monóxido de carbono ocurre a los 300°C. En cuanto al Cu/TiO₂ el 95% del CO se oxida según Larsson a 150°C, mientras que en esta tesis se registró que el 95% de conversión ocurrió a los 455°C. De igual manera la investigación de Larsson (1997) arroja como resultado que el catalizador en base a Cu sobre titania (TiO₂) es el más activo al momento de convertir el CO, lo mismo que se observó en este trabajo.

A modo de finalizar se puede decir que el área superficial, la estabilidad térmica y principalmente la acidez, son factores muy importantes al momento de analizar la actividad de los catalizadores estudiados (1, 3 y 5 % de Mn, Fe y Cu sobre TiO₂). De esto podemos decir que el catalizador más activo al momento de eliminar el metano fue el 5% Fe/TiO₂ (90% conversión a los 516°C), catalizador que tiene la mayor área superficial registrada (16,39 m²/g), es estable térmicamente, es decir, que no pierde gran cantidad de masa al aumentar la temperatura. Tiene presente la fase anatasa asociada al TiO₂, que es estable térmicamente al igual que el Fe₂O₃ y es el que presenta mayor acidez (0.346). Este mismo catalizador es muy activo al eliminar el naftaleno (90% conversión a los 263°C), no así al momento de eliminar el CO (50% de conversión a los 500°C).

Por otra parte el catalizador 5% Cu/TiO₂, fue muy activo al momento de eliminar el naftaleno (90% conversión a los 261°C) y el CO (97% conversión a los 495°C), no así el metano que necesito de 632°C para eliminar el 90% de este contaminante. Este catalizador presentó características de menor acidez (0.169), tuvo mayor pérdida de masa a medida que aumenta la temperatura y un área igualmente alta de 15.57 m²/g.

Por lo tanto esto lleva a pensar que uno de los factores principales que influye en la eliminación de contaminantes con catalizadores en base a Fe, Cu y Mn sobre TiO₂ a diferentes concentraciones, es la acidez. Es así como a medida que aumenta la acidez del catalizador aumenta la actividad de éste al momento de eliminar el metano, no ocurre lo mismo con el CO, en donde un catalizador menos ácido es capaz de eliminar mejor este contaminante. Con respecto al naftaleno, no presenta mayor variación entre un catalizador más o menos ácido.

5. CONCLUSIONES

1. La eficiencia de los catalizadores para la combustión del metano tienen el siguiente orden, de mayor a menor: $5\% \text{ Fe/TiO}_2 > 3\% \text{ Fe/TiO}_2 > 5\% \text{ Mn/TiO}_2 > 5\% \text{ Cu/TiO}_2 > 1\% \text{ Fe/TiO}_2 > 1\% \text{ Cu/TiO}_2 > 3\% \text{ Cu/TiO}_2 > 3\% \text{ Mn/TiO}_2, > 1\% \text{ Mn/TiO}_2$.
2. La eficiencia de los catalizadores para la combustión del naftaleno tienen el siguiente orden, de mayor a menor: $1\% \text{ Cu/TiO}_2 > 5\% \text{ Cu/TiO}_2 > 5\% \text{ Fe/TiO}_2 > 3\% \text{ Cu/TiO}_2 > 3\% \text{ Fe/TiO}_2 > 5\% \text{ Mn/TiO}_2 > 1\% \text{ Fe/TiO}_2 > 3\% \text{ Mn/TiO}_2 > 3\% \text{ Mn/TiO}_2, > 1\% \text{ Mn/TiO}_2$.
3. La eficiencia de los catalizadores para la eliminación de monóxido de carbono tienen el siguiente orden, de mayor a menor: $5\% \text{ Cu/TiO}_2 > 5\% \text{ Fe/TiO}_2 > 5\% \text{ Mn/TiO}_2$.
4. Se considera en general como el catalizador más activo el $5\% \text{ Fe/TiO}_2$ que bajo las condiciones de trabajo fue capaz de quemar el 90% del naftaleno a 263°C y el 90% del metano a 516°C .
5. El catalizador menos activo fue el $1\% \text{ Mn/TiO}_2$ que bajo las condiciones de trabajo fue capaz de quemar el 90% del naftaleno a 321°C y el 90% del metano a 781°C .

6. De acuerdo a los resultados y a los antecedentes bibliográficos no se puede establecer una correlación de la carga metálica en el catalizador con el aumento de la actividad catalítica.
7. No existe una tendencia clara que lleve a pensar que al aumentar la cantidad del metal que actúa como fase activa (Fe, Cu y Mn) incrementa también el área superficial del catalizador. Ya que ocurren casos en que el área superficial del soporte puro disminuye al agregarle la fase activa, como ocurre en el caso del 1% Mn/TiO₂.
8. De los catalizadores analizados, el que tuvo mayor área superficial fue el 5% Fe/TiO₂ con 15.6 m²/g; mientras que el catalizador que presentó menor área fue el 1% Mn/TiO₂ con 10.49 m²/g
9. La superficie BET es importante al momento de analizar la actividad de un catalizador, pero no es el único y más importante factor, debido a que no siempre el catalizador con mayor área superficial es el más eficiente.
10. El catalizador que presentó mayor acidez fue el 5% Fe/TiO₂ con una acidez normalizada de 0.346, mientras que el menos ácido fue el 1% Cu/TiO₂ con 0.146 de acidez normalizada.

11. No todos los óxidos de metales agregados al soporte puro (TiO_2) hicieron aumentar la acidez de éste, en forma contraria muchos de ellos hicieron que la acidez del titanio disminuyera, como por ejemplo el cobre y manganeso.
12. Los análisis DRX muestran que los catalizadores presentan como única fase del TiO_2 la anatasa, mientras que sólo el 5% Fe/TiO_2 presenta una fase de hierro correspondiente al Fe_2O_3 , con 3 y 5% de Cu se observa la fase cristalina CuO ; y a las concentraciones de 1 y 3 %Mn se observa aparte de la anatasa la fase Mn_2O_3 , mientras que para el 5% de Mn/TiO_2 , se observa la fase anatasa y MnO_2 .
13. Con la mayor acidez, área superficial y estabilidad térmica, el 5% Fe/TiO_2 , fue el catalizador más eficiente al momento de eliminar el metano, presentando también una gran eficiencia para eliminar el naftaleno, no así eliminando CO.
14. El 5% Cu/TiO_2 fue muy eficiente también en la eliminación del naftaleno y CO, no así para el metano, presentando este catalizador una baja acidez normalizada, igualmente alta área superficial y mayor pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura.
15. El factor que influye en la eliminación del CO es la acidez, entre menos ácido el catalizador, es más eficiente al eliminar este contaminante, no así el metano, en donde ocurre lo contrario. Con respecto al naftaleno no hay mayor diferencia entre ambos, pero si se registra una mayor eficiencia en el catalizador menos ácido.

16. Finalmente se puede establecer que la catálisis puede considerarse un buen método para reducir o en el mejor de los casos destruir los contaminantes producidos por la combustión incompleta de la leña, por lo cual se recomienda su investigación, para posteriormente transformarse en una de las soluciones para mitigar la contaminación en Temuco y en general en todo el sur de Chile.

6. BIBLIOGRAFÍA.

1. Alarcón N., (2003) “Uso eficiente de la leña, experiencia internacional y superación de barreras locales”, Universidad Católica de Temuco, Chile.
2. Alarcón, N., (2001), “Estudio de catalizadores alcalino-térreos y sus mezclas (puras y naturales). Efecto sobre la gasificación de naftaleno (reacción modelo de la gasificación de alquitranes)”. “Tesis de Doctorado”, Facultad de Ingeniería, Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile.
3. AGA S.A, “Espectroscopia de Absorción Atómica”, www.aga.cl, (con acceso el 13 de Mayo del 2005).
4. Araña J., González O. (2001), Miranda M., Doña J. M., Herrera J. A., Pérez J. “Photocatalytic degradation of formic acid using Fe/TiO₂ catalysts: The role of Fe³⁺/Fe²⁺ ions degradation mechanism”, Applied Catalysts B: Environmental Vol. 32, pag. 49 – 61.
5. Bickley R. T., González - Caralco T., Palmisano L., Proceedings of the 4th International Symposium on Scientific Bases for the Preparation Heterogeneous Catalysts, Belgium, 1986.

6. Campanati, M., Fornasari, G., Vacarí, A., (2003), “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”. *Catalysis Today*.
7. Candal R., Rodríguez J., Colón G., Gelover S., Vigil E., Jiménez A., Blesa M., (1999), “Materiales para Catálisis y Fotocatálisis”, Buenos Aires, Argentina.
8. Cârno, J., Ferrandon, M., Björnbom E., Jåras, S., (1997), “Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers”. *Applied Catalysis A: General*.
9. Castellan G., (1987), “Fisicoquímica”, Segunda edición, Editorial Addison Wesley Longman, México.
10. Castillo S., (1991), “Oxidación de Monóxido de Carbono en Catalizadores Sol – Gel, Pt/TiO₂”, Universidad Autónoma Metropolitana de México.
11. Cerda C., (2004), “Reducción de la Contaminación por Material Particulado, producida por Compuestos Gaseosos Orgánicos (COVs y HAPs) en Sistemas de Combustión de Biomasa. Uso de Catalizadores en Base a Fe, Cu, Mn Soportados en MgO”, Tesis de Pre- grado, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de Temuco, Chile.

12. Chang R., (2003), “Química”, Séptima edición, Editorial Mc Graw –Hill, México.
13. Ferrandon, M., Berg, M., Björnbom, E., (2001), “Thermal stability of metal supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler”.
14. Ferrandon, M., Ferrand, B., Björnbom, E., Klingstedt, F., Kalantar Neyestanaki, A., Karhu, H., Väyrynen, I.J., (2001), “Copper oxide-platinum/alumina catalysts for volatile organic compounds and carbon monoxide oxidation: Synergetic effect of cerium and lanthanum”.
15. Ferrandon, M., (2001), “Mixed metal oxide-noble metal catalysts for total oxidation of volatile organic compounds and carbon monoxide”. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology. Stockholm.
16. Ferrandon, M., Björnbom, E, (2001), “Hydrothermal stabilization by lanthanum of mixed metal oxides and noble metal catalysts for volatile organic compound removal”. Journal of Catálisis.
17. Finocchio E., Baldi M., Busca G., Pistarino C., (2000), “A study of the abatiment of VOC over $V_2O_5 - WO_3 - TiO_2$ and alternative SCR catalysts”, Catalysis Today Vol 59, pag 261 – 268.

18. Gallardo – Amores J. M., Armaroli T., Ramis G., Finocchio E., Busca G., (1999), “A study of anatasa – supported Mn oxide as catalysts for 2 – propanol oxidation”, Applied Catalysts B: Environmental Vol. 22, pag. 249 – 259.
19. Gao W., Guan N., Chen J., (2003), “Titania supported Pd – Cu bimetallic catalyst for the reduction of nitrate in drinking water”, Applied Catalysts B: Environmental Vol. 46, pag. 341 – 351.
20. Gao W., Ruicai J., Chen J. Guan X., Zeng H., Zhang F., Guan N., (2004), “Titania – supported bimetallic catalysts for photocatalytic reduction of nitrate”, Catalysis Today, pag 331 – 336.
21. Gareto T., Apestegía C., (2001), “Combustión Catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles”, Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica, Santa Fe, Argentina.
22. Germain J., (1980), “Conversión Catalítica de Hidrocarburos”, Editorial Trillas, México.
23. Habuta Y., Narishige N., Okumura K., Katada N., Niwa M., (2003), “ Catalytic activity and solid acidity of vanadium oxide thin layer loaded on TiO₂, ZrO₂, and SnO₂”, Catalysis Vol. 78, pag. 131 – 138.

24. Jiang X., Ding G., Lou L., Chen Y., Zheng X., (2004), “ Effect of ZrO₂ addition on Cu/TiO₂ activity in the NO + CO reaction”, *Catalysis Today* 93 - 95, pag 811 – 818.
25. Kausel, (2003), “Seminario de la leña y contaminación en Temuco”, Universidad Católica de Temuco, Chile.
26. Larsson P. O., Berggren H., Anderson A., Augustsson O., (1997), “Supported metal oxides for catalytic combustion of CO and VOCs emissions: Preparation of Titania overlayers on a macroporous support”, *Catalysis Today* 35, pag 137 – 144.
27. Levine I, (1981), “Fisicoquímica”, Editorial Mc Graw Hill, Bogota, Colombia.
28. Mao D., Lu G., Chen Q., (2004), “ Influence of calcinations temperature and preparation method of TiO₂ – ZrO₂ on conversion of cyclohexanone oxime to ξ -caprolactam over B₂O₃/ TiO₂ catalysts”, *Applied Catalysts A: General* Vol. 263, pag. 83 – 89.
29. Neri G, Rizzo G., Galvagno S., Loiacano G., Donato A. Musolino M. G., Pietropaolo R., Rombi E., (2004), “Sol – gel synthesis, characterization and catalytic properties of Fe – Ti mixed oxides”, *Applied Catalysts A: General* Vol. 274, pag. 243 – 251.

30. Niwa M., Habuta Y. Okumura K., Katada N., (2003), “Solid acidity of metal oxide monolayer and its role in catalytic reactions”, *Catalysis Today* 87, pag 213 – 218.
31. Ojeda M., (1999), “Efecto del Y^{3+} Sobre la Estructura y Propiedades Catalíticas del ZrO_2 y TiO_2 ”, Universidad Autónoma Metropolitana de México.
32. Organización HCWH, (2002), “Tratamiento Térmico de Residuos Ecológico y Económico”, <http://home.t-online.de/home/PKA.DE>, (con acceso en marzo del 2004).
33. Palmisano L., Auglugario V., Sclafani A., Shiavello M., Phys J., (1998), *Chemistry Journal* 92.
34. Peña D., Uphane B. S., Smirniotis P. G., (2004), “ TiO_2 – supported metal oxide catalysts for low – temperature selective catalytic reduction of NO with NH_3 . I: Evaluation and characterization of first row transition metals”, *Jourlan of Catalysis* Vol. 221, pag 421 – 431.
35. Perez G., (1997), “Actividad y Desactivación de Catalizadores de Ni Soportados en Óxidos Mixtos de Alumina y Titania”, Tesis de Maestría, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Ingeniería, Procesos e Hidráulica, Área de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de México Unidad Iztapalapa, México.

36. Pina, M., Irusta, S., Menéndez, M., Santamaría, J. (2001), “Eliminación de COVs mediante combustión catalítica”, Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España.
37. Rubinsón K., Rubinson J, (2001), “Análisis instrumental”, Editorial Pearson Educación S.A., Madrid.
38. Reyes, P., Figueroa, A., Pecchi, G., Fierro, J.L.G., (2000), “Catalytic combustion of methane on Pd-Cu/SiO₂ catalysts”. Catalysis.
39. Skoog D. Leary J., (1996), “Análisis Instrumental”, Editorial Mc Graw – Hill, Cuarta Edición, Madrid, España.
40. Universidad de Concepción, (2002), “Priorización de Medidas de Reducción de Emisiones por Uso Residencial de Leña para la Gestión de la Calidad del Aire en Temuco y Padre Las Casas”, Temuco, Chile.
41. Universidad de Concepción, (1985), “Centros Metálicos y Centros Ácidos en Catálisis Heterogénea”, Concepción, Chile.

42. Valdés H., Solís L., (2001), “Preparación de catalizadores de Manganeso y Vanadio soportados sobre monolitos Cerámico - Carbono para la reducción catalítica selectiva de NO con NH₃ a baja temperatura”.

43. Westholff, (2003), “Calidad de Aire en Temuco y Padres Las Casas”, Temuco, Chile.

44. Wu J., Chung C., Ay C., Wang I., (1984), “Selective catalytic reduction of NO over Cu – Al – MCM41”, Journal of Catalysis 87, pag. 98.

7. ANEXOS

Tabla N° 8: Características de los compuestos usados para preparar los catalizadores.

Compuesto	Pureza (%)	Peso Molecular (g/gmol)
Fe (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	99.5	404
Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O	99	241.54
Mn (NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	98.5	251.01
TiO ₂	99	79.9

Para obtener los gramos de sal que se necesitaba para preparar los distintos catalizadores se utilizó la siguiente ecuación:

$$x \text{ gramos de catalizador} * \frac{\text{Peso molecular sal}}{\text{Peso molecular metal}} * \frac{1}{\text{pureza}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 2)$$

$$\frac{x \text{ gramos de soporte} * \%}{\text{pureza}} \quad (\text{Ecuación N}^\circ 3)$$

Ejemplo de cálculo: 100 g de catalizador

Para el 1% Cu/TiO₂.

$$1 \text{ g Cu} * \frac{1 \text{ gmol Cu}}{63.54 \text{ g}} * \frac{241.5982 \text{ g sal}}{1 \text{ gmol sal}} * \frac{1}{0.995} = 3.82$$

Para 99% TiO₂

$$\frac{99 \text{ g} * 99\%}{99\%} = 99 \text{ g}$$

Tabla N° 9: Gramos de los distintos compuestos para preparar 100 g de catalizador.

Sal	Concentración (% peso)	Gramos
Fe (NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	1	7,3
	3	21,92
	5	36,54
Cu (NO ₃) ₂ * 3H ₂ O	1	3,82
	3	11,46
	5	19,1
Mn (NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	1	4,64
	3	13,92
	5	23,2
TiO ₂	99	99
	97	95,04
	95	91,2

Tabla N° 10: Acidez Normalizada de distintos catalizadores usados en la combustión de naftaleno y metano.

Catalizador	Área del picos de desorción de amonio (m ² /g)	Acidez normalizada (unidad adimensional)	Picos de temperatura de desorción de amoniaco (°C)
TiO ₂ puro (f)	2251.6196	0.206	180, 220, 360
1% Fe/TiO ₂ (f)	2015.7908	0.184	220, 380
5% Fe/TiO ₂ (f)	3790.6846	0.346	200, 240, 280, 400
1% Cu/TiO ₂ (f)	1755.643	0.160	180, 220, 280, 360
5% Cu/TiO ₂ (f)	1848.2254	0.169	180, 230, 360
1% Mn/TiO ₂ (f)	1797.9208	0.164	220, 370
5% Mn/TiO ₂ (u)	2376.6538	0.217	200, 430
Zeolita (patrón)	10949.006	1	210, 380

(f): Catalizador fresco (antes de la reacción de combustión).

Tabla N° 11: Fases cristalinas encontradas en los distintos catalizadores

Catalizador	Fase Cristalina	(Grado (2 teta), Intensidad)
TiO ₂ (fresco)	Anatasa	(25, 631); (37, 26); (38, 126); (39, 42); (48, 159); (54, 114); (55, 115); (62, 26); (63, 108); (69, 121)
1% Fe/TiO ₂ (fresco)	Anatasa	(25, 424); (37, 33); (38, 161); (38, 51); (48, 216); (54, 168); (55, 159); (62, 24); (63, 93); (69, 54)
3% Fe/TiO ₂ (fresco)	Anatasa	(26, 585); (37, 34); (38, 109); (39, 41); (48, 188); (54, 119); (55, 122); (62, 20); (63, 87); (69, 32)
5% Fe/TiO ₂ (fresco)	Anatasa Fe ₂ O ₃	(25, 505); (37, 39); (38, 121); (39,45); (48, 185); (54, 106); (55, 112); (62, 14); (63, 75); (69, 38); (23, 2); (34, 5); (36, 4); (38, 4); (45, 1); (51, 3); (58, 3); (63, 23); (65, 3); (70, 30)
1% Cu/TiO ₂ (fresco)	Anatasa	(25, 513); (37, 30); (38, 115); (98, 42); (48, 177); (54, 55); (55, 58); (62, 18); (63, 48); (69, 26)
3% Cu/TiO ₂ (fresco)	Anatasa Óxido de Cobre (CuO)	(25, 533); (37, 22); (38, 120); (38.5, 30); (48, 170); (54, 99); (55, 98); (62,297);(63, 69); (69, 44); (32, 10); (35.5,8); (38.75, 43); (39, 22); (46, 8); (49, 10); (51, 7); (53, 25); (57, 10); (61.5,72); (66, 14); (66.5, 10); (67, 8); (68,9); (96, 5)
5% Cu/TiO ₂ (fresco)	Anatasa Óxido de Cobre (CuO)	(25, 630); (37, 58); (38, 139); (38, 139); (48, 198); (54, 123); (55, 122); (62, 32);(63, 91); (69, 40); (32, 24); (36, 37); (39, 42); (40, 22); (46, 18); (50, 26); (53, 20); (58, 21); (61, 26); (66,24); (67, 26); (68, 24); (70, 15)
1% Mn/TiO ₂ (fresco)	Anatasa	(25, 688); (37, 49); (38, 166); (48, 209); (54, 157); (55, 133); (62, 30); (63, 103); (69, 46)
3% Mn/TiO ₂ (fresco)	Anatasa Partridgeite (Mn ₂ O ₃)	(26, 448); (37, 33); (38, 104); (39, 36); (48, 160); (54, 84); (62, 20); (63, 70); (69, 38); (33, 15); (38, 55); (55, 101); (63, 20); (69, 21)
5% Mn/TiO ₂ (fresco)	Anatasa Pyrolusite (MnO ₂)	(37, 39); (38, 149); (48, 191); (53, 132); (55, 111); (21, 4); (41, 4); (43, 7); (57, 9); (59, 9)

Fresco: catalizador calcinado a 500°C sin uso en pruebas de combustión.