

SINERGIA EN LA REDUCCIÓN CATALÍTICA SELECTIVA DE NO_x SOBRE FERRITAS Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄

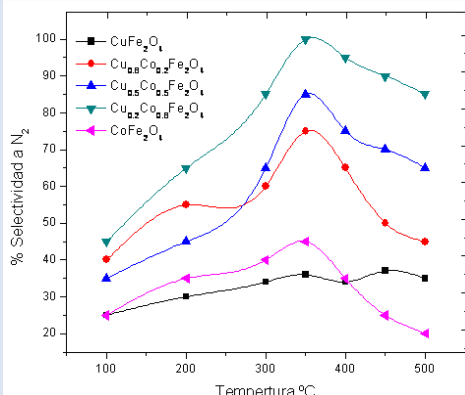
Sarah Briceño¹, Vicente Sagredo², Hector Del Castillo³

1: Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas 1020 A-Venezuela.

2: Laboratorio de Magnetismo. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela

3: Laboratorio de Cinética y Catálisis. Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

* e-mail: sbriceno@ivic.gob.ve



RESUMEN

Nanopartículas de ferritas del tipo Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, se sintetizaron utilizando el método sol-gel de auto-combustión y se caracterizaron usando las técnicas: Análisis termo gravimétrico (TGA), Análisis térmico diferencial (DTA), Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Microscopía electrónica de transmisión (MET), Área superficial (BET), Espectroscopia de rayos X (XPS), Termo reducción a temperatura programada (TPR) y Termo desorción a temperatura programada (TPD). Las nanopartículas obtenidas con un tamaño promedio de 100 nm y de forma esférica, mostraron formación de conglomerados. Las pruebas catalíticas revelaron que las ferritas Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, son catalizadores eficientes para la Reducción catalítica selectiva de NO_x (RCS-NO_x), usando un hidrocarburo como agente reductor, alcanzando una conversión máxima de 40% de NO a 350°C y un 95% de selectividad hacia la formación de N₂ debido a la influencia de los metales Cu²⁺ y Co²⁺ sugiriendo la presencia de un efecto sinérgico en el sistema Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄.

Palabras Claves: ferritas, nanopartículas, Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, sol-gel, RCS-NO_x.

SYNERGY IN THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NO_x OVER Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄ FERRITES

ABSTRACT

Ferrite nanoparticles of Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, were synthesized by sol-gel auto-combustion method and characterized using the techniques: Thermo gravimetric (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Surface area (BET), X-ray spectroscopy (XPS), Temperature programmed reduction (TPR) and Temperature programmed desorption (TPD). The obtained particles with an average size of 100 nm and spherical shape. The catalytic tests revealed that the Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄ ferrites are efficient catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO_x (SCR-NO_x), using a hydrocarbon as a reducing agent in the range of 250-450 °C, obtaining a maximum conversion of 40% NO and 95% selectivity towards the formation of N₂, suggesting the presence of a synergistic effect between Cu²⁺ and Co²⁺ in the system Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄.

Keywords: ferrites, nanoparticles, Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, sol-gel, SCR-NO_x.

1. INTRODUCCIÓN

Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x), son una preocupación medioambiental mayor que está en los límites de aumento severos adoptados a nivel mundial. La Reducción Catalítica Selectiva de los NO_x, que usa un hidrocarburo como agente reductor (RCS-NO_x), se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras que permiten eliminar dichos óxidos [1].

Los óxidos de nuestro interés, con estructura espinela pertenecen a una clase de óxidos de fórmula química AB₂O₄, siendo A generalmente un catión divalente que ocupa un sitio tetraédrico y B un catión trivalente que ocupa un sitio octaédrico. En general las ferroespínelas se utilizan como sistemas catalíticos debido a su alta estabilidad y a sus propiedades catalíticas intrínsecas. Es conocido que la actividad catalítica de las ferroespínelas depende esencialmente de dos factores: El grado de sustitución del catión A y el grado de inversión de la ferrita. Es posible, además obtener variantes de la estructura espinela como la espinela inversa B[AB]O₄, donde la mitad de los cationes B ocupan sitios tetraédricos y la otra mitad sitios octaédricos junto a los cationes A [2].

En los últimos años las nanopartículas de óxidos con estructura espinela, a las que se les incorporan metales de transición, han sido objeto de intenso estudio para posteriores aplicaciones industriales debido a sus propiedades magnéticas y catalíticas. Las nanopartículas de ferroespínelas se utilizan en una gran variedad de aplicaciones que incluyen la catálisis, dispositivos magnéticos, pigmentos, etc [3]. Se ha establecido [4] que las ferroespínelas binarias y ternarias son efectivas para un gran número de procesos industriales como; la oxidación de CO [5], la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos [6], descomposición de CO₂ [7], hidroxilación de fenol, reacciones de alquilación [8], producción de fenoles [9], entre otras.

Este trabajo se centra en estudiar el efecto sinérgico hacia la formación de N₂, observado en el sistema Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, al ser utilizado como catalizador en la Reducción Catalítica Selectiva de NO_x (RCS-NO_x) usando un hidrocarburo como agente reductor.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

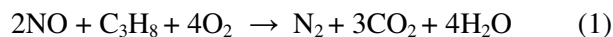
Los análisis de TGA y DTA se desarrollaron empleando un analizador térmico TA modelo Q600. El equipo utilizado para obtener los patrones de DRX fue un Difractómetro de polvo con goniómetro, Phillips PW-1250. Los análisis de MEB se lograron utilizando un Microscopio HITACHI S-250 sonda de Microanálisis EDX KEVEX tipo Delta III. Las imágenes de MET, se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H-7000. Las áreas superficiales, se obtuvieron utilizando un sistema de adsorción de gases ASAP 2010 de Micromeritics. Las pruebas catalíticas se realizaron utilizando un Espectrómetro de masas marca PFEIFFER VACUUM Omnistar TMGSD 301 O3 controlado por un software QuadstarTM 422 con capacidad de análisis cuantitativo.

2.2 Método

Las nanopartículas de ferritas Cu_{1-x}Co_xFe₂O₄, se sintetizaron usando el método sol-gel de auto-combustión. Los precursores utilizados en este método fueron: Fe(NO₃)₃·9H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O (Riedel de Haen 98%), C₆H₈O₇ (Scharlau 99%). Partiendo de una relación molar de 1:2 [Co^(II): Cu^(II): Fe^(III)], el ácido cítrico C₆H₈O₇ fue agregado en etanol en una relación 1:1 con respecto a la suma de los metales. La solución se neutralizó con hidróxido de amonio (NH₄OH), hasta llevarla a un pH 7. Esta mezcla fue calentada en un sistema de reflujo a 80 °C por 24 horas, con agitación constante hasta la formación del gel, que luego fue secado durante 24 horas en una estufa a 105 °C. Por último la muestra fue sometida a una rampa de calentamiento de 10°C/min, en una mufla, hasta 500 °C por 2 horas [10].

2.3 Estudios Catalíticos

Las pruebas catalíticas se realizaron haciendo pasar una mezcla de reacción con un flujo total de 18 mL/min a través del lecho catalítico. La mezcla de reacción se formó usando: C₃H₈: 2000 ppm, O₂: 5%, NO: 1000 ppm y Helio-gas como balance (ver Ec. 1)



Se utilizaron 100 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U, en una atmósfera de oxígeno, a un flujo de 10 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde 25 °C hasta 500 °C en el lapso de 1 hora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de la Figura 1, confirman la estructura cúbica de tipo espinela para todos los sólidos ferríticos del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [11]. En general para todas las ferritas se evidencian, picos definidos, de mediana intensidad, que corresponden con las barras del estándar reportado para la ferrita de cobalto obtenido de la base de datos JCPDS No. 00-001-1121.

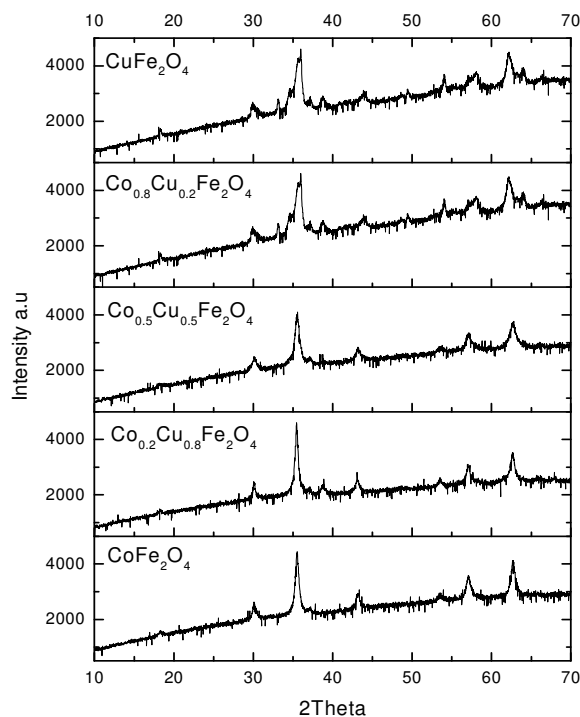


Figura 1. Patrones de difracción de a. CoFe_2O_4 , b. $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, c. $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, d. $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y e. CuFe_2O_4

El diámetro promedio de las nanopartículas se determino a partir del ancho medio del pico (311), usando la ecuación de Scherrer [11].

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

donde D es el tamaño promedio de partícula, k es una función de forma la cual tiene un valor de 0.89, λ es la longitud de onda de la radiación ($\text{CuK}\alpha = 0.154178 \text{ nm}$), β fue determinado de la integración del ancho medio del pico experimental y θ es el ángulo de incidencia. El tamaño promedio de las nanopartículas de ferrita se calculo a partir del ancho medio del pico de difracción (311) para las muestras calcinadas a 500°C se presenta en la Tabla I.

La morfología de las partículas se estudio usando MEB. En la micrografía de la Figura 2(a) se observa la presencia de conglomerados esponjosos y porosos, el pequeño tamaño de las partículas facilita la formación de conglomerados, además la humedad atmosférica contribuye a que este efecto aumente. Estos conglomerados se forman debido a la enérgica y rápida generación de gases durante el proceso de combustión [10].

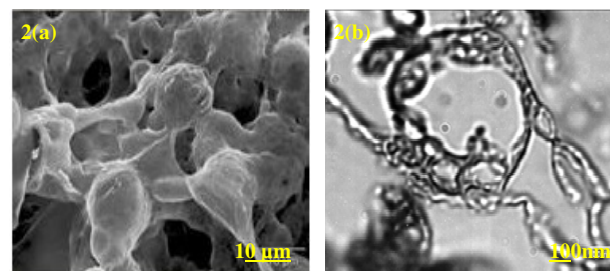


Figura 2. (a) MEB y (b) MET de $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la Figura 2(b) se puede ver que las ferritas son partículas de forma esférica, con un tamaño promedio de 100 nm y se encuentran conectadas formando una especie de cadenas [12-14].

En la Tabla 2, se muestran los resultados obtenidos del tamaño promedio de las ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, utilizando la técnica de MET y los resultados del área superficial por el método BET. A partir de estos valores se puede establecer que el área superficial de las nanopartículas de ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, es superior e incluso llega a ser el doble, que la de las ferritas CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 , lo que podría favorecer la reacción de RCS- NO_x , al ofrecer una mayor superficie de contacto en donde se lleve a cabo la reacción.

Tabla 2. Área superficial y Tamaño promedio de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Tamaño promedio (nm)
CoFe_2O_4	20	73
$\text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	39	118
$\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30	140
$\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	40	125
CuFe_2O_4	12	78

El pequeño tamaño y forma específica de las partículas investigadas determina una fuerte influencia de la superficie en sus propiedades físicas. Por lo tanto es conveniente realizar un estudio concerniente con el estado químico de los elementos constituyentes de la superficie de las partículas. Un método para lograr dicha información es la Espectroscopia de rayos X (XPS).

En la Figura 3, se presentan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Cu2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 . Allí se puede notar, que la ferrita (c) CuFe_2O_4 muestra a señal principal a la más alta energía $933,4 \pm 0,2$ eV que corresponde a Cu2p. En el caso de la ferrita (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ el pico principal corresponde a Cu2p y aparece a $933,8 \pm 0,2$ eV en este espectro se puede ver que la intensidad y la posición del pico correspondiente a Cu2p no cambia con el contenido de Co, esto indica que la densidad de electrones del Cu sigue siendo la misma. En general en la Figura 3 se observa una buena intensidad satélite alrededor de 933 eV en todos los valores de x de las ferritas (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 , indicando que la valencia del cobre es Cu^{2+} [15].

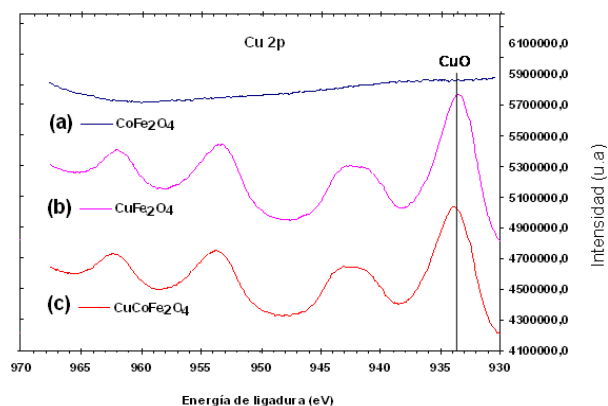


Figura 3. Espectro de fotoemisión Cu2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 .

En la Figura 4, se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Fe2p, resaltando las señales correspondientes a las especies Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y Fe, alrededor de 710,8 eV para las ferritas de CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 , siendo este valor típico de la especie Fe^{2+} , mientras que en el caso de la ferrita $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ la señal se desplaza hacia 711.1 eV, lo que podría estar sugiriendo la aparición de la especie Fe^{3+} en la ferrita $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [16,17].

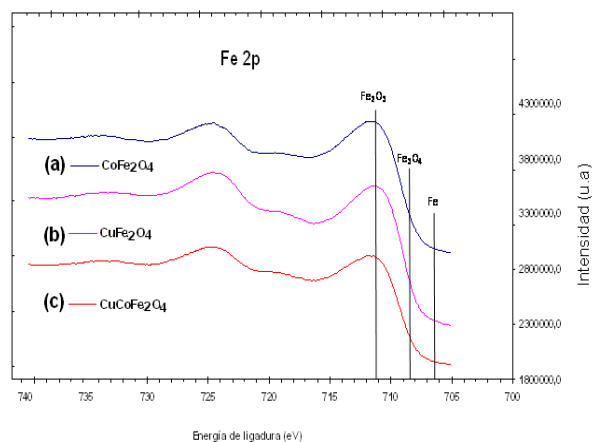


Figura 4. Espectro de fotoemisión Fe2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4

En la Figura 5 se observan los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p de las ferritas CoFe_2O_4 , $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y CuFe_2O_4 , identificándose las señales correspondientes a las especies $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, CoFe_2O_4 y Co, para las ferritas (a) CoFe_2O_4 y (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como 780,4 y 780,8 eV respectivamente.

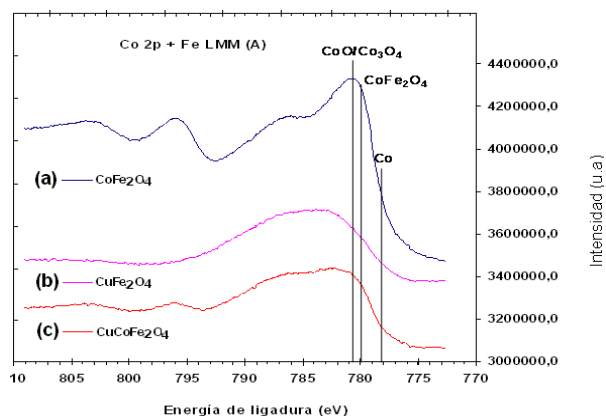


Figura 5. Espectro de fotoemisión Co2p de (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4 .

A partir de los resultados obtenidos en los espectros en el nivel básico de fotoemisión Co2p, se puede además sugerir que la superficie de las nanopartículas de las ferritas estudiadas está constituida por los iones Co^{2+} y Co^{3+} y que la contribución del Co^{2+} es de alto spin, mientras que la contribución del Co^{3+} es de bajo spin [18].

En la Figura 6 se presentan los perfiles de reducción TPR, de los metales presentes en el sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

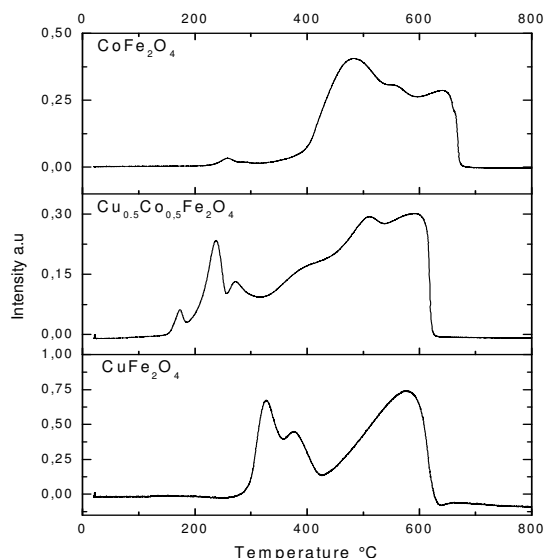


Figura 6. Perfiles de reducción de las ferritas (a) CoFe_2O_4 , (b) $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) CuFe_2O_4

El primer pico P_1 , aparece en el intervalo de temperatura entre 200 – 300 °C y se atribuye a la reducción de $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ entre 250 – 350 °C, el segundo pico P_2 corresponde a la reducción de $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$. El tercer pico P_3 aparece a temperaturas entre 400 y 450 °C y es atribuido a la reducción de $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [20], el cuarto pico P_4 entre 500 y 550 °C corresponde a la reducción de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ debido a que se ha encontrado que la reducción de Fe^{3+} a hierro metálico no es un proceso directo, sino que va a través del Fe^{2+} como intermediario. La forma del perfil consiste de dos picos parcialmente superpuestos, en el que el componente a altas temperaturas es el reflejo de la reducción a hierro metálico. Por último el pico P_5 entre 550 y 600 °C se debe a la reducción de $\text{Co}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ [21].

Los procesos de desorción de NO realizados en las ferritas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se muestran en la Figura 7, allí se pueden ver dos zonas de desorción de NO. La primera zona por debajo de los 300°C, relacionada con el NO débilmente quimisorbido o suprafacialmente desorbido, la segunda zona se observa en las ferritas mixtas de cobre y cobalto, por encima de los 500°C y se relaciona con el NO fuertemente quimisorbido o intrafacialmente desorbido. [22,23] Estos resultados sugieren que las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, presentan una mayor cantidad de sitios vacantes en la superficie para la desorción de NO, lo que podría favorecer su actividad catalítica para la RCS-NOx.

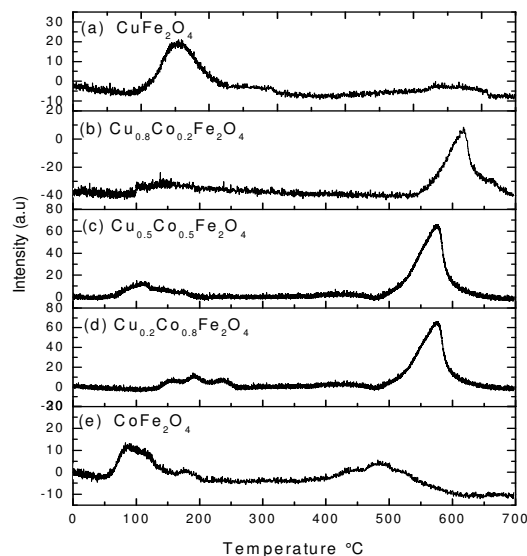
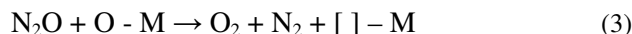


Figura 7. TPD-NO de las ferritas del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

3.1 Actividad y Selectividad

Es generalmente aceptado que la superficie de sitios vacantes son los responsables de la descomposición del óxido nitroso. Debido a la fácil interconversión del NO en N_2O en presencia de O_2 es posible explicar la descomposición de óxido nitroso utilizando el mecanismo análogo del N_2O que ocurre principalmente de tres pasos: (1) la descomposición de N_2O en N_2 , debido a la presencia de un sitio vacante ($[\]-\text{H}$) y el oxígeno adsorbido en la superficie ($\text{O}-\text{M}$), desorción de la superficie de oxígeno por la combinación con otro átomo de oxígeno como gas de O_2 a la fase (2) o por reacción directa con otra molécula de N_2O (3). Los pasos (1) y (3) pueden ser irreversibles, mientras que (2) es reversible. [2]



Los porcentajes de conversión de NO a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 8, allí se evidencia que las nanopartículas de ferritas CuFe_2O_4 y $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, son capaces de reducir el NO en una mezcla de gases, en un rango de temperatura de 250 a 550°C, y alcanzar hasta un máximo de 40% de conversión a 350°C.

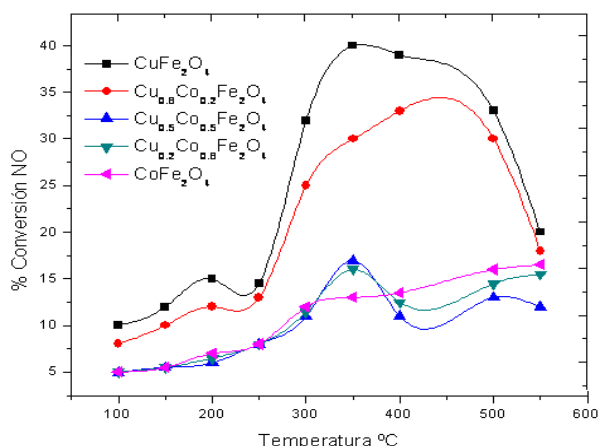


Figura 8. Porcentaje de Conversión de NO en función de la temperatura del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

La actividad catalítica alcanzada en las muestras estudiadas sigue la siguiente escala de valores: $\text{CuFe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Co}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{Cu}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$. Estos resultados indican claramente que la contribución del cobalto en la formación de las ferritas mixtas $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ va acompañado de una disminución significativa del porcentaje de conversión de NO.

En la Figura 9, se muestran los porcentajes de selectividad a N_2 en función de la temperatura, observándose que la ferrita $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ es la que alcanza un mayor porcentaje de selectividad hacia la formación de N_2 , siguiendo una tendencia similar a los resultados obtenidos en las medidas de área superficial de la Tabla 2, por lo que es posible afirmar que en este caso, a medida que aumenta el área superficial del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, mayor es el porcentaje de selectividad a N_2 que se alcanza para la RCS- NO_x .

En la Figura 9, se observa el comportamiento de los porcentajes de selectividad hacia la formación de N_2 que siguen las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a medida que se incrementa la concentración de Co desde $x = 0,2$ a $0,8$. Este efecto podría explicarse de la siguiente forma; Cuando los iones Cu y Co, se encuentran en contacto, los diferentes pasos de la reacción ocurren secuencialmente sobre cada metal, resultando una mayor selectividad a N_2 . La participación simultánea de estos metales en el mecanismo de reducción, explicaría el por qué el efecto sinérgico, es solo observado en las ferritas mixtas de $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ y no en las de CoFe_2O_4 y CuFe_2O_4 . [1]

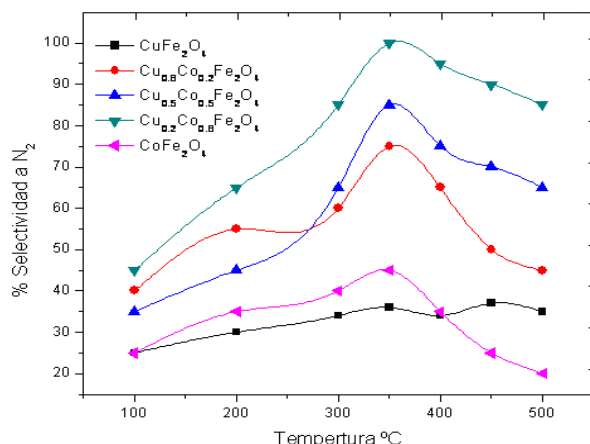
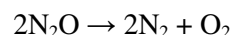
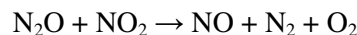
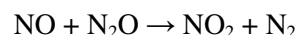
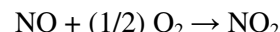


Figura 9. Porcentajes de Selectividad a N_2 en función de la temperatura del sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

El efecto sinérgico que se observa en las ferritas mixtas, puede ser explicado por el mecanismo propuesto por Pieterse y Mul [24] donde el NO promueve la actividad de descomposición del N_2O , sobre la superficie del catalizador, acelerando el proceso de adsorción/desorción del oxígeno.



El NO reacciona con el oxígeno para formar N_2O y de igual forma adsorbe NO_2 , que puede reaccionar con el segundo oxígeno del sitio activo continuo, acelerando la recombinación del oxígeno del N_2O y su subsiguiente desorción. La fuerte interacción entre los metales se puede deber a una transferencia de carga de un metal de transición a otro, en consecuencia modificando las propiedades del catalizador.

Según el modelo orbital molecular simplificado para la quimisorción de NO^+ propuesto por Blyholder [25] sobre metales, el enlace de la molécula de NO^+ al átomo de metal involucra (i) el orbital molecular 5σ del NO^+ , que se solapa con un orbital vacío del metal, donando un par de electrones no compartidos que posee, para construir un enlace σ dativo, y (ii) un orbital $d\pi$ lleno del metal que retrodonna electrones a un orbital antienlazante $1\pi^*$ del NO^+ , formándose un enlace π dativo metal-carbono.

La estabilidad relativamente alta del enlace $\text{M}-\text{NO}^+$ se debe al proceso sinérgico que ocurre en su formación, causando un incrementos mutuo en la

fuerza de los enlaces σ y π . [26] Con respecto al enlace $N-O^+$ su debilitamiento causado por la ocupación parcial de los orbitales π fuertemente antienlazantes es más importante que su fortalecimiento causado por la deslocalización de sus electrones 5σ débilmente antienlazantes.

Tomando en cuenta la naturaleza del enlace metálico entre el átomo de metal superficial, al cual esta adsorbida la molécula de NO^+ y sus vecinos más cercanos en el seno del metal. Entre los átomos del metal se forman enlaces de tipo π los cuales involucran los orbitales d parcialmente llenos. Por consiguiente, la molécula de NO^+ adsorbida compite por los electrones d del átomo de metal adsorbente [26].

4. CONCLUSIONES

Las diferencias observadas entre los porcentajes de selectividad hacia la formación de N_2 en función de la temperatura para las nanopartículas de las ferritas $Cu_{1-x}Co_xFe_2O_4$, podrían deberse fundamentalmente a un efecto sinérgico, entre los metales de transición involucrados, en este caso Cu y Co. El efecto observado se explica como una competencia a través de los mismos sitios activos y por el hecho que cada uno de estos metales, es particularmente efectivo para la reducción de NO_x .

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CDCHT – ULA por el financiamiento del proyecto C-1631-08-05-ED.

6. REFERENCIAS

- [1]. Gómez, M. A. Kiennemann. Environ Int. 31. 2005. 445-467
- [2]. Russo N. Fino D. Catal Today. 119. 2007. 228-232
- [3]. Jacobs J. P, Maltha A. J Catal. 147. 1994. 294-300
- [4]. Debanjan Guin, Babita Baruwati, Sunkara V. Manorama. J Mol Catal A-Chem. 242. 2005. 26-31
- [5]. Rashad M and O.A. Fouad. Mat Chem Phys. 94(2-3). 2005. 365-370
- [6]. Toledo. J, Nava N. Appl Catal-Gen. 234(1-2). 2002. 137-144
- [7]. Khedr M., K.S. Abdel Halim and A.H. Zaki. J Anal Appl Pyrol. 81(2). 2008. 272-277
- [8]. Nishamol, K. Rahna K and S. Sugunan. J Mol Catal A-Chem. 209(1-2). 2004. 89-96
- [9]. Mathew T, Sankaran S, Biju M, Munusamy Chilukuri V. Appl Catal-Gen. 273(1-2). 2004. 35-45
- [10]. Zhenxing Y. J Magn Magn Mat. 270(1-2). 2004. 216-223
- [11]. Fino D, Russo N, Saracco G. J Catal. 242. 2006. 38-47
- [12]. Mathew T. Catal Lett. 93. 3-4. 2004. 294-299
- [13]. Mathew T, Shiju N, et al. J Catal. 210. 2002. 405-417
- [14]. Wang J, Ren F. J Alloy Compd. 479(1-2) 2009. 791-796
- [15]. Fujii, T. de Groot, F. Phys Rev B. 59. (4). 1999. 3195-3202
- [16]. Moretti, G. Fierro G. Surf. Inter Anal. 14. 1989. 325-336
- [17]. Mills P and Sullivan J. L. J. Phys. D, 16. 1983. 723-726
- [18]. Jiang J. Mat Lett. 61. 2007. 3239-3242
- [19]. Solymosi F, Kutsan G. Catal. Lett. 11. 1991. 149
- [20]. O. J. Wimmer, P. Arnoldy and J. A. Moulijn, J Phys Chem. 90. 1986. 1331
- [21]. Mark M. F. W. F. Maier, J. Catal. 164. 1996. 122.
- [22]. Russo N. Fino D. Catal Today. 119. 2007. 228-232
- [23]. Russo N. Fino D. Catal Today. 117. (4). 2006. 559-563
- [24]. Pieterse, J. Mul, G. Melian, C. Catal lett. V. 99. 2005. 41- 44.
- [25]. Blyholder G. Surf. Sci. 42. 1974. 249.
- [26]. Fino D, Russo N, Saracco G. Powder Technol. 180. 2008. 74-78