

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS


**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ACTIVOS BASADOS EN FERRITAS
DE SODIO (α -NaFeO₂) PARA LA COMBUSTIÓN CATALÍTICA DE HOLLÍN”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

ELABORADO POR:

AARON CARMELO ACHANCCARAY NINANTAY

 [0000-0003-1551-2052](https://orcid.org/0000-0003-1551-2052)

ASESORA:

MSc. ROSARIO CRISTINA LÓPEZ CISNEROS DE CASTILLO

 [0000-0002-8420-497X](https://orcid.org/0000-0002-8420-497X)

LIMA – PERU

2023

Citar / How to cite	Achanccaray Ninantay [1]
Referencia / Reference	[1] A. Achanccaray Ninantay, “Preparación de catalizadores activos basados en ferritas de sodio (α -NaFeO ₂) para la combustión catalítica de hollín” [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.
Estilo / Style: IEEE	

Citar/How to cite	(Achanccaray, 2023)
Referencia/Reference	Achanccaray, A. (2023). Preparación de catalizadores activos basados en ferritas de sodio (α -NaFeO ₂) para la combustión catalítica de hollín. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de Ingeniería]. Repositorio Institucional UNI.
Estilos/Style: APA (7ma ed.)	

Dedicatoria

Dedico mi tesis principalmente a Dios, por darme la fuerza necesaria para culminar esta meta.

A mis padres, Carmelo e Ilda, por todo su amor y por motivarme a seguir hacia adelante.

También a mis hermanos, por brindarme su apoyo moral en esas noches que tocaba investigar y espero les sirva de ejemplo que todo se puede lograr.

Y, finalmente, a los que no creyeron en mí, con su actitud lograron que tomará más impulso.

Agradecimientos

Me es grato agradecer a las personas que hicieron posible el desarrollo de la presente tesis, empezando por mi asesora Msc. Rosario Lopez Cisneros de Castillo quien me brindó su confianza, tiempo y apoyo al permitirme ser parte de un proyecto de investigación. Además, por haber hecho posible el financiamiento. Del mismo modo, al Dr. Gino Picasso Escobar, quien me permitió ser parte del laboratorio de investigación TECMARA y poder usar los equipos para realizar mis pruebas.

Así mismo, agradecer a mis compañeros de proyecto Mario Hurtado Cotillo y Rómulo Cruz Simbron, quienes me orientaron con sus conocimientos, sus enseñanzas, su tiempo y también me motivaron a seguir adelante durante todo el desarrollo de la tesis.

Finalmente, agradecer al CONCYTEC-FONDECYT quienes financiaron la presente tesis a través del proyecto de investigación N° 384-2019-FONDECYT.

Resumen

En este trabajo de tesis se propone preparar catalizadores de ferritas de sodio (α -NaFeO₂) mediante el método de impregnación incipiente para medir su actividad catalítica en la combustión de hollín, así mismo, se caracterizaron los catalizadores preparados y se hizo la medición de la actividad catalítica en la combustión de hollín. Los precursores usados en la síntesis de las ferritas fueron estudiados mediante análisis termogravimétrico (TGA) donde se observó que la formación de las ferritas comienza a temperaturas mayores de 550 °C. Además, por medio de difracción de rayos X (XRD) se observó la formación de fases cristalinas a distintas condiciones de temperatura de calcinación, tiempo de calcinación y tiempo de impregnación, obteniendo que la fase α -NaFeO₂ se obtuvo calcinando los precursores a 625 °C por 12 horas en una atmósfera de aire con una rampa de 1 °C/min. Seguido, los catalizadores preparados se caracterizaron a través de adsorción – desorción de nitrógeno (método BET) dándonos un área superficial muy baja (menor a 1 m²/g.), esto quiere decir que las ferritas preparadas son materiales macroporosos (tamaño de poro aproximadamente 90 nm) y el estudio de difracción de rayos X indica una alta cristalinidad. Luego, por espectroscopia infrarroja (FTIR) se determinó las interacciones entre los elementos Na, Fe y O. También, se logró identificar por reducción a temperatura programada (TPR–H₂) que la ferrita calcinada a 625 °C presenta las especies más reducible. Del mismo modo, se analizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) logrando determinar que la cantidad de oxígenos electrofílicos es mayor que los oxígenos nucleofílicos. Además, a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se observó que el tamaño de partícula se encuentra entre 100 – 500 nm con forma esférica. Finalmente, se realizó la medida de la actividad usando un micro reactor en un equipo de análisis termogravimétrico, donde se usó una relación másica catalizador/hollín de 1/10 con una mezcla de contacto apretado, concluyendo que el catalizador calcinado a 625 °C por 12 horas en una atmósfera de aire presenta una buena actividad, ya que logró disminuir de 731 °C a 630 °C la temperatura de combustión del hollín.

Palabras clave – Combustión, ferrita de sodio, hollín, catalizadores.

Abstract

In this thesis work, it is proposed to prepare sodium ferrite catalysts (α -NaFeO₂) by means of the incipient impregnation method to measure their catalytic activity in the combustion of soot, likewise, the prepared catalysts were characterized and the measurement of the catalytic activity in soot combustion. The precursors used in the synthesis of ferrites were studied by thermogravimetric analysis (TGA) where it was observed that the formation of ferrites begins at temperatures higher than 550 °C. In addition, by means of X-ray diffraction (XRD) the formation of crystalline phases was observed at different conditions of calcination temperature, calcination time and impregnation time, obtaining that the α -NaFeO₂ phase was obtained by calcining the precursors at 625 °C for 12 hours in an air atmosphere with a ramp of 1 °C/min. Next, the prepared catalysts were characterized through nitrogen adsorption - desorption (BET method) giving us a very low surface area (less than 1 m²/g.), this means that the prepared ferrites are macroporous materials (pore size approximately 90 nm) and the X-ray diffraction study indicates high crystallinity. Then, by infrared spectroscopy (FTIR) the interactions between the elements Na, Fe and O were determined. Also, it was possible to identify by reduction at programmed temperature (TPR-H₂) that ferrite calcined at 625 °C presents the most reducible species. In the same way, it was analyzed by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) managing to determine that the amount of electrophilic oxygen is greater than the nucleophilic oxygen. In addition, through transmission electron microscopy (TEM) it was observed that the particle size is between 100 - 500 nm with a spherical shape. Finally, the activity was measured using a microreactor in thermogravimetric analysis equipment, where a catalyst/soot mass ratio of 1/10 was used with a tight contact mixture, concluding that the calcined catalyst at 625 °C for 12 hours in an air atmosphere presents a good activity, since it managed to reduce the soot combustion temperature from 731 °C to 630 °C.

Keywords – Combustion, sodium ferrite, soot, catalysts.

INDICE

CONTENIDO

Dedicatoria.....	III
Agradecimientos.....	IV
Resumen	V
Abstract.....	VI
INDICE.....	VII
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Descripción del problema de investigación.....	1
1.2 Justificación.....	2
1.3 Objetivos del Estudio	2
1.3.1 Objetivo General	2
1.3.2 Objetivos Específicos.....	2
1.4 Estado del Arte	3
1.4.1 El hollín en las arenas de fundición	3
1.4.2 Las ferritas de metales alcalinos en procesos de óxido-reducción	9
CAPÍTULO II.....	20
MARCO TEÓRICO	20
2.1 Marco Teórico	20
2.1.1 Fundición y arenas de fundición	20
2.1.2 Material particulado	24
2.1.3 Hollín.....	25

2.1.4 Combustión catalítica de hollín.....	25
2.2 Técnicas de caracterización.....	30
2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA-DSC)	30
2.2.2 Sorción de Nitrógeno (Método BET y BJH)	32
2.2.3 Espectroscopia Infrarroja – Transformada de Fourier (FTIR)...	33
2.2.4 Difracción de Rayos X (XRD).....	34
2.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR – H ₂).....	37
2.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	39
2.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	42
2.3 Medición de la actividad catalítica.....	49
CAPÍTULO III	52
DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	52
3.1 METODOLOGÍA	52
3.1.1 Reactivos y materiales.....	52
3.1.2 Preparación de los catalizadores de ferritas de sodio.....	52
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	54
3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	54
3.2.2 Sorción de Nitrógeno (Método BET y BJH)	54
3.2.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	54
3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	54
3.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR – H ₂).....	55
3.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	55
3.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	55
3.3 ENSAYO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	55

CAPÍTULO IV	59
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	59
4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA - DSC)	59
4.2 Sorción de N ₂ – Isotermas BET	61
4.3 Difracción de rayos X (XRD)	62
4.4 Reducción a temperatura programada (TPR – H ₂)	66
4.5 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	69
4.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	71
4.6.1 Composición.....	71
4.6.2 Estructura Local	71
4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	76
4.8 Ensayo de Actividad Catalítica	77
CONCLUSIONES.....	83
REFERENCIAS	84
ANEXOS	1
Anexo 1: Participación en ponencia oral en el Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ) – 2020.....	1
Anexo 2: Cálculo del tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer	2
Anexo 3: Cálculo de la prueba F para los hólínes estandar.	3

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de la estructura de una espinela, indicando sus sitios tetraédricos y octaédricos. Extraído de Fredy & Galeano, 2020.....	10
Figura 2: Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto. Extraído de Oca, Chuquisengo, & Alarcón, 2010.....	10
Figura 3: Perfil TGA y DTA de la ferrita de cobalto. Extraído de Extraído de Fernandez & Bindhu, 2020.	11
Figura 4: Difractograma de ferrita de cobalto y refinamiento Rietveld de las muestras sintetizadas. Extraído de Stein, Bezerra, Holanda, André-Filho, & Morais, 2018.....	12
Figura 5: Difractogramas XRD de ferritas de cobalto usando surfactante, a) CTAB, b) HMT y c) etilenglicol. Extraído de Rani et al., 2018.	13
Figura 6: Micrografías SEM de las nanopartículas de ferritas de cobalto con a) CTAB, b) HMT y c) etilenglicol. Extraído de Rani et al., 2018.....	13
Figura 7: Difractograma XRD de la ferrita de cobalto calcinado a 800°C. Extraído de Fernandez & Bindhu, 2020.....	14
Figura 8: Difractogramas XRD de los catalizadores tipos ferritas sintetizados en un rango de temperatura de 550 a 800 °C por 15 horas en una atmosfera de aire, se usó como precursores una mezcla de (izquierda) NaNO_3 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;(derecha) NaNO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.	15
Figura 9: a) difractogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ con CO_2 absorbido por 5 h a temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C con flujo de CO_2 con 27 % de humedad relativa. b) Termogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ muestran el incremento de masa bajo un rango de temperatura de 25 – 100 °C bajo flujo de CO_2 con 27 % humedad relativa. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.	16
Figura 10: a) difractogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ con CO_2 absorbido por 5 h a temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C con flujo de aire con 80% de humedad relativa. b) Termogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ muestran el incremento de masa bajo un rango de temperatura de 25 – 100 °C bajo flujo de aire con 65 % humedad relativa. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.	17
Figura 11: Difractogramas XRD de los productos obtenidos por calentamiento de mezcla de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sales de sodio en a) Flujo de nitrógeno y b) flujo de oxígeno a 575 °C por 5 h. Extraído de Kugai et al., 2020.....	18

Figura 12: Perfiles TPR-H ₂ de la maghemita (γ -Fe ₂ O ₃), y mezclas de maghemita con sales precursoras de sodio. Extraído de Kugai et al., 2020.	19
Figura 13: Esquema del proceso de fundición manual en arena. Extraído de García J, 2013.	21
Figura 14: Distribución típica de las partículas en la atmosfera donde se muestran las partículas finas y las gruesas. Extraído de Watson & Chow (2000).	24
Figura 15: Estructura de una espinela directa, en la cual los cationes M ²⁺ se localizan en posiciones tetraédricas y los cationes M ³⁺ se encuentran situados en posiciones octaédricas. Extraído de Macias, 2013.	26
Figura 16: Diagrama de equilibrio para el sistema Na-Fe-O, a partir de los precursores α -Fe ₂ O ₃ y Na ₂ O. Extraído de Blesa, 1998.	29
Figura 17: Representación en dos dimensiones de la α -NaFeO ₂ . // Extraído de Blesa, 1998.	30
Figura 18: Tipos de Análisis Termogravimétricos: A) Isotermo, B) Cuasi isotermo y C) Dinámico. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.	31
Figura 19: Configuraciones posibles para la obtención del espectro IR por: a) Transmisión, b) Reflectancia Difusa, c) Reflexión - absorción y d) Reflectancia Total Atenuada. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.	34
Figura 20: Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.	35
Figura 21: Reducción de óxidos metálicos por mecanismo de nucleación. (α es el grado de reducción). Extraído de Hurst et al., 1982.	38
Figura 22: Reducción de óxidos metálicos por mecanismo de esfera contraída. Extraído de Hurst et al., 1982.	39
Figura 23: Principio de funcionamiento de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.	40
Figura 24: Esquema del diagrama de nivel de la ecuación del principio para XPS. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.	41
Figura 25: Configuración de los microscopios óptico y de trasmisión. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.	42
Figura 26: Cañón de electrones termoiónico. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.	44
Figura 27: Comparación entre los cañones a) termoiónicos y b) de emisión de campo. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.	45

Figura 28: Fuerza magnética sobre cargas eléctricas. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.....	46
Figura 29: Corte transversal de una lente magnética. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.....	47
Figura 30: Formación de una imagen por una lente libre de aberraciones. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.....	48
Figura 31: Equipo de TPO, Micromeritics ChemiSorb 2720. // Ubicado en el Laboratorio de investigación de Fisicoquímica – UNI.	50
Figura 32: Esquema del equipo de TPO. // Extraído de Van Doorn, Bosch, Bakkum, & Moulijn, 1987	51
Figura 33: Equipo TGA Perkin Elmer STA 6000. Ubicado en el Laboratorio de investigación de Fisicoquímica – UNI.	51
Figura 34: Diagrama experimental de la síntesis de la α -NaFeO ₂	53
Figura 35: Carbones activos usados en los ensayos de actividad. Lotes D6, D7 y D8.	58
Figura 36 : Perfil TGA de la ferrita de sodio NaFeO ₂ para evaluar la temperatura de calcinación a partir de los precursores.....	60
Figura 37 : Isoterma BET de los catalizadores sintetizados a 600 °C por tiempos de 12, 15 y 24 horas respectivamente.....	61
Figura 38: Difractogramas de catalizadores NaFeO ₂ calcinados a diferentes temperaturas.....	63
Figura 39: Difractogramas de catalizadores calcinados a 600 °C con tiempos de calcinación de 6, 12, 15 y 24 horas.	64
Figura 40: Difractogramas de catalizadores calcinados a 600 °C por 12 y 24 h, y con tiempos de impregnación de 2 y 12 horas.	65
Figura 41: Difractograma XRD y estructura cristalina de la α -NaFeO ₂ , calcinado a 625 °C por 12 h con una rampa de 1 °C/min en una atmósfera de aire.....	66
Figura 42: Perfiles TPR-H ₂ de catalizadores calcinados a 500, 600 y 700 °C por 12 horas.	67
Figura 43: Perfil TPR-H ₂ de catalizadores calcinados a 600 °C durante 12, 15 y 24 horas con una rampa de 1 °C/min.	68
Figura 44: Perfil TPR-H ₂ de la α -NaFeO ₂ , calcinado a 25 °C por 12 h con rampa de 1 °C/min en atmosfera de aire.	69
Figura 45: Espectros IR de catalizadores sintetizados a 600, 625 y 700 °C respectivamente por 12 horas con rampa de 1°C/min en atmósfera de aire.....	70

Figura 46: Espectros XPS de O1s de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C.	73
Figura 47: Espectros XPS de Fe2p3 de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C... ..	74
Figura 48: Espectros XPS de Na1s de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C. ...	75
Figura 49: Imágenes TEM de la muestra NaFeO ₂ calcinada a 600 °C por 12 horas. ...	76
Figura 50: Imágenes TEM de la muestra NaFeO ₂ calcinada a 625 °C por 12 horas.	76
Figura 51: Imágenes TEM- de la muestra NaFeO ₂ calcinada a 700 °C por 12 horas. ...	77
Figura 52: Termogramas de los hollines de lotes D6, D7 y D8 con sus respectivas repeticiones.....	77
Figura 53: Termogramas del hollín de lote D7 sin moler y del hollín D7 molido en mortero.	78
Figura 54: Termogramas del hollín de lotes D7 y del hollín D7 mezclado con catalizador de ferrita de prueba en una relación de 1 a 10 en peso.....	79
Figura 55: Análisis de actividad para catalizadores sintetizados a 600, 625 y 700 °C usando TGA y mezcla en relación de peso catalizador/hollín: 1/10.	81
Figura 56: Análisis de actividad del catalizador usando TGA para varias mezclas Catalizador/Hollín: 1/10.....	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Catalizadores utilizados para la combustión de hollín	6
Tabla 2: Longitud de onda para los rangos del infrarrojo.	33
Tabla 3: Comparación de las características de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión.....	43
Tabla 4: Reactivos y materiales usados en la síntesis de los catalizadores.	52
Tabla 5: Catalizadores preparados a distintas condiciones de temperatura y tiempo de calcinación y tiempo de impregnación.	53
Tabla 6: T50% de los hollines de lotes D6, D7 y D8 con sus respectivas repeticiones.	58
Tabla 7: Resultados obtenidos de tamaño, volumen y diámetro de poro mediante análisis BET.....	62
Tabla 8: Composición de las muestras de ferritas de sodio, NaFeO ₂	71
Tabla 9: Temperaturas de combustión en la actividad catalítica de la α -NaFeO ₂	82

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema de investigación

Uno de los principales problemas, a nivel mundial, que ocurre en las fundiciones de materiales ferrosos está relacionado a la emisión de compuestos carbonosos particulados (PM 2.5) que en su mayoría está compuesto de hollín que se genera cuando el metal líquido entra en contacto con el molde de fundición. Este hollín generado contamina los moldes de fundición ocasionando que las arenas (sílica con aditivos aglomerantes) no tengan alguna utilidad y sean desechados (Moroni et al., 2014). Existen métodos de recuperación de arenas de los moldes de fundición, pero es escasa debido a su elevado costo, tanto económico como energético, ocasionando un problema ambiental debido a que el material remanente generado es desechado y ocasionada grandes montículos de arenas de fundición sin utilidad.

Una alternativa es la catálisis heterogénea para la combustión de hollín donde se aplica usando diversos tipos de catalizadores que propician la oxidación selectiva de hollín hacia CO₂ (Shuang et al., 2015). La literatura señala que cada vez hay más investigaciones que buscan desarrollar catalizadores eficientes que puedan transformar el material particulado de hollín en CO₂ sin necesidad de usar metales nobles (muy costosos) como platino. Entre los mencionados se encuentran catalizadores basados en óxidos de manganeso (Wagloehner et al., 2016), óxidos de cerio (Zhu et al., 2017), óxidos de cobalto (Zhai et al., 2017), óxidos de cobre (Andana et al., 2015). Sin embargo, uno de los principales problemas de los catalizadores basados en óxidos metálicos usados para la combustión de hollín es su pobre contacto entre las partículas de hollín y las del catalizador relacionada con la facilidad de difusión de las partículas de hollín sobre la superficie del catalizador poroso, la actividad intrínseca del catalizador, la activación de las moléculas del oxidante y los fenómenos de desactivación (Jeong, E et al., 2019). Frente a ello, la presente tesis plantea desarrollar catalizadores basados en ferritas de sodio (α -NaFeO₂) para realizar la combustión catalítica de hollín a menores temperaturas y de esta forma evitar la contaminación de las arenas de fundición.

1.2 Justificación

Un aspecto ambiental que requiere una mitigación adecuada en los procesos de fundición de materiales ferrosos es la presencia de material particulado carbonoso (PM 2.5), que afecta el medio ambiente respecto a calidad de aire, visibilidad, cambio climático y a los ecosistemas. Diversos estudios revelan que la exposición prolongada a material particulado de tamaño menor a 2.5 μm se encuentran relacionados con el desarrollo de enfermedades respiratorias bronquiales graves, en especial en niños y ancianos. (Gadi et al., 2019)

Debido a la gran cantidad de material particulado en los procesos de fundición, es importante lograr la combustión adecuada de los materiales particulados carbonosos para evitar todos los efectos perjudiciales mencionados. También, el hollín generado en las arenas de fundición es un impedimento para la reutilización de las arenas debido a su contaminación. (Gadi et al., 2019)

Mediante el desarrollo de catalizadores basado en ferritas de sodio ($\alpha\text{-NaFeO}_2$), se busca la combustión catalítica de hollín a menores temperaturas para evitar la contaminación de arenas de fundición. A partir de una reacción de oxidación entre el catalizador y el hollín se logra formar el dióxido de carbono (CO_2), y de esta forma no solo se evita la contaminación por hollín, sino también la contaminación térmica, la formación de NO_x y material particulado en los ambientes laborales.

1.3 Objetivos del Estudio

1.3.1 Objetivo General

- Desarrollar catalizadores activos basados en ferritas de sodio (NaFeO_2) para la combustión catalítica de hollín hacia dióxido de carbono (CO_2).

1.3.2 Objetivos Específicos

- Preparar las ferritas de sodio mediante el método de impregnación usando como precursores maghemita y nitrato de sodio en relación molar 1:2.
- Caracterizar los catalizadores mediante:
 - Difracción de Rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas ($\alpha\text{-NaFeO}_2$).

- Reducción a Temperatura Programada (TPR–H₂) para ver las especies reducibles.
 - Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para identificar los modos vibracionales de los enlaces Fe-O y Na-O.
 - Análisis Termogravimétrico (TGA) para obtener la estabilidad térmica.
 - Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para determinar la composición atómica y el estado de oxidación de los elementos presentes sobre la superficie.
 - Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para determinar el tamaño de partícula del catalizador.
- Evaluar la actividad catalítica mediante análisis termogravimétrico (TGA) de los catalizadores desarrollados.

1.4 Estado del Arte

En el presente trabajo de tesis, se realizó una revisión sistemática de referencias científicas. A partir de ellos, se realizó y redactó el estado de arte como se puede observar a continuación:

1.4.1 El hollín en las arenas de fundición

Moroni en su trabajo menciona que el hollín es producido como un subproducto no deseado en muchos procesos de combustión. En el caso específico de los hollines en las arenas de fundición, su presencia modifica negativamente la acidez de la arena de moldeo y evita que los moldes adquieran posteriormente la cohesión necesaria para mantener la integridad de los moldes durante el colado del metal líquido. Un punto importante es que la presencia de los aerosoles de hollín en el aire de los ambientes de trabajo y alrededores constituyen un contaminante ambiental muy perjudicial para la salud mostrando un comportamiento sinérgico con otros contaminantes de las fundiciones (hidrocarburos aromáticos policíclicos, cuarzo y metales pesados) para propiciar un daño considerable en los pulmones (Moroni et al., 2014). Además, la gran área superficial de estos aerosoles de las arenas de fundición puede ser un factor predominante que determina su efecto negativo.

Descontaminación de hollín

Una técnica para eliminar el hollín producido en los procesos de combustión de los automóviles o los generados en la pirolisis de las resinas en las fundiciones es la combustión con oxígeno o aire. El hollín de las fundiciones puede ser quemado a temperaturas por encima de 700°C en un flujo de aire, sin embargo, los moldes de fundición solo llegan a temperaturas bajo 600 °C a unos 15 cm del metal, o a menos de 400°C a más de 20 cm del metal (Pariona et al., 2005; Lane et al., 2005). Además, dentro de los moldes de fundición el ambiente es anóxico (Campbell et al., 2015) menguando así el proceso de combustión. Por lo tanto, la combustión del hollín en las arenas de fundición sería posible mediante una recuperación posterior al proceso de colada o vaciado del metal y no de manera simultánea al vaciado. La recuperación térmica es una de las alternativas más usadas actualmente en el proceso de recuperación de las arenas de fundición; sin embargo, ello requiere temperaturas prohibitivas (>700°C) y ocasionan generalmente contaminantes secundarios como los óxidos de nitrógeno o los óxidos de azufre (Soroczyński et al., 2016). Por ello la oxidación catalítica es necesaria para incrementar la velocidad de oxidación del hollín a menores temperaturas, mejorando la eficiencia energética y ambiental del proceso de recuperación.

Procesos catalíticos para descontaminación de hollín

Si bien desde los 80's los catalizadores basados en óxidos de cerio, CeO₂, han aparecido como los candidatos más promisorios para los procesos de combustión de hollín proveniente de automóviles, en la industria de fundición su uso se haría muy controlado por la gran cantidad de cerio requerido para el volumen de arena que comúnmente usan las fundiciones en sus procesos productivos (más de 100 toneladas por mes en una fundición mediana). La escasez de tierras raras como el Ce a nivel mundial acentúan también esta prohibición en la industria de fundición (Zhou et al., 2017). Una alternativa a las tierras raras son las ferritas. En la Tabla 1 detallamos los catalizadores preparados hasta el momento.

Como ha señalado Legutko et al., 2019 una gran variedad de catalizadores han sido investigados para la combustión de hollín, algunos de ellos han sido clasificados por D. Fino como: (i) catalizadores basados en ceria, (ii) catalizadores basados en perovskita/espínela/hidrotalcita/ delafossita, (iii) óxidos metálicos mixtos o puros (Fino et al., 2019) ; o de modo más detallado por A. Bueno-López como : (i) catalizadores basados en platino, (ii) catalizadores basados en plata o metales nobles que no son platino

(iii) catalizadores de perovskitas (iv) catalizadores de espinela (v) catalizadores de ceria (vi) cloruros metálicos (vii) sales fundidas (viii) catalizadores de metales alcalinos (Hernández Giménez et al., 2014). Los resultados en promedio que mostraron estos catalizadores fueron T50 de 450 °C.

Tabla 1: Catalizadores utilizados para la combustión de hollín

Catalizador	Método	Hollín modelo / Tipo de contacto / Relación hollina catalizador	Soporte / Condiciones	Temperatura de máxima generación de CO ₂ T50% (°C) T10% (°C)	Comentarios	Referencia
KFeO ₂	TPO	Printex80 / apretado / 13 a 100	Sin soporte / 5% O ₂ en He, Flujo 60 ml/min, Vel. calentamiento 10°C/min	417 ^b	K mejora la combustión de hollín	Legutko et al., 2012
FeO	TPO	Printex80 / apretado / 13 a 100	Sin soporte / 5% O ₂ en He, Flujo 60 ml/min, Vel. calentamiento 10°C/min	624 ^b		Legutko et al., 2012
α -Fe ₂ O ₃ (510 nm)	TGA / DSC	Printex U, 25nm, 100m ² g ⁻¹ / apretado / 12.5 a 100	Sin soporte / aire 21% O ₂ , 40 mL/min,	400 ^a , 380 ^b	Los tamaños más pequeños en cristalita están relacionados a una mejor actividad hacia la oxidación de hollín. Se mide como indicador de actividad al flujo de calor máximo	Stelmachowski et al., 2015

			Vel. calentamiento 10°C/min			
2% CeO ₂ - KFeO ₂	TPO	Printex 80 / apretado / 13 a 100	Sin soporte / aire 21% O ₂ , 40 mL/min, Vel. calentamiento 10°C/min	325°	El efecto de promoción electrónica sobre la combustión de hollín puede explicarse en términos de accesibilidad energética mejorada de los electrones para la activación de la molécula de oxígeno por el catalizador. De hecho, la facilitación de la transferencia de electrones desde la superficie del catalizador a las moléculas de O ₂ da lugar a la formación de especies de oxígeno de superficie fuertemente reactivas, como los radicales O _x (O ⁻ y O ₂ ⁻), que se conocen como agentes eficientes de oxidación del hollín	Legutko et al., 2013
Ag/SiO ₂ CuO/SiO ₂	TGA	Relación hollín:catalizador 2 0 : 1 Mezcla tight contact x 10 min en agata	Rango de T°C de 120 a 800 °C a 10 °C/min Mezcla de gases (10%O ₂ y 90%N ₂ , 40 mL/min)	578-635	Sintetizar catalizadores tridimensionalmente ordenados genera mayor número de sitios activos en el catalizador.	(Wang et al., 2018)

Mn ₂ O ₃ -plate Mn ₂ O ₃ - prism Mn ₂ O ₃ - hollow Mn ₂ O ₃ powder	TGA	Relación hollín:catalizador 10 : 1 Tight y loose contact x 10 min en agata y x 10 min con espátula	Rango de 40 a 600 °C con una rampa de 5°C/min con flujo de aire (30 mL/min)	327-570 °C	Sintetizar catalizadores con diferentes morfologías hace que el catalizador tenga propiedades singulares como mejorar la actividad.	(Kuwahara, Kato, Fujibayashi, Mori, & Yamashita, 2020)
Ag/Fe doped Mn ₂ O ₃	TGA	Relación a hollín:catalizador 10 : 1 Rango de 40 °C/min Mezcla tight contac x 10 min en agata	600 °C con rampa de 5 flujo de aire (30 mL/min)	260-339 °C	Hay una mejora en la actividad resultando en una menor temperatura de combustión de hollín.	(Kuwahara, Fujibayashi, Uehara, Mori, & Yamashita, 2018)
Ag/TiO ₂ K/TiO ₂	TGA	Relación hollín:catalizador 20:1	Rango de 120 a 800 °C con una rampa de 10 °C/min con flujo	355-560 °C 448-497 °C	El dopaje con K mejora considerablemente la actividad de los catalizadores.	(Shimokawa, Kurihara, Kusaba,

1.4.2 Las ferritas de metales alcalinos en procesos de óxido-reducción

Las ferritas son materiales cerámicos ferromagnéticos, que están compuestos principalmente por óxido de hierro combinados con otros elementos metálicos (M). Al ser magnéticos estos materiales pueden ser atraídos por un imán. Las ferritas fueron sintetizadas por primera vez en 1940 para aplicaciones de microondas, por el grupo de Snoek en los laboratorios Philips, en dichos estudios se investigaron las ferritas hexagonales y espinelas. En 1950, los estudios sobre ferritas aumentaron dando lugar al desarrollo de las ferritas como diluyentes magnéticos de aluminio y zinc. A inicios de los 2000 la síntesis de nanopartículas de ferritas brindó nuevas aplicaciones gracias a sus múltiples propiedades como mejor cristalinidad, homogeneidad, pureza química, desarrollo y su bajo costo. Asimismo, las ferritas se utilizan en la fabricación de imanes a nivel industrial. (Adam, Davis, Dionne, Schloemann, & Stitzer, 2002)

Propiedades electrónicas

Una de las propiedades fundamentales de las ferritas es su coercitividad, la cual consiste en la intensidad del campo magnético que debe aplicarse para poder desmagnetizar. Es decir, que la ferrita pierda su propiedad magnética. (Catalan & Scott, 2009). Las ferritas se dividen en dos categorías basadas en su coercitividad: Ferritas suaves y ferritas duras. Las ferritas duras poseen una coercitividad alta, es por tal motivo que son más difíciles de desmagnetizar, estas suelen ser utilizadas como imanes en sistemas de refrigeración o en altoparlantes. Y las ferritas suaves poseen coercitividad baja, lo que genera pocas pérdidas al magnetizar y desmagnetizar el material, haciéndola ventajosa para diferentes aplicaciones de la electrónica de potencia.

Las propiedades magnéticas de las ferritas derivan de su estructura cristalina, donde los átomos metálicos ocupan posiciones bien definidas en relación con los átomos de oxígeno. Las ferritas suaves en general poseen una estructura cúbica del tipo espinela con fórmula genérica $MeFe_2O_4$, donde Me representa uno o más de los metales de transición Mn, Fe, Co, Ni, Cu o Zn (Oca, Chuquisengo, & Alarcón, 2010).

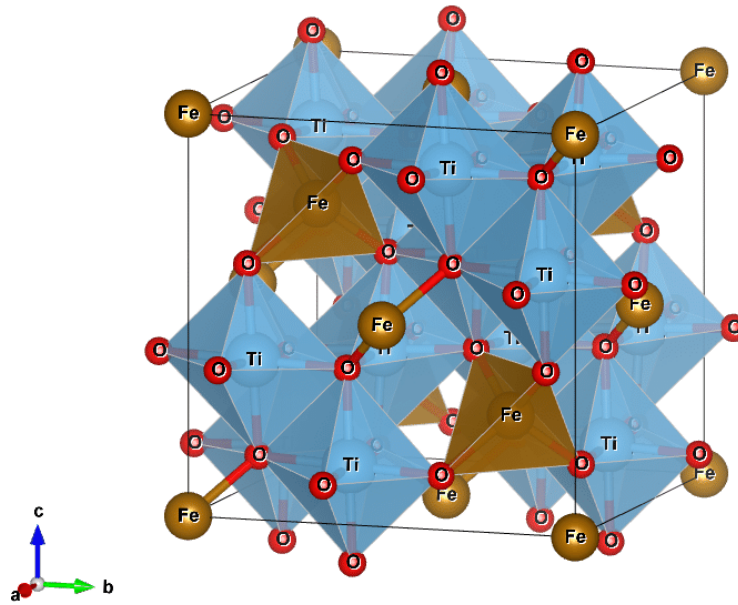


Figura 1: Esquema de la estructura de una espinela, indicando sus sitios tetraédricos y octaédricos. Extraído de Fredy & Galeano, 2020.

Las ferritas adoptan la estructura de una espinela, la cual tiene la forma de AB_2O_4 , donde A y B representan cationes metálicos. Por ejemplo, las ferritas de cobalto presentan una estructura tipo espinela inversa, es decir, tienen una red cúbica centrada en las caras (FCC), en los cuales los iones Fe (+3) ocupan los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co (+2) ocupan la otra mitad de los octaédricos.

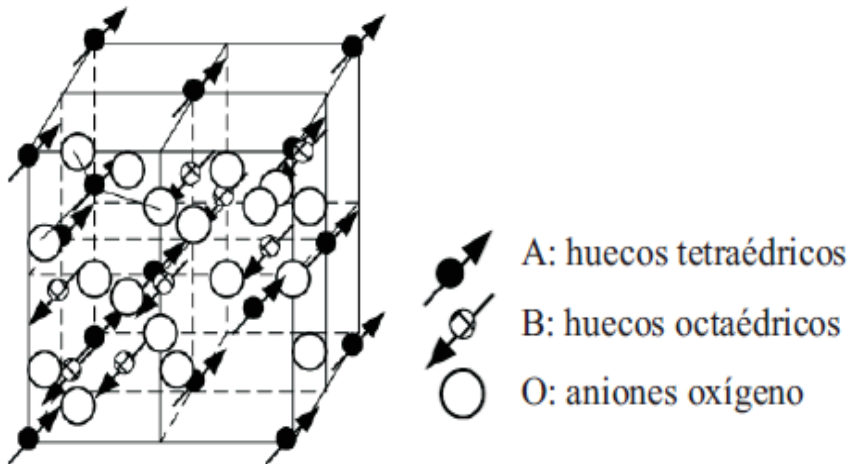


Figura 2: Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto. Extraído de Oca, Chuquisengo, & Alarcón, 2010.

Propiedades catalíticas

Según los estudios realizados por Fernandez & Bindhu, 2020, mediante un análisis termogravimétrico (TGA - DSC) se observa que existe un pico exotérmico a 330°C la

cual nos indica la eliminación de compuestos como nitratos o carbón. Asimismo, se observa un pico ancho alrededor de 424°C que nos indica el inicio de la formación de la fase cristalina de la ferrita.

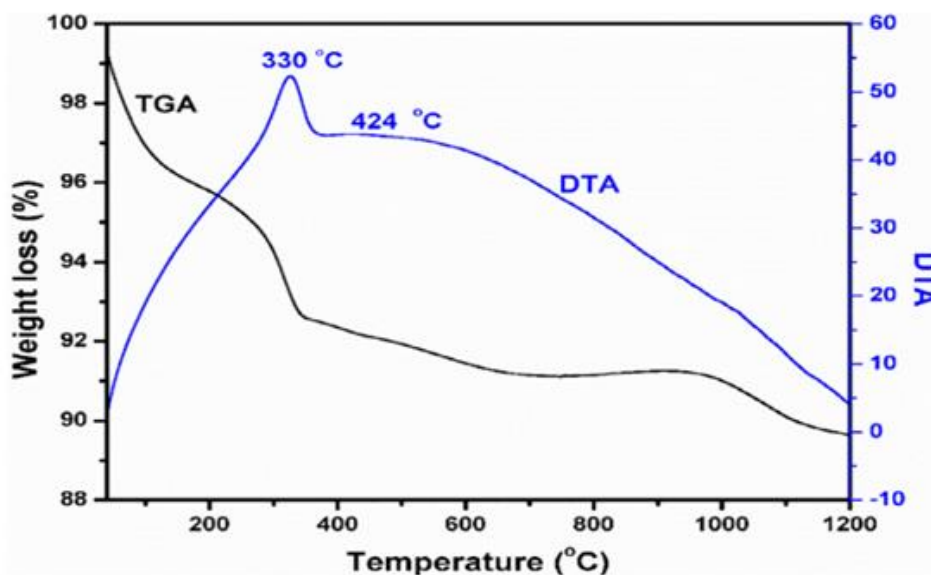


Figura 3: Perfil TGA y DTA de la ferrita de cobalto. Extraído de Extraído de Fernandez & Bindhu, 2020.

Preparación de las ferritas

Para sintetizar ferritas existen varios métodos los cuales son: coprecipitación, sol-gel, impregnación incipiente, hidrotermal y ruta química. A continuación, se presentan dos de los métodos más usados por los investigadores.

a) Método de coprecipitación

Stein et al, en su trabajo de investigación sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto en medio alcalino (NaOH) (Stein, Bezerra, Holanda, André-Filho, & Morais, 2018). Primero se disuelve las sales de hierro y cobalto (relación molar 2:1) en medio ácido (HCl) con agitación constante y calentamiento a diferentes temperaturas (30, 50 y 95 °C), luego se adiciona NaOH hasta mantener un pH entre 11 - 12 y mantener la agitación por 30 minutos. Finalmente, el producto se enfría y precipita con ayuda de un imán, para luego decantar y lavar con agua varias veces y llevarlo a secar a 40 °C. La ferrita sintetizada fue caracterizada usando XRD usando una lámpara de Cu ($\lambda = 1.5418$ Å) en un rango de 2θ de 10 - 80°, brindándonos una estructura cristalina bien definida y un tamaño de diámetro del rango de 10 nm.

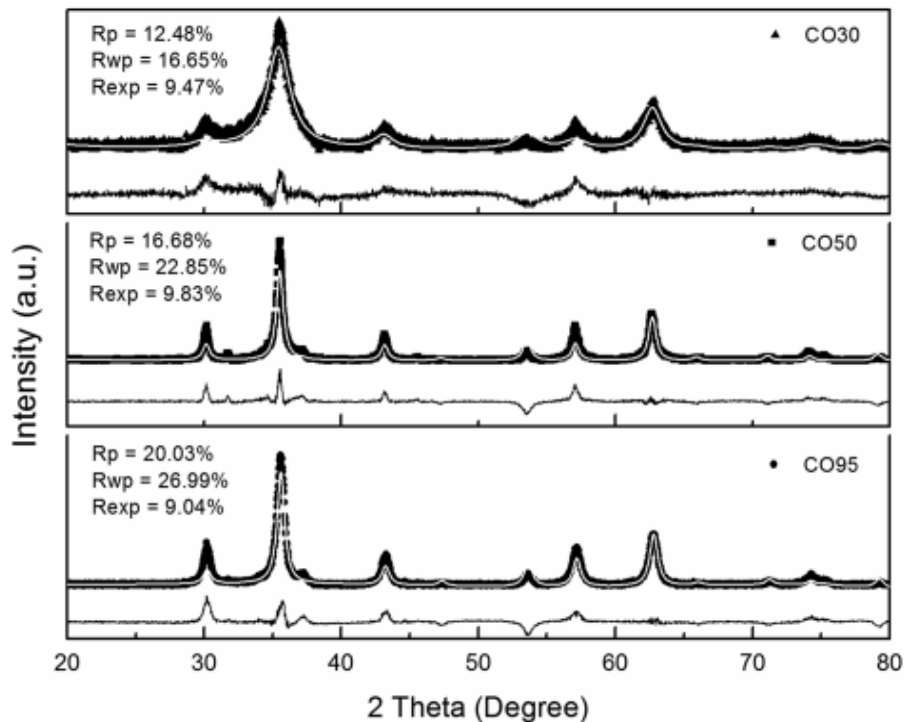


Figura 4: Difractograma de ferrita de cobalto y refinamiento Rietveld de las muestras sintetizadas. Extraído de Stein, Bezerra, Holanda, André-Filho, & Morais, 2018.

Según (Rani et al., 2018), en su investigación sintetizó ferritas usando diferentes surfactantes como polietilenglicol, CTAB y HMT. Para la síntesis realizó el método por coprecipitación, primero se disuelve las sales de hierro y cobalto en agua con agitación constante, a la solución precursora se le agrega el surfactante (polietilenglicol, CTAB y/o HMT) agitando por 10 minutos y luego se le agrega NaOH hasta la formación de una solución marrón, dicho color indica la finalización de la reacción. Finalmente, la solución marrón se lava con agua y etanol varias veces, se centrifuga y se lleva a secar a 100 °C, una vez seco se calcina a 800°C por 2 horas. Las ferritas obtenidas fueron estudiadas por difracción de rayos X (XRD) obteniendo difractogramas que nos muestran ferritas con estructuras cristalinas cúbicas bien definidas tipo espinela y mediante micrografías SEM se observó una morfología esférica con partículas de diferentes tamaños.

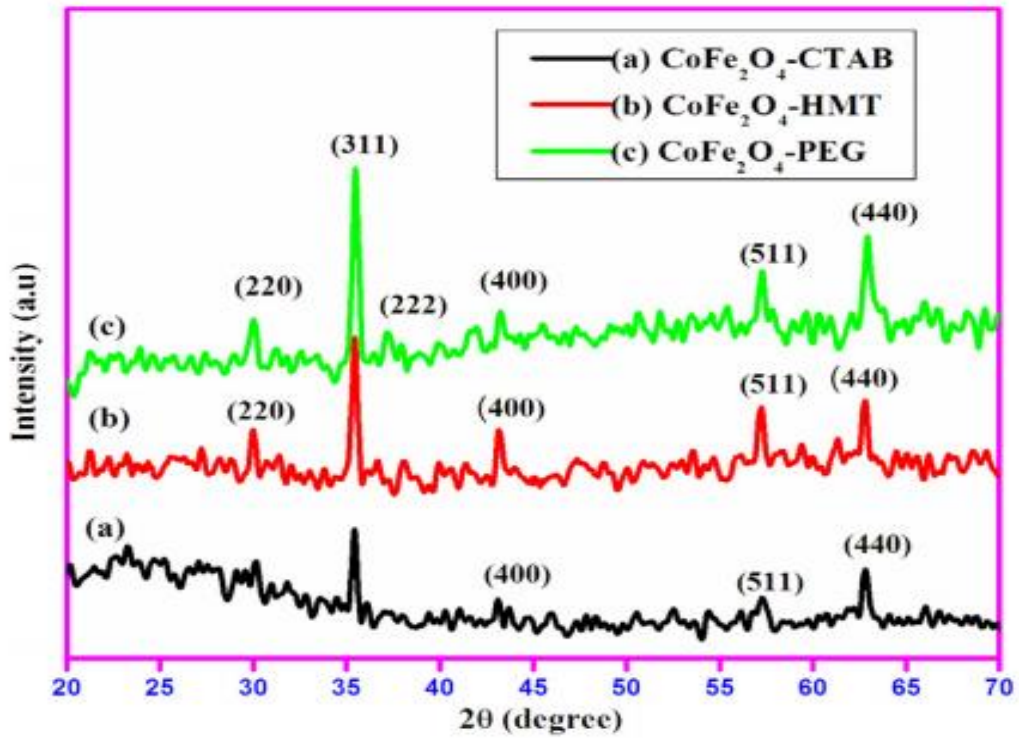


Figura 5: Difractogramas XRD de ferritas de cobalto usando surfactante, a) CTAB, b) HMT y c) etilenglicol. Extraído de Rani et al., 2018.

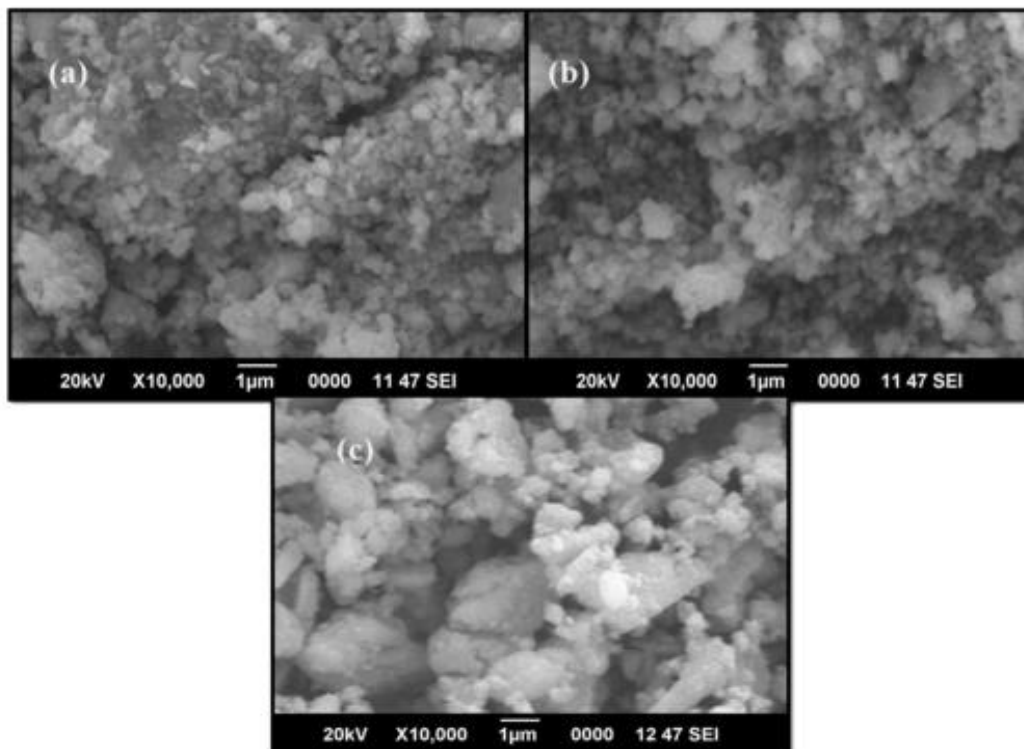


Figura 6: Micrografías SEM de las nanopartículas de ferritas de cobalto con a) CTAB, b) HMT y c) etilenglicol. Extraído de Rani et al., 2018.

b) Método sol-gel

Fernández sintetizó ferrita de cobalto por el método de sol-gel (Fernández & Bindhu, 2020). Primero disolvió ácido cítrico en ácido nítrico para obtener una solución ácida donde se disolverán las sales de hierro y cobalto (relación estequiométrica) con agitación constante a temperatura ambiente por una hora obteniendo una solución roja. Esta solución se calienta a 80 °C hasta la formación de gel, el gel se seca a 80 °C por 4 horas. Finalmente, la muestra seca se tritura y se lleva a calcinación a 800 °C por 4 horas con una rampa de 1 °C/min. La ferrita sintetizada se caracteriza por difracción de rayos X (XRD) obteniendo una estructura cúbica y mediante la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristaliza del orden de 40 nm.

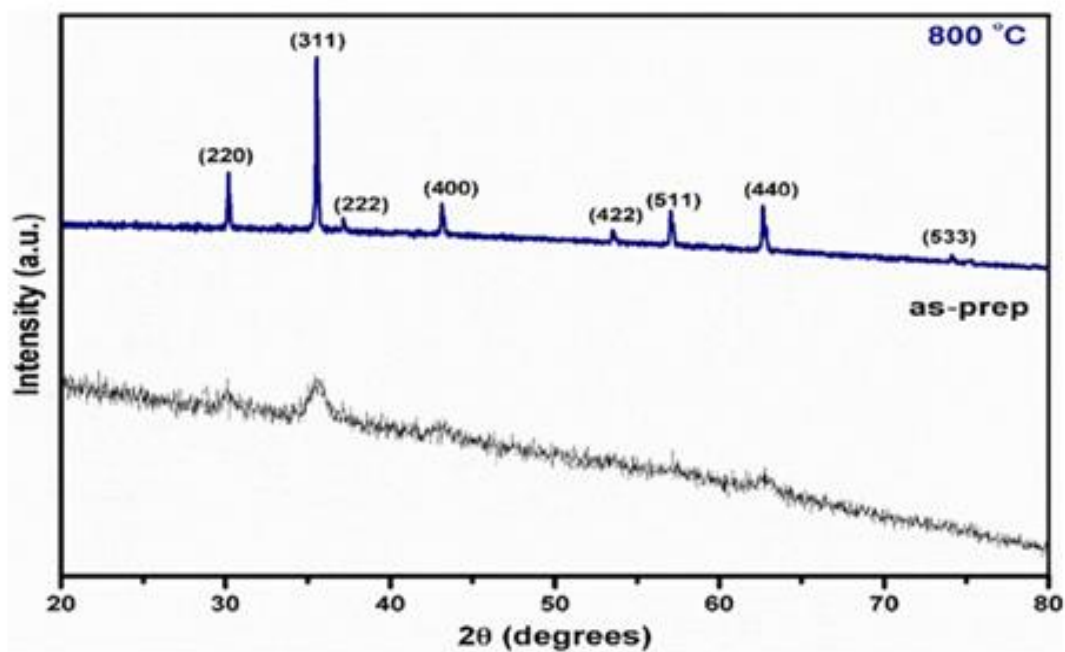


Figura 7: Difractograma XRD de la ferrita de cobalto calcinado a 800°C. Extraído de Fernández & Bindhu, 2020.

Técnicas de caracterización de ferritas

Los difractogramas XRD para los catalizadores tipo ferritas estudiados por (Yanase et al., 2019), sintetizados usando la mezcla $\text{NaNO}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperaturas entre 550 a 850 °C por 15 horas en aire, nos muestra que a temperaturas entre 550 y 750 °C la fase principal formada es $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y a temperaturas altas entre 800 y 850 °C se forma la fase $\beta\text{-NaFeO}_2$, entonces se puede decir que a altas temperaturas la fase $\beta\text{-NaFeO}_2$ es termodinámicamente más estable que la fase $\alpha\text{-NaFeO}_2$. En cambio, cuando se usó la mezcla $\text{NaNO}_3 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la fase principal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ se formó a bajas

temperaturas (Figura 8). Finalmente, se dedujo que la formación de la fase β -NaFeO₂ es más eficaz cuando se usa como precursor α -Fe₂O₃, esto se debe el α -Fe₂O₃ presenta un empaquetamiento hexagonal cerrado de iones oxígeno lo que ayuda a formar una estructura tipo wurzita.

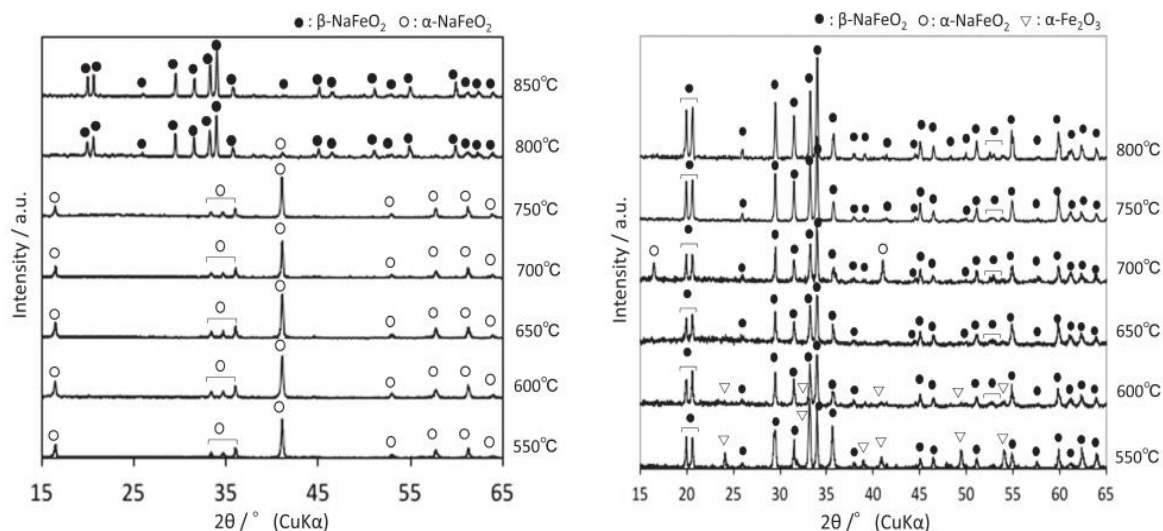


Figura 8: Difractogramas XRD de los catalizadores tipos ferritas sintetizados en un rango de temperatura de 550 a 800 °C por 15 horas en una atmosfera de aire, se usó como precursores una mezcla de (izquierda) NaNO₃ y γ -Fe₂O₃; (derecha) NaNO₃ y α -Fe₂O₃. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.

Las ferritas β -NaFeO₂ obtenidas a 800 °C, fueron estudiadas e investigadas para ver sus propiedades de absorción de CO₂. Para ello se tomaron dos factores importantes las cuales son temperatura de absorción (25, 50, 75 y 100 °C) y flujo de CO₂ con humedad relativa (27 % - 80 %).

Cuando se usó un 27 % RH, los perfiles mostrados en el difractograma XRD nos indican que a bajas temperaturas (25, 50 y 75 °C) se observó la formación de cantidades pequeñas de Na₂CO₃, es decir que la absorción de CO₂ a altas temperaturas fue baja, en cambio a 100 °C se observó que la cantidad de fase β -NaFeO₂ disminuyó y se observaron fases de α -Fe₂O₃ y Na₂CO₃·H₂O, es decir que la reacción de absorción de CO₂ fue casi completa.

Por otro lado, las curvas de TGA mostraron que a temperatura de 100 °C se alcanzó un aumento de masa de 20 % después de 3.5 h, este aumento se dio ya que en lugar de producir Na₂CO₃ se produjo Na₂CO₃·H₂O. Por el contrario, en tiempos menores a 1 hora el aumento de masa de β -NaFeO₂ a 25 y 50 °C fue mayor que a 100 °C, entonces

decimos que el comportamiento de absorción de CO_2 de $\beta\text{-NaFeO}_2$ a bajas temperatura (25 y 50 °C) es diferente a altas temperaturas (75 y 100 °C), esto se debe a que el vapor de agua presente promueve en la absorción de CO_2 por $\beta\text{-NaFeO}_2$ a bajas temperaturas indicándonos que a baja presión de vapor existe un incremento de absorción de CO_2 .

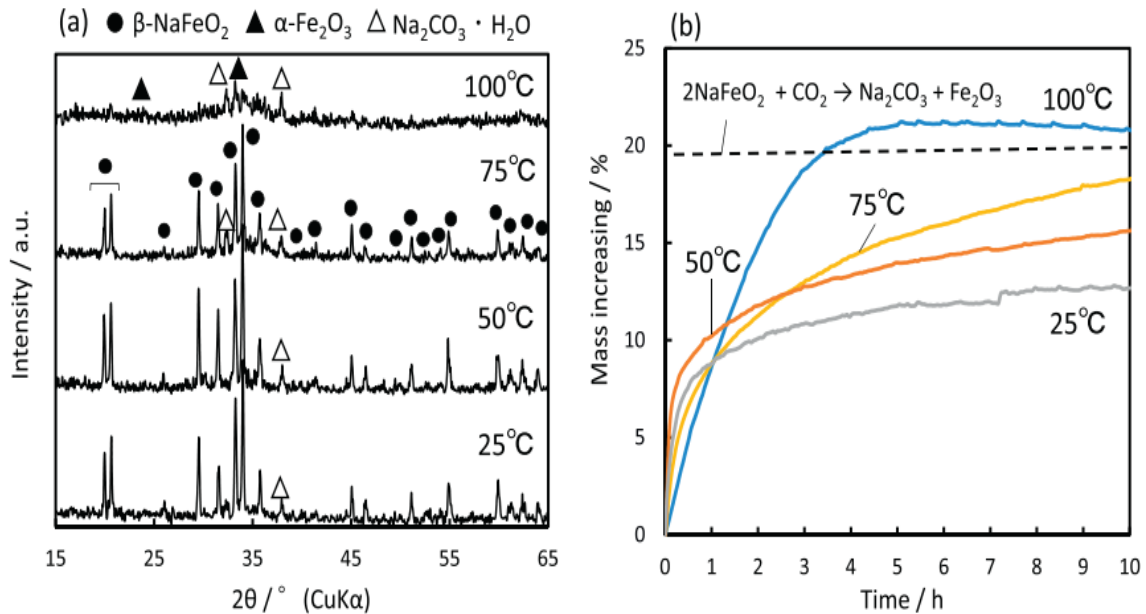


Figura 9: a) difractogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ con CO_2 absorbido por 5 h a temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C con flujo de CO_2 con 27 % de humedad relativa. b) Termogramas de $\beta\text{-NaFeO}_2$ muestran el incremento de masa bajo un rango de temperatura de 25 – 100 °C bajo flujo de CO_2 con 27 % humedad relativa. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.

Ahora cuando se usó un 80 % RH los patrones del difractograma XRD de $\beta\text{-NaFeO}_2$ absorbido CO_2 a temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C, nos mostraron que las fases $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fueron identificados con claridad a 25 y 50 °C, cosa que no ocurrió a 75 y 100 °C. Por otro lado, en las curvas de TGA en un rango de 25 a 100 °C con un flujo de 65 % RH, se observó aumento de masa pronunciado a 25 y 50 °C, mientras que a 75 y 100 °C fue casi nulo el aumento de masa.

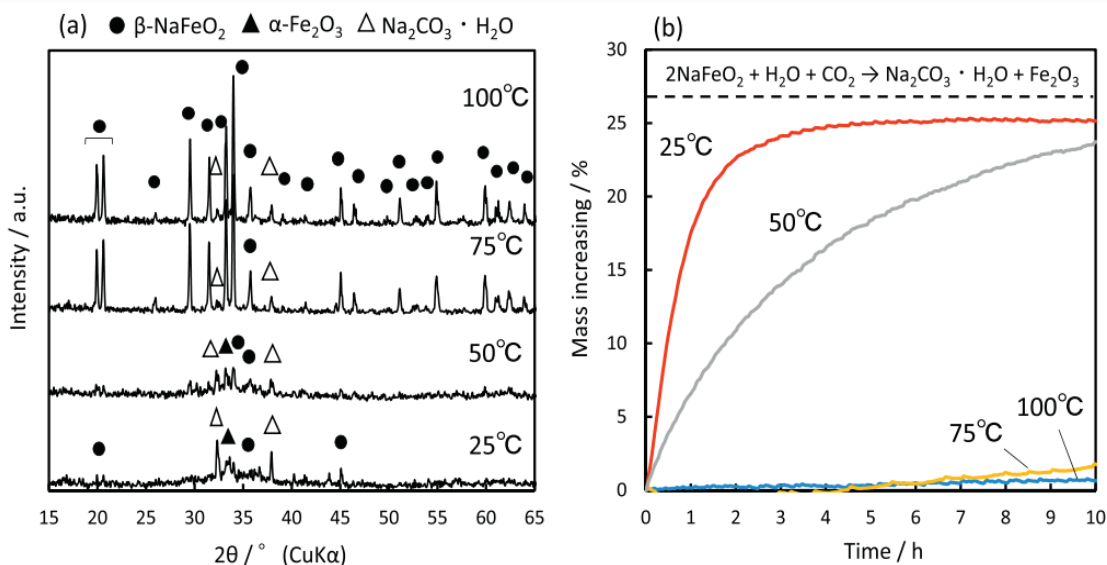


Figura 10: a) difractogramas de β -NaFeO₂ con CO₂ absorbido por 5 h a temperaturas de 25, 50, 75 y 100 °C con flujo de aire con 80% de humedad relativa. b) Termogramas de β -NaFeO₂ muestran el incremento de masa bajo un rango de temperatura de 25 – 100 °C bajo flujo de aire con 65 % humedad relativa. Extraído de Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019.

El autor concluyó que la presencia de vapor de agua a bajas temperaturas (25 y 80 °C) promueve la absorción de CO₂ por β -NaFeO₂, en cambio cuando hay una mayor presión de vapor de agua a altas temperaturas, la adsorción de agua sobre la superficie de β -NaFeO₂ es suprimida.

Kugai en su investigación logró sintetizar ferrita de sodio (α -NaFeO₂) de alta pureza para ello hizo uso de tratamiento térmico de una mezcla precursora de sal de sodio (NaNO₃, NaOH, Na₂CO₃) y óxido de hierro (γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄). La síntesis se realizó de la siguiente manera: Primero se disolvió la sal precursora de sodio en agua, luego se impregnó el óxido de hierro con la solución de sodio. Después se calentó a 100 °C hasta evaporación, el polvo resultante se trituro y se mantuvo a 60 °C para evitar que absorba agua, finalmente se calcino a diferentes temperaturas (475 – 625 °C) durante 3 – 5 horas en flujo de N₂ o flujo de O₂ usando un horno de tubo con una velocidad de calentamiento de 25 – 30 °C/min, adicionalmente Kugai et al. en su síntesis identificó dos factores los cuales son cruciales en la obtención de ferritas de alta pureza, los factores son los siguientes: condiciones del tratamiento térmico y el material precursor. Dichos factores fueron evaluados y estudiados caracterizando el material obtenido usando técnicas como XRD, Raman, TGA, TPR-H₂/N₂, SEM-EDX (Kugai et al., 2020).

El difractograma XRD nos muestra los perfiles para de los productos obtenidos usando los siguientes precursores NaNO_3 , NaOH , Na_2CO_3 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un tratamiento térmico en atmósfera inerte de N_2 y en atmósfera oxidante de O_2 a 575°C .

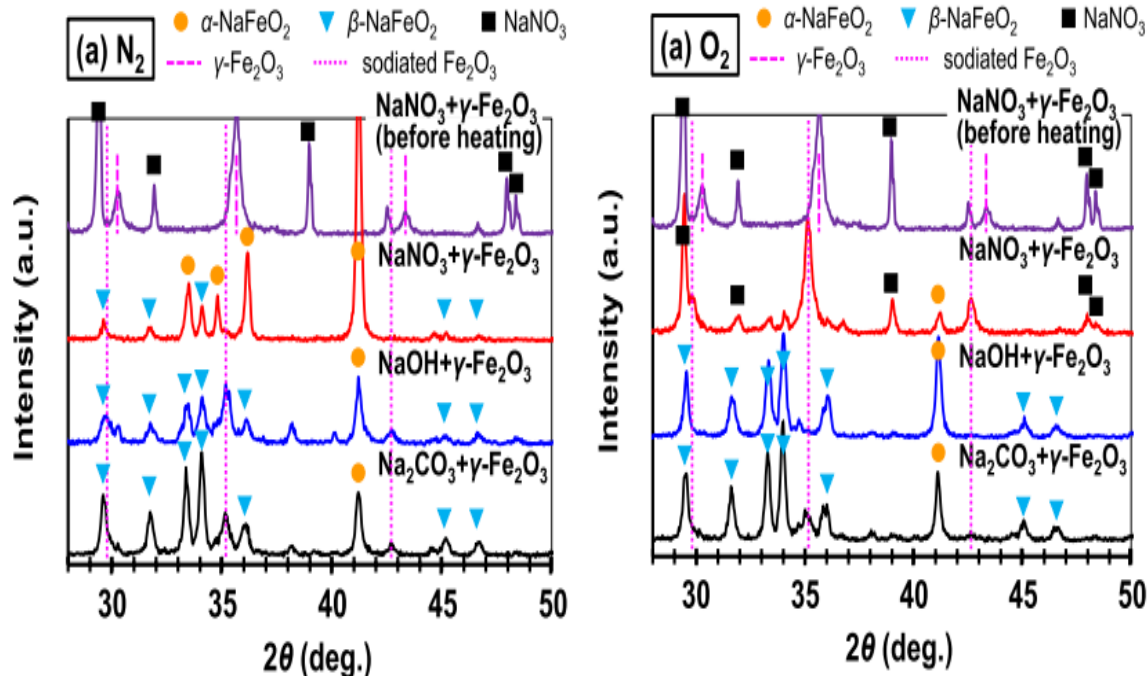


Figura 11: Difractogramas XRD de los productos obtenidos por calentamiento de mezcla de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sales de sodio en a) Flujo de nitrógeno y b) flujo de oxígeno a 575°C por 5 h. Extraído de Kugai et al., 2020.

El perfil mostrado en la Figura 11 muestra que cuando se usa NaNO_3 , la fase principal que se forma es $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y asimismo se identificó pequeños picos de impurezas de $\beta\text{-NaFeO}_2$, esta pequeña impureza y la fase principal formada se debe a la descomposición de los nitratos. En cambio, cuando se usaron NaOH y Na_2CO_3 como precursores la fase principal formada fue la $\beta\text{-NaFeO}_2$ debido a que el proceso de sodiación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es muy lenta.

Por otro lado, cuando el tratamiento térmico se realizó en una atmósfera de O_2 a 575°C por 5 h, la fase principal obtenida usando como precursor el NaNO_3 nos dio $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lo cual nos indica que la sodiación es mucho más lenta, es decir, que disminuye la cinética de transporte de iones y la formación topo táctica de $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Kugai concluyó que el uso de tratamiento térmico de la atmósfera tiene efectos cinéticos y termodinámicos, por ejemplo, cuando se usa como precursores NaOH y Na_2CO_3 se observa patrones de difracción de $\beta\text{-NaFeO}_2$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en cambio al usar

NaNO_3 se observa patrones de difracción de $\alpha\text{-NaFeO}_2$ los cuales son estables y de alta pureza. Así mismo, el tamaño de cristalita se obtiene usando la ecuación de Scherrer obteniendo un tamaño de 50 nm $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y de 30 nm $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Según el estudio realizado por Kugai se resume en la Figura 12 donde se muestran los perfiles TPR- H_2 de estos precursores en un flujo de H_2/Ar al 5%. El $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro mostró un consumo de H_2 a una temperatura de 350 °C y por encima de 500 °C (Kugai et al., 2020). Estos se asignan a la reducción de Fe_2O_3 a Fe_3O_4 y la reducción adicional a hierro metálico. Los precursores de $\text{NaOH} + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se redujeron de manera similar excepto que sus picos de reducción se desplazaron aproximadamente 50 °C hacia una temperatura más alta en comparación con el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro. El pico máximo de reducción del precursor de $\text{NaNO}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se atribuye a la reducción de nitrato, ya que la reducción de NaNO_3 solo comienza por encima de 550 °C (la línea de puntos en la figura), la reducción de nitrato es el resultado de la reacción de NaNO_3 con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Se sugirió que el estado de oxidación y la estructura reticular del oxígeno de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se mantienen durante la reacción ya que el nitrato funciona como un tampón redox.

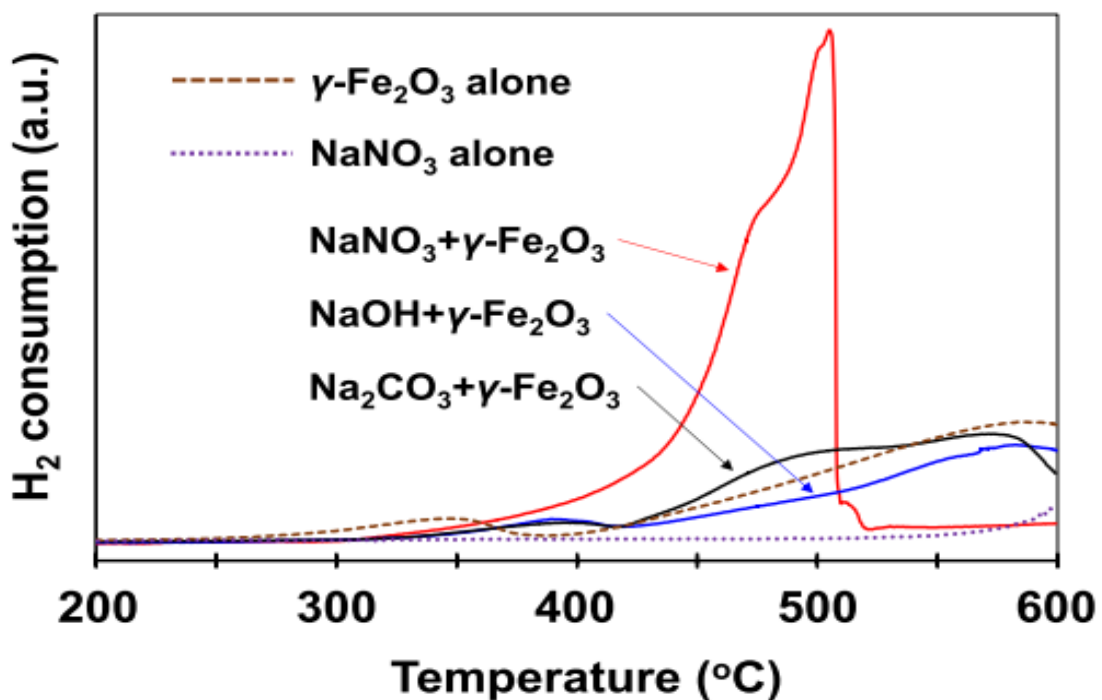


Figura 12: Perfiles TPR- H_2 de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y mezclas de maghemita con sales precursoras de sodio. Extraído de Kugai et al., 2020.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 Marco Teórico

2.1.1 Fundición y arenas de fundición

La fundición es una de las primeras tecnologías utilizadas para la fabricación de productos de origen metálico. Aproximadamente desde el siglo IV a.C se fabrican productos de fundición que evolucionaron desde utensilios básicos hasta geometrías complejas de turbinas hidráulicas. Esto ha generado una gran tradición y especialización en la producción de piezas cada vez más complejas.

Aunque desde sus comienzos hasta estos últimos siglos la fundición se ha centrado en metal como material de fundición, se ha ampliado su aplicación a otros tipos de materiales.

La fundición consiste en una serie de operaciones mediante las cuales se obtiene un molde que reproduce la forma de la pieza a fabricar y en el que se vierte el metal en el interior de un molde que fue previamente fabricado. Se emplea fundamentalmente en piezas como motores, cigüeñales, componentes de turbinas hidráulicas, trenes de aterrizajes para aviación, entre otras.

El material del molde marca en gran medida las características generales del proceso de fundición.(García, 2013)

Existen varias clasificaciones de moldes en función del tipo de material que se utilice:

A. Moldes desechables:

- Moldes de arena.
- Moldes de yeso.
- Moldes de cerámicas.
- Fundición a la cera perdida.
- Fundición en modelo evaporativo.

B. Moldes permanentes:

- Moldes metálicos (alta resistencia a la temperatura)

C. Moldes compuestos (combinaciones de distintos materiales como arena, metal, etc. Obteniéndose propiedades distintas y utilizándose distintas tecnologías en su generación).

Dentro de todas las variantes existentes en la fundición en arena la más común de ellas es la fundición de arena en verde que consiste en la fabricación del molde, siendo este de una mezcla de arena de sílice en un 80 - 90 % y bentonita a 4 - 9 % humedecida en un 9 %. La arena de sílice concede la refractariedad necesaria para resistir las altas temperaturas de trabajo a la hora del vaciado de la colada. La cohesión la brinda el contenido de agua e impurezas aportado a la mezcla la cual permite la durabilidad y resistencia necesaria para la conservación del molde sin fragmentarse y/o romperse.

El moldeo en arena en verde trata de un procedimiento netamente artesanal en el que la habilidad del moldeador es fundamental en el resultado final de la pieza, requiere una amplia especialización para obtener un resultado óptimo.(García, 2013)

Básicamente consiste en el vaciado del metal fundido en un molde de arena que reproduce un modelo de la pieza que se desea, dejar que se produzca la solidificación y enfriamiento para posteriormente proceder al desmoldeo y obtener la pieza. Este procedimiento requiere de instrumentación y técnicas particulares, así como una teoría aplicable en el diseño de cada uno de los sistemas involucrados. Las fases presentes en el proceso de fundición en arena se pueden observar en la Figura 13:

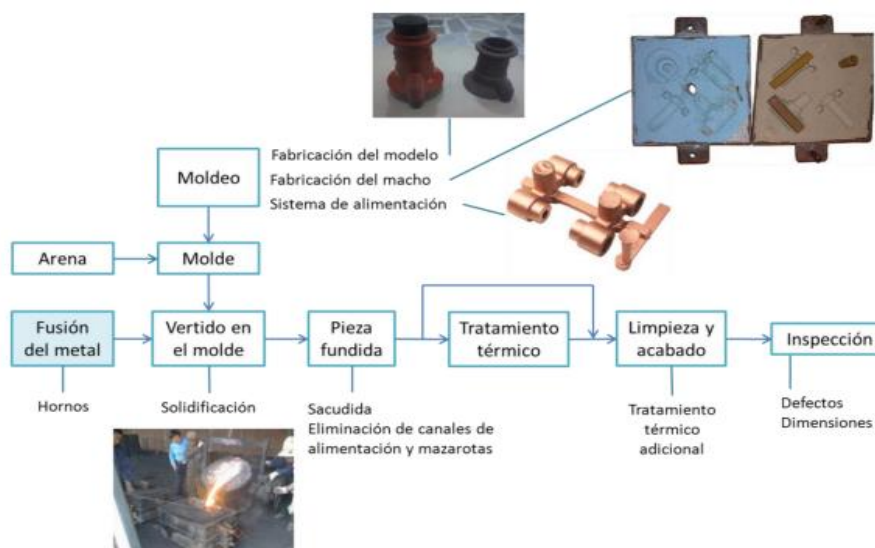


Figura 13: Esquema del proceso de fundición manual en arena. Extraído de García J, 2013.

Diseño y fabricación del modelo

En la fundición, la exactitud en el dimensionamiento final de la pieza depende del proceso y de la naturaleza de cada dimensión. Los principales errores que ocurren son:

- Errores de moldeo.
- Errores en las dimensiones del molde.
- Contracción anómala y distorsión en el enfriamiento.
- Acabado.

El modelo se debe diseñar reproduciendo fielmente la forma exterior de la pieza a fabricar y teniendo en cuenta aspectos como su disposición en el molde, sobredimensionado y la necesidad de la colocación de machos para dar formas interiores.

Los moldes se suelen dividir en varias partes, generalmente en dos, una parte superior que dará forma al molde de la caja superior y otra que lo hará en el molde de la caja inferior. Estos suelen estar contruidos de madera, plástico o metal. La norma UNE EN 12890:2001 establece las distintas calidades de los moldes en función de los materiales que estén contruidos. La madera es el material más común por su facilidad en la generación del modelo. El recubrimiento de su superficie con una fina capa de pintura facilita su extracción pues evita su adhesión con la arena en verde, confiriendo además impermeabilidad. (García J, 2013)

Las superficies del modelo deben diseñarse de forma que en su extracción no se produzcan desprendimientos de las paredes del molde. Por ello, se deben respetar ángulos mínimos en la dirección de desmoldeo, así como áreas óptimas de los canales de alimentación que provoquen velocidades razonables del fluido metálico en el interior del molde. El ángulo de salida para el desmoldeo para moldes de madera se encuentra entre 3° y $0,5^\circ$ según indica UNE EN 12890:2001.

Al verter el metal líquido y este ocupar la cavidad del molde, se produce contracción en el enfriamiento hasta la temperatura ambiente provocando que la pieza final tenga dimensiones algo menores a las deseadas. Teniendo en cuenta este fenómeno, el modelo se debe generar de acuerdo con el grado de contracción del metal de trabajo.

Materiales del moldeo

Los moldes de arena se fabrican con la llamada mezcla de moldeo, que consiste en una mezcla de materiales inorgánicos (arena de sílice y aglutinantes arcillosos), con cierta cantidad de agua. Según la composición se clasifican en:

Básicos

- Arenas de moldeo (arena sílice SiO_2 , arena de zirconio ZrSiO_4 , arena de cromita $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$).
- Arcillas de moldeo (arcillas refractarias, illíticas, montomorilloníticas (bentonita)).

Auxiliares

- Aglutinantes
- Los que evitan la adherencia del material de modelo o la pieza, mejorando el acabado superficial (grafito).
- Los que evitan la adherencia del material de moldeo al modelo (talco, yeso, polvo de sílice, petróleo) (modelos metálicos)
- Los que ayudan a mejorar la permeabilidad (aserrín de madera, cisco de coque).

Las arenas de moldeo deben de cumplir las siguientes propiedades: (García J, 2013)

- A. Plasticidad para reproducir con fidelidad los detalles de la superficie del modelo o de la caja de machos.
- B. Cohesión para que el moldeo o macho conserven su forma cuando se retire el modelo o se abra la caja de machos, se maniobren las cajas y se cuele la aleación líquida.
- C. Refractariedad o capacidad para resistir la elevada temperatura del metal colado en el molde sin que éste funda y se vitrifique en la superficie de la pieza.
- D. Permeabilidad o capacidad para dejar pasar por su interior los gases que se originan durante la colada.
- E. Conductividad calorífica que regula la velocidad de enfriamiento del metal en el molde y con ello, su estructura. La arena seca posee menor conductividad calorífica que la húmeda. También se puede disminuir la conductividad de la arena acondicionándola con carbón mineral molido.

- F. Flexibilidad o capacidad de deformarse para permitir la contracción de la pieza durante su enfriamiento.
- G. Desmoldeabilidad: capacidad de la mezcla de disgregarse con facilidad para permitir que se desaloje la pieza después de enfriada y que le comunique buen aspecto superficial.
- H. Fluidez: capacidad para fluir en el molde hacia todas sus partes en función de los esfuerzos del apisonado.

2.1.2 Material particulado

El material particulado es un conjunto de partículas sólidas y líquidas que son emitidas directamente al aire, tales como el hollín, polvo de vías, polvo de la agricultura, emisiones de la industria y emisiones naturales. Así mismo, el material particulado permanece suspendido en el aire debido a su tamaño y densidad. El material particulado en suspensión es una mezcla compleja de productos químicos y/o elementos biológicos, como metales, sales, materiales carbonosos, compuestos volátiles, hidrocarburos aromáticos y endotoxinas que pueden interactuar formando otros compuestos. Con relación a que son de tamaño, forma y composición variada se puede clasificar en relación a su diámetro aerodinámico, corresponde al diámetro de una esfera uniforme en unidad de densidad que alcanza la misma velocidad terminal que la partícula de interés y que está determinada por el tamaño y densidad de la partícula, en partículas finas y gruesas Watson & Chow (2000).

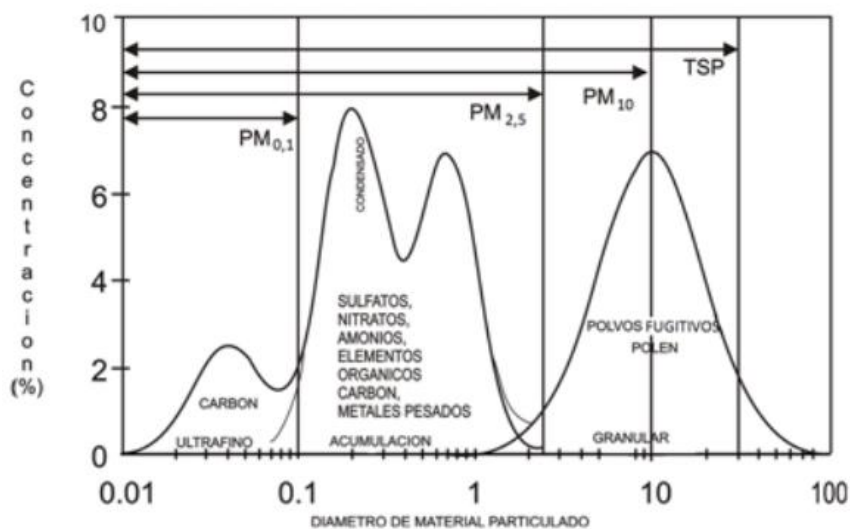


Figura 14: Distribución típica de las partículas en la atmósfera donde se muestran las partículas finas y las gruesas. Extraído de Watson & Chow (2000).

2.1.3 Hollín

Se llama hollín a las partículas sólidas de tamaño muy pequeño (de 25 a 700 nm) que en su mayoría están compuestas de carbono negro impuro, pulverizado, y generalmente de colores oscuros más bien negruzcos resultantes de la combustión incompleta o pirólisis de un material orgánico (que contiene carbono) como madera, carbón, fuel oíl, residuos de aceite, papel, plásticos y desperdicios domésticos. En general tiene un contenido de carbono de hasta el 60%, un alto contenido de material inorgánico y una fracción orgánica.

El hollín está formado por un conjunto de partículas aglomeradas, comúnmente de forma esférica, alcanzando diámetros aerodinámicos de 0.01 a 0.05 mm para las partículas de hollín primarias y de 0.1 a 1 µm para las partículas de hollín secundarias; las partículas primarias se generan por pirolisis en la caldera en un proceso de nucleación mediante el crecimiento de estructuras tridimensionales de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y las secundarias se forman a partir de la coalescencia de las primarias (Atribak et al., 2010).

El hollín concentra, por adsorción, óxidos de carbono (CO, CO₂), nitrógeno (NO, NO₂), azufre (SO₂), hidrocarburos, metales de transición y componentes biológicos como las endotoxinas bacterianas (Scheepers & Bos, 1992; U.S. EPA, 1989), formando efectos sinérgicos entre gases, metales y compuestos orgánicos, incrementando el nivel de toxicidad de las partículas suspendidas totales (PST) que varían ampliamente en su composición y propiedades fisicoquímicas (Saldivia et al., 2002). Una fracción de PST corresponde a las partículas con diámetro aerodinámico medio de 10 µm (PM₁₀) las cuales contienen una amplia gama de material particulado y una gran cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (Turnbull & Harrison, 2000; Li et al., 2003), el material particulado comprende a su vez varias fracciones de tamaño: gruesas (2.5 a 10 µm), finas (0.1 a 2.5 µm) y ultrafinas (< 0.1 µm) (Koch, 2000).

2.1.4 Combustión catalítica de hollín

La combustión de hollín a bajas temperaturas por medio de un catalizador se da gracias a la gran cantidad de sitios activos y el buen contacto de las especies activas con la partícula de hollín. Al usar un catalizador se pueden distinguir dos vías de reacción catalítica para la oxidación del hollín, 1) la oxidación directa por oxígeno a través de las vacantes de oxígeno y 2) la oxidación de hollín asistida por dióxido de nitrógeno (NO₂).

En el mecanismo directo por oxidación, el catalizador actúa como un centro redox habilitado por los defectos extendidos y las facetas de alta energía, transfiriendo oxígeno (O_2) en fase gaseosa al hollín a través de un intercambio de oxígeno. El hollín en contacto con el catalizador o la especie de NO_x absorbido toma el oxígeno activo de la superficie para su oxidación y crea nuevas vacantes, que se llenan rápidamente con la fase gaseosa o el oxígeno subsuperficial. (Shimokawa et al., 2012)

Por otro lado, para la oxidación de hollín asistida por NO_2 , el catalizador captura el monóxido de nitrógeno (NO) en primer lugar y luego se oxida a NO_2 por medio del oxígeno gaseoso o las especies de oxígeno tensioactivas en los sitios ácidos con alta capacidad de oxidación; entonces el monóxido de nitrógeno se regenera por reacción de dióxido de nitrógeno con hollín para producir dióxido de carbono (CO_2). (Kuwahara et al., 2018)

2.1.5 Ferritas

Las espinelas magnéticas del tipo AB_2O_4 pueden presentar estructuras idealizadas de empaquetamiento cúbico compacto de los aniones con los cationes ocupando $\frac{1}{2}$ de los sitios intersticiales octaédricos y los cationes A $\frac{1}{4}$ de los sitios intersticiales tetraédricos $[A]^{tet}[B_2]^{oct}O_4$ (espinelas normales). En el caso de espinelas inversas, la mitad de los cationes B ocupan sitios tetraédricos, dejando el resto de los cationes B y todos los cationes A en sitios octaédricos $[B]^{tet}[A,B]^{oct}O_4$.

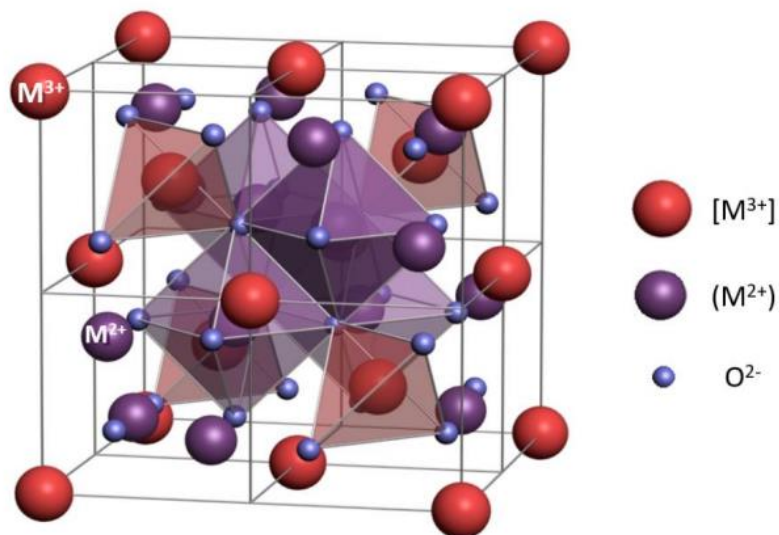


Figura 15: Estructura de una espinela directa, en la cual los cationes M^{2+} se localizan en posiciones tetraédricas y los cationes M^{3+} se encuentran situados en posiciones octaédricas.

Extraído de Macías, 2013.

Las espinelas magnéticas tipo ferritas son importantes comercialmente y tienen la fórmula MFe_2O_4 , donde M es un catión divalente como el Fe^{2+} . Todas son parcial o completamente inversas, probablemente porque el Fe^{3+} presenta una configuración electrónica d^5 de espín alto con una energía de estabilización del campo cristalino igual a cero en un sitio octaédrico; de aquí que los cationes de Fe^{2+} de mayor tamaño se van preferentemente a los sitios octaédricos y los cationes Fe^{3+} se distribuyen tanto en los sitios tetraédricos como octaédricos. (Macias, 2013)

Ferritas de sodio

El óxido mixto de composición $NaFeO_2$ se puede presentar en tres modificaciones estructurales distintas denominadas fase α (variedad romboédrica), β (ortorrómbica) y γ (tetragonal). La fase α , es conocida desde 1888 y fue obtenida a partir de carbonato de sodio y un hidrato de hierro (III). A pesar de ser un producto conocido desde hace tiempo, los métodos de síntesis son muy escasos, dadas las dificultades de preparación.

Por otro lado, los procedimientos escritos por Van Bemmelen et. al de 1892, están basados en el empleo de reactivos de partida de $\alpha-Fe_2O_3$ y NaOH (en solución concentrada o fundido), esto conducía a materiales de baja pureza y con características externas diferentes; lo que en realidad parecía indicar que se obtenían una mezcla de las variedades α y β de $NaFeO_2$. Posteriormente, Dodero, 1952, detectó la formación de las dos fases mencionadas, como consecuencia de un proceso de corrosión anódica en un experimento de electrolisis con sosa fundida donde los electrodos eran de hierro (Dodero, 1952). Luego en 1980 (Takeda et al., 1980), según sus procedimientos descritos emplea como reactivo de partida Na_2O_2 por ser el que conduce a una temperatura relativamente baja (400 °C) y da las mejores garantías de pureza, al material $\alpha-NaFeO_2$. En este sentido, el uso de peróxidos en síntesis de compuestos de estequiometría AMo_2 (M = Cr, Co, Fe; A = K, Na) presentan una ventaja frente a los compuestos como NaOH y Na_2O , por su facilidad de preparación como reactivo de alta pureza, algo que no es fácil lograr en el caso de los otros compuestos (Takeda et al., 1980)

El estudio realizado por (Boilot et al., 1976) sobre la estabilidad térmica entre las fases α y β permitió establecer la existencia de la fase γ como una modificación estructural de la fase β que surge a 1010 °C. Ahora según los autores, las temperaturas de formación entre las fases quedarían fijadas así:



Si bien, éstas tienen una fuerte dependencia con los materiales de partida empleados en la síntesis. En este sentido, (Takeda et al., 1980), obtienen la fase β a partir de Na_2CO_3 y de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que en el procedimiento de Théry los reactivos empleados fueron NaOH y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Otro trabajo de (Okamoto, 1981) prueba igualmente esta dependencia, consiguiendo muy por debajo de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ la formación de la fase β al emplear $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y NaOH como materiales de partida para la preparación de la fase en cuestión.

En la Figura 16 se observa el diagrama de equilibrio del sistema Fe-Na-O , que relaciona las tres fases α , β y γ . En él figura también una fase γ del sesquióxido de hierro estabilizada, así como otra fase simbolizada por “F” y de composición $\text{Na}_{10}\text{Fe}_{16}\text{O}_{29}$ encontrada por primera vez en esta ocasión. En relación a ella, (Boilot et al., 1976) encuentra que el dominio de existencia está comprendido entre $700 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; por encima de esta temperatura se descompone dando una mezcla de óxido de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de ferrita $\beta\text{-NaFeO}_2$. Del mismo modo, se observa su transformación (estas mismas fases) por encima de los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, si previamente se somete a un tratamiento de molienda por 30 horas a temperatura ambiente. Este último hecho, se explica que debido a la molienda se crean defectos y dislocaciones que favorecen la aparición de la descomposición eutécticoide que se observa en el diagrama de fases.

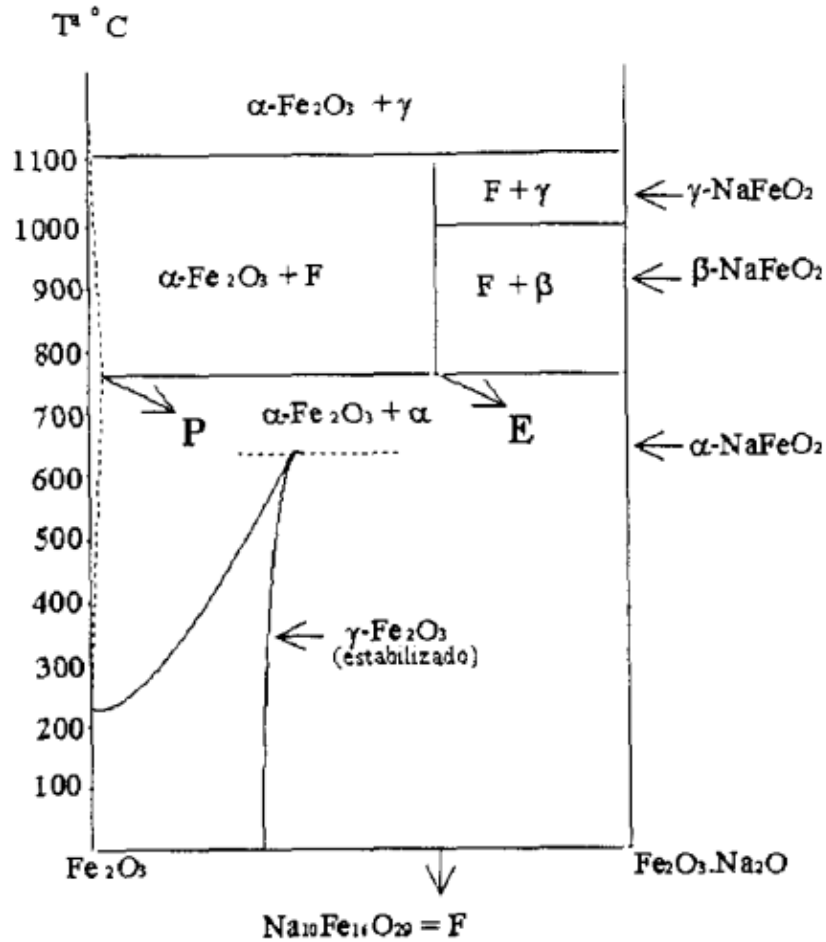


Figura 16: Diagrama de equilibrio para el sistema Na-Fe-O, a partir de los precursores α - Fe_2O_3 y Na_2O . Extraído de Blesa, 1998.

En lo que a estructura se refiere, desde el punto de vista cristalográfico el compuesto α - NaFeO_2 , se encuentra dentro del grupo espacial $R\bar{3}m$ pertenecientes al sistema romboédrico. Sus parámetros de celda son $a = b = 3.025 \text{ \AA}$ y $c = 16.094 \text{ \AA}$. Su estructura puede ser descrita como una superestructura de orden 2 del tipo NaCl, y en la que en los planos perpendiculares en la dirección $[1\ 1\ 1]$ del cubo, los cationes metálicos Fe^{3+} y Na^+ se encuentran alternadamente situados, separados por planos de aniones de O^{2-} . Esta alternancia de planos O-Fe-O-Na-O, que tiene lugar a lo largo del eje C $[0\ 0\ 1]_r$ de la celda romboédrica, confiere al compuesto un carácter bidimensional, la cual es la base de las reacciones de química suave (intercambio iónico, hidrólisis, desintercalación, intercalación, etc.) que puede sufrir. (Blesa, 1998)

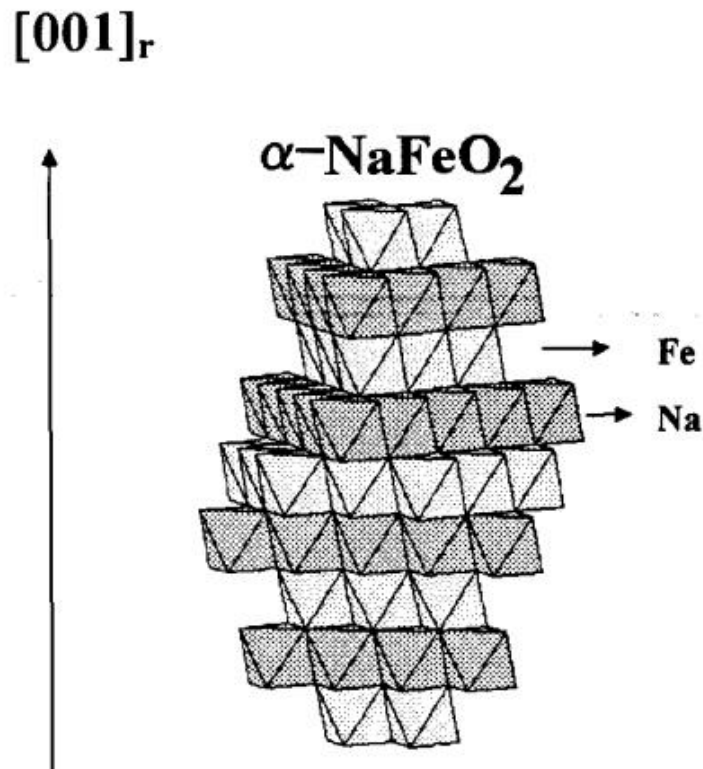


Figura 17: Representación en dos dimensiones de la $\alpha\text{-NaFeO}_2$. // Extraído de Blesa, 1998.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA-DSC)

Termogravimetría (TG) es una técnica donde la masa de la muestra es controlada (balance) contra el tiempo o la temperatura (térnica) mientras que la temperatura de la muestra, en una atmósfera especificada, es programada. Esta técnica ofrece la determinación de composiciones de material.

La Termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura (Conesa Ferrer, 2000).

Específicamente, los análisis termogravimétricos han sido utilizados para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la Termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Fraga Grueiro, 2001).

Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido y análisis termogravimétrico cuasi-isotermo, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa (Goberna & Faraldos, 2011).

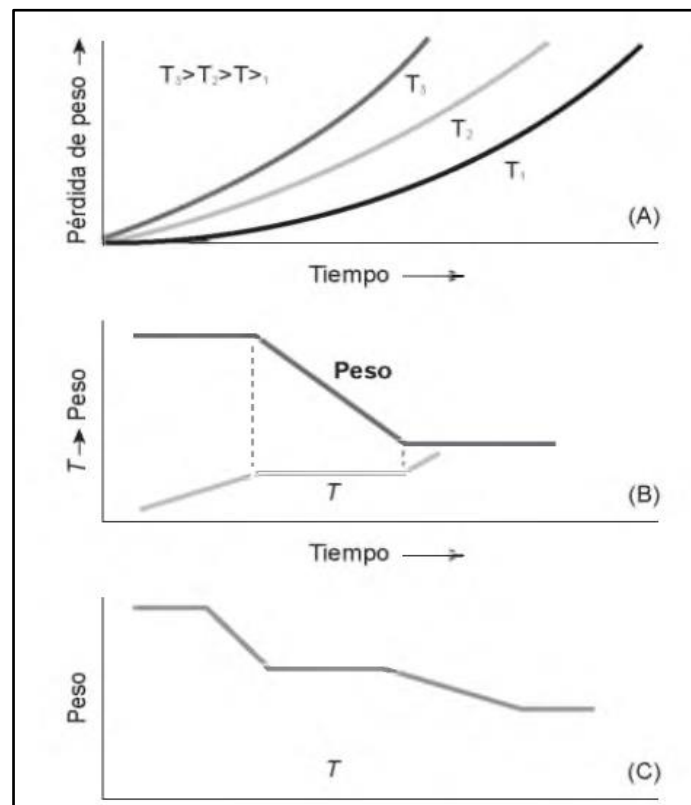


Figura 18: Tipos de Análisis Termogravimétricos: A) Isotermo, B) Cuasi isotermo y C) Dinámico. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta analítica eficaz para caracterizar las propiedades físicas. DSC permite la determinación de las temperaturas de fusión, cristalización y transición mesomórfica, y los cambios de entalpía y entropía correspondiente, y la caracterización de la transición vítrea y otros efectos que muestran cambios en la capacidad calorífica o un calor latente. La calorimetría ocupa un

lugar especial entre otros métodos. Además de su sencillez y versatilidad, las características energéticas (capacidad calorífica CP y su integral sobre temperatura T - entalpía H), medidas por calorimetría, tienen un claro significado físico, aunque a veces su interpretación puede ser difícil.

A partir de la termodinámica es bien sabido que el conocimiento de la capacidad calorífica desde cero Kelvin hasta la temperatura de interés permite la descripción de importantes propiedades de los materiales, tales como su entalpía, energía interna, entropía, energía libre y energía de Gibbs.

2.2.2 Sorción de Nitrógeno (Método BET y BJH)

La actividad catalítica de muchos catalizadores está influenciada en gran medida respecto al área superficial de las partículas, puesto que la generación de grietas, hendiduras o poros hace que la superficie expuesta tenga diferentes propiedades, producto del tipo de superficie y de la naturaleza de su porosidad.

La adsorción de gas en la superficie sólida y en los poros es un fenómeno complejo que implica interacciones masa-energía y cambios de fase. La adsorción física de gases es un proceso exotérmico que aumenta con el descenso de la temperatura y aumento de la presión.

El ensayo consiste en la medida de la cantidad molar del gas que se adsorbe y se desorbe sobre la superficie sólida del catalizador a una temperatura constante T; el ensayo se realiza a la temperatura del nitrógeno líquido en su punto de ebullición (77.35 K a 1 atm). Por convención, la cantidad de gas adsorbido se expresa como su volumen en condiciones estándar de temperatura y presión (0 ° C y 760 torr y representado por STP) mientras que la presión se expresa como una presión relativa que es la presión real de gas P dividido por el P_0 presión de vapor del gas de adsorción (llamado adsorbente antes de la adsorción y adsorbato después).

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller) se basa en el concepto de adsorción multicapas respecto a la teoría desarrollado por Langmuir (adsorción en monopacas). Esta teoría incorpora el supuesto fundamental que las fuerzas activas en la condensación de los gases también son responsables de la energía de enlace de adsorción multimolecula, donde C es una constante:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_m \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

Dónde: V_m es volumen de la monocapa.

2.2.3 Espectroscopia Infrarroja – Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia IR es un método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. La espectroscopia IR se basa en la probabilidad de vibración y rotación que tienen las moléculas a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Es decir, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de infrarrojo, en el caso en que exista una diferencia en el momento bipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional. Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales que se encuentran dentro del rango de frecuencias del infrarrojo (Tabla 2):

Tabla 2: Longitud de onda para los rangos del infrarrojo.

Infrarrojo	Número de Onda (cm^{-1})
Lejano	10 – 650
Medio	650 – 4000
Cercano	4000 – 12500

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto ocasiona un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de infrarrojos, en esto se basa la eficacia de la espectroscopia IR.

Existen diferentes configuraciones para la obtención de espectros infrarrojos, de entre las que destacan la transmisión, la reflectancia difusa (DRIFT), la reflexión-absorción (IRRAS) y la reflectancia atenuada (ATR). Cada una de estas configuraciones se basa en los diferentes modos de interacción que tiene el haz incidido con la muestra, como se muestra en la Figura 19 (Goberna & Faraldos, 2011):

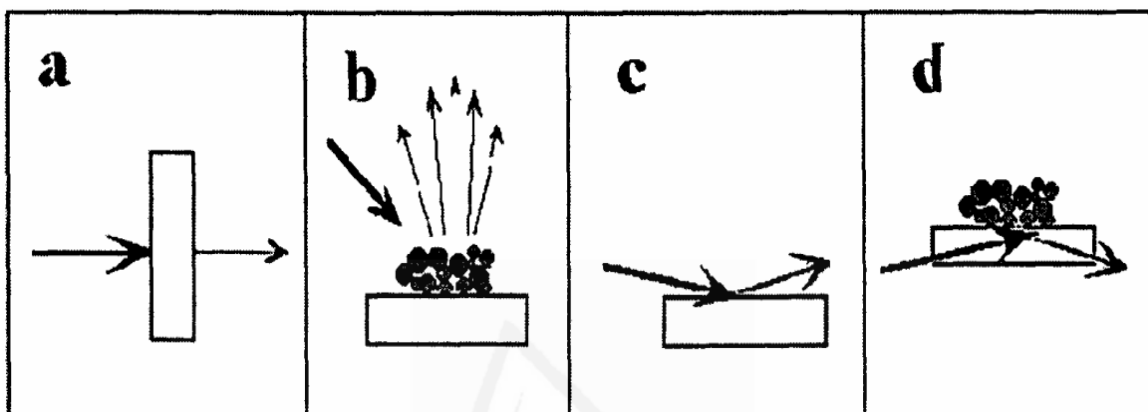


Figura 19: Configuraciones posibles para la obtención del espectro IR por: a) Transmisión, b) Reflectancia Difusa, c) Reflexión - absorción y d) Reflectancia Total Atenuada. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.

2.2.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Goberna & Faraldos, 2011).

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 20:

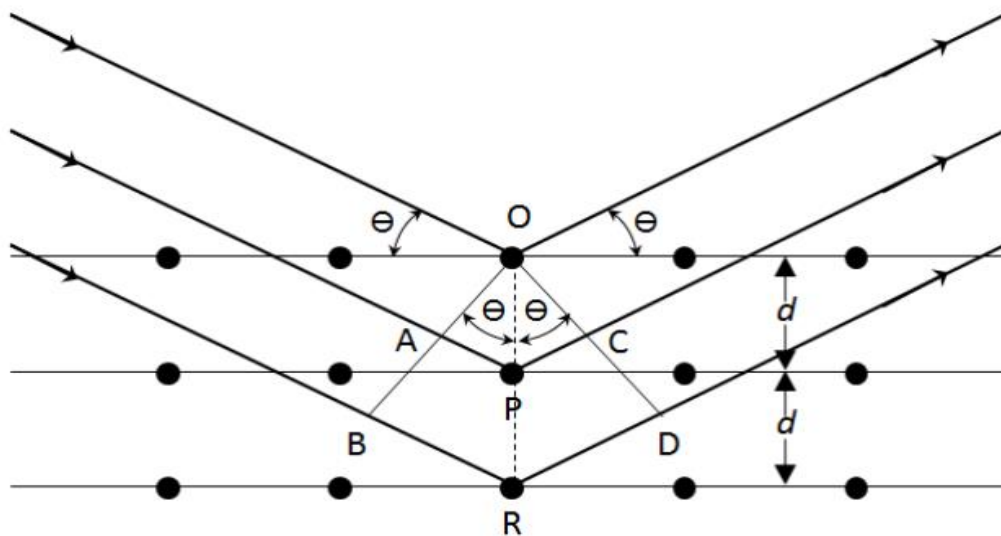


Figura 20: Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.

Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Técnica de Difracción

- Preparación de la muestra: La muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino y homogéneo. De esta forma, los numerosos pequeños cristales están orientados en todas las direcciones posibles; y, por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espacios interplanares posibles.
- Colocación de la muestra: Las muestras adecuadamente pulidas, o en polvos alisados, van colocadas en un portamuestra que se ubica en forma horizontal o vertical, según sea el dispositivo del equipo. El difractómetro consta de un detector móvil rayo X que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material.
- Interpretación de los diagramas de difracción: La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Los materiales producen picos de difracción cuyas anchuras se relacionan con el tamaño de los cristales. Los materiales con cristales muy desarrollados producen picos bien definidos, y los menores a $1\ \mu\text{m}$ generan picos de difracción anchos y hasta domos.

2.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR – H₂)

Es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos (óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte). Se utiliza en el campo de la catálisis heterogénea para encontrar las condiciones más eficientes de reducción. Se llevan a cabo mediante reducción con una mezcla gaseosa de H₂/N₂ en función de la temperatura de reducción del metal a analizar. Este tipo de análisis permite obtener información sobre el número y tipo de especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura de reducción de estas, obtención de cinéticas de reducción e interacciones metal-soporte (Fetsis, 2017).

Tipos de Mecanismos de Reducción

- Óxidos Bulk

Aquí se considera el proceso por el cual una esfera de óxido de metal se reduce, directamente al metal, en una corriente de hidrógeno que fluye. Es común observar el grado de reducción, α , en función del tiempo, t , para varias temperaturas y presiones de hidrógeno. Estos datos constituyen la cinética de la reducción que se interpreta en términos del mecanismo por el cual se produce la reducción. Los datos se han interpretado en términos del modelo de nucleación o el modelo de esfera de contratación. Estos se examinan a continuación y la reacción de reducción que ocurre es la siguiente:



- Nucleación

Cuando el óxido y el hidrógeno entran en contacto, la reacción comienza y después, en algún momento, t_1 , se forman los primeros núcleos del producto sólido. Los iones de oxígeno se eliminan de la red por reducción, y cuando la concentración de vacantes alcanza un cierto valor crítico, se aniquilan por reordenación de la red con la eventual formación de núcleos metálicos. La interfaz de reacción, que se puede visualizar como interfaz entre los núcleos del metal y el óxido de metal, comienza a aumentar cada vez más rápidamente por dos procesos: el crecimiento de los núcleos ya formados y la aparición de otros nuevos. Los iones de oxígeno pueden eliminarse por difusión interna de hidrógeno a la interfaz metal / óxido metálico o por difusión externa de iones oxígeno desde el óxido

metálico a la interfaz metal / gas. En una cierta etapa de la reducción, los núcleos metálicos han crecido en la superficie de los granos de óxido hasta tal punto que comienzan a entrar en contacto entre sí. A partir de este momento comienza una disminución de la interfaz de reacción debido a la superposición de los núcleos metálicos y al consumo constante de los granos de óxido. Estos procesos continúan hasta que el óxido se reduce completamente al metal. La etapa final en la que la interfaz de reacción se está reduciendo a medida que la capa de metal crece es equivalente al modelo de esfera que se contrae que, con algunos sistemas, puede estar operativo desde el inicio de la reducción. (Hurst et al., 1982)

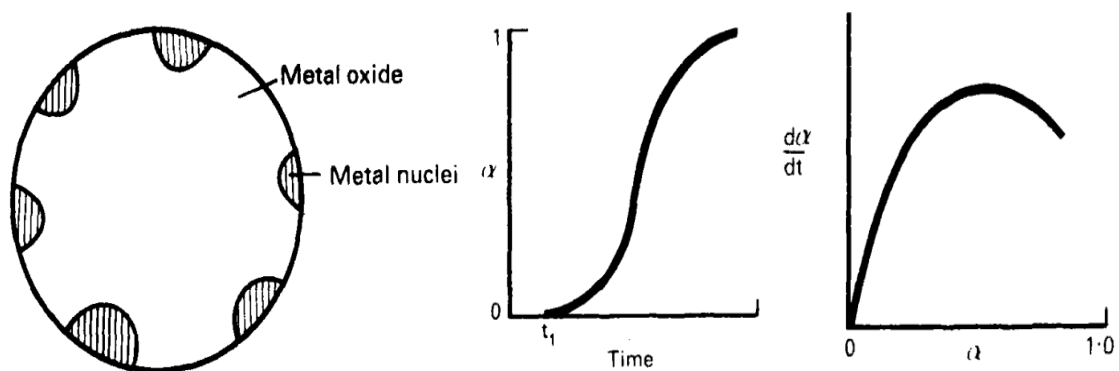


Figura 21: Reducción de óxidos metálicos por mecanismo de nucleación. (α es el grado de reducción). Extraído de Hurst et al., 1982.

- El Modelo de Esfera Contraída

En muchos casos, la interfaz de reacción disminuye continuamente desde el comienzo de la reacción cuando tiene su valor máximo. Esto generalmente se interpreta en términos de una nucleación muy rápida que resulta en la cobertura total del grano de óxido con una capa delgada del producto en el primer instante de la reacción. La interfaz de reacción luego disminuye a medida que el grano del sustrato se consume en el curso de la reacción. La distinción entre los modelos de esfera de nucleación y de contracción es algo artificial, ya que el modelo de esfera de contracción comienza con una nucleación muy rápida, mientras que los mecanismos de nucleación terminan con un modelo de esfera esencialmente de contracción. Sin embargo, la distinción es entre una interfaz de reacción que aumenta en las primeras etapas del proceso de reducción y una interfaz de reacción que se contrae a lo largo de la reducción. (Hurst et al., 1982).

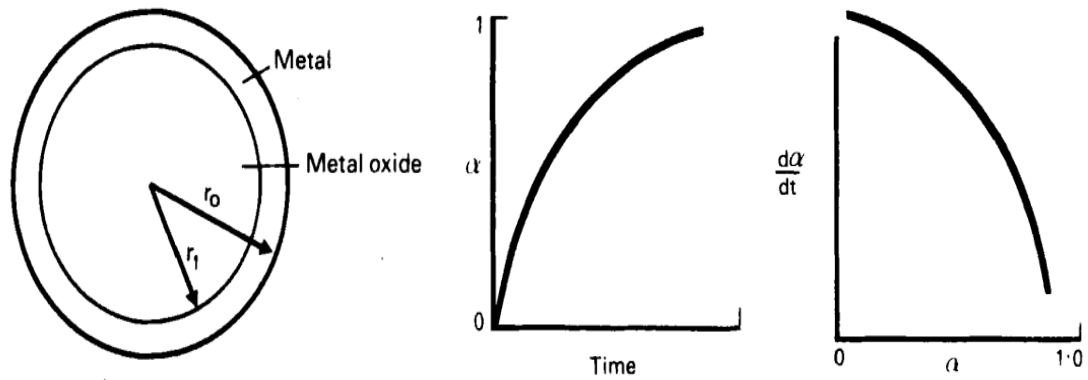


Figura 22: Reducción de óxidos metálicos por mecanismo de esfera contraída. Extraído de Hurst et al., 1982.

2.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Es una técnica de análisis elemental cualitativa que permite estudiar la superficie de los materiales. El análisis se hace sobre las capas más cercanas a la superficie (alrededor de 5 nm de profundidad). Esta técnica permite detectar todos los elementos con números atómicos mayores a 2. Una gran ventaja respecto a otras técnicas es que permite determinar el estado químico de los átomos que se encuentran en la muestra (por ejemplo, si los átomos de carbono están unidos a átomos de oxígeno, estado de oxidación, etc.). Es una técnica muy utilizada para películas delgadas, catalizadores metálicos, microchips, polímeros, entre otros materiales.

Es una técnica analítica sensible a la superficie, en la que los rayos X bombardean la superficie de un material y se mide la energía cinética de los electrones emitidos. Las dos características principales de esta técnica que la hacen poderosa como método analítico son su sensibilidad superficial y su capacidad para revelar información sobre el estado químico de los elementos de la muestra. Se pueden detectar todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio, y XPS se ha utilizado para estudiar la superficie de casi todos los materiales, desde plásticos hasta textiles, suelos y semiconductores. Todos los materiales tienen superficies, y son esas superficies las que interactúan con otros materiales. Factores como la humectabilidad de la superficie, la adhesión, la corrosión, la transferencia de carga y la catálisis están determinados por las superficies y la contaminación de la superficie y, por lo tanto, es importante estudiar y comprender las superficies.

Se basa en el principio del efecto fotoeléctrico como se observa en la Figura 23 (Goberna & Faraldos, 2011):

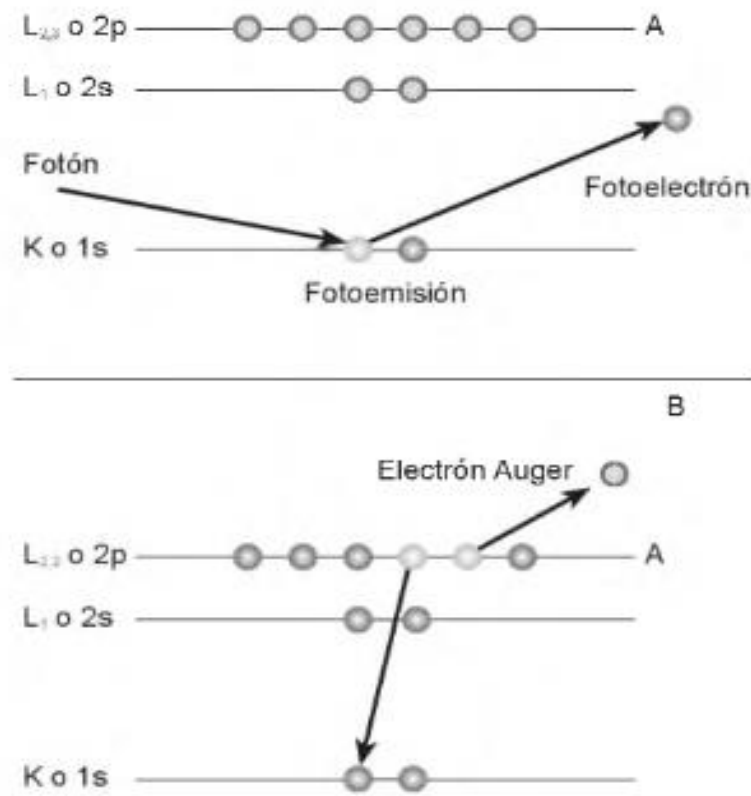


Figura 23: Principio de funcionamiento de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.

Efecto Fotoeléctrico

Cuando un fotón incide sobre la superficie de la muestra, su energía puede ser adsorbida completamente por la nube electrónica de los átomos presentes en la muestra. Si la energía es lo suficientemente alta, esto puede provocar la ionización de la muestra y la expulsión de los llamados fotoelectrones con una energía cinética que, de acuerdo con la ecuación de Einstein, está determinada por la energía de enlace de electrones del electrón expulsado y la energía de fotones.

En XPS, la muestra se irradia con rayos X suaves (energías inferiores a ~6 keV) y se analiza la energía cinética de los electrones emitidos (Figura 23). El fotoelectrón emitido es el resultado de la transferencia completa de la energía de rayos X a un electrón a nivel del núcleo. Esto se expresa matemáticamente en la ecuación. Simplemente establece que la energía de los rayos X ($h\nu$) es igual a la energía de enlace (E_{enlace}) del electrón (qué tan fuerte está unido al átomo/orbital al que está unido), más la energía

cinética ($E_{\text{cinética}}$) del electrón que se emite, más la función de trabajo del espectrómetro ($\Phi_{\text{espectrómetro}}$), un valor constante,

$$h\nu = E_{\text{cinética}} + E_{\text{enlace}} + \Phi_{\text{espectrómetro}}$$

$$E_{\text{cinética}} = h\nu - E_{\text{enlace}} - \Phi_{\text{espectrómetro}}$$

La energía de enlace de los electrones de la banda de valencia no solo depende de la composición elemental sino también de las características del material, como la fase cristalina y otras, mientras que, en el caso de los electrones internos, la energía de enlace es una característica de la fuente de los átomos y del nivel electrónico. Por lo tanto, según este principio, XPS utiliza fotones de rayos X de alta energía para inducir la fotoemisión de los electrones centrales que escapan con una energía cinética que es específica del elemento químico emisor (Stevie & Donley, 2020).

Este concepto también se demuestra esquemáticamente como se muestra en la Figura 24. Tenga en cuenta que la energía de enlace de los fotoelectrones se mide con respecto al nivel de Fermi de la muestra (no al nivel de vacío), razón por la cual se incluye $\Phi_{\text{espectrómetro}}$.

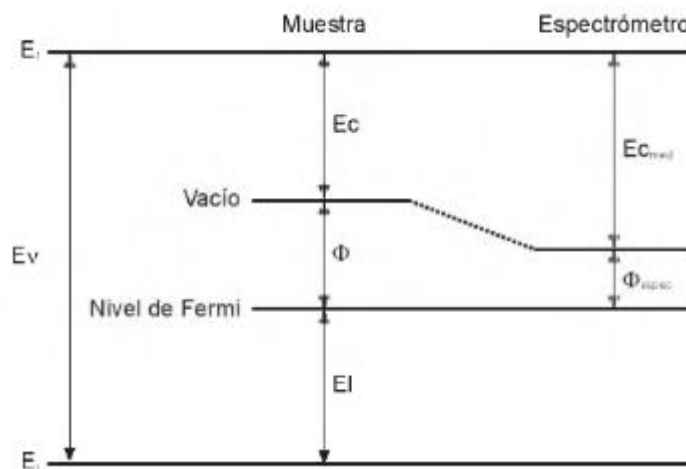


Figura 24: Esquema del diagrama de nivel de la ecuación del principio para XPS. Extraído de Goberna & Faraldos, 2011.

Los picos de fotoelectrones están anotados por el elemento y el orbital del que fueron expulsados. Por ejemplo, "O 1s" describe los electrones emitidos desde el orbital 1s de un átomo de oxígeno. Cualquier electrón con una energía de enlace menor que la energía de la fuente de rayos X debe ser emitida por la muestra y observada con la técnica XPS. La energía de enlace de un electrón es una propiedad material y es independiente de la fuente de rayos X utilizada para expulsarlo. Cuando se realizan experimentos con

diferentes fuentes de rayos X, la energía de enlace de los fotoelectrones no cambiará; sin embargo, la energía cinética de los fotoelectrones emitidos variará como se describe en la ecuación. (Stevie & Donley, 2020)

2.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica se basa en la emisión y posterior incidencia de un haz de electrones sobre la superficie observada, la cual ha sido tratada anteriormente con la finalidad de hacerla conductora. La interacción entre los electrones y el sólido genera una variedad de señales que son colectadas por la pantalla (Alfonso & Corredor, 2010).

La TEM es una técnica microscópica donde el haz de electrones se transmite a través de una muestra ultrafina, interactuando con la muestra a medida que pasa por ella.

Al momento de comparar un microscopio óptico con un microscopio electrónico de transmisión (Figura 25), se observa que la configuración es esencialmente la misma: presentan una fuente que ilumina una muestra con la ayuda de unas lentes condensadoras y un sistema de magnificación que produce una imagen aumentada por las lentes objetivas y un sistema de magnificación que produce una imagen aumentada por las lentes objetivas (Alfonso & Corredor, 2010).

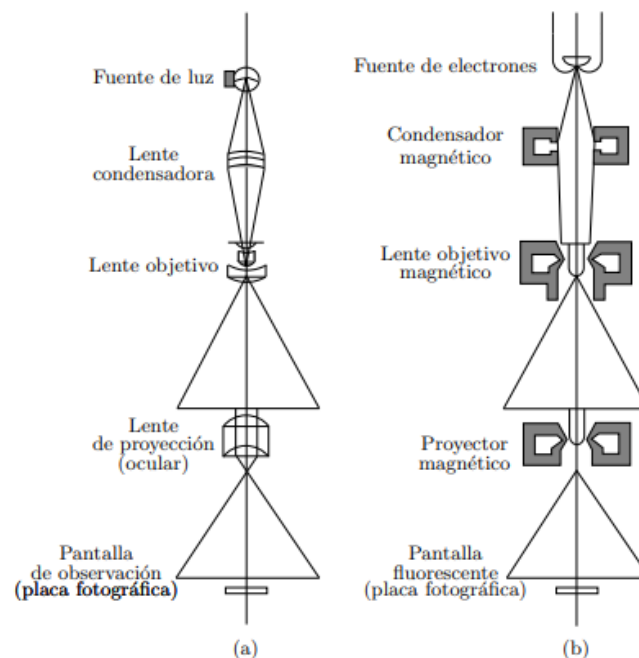


Figura 25: Configuración de los microscopios óptico y de transmisión. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

Las principales diferencias presentes entre estos microscopios son:

1. La fuente de iluminación y transferencia de información (fotones – electrones).

2. Las lentes (vidrio-electromagnéticas).
3. La forma de observar la imagen final (observación directa sobre la pantalla fluorescente o película fotográfica).

En la Tabla 3 siguiente se presentan las principales diferencias y características de los dos microscopios:

Tabla 3: Comparación de las características de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión.

	Microscopio óptico	Microscopio electrónico
Fuente	Fotones	Electrones
Longitud de onda	400 – 800 nm (visible) 200 nm (ultravioleta)	0.0037 nm (a 100 kV) 0.0020 nm (a 300 kV)
Medio	Aire	Vacío
Lentes	Vidrio	Electromagnéticas
Angulo de apertura	< 64°	0.2 – 0.7°
Observación	Directa	Pantalla fluorescente
Contraste	Absorción, reflexión y cambios de fase.	Dispersión, cambios de fase y difracción.
Poder de resolución	0.2 μm (visible) 0.1 μm (ultravioleta)	0.2 nm (punto) 0.1 nm (línea)
Alineamiento y enfoque	Mecánico	Electrónico
Profundidad de foco	0.1 μm – 0.1 m	0.1 – 100000 m
Profundidad de campo	< 0.1 μm	< 1 μm
Información	Distribución de densidad de masa	Distribución de densidad de masa, composición química y estructura cristalográfica.

Partes de un microscopio electrónico de transmisión

A. Cañón de electrones

Todo microscopio electrónico utiliza una fuente de electrones que puede ser termoiónica (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o cañón de emisión de campo (CEC). En la Figura 26 se muestra la configuración de un cañón de electrones termoiónico. El funcionamiento de un cañón de electrones termoiónico se puede resumir de la siguiente manera: inicialmente se aplica un potencial eléctrico para calentar el filamento (cátodo) hasta producir una corriente eléctrica, entonces los electrones son acelerados por el potencial positivo (ánodo) hacia la columna. Un potencial eléctrico negativo es aplicado al cilindro Wehnelt con el fin de que los electrones emitidos por el filamento se muevan hacia el eje óptico. Una colección de electrones se presenta entre el espacio de la punta del filamento y el cilindro Wehnelt, llamada carga espacial; aquellos electrones en el fondo de la carga espacial (cerca al ánodo) pueden salir del área del cañón a través de una pequeña apertura (< 1 mm) del cilindro Wehnelt; los electrones son acelerados columna abajo y son usados en la imagen (Alfonso & Corredor, 2010).

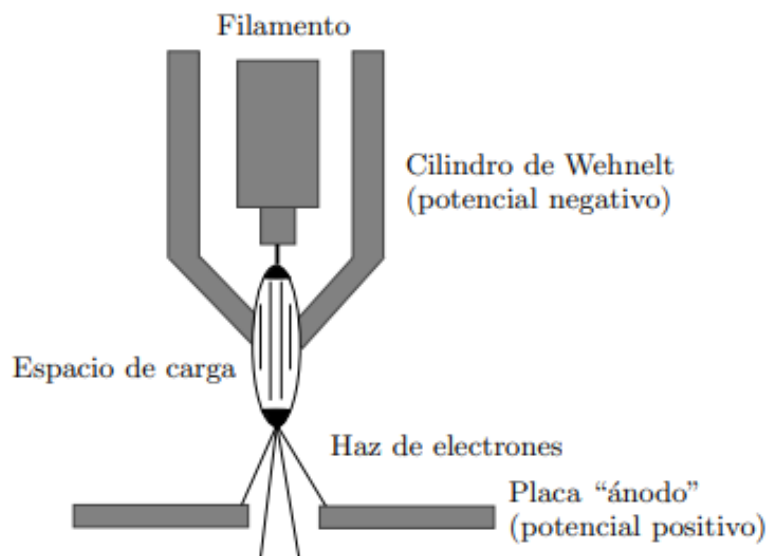


Figura 26: Cañón de electrones termoiónico. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

En un cañón de emisión de campo, el cátodo es usualmente un alambre de un monocristal de tungsteno, integrado dentro de una punta aguda; la importancia del pequeño radio de la punta, alrededor de $1\ \mu\text{m}$ (Schottky) o menos es que el campo eléctrico está fuertemente concentrado. Si la punta se mantiene con un potencial negativo de 3-5 kV con respecto al ánodo de extracción, el campo eléctrico aplicado en la punta es muy fuerte ($\sim 10^7$ voltios/cm). Para esta

intensidad de campo, el ancho y el alto de la barrera de potencial del tungsteno empiezan a reducirse, lo que se llama efecto de Schottky. La barrera estrecha permite a los electrones tunelar directamente a través de la barrera potencial del tungsteno desprenderse del cátodo. La punta Schottky es cubierta con una capa de dióxido de circonio para reducir la función de trabajo del tungsteno. A diferencia del cañón termoiónico el CEC, no produce el pequeño cruzamiento de los haces de electrones directamente debajo del emisor; la trayectoria de los electrones en este cañón aparenta originarse dentro de la punta formando una diminuta fuente virtual (Figura 27 (a) y (b)).

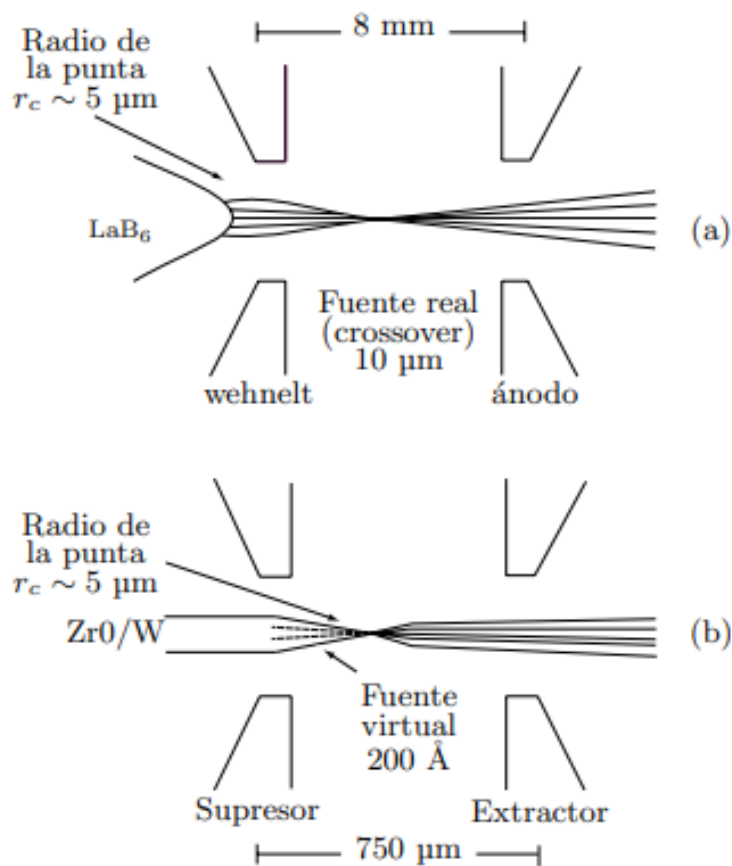


Figura 27: Comparación entre los cañones a) termoiónicos y b) de emisión de campo. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

Las mayores ventajas que presenta un cañón de emisión de campo sobre un cañón termoiónico son alto brillo, el pequeño tamaño de la fuente virtual y su baja energía difundida sobre la muestra.

B. Lentes electromagnéticas

Las lentes electromagnéticas se basan en el principio según el cual los electrones en movimiento son desviados por campos magnéticos. La fuerza ejercida por un campo magnético B en una partícula cargada (por ejemplo, un electrón) es proporcional a su carga q y a su velocidad de movimiento v . La dirección de la fuerza F es perpendicular a la velocidad y al campo magnético, lo que se expresa mediante $F = q (v \times B)$. Debido a que F es perpendicular a la velocidad, su trabajo sobre la partícula es cero, y, por lo tanto, no varía la energía cinética de los electrones. En la Figura 28 se representa el comportamiento de un electrón bajo la acción de un campo magnético (Alfonso & Corredor, 2010).

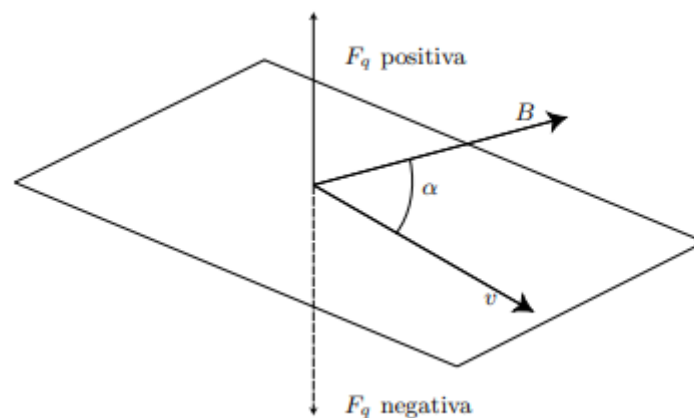


Figura 28: Fuerza magnética sobre cargas eléctricas. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

Cuando el electrón se mueve en una región donde hay un campo eléctrico adicional E , la fuerza total es la suma de la fuerza eléctrica y de la fuerza magnética: $F = q(E + v \times B)$. Esta expresión se conoce como fuerza de Lorentz, y describe cómo actúa la fuerza magnética y eléctrica en una partícula cargada. En el microscopio electrónico las dos fuerzas se emplean y los electrones son acelerados por un campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo; de esta manera, los electrones ganan una energía cinética que depende solamente del voltaje de aceleración. En el campo magnético de las bobinas de una lente, los electrones solamente se desvían (enfocan) sin ningún cambio de energía cinética. Sin embargo, giran en espiral alrededor del eje óptico debido a la fuerza magnética actuante sobre éste. Para un alto gradiente de campo magnético, que reduce la longitud focal y así los defectos de la lente, los campos magnéticos se concentran en una región muy pequeña. Esto se hace envolviendo la bobina con hierro suave

y usando piezas polares. El corte transversal de una lente electromagnética se aprecia en la Figura 29.

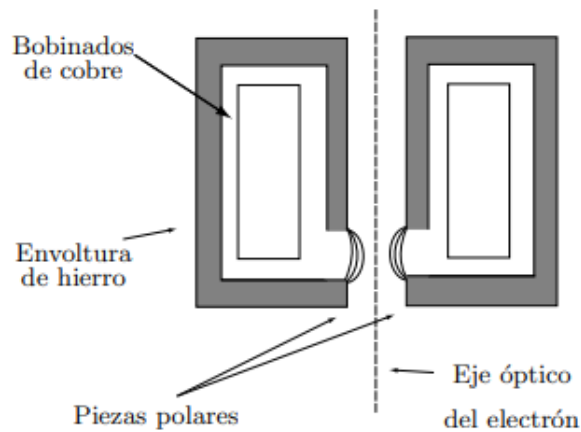


Figura 29: Corte transversal de una lente magnética. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

Como se puede apreciar en la Figura 25, en un microscopio electrónico se utilizan diferentes lentes, cada una de las cuales cumple un papel específico que contribuye a la formación de la imagen. Existen las lentes condensadoras, objetivas, intermedias y proyectoras. A continuación se describe su funcionamiento: las lentes condensadoras definen el tamaño del área del haz incidente sobre la muestra y la intensidad del haz de electrones, además definen la resolución de la imagen; las lentes objetivas son el corazón del microscopio electrónico porque proveen una imagen pre-amplificada de la muestra antes de llegar a la magnificación final, el contraste y resolución de la imagen final también están fuertemente determinados por estas lentes; las lentes intermedias y proyectoras definen la amplificación final de la imagen. La profundidad de campo, definida como la profundidad en el plano de la muestra que está en el foco, depende de la longitud de onda de la radiación y del ángulo de las aperturas objetivas; una longitud de onda más grande y una apertura más pequeña aumentan la profundidad de la muestra que está en el foco. En la práctica en microscopía electrónica, la profundidad de campo es más grande que el espesor total de la muestra ($> 0,1 \mu\text{m}$), por lo tanto, cada característica en una sección fina convencional estará en el foco. Al mismo tiempo, las pequeñas aperturas usadas en microscopios electrónicos dan lugar a una imagen proyectada de la muestra, es decir, la imagen final se mantiene en el foco para una gran distancia a lo largo

del eje óptico (> 1 m). Por esta razón, en microscopía electrónica es posible localizar múltiples dispositivos de registro de la imagen en varios puntos más allá de la lente proyectora, puesto que todos estarán en el foco (Alfonso & Corredor, 2010).

C. Formación de la imagen por una lente sin aberraciones

La formación de la imagen en un microscopio electrónico de alta resolución es un fenómeno de interferencia. Un haz incidente y coherente es difractado por un cristal delgado colocado en el plano del objeto de la lente objetiva (Figura 30). La lente forma en su plano de imagen una imagen magnificada e invertida de la función de onda en la cara de salida del cristal. En el plano posterior al foco, los haces electrónicos convergen y forman un patrón de difracción de Fraunhofer, representando una transformada de Fourier de la onda. La trayectoria del plano focal al plano de imagen puede ser descrita como el inverso de la transformada de Fourier.

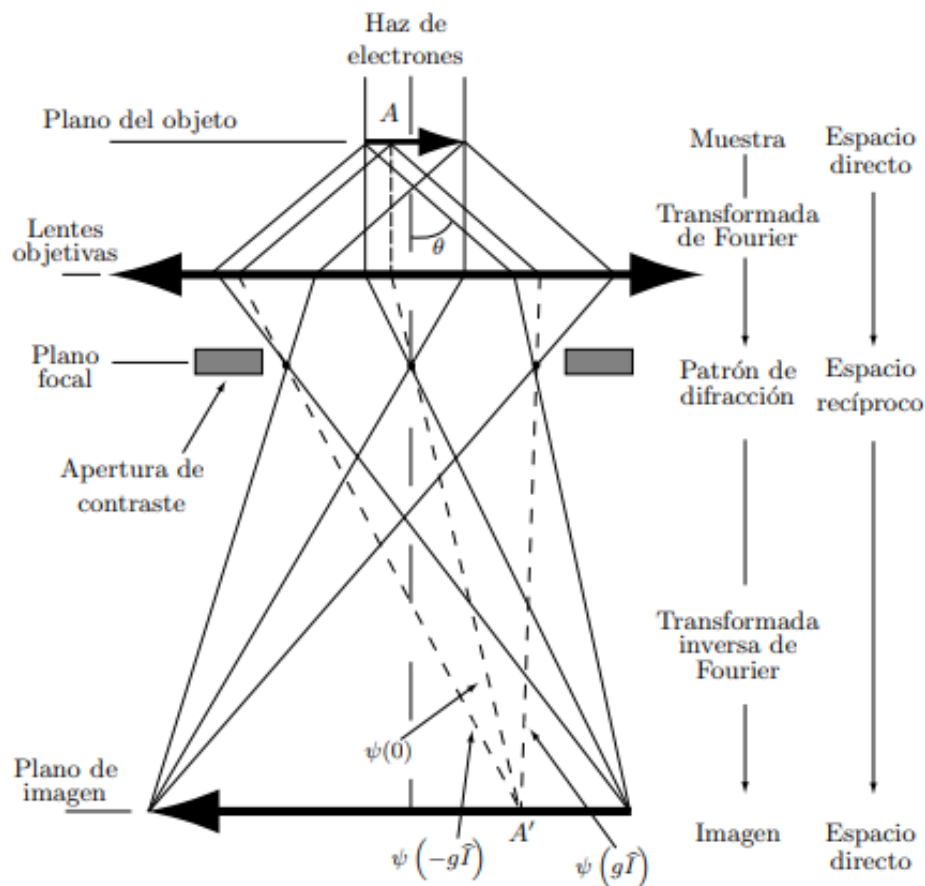


Figura 30: Formación de una imagen por una lente libre de aberraciones. Extraído de Alfonso & Corredor, 2010.

D. Defectos de las lentes

Las aberraciones de las lentes verdaderas deforman las ondas electrónicas y disminuyen la resolución del microscopio. Afortunadamente, en microscopía electrónica de transmisión se trabaja con haces electrónicos que se propagan cerca del eje óptico y con ángulos pequeños. Así podemos no tener en cuenta las aberraciones de orden mayor, comunes en la óptica de fotones. Sin embargo, tenemos que considerar estas aberraciones axiales: coma, desenfoque, aberración esférica, aberración cromática y astigmatismo. Las tres últimas son las más importantes en lo referente a la lente objetiva porque determinan la resolución del microscopio electrónico (Alfonso & Corredor, 2010)

2.3 Medición de la actividad catalítica

Hollín modelo

Hernández-Giménez et al. ha señalado tres causas por las que los estudios de combustión de hollín no son comparables:

- I. El hollín real es un material heterogéneo, por lo tanto, no apto para el estudio de los catalizadores. Diferencias importantes se pueden encontrar en la cantidad y tipo de cenizas (a veces metales con actividad catalítica potencial), la cantidad de hidrocarburos adsorbidos y el grado de grafitización del hollín formado. Por lo general, un modelo del hollín para estudios de laboratorio es el negro de humo comercial (Gao et al., 2020; Schobing et al., 2018) o carbón activado (Zhang et al., 2019). Los modelos de negros de humo suelen tener muy bajos o cantidades nulas de hidrocarburos adsorbidos y metal compuestos.
- II. El contacto entre el catalizador y el hollín afecta significativamente la actividad catalítica. Sin embargo, es difícil establecer un método que asegure que diferentes laboratorios logren un igual contacto.
- III. Las propiedades de hollín cambian durante la combustión. De ese modo, los parámetros cinéticos (velocidades de reacción, energías de activación, factores pre-exponenciales) cambian durante la combustión de hollín.

Las reacciones de combustión del hollín también dependen de la temperatura (en el caso de reactores en condiciones isotermales) o de la rampa de calentamiento (por ejemplo, en el estudio por oxidación a temperatura programada), la naturaleza y presión

parcial de los gases en la corriente de oxidación, la velocidad espacial y la razón entre el catalizador y el hollín (Hernández-Giménez et al., 2014).

Sistema de reacción

De acuerdo con Fino (Fino et al., 2016) en los estudios a escala de laboratorio, los ensayos en la actividad de oxidación de hollín son comúnmente evaluados por medio de la combustión/oxidación a temperatura programada (TPC/TPO). En un ensayo típico, se añade una cantidad adecuada de negro de carbono comercial o carbón activado y un catalizador en un reactor de cuarzo tubular y se calienta en una atmósfera que contiene oxígeno a una velocidad de calentamiento constante. Los perfiles de concentración de CO_x en el gas de salida se controlan generalmente por medio de analizadores de gas infrarrojos no dispersivos (NDIR) aunque también pueden ser monitoreados mediante un detector de termo conductividad (TCD). La temperatura máxima de generación de CO_2 (generalmente indicada como T_m) se usa a menudo como un índice de la actividad catalítica. Otros parámetros que se utilizan para estudiar la actividad incluyen los picos de CO y CO_2 , la temperatura para la conversión del 50 % de hollín (T_{50}) y la temperatura de inicio (T_{10}). En Figura 31 se muestra el equipo usado en nuestro laboratorio y en la Figura 32 se muestra un diagrama esquemático del aparato. (Van Doorn, Bosch, Bakkum, & Moulijn, 1987).



Figura 31: Equipo de TPO, Micromeritics ChemiSorb 2720. // Ubicado en el Laboratorio de investigación de Fisicoquímica – UNI.

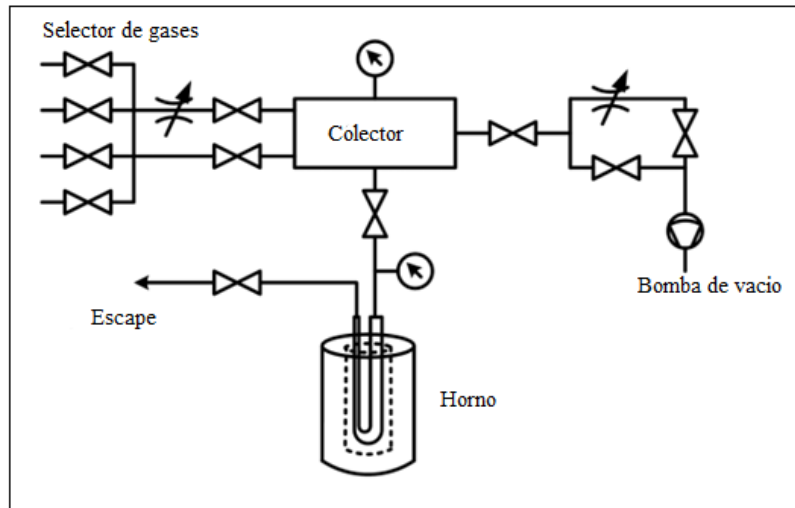


Figura 32: Esquema del equipo de TPO. // Extraído de Van Doorn, Bosch, Bakkum, & Moulijn, 1987

Por otro lado, la actividad catalítica también se puede evaluar y medir mediante un análisis termogravimétrico (TGA) de mezclas de catalizador y hollín. La actividad es determinada por la temperatura de conversión del 50% del hollín (T_{50}). En la Figura 33 muestra el equipo de TGA con las conexiones de gases que ingresan al TGA (Aire sintético seco, N_2) y la posición de la muestra.

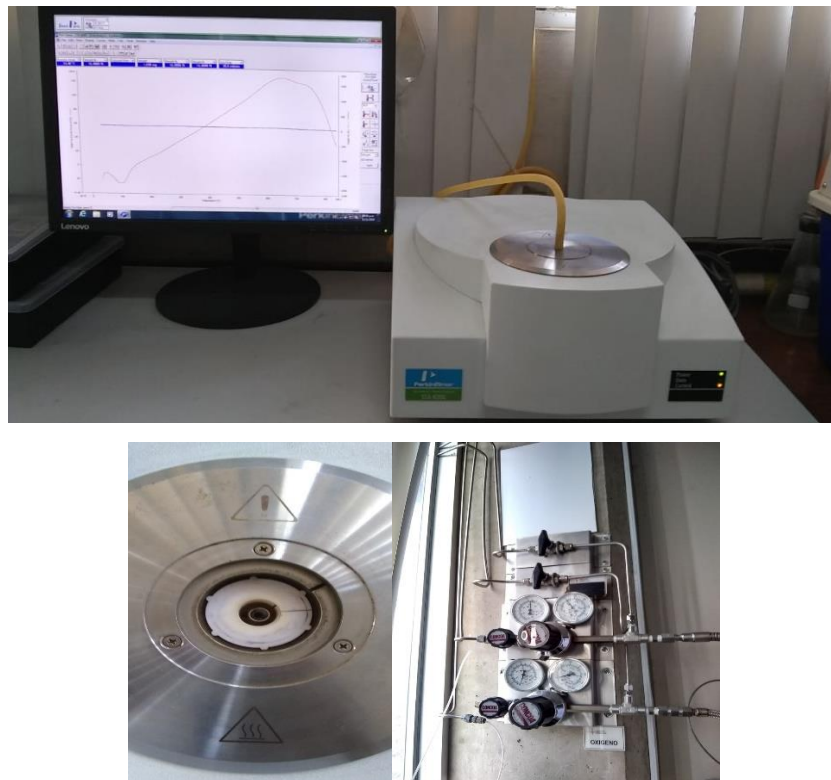


Figura 33: Equipo TGA Perkin Elmer STA 6000. Ubicado en el Laboratorio de investigación de Fisicoquímica – UNI.

CAPÍTULO III

DESARROLLO DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

3.1 METODOLOGÍA

3.1.1 Reactivos y materiales

Para la preparación de los catalizadores se hizo uso de los siguientes reactivos y materiales:

Tabla 4: Reactivos y materiales usados en la síntesis de los catalizadores.

Reactivos	Materiales
Nitrato de hierro(III) nonahidratado (Fe(NO) ₃ .9H ₂ O), Merck	Vasos de precipitado, 100 mL
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), Sigma Aldrich	Probeta graduada, 20 mL
Nitrato de sodio (NaNO ₃), Merck	Mortero de ágata
Agua tipo MilliQ	Crisol de porcelana
	Agitador magnético

3.1.2 Preparación de los catalizadores de ferritas de sodio

La síntesis se realizó por el método de impregnación incipiente, este método consiste en impregnar un precursor en una sal en solución acuosa por un tiempo determinado, para luego proceder a calcinar a una temperatura dada y obtener el catalizador (Yanase, Onozawa, Ohashi, & Takeuchi, 2019, Kugai et al., 2020). En nuestro estudio se usó como precursores la maghemita (γ -Fe₂O₃) y NaNO₃. Primero se prepara una solución acuosa de NaNO₃ sobre la cual se agrega el precursor de hierro (γ -Fe₂O₃) para impregnar durante 2/12 horas para la migración de los iones Na⁺. Luego se procede a secar la muestra impregnada a 80 °C, una vez seca se calcina a diferentes temperaturas (550 - 800 °C) por 6/12 horas con una rampa de 1 °C/min en flujo de aire (21 % O₂). La calcinación de los precursores a distintas temperaturas se realizó para encontrar la

temperatura óptima a la cual se logra formar la fase α -NaFeO₂. Así mismo, el tiempo de calcinación se evaluó en dos niveles para encontrar como mejora la formación de las fases.

A continuación, en la Figura 34, se presenta el diagrama experimental que se siguió para la síntesis de la ferrita de sodio:

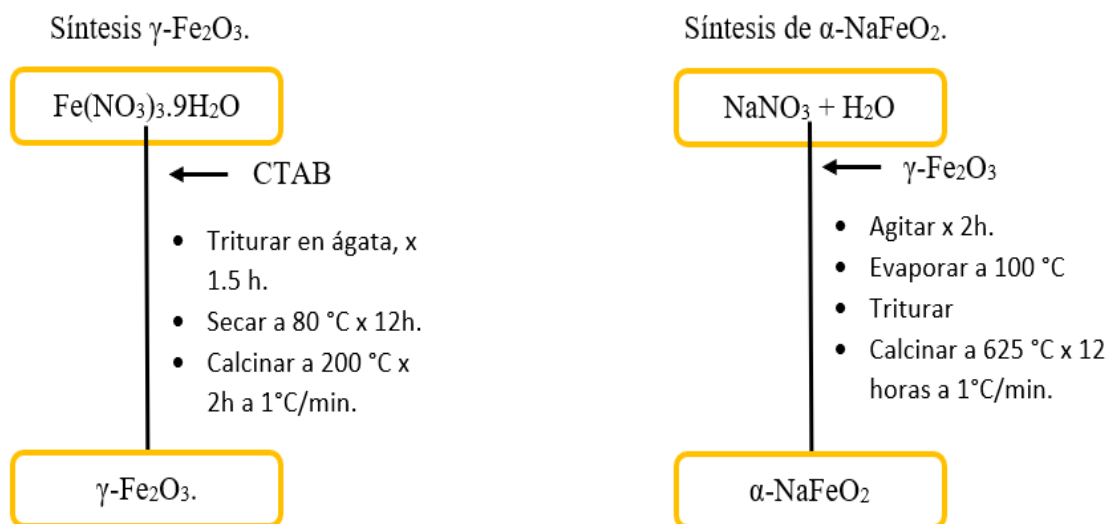


Figura 34: Diagrama experimental de la síntesis de la α -NaFeO₂.

Las muestras preparadas en el presente estudio se describen en la siguiente tabla. Además, cabe recalcar que las masas de los precursores usados ($W_{\text{maghemita}} = 1.50$ g y $W_{\text{nitrate de sodio}} = 0.7984$ g) y la carga metálica de sodio (20.7 %) fueron las mismas para la síntesis de cada catalizador:

Tabla 5: Catalizadores preparados a distintas condiciones de temperatura y tiempo de calcinación y tiempo de impregnación.

Nº	Temperatura de calcinación (°C)	Tiempo de calcinación (h)	Tiempo de impregnación (h)	Catalizador
1	550	12	2	NaFeO ₂ -550-12h-2i
2	600	6	2	NaFeO ₂ -600-6h-2i
3	600	12	2	NaFeO ₂ -600-12h-2i
4	600	15	2	NaFeO ₂ -600-15h-2i
5	600	24	2	NaFeO ₂ -600-24h-2i
6	625	12	2	NaFeO ₂ -625-12h-2i
7	625	12	12	NaFeO ₂ -625-12h-12i
8	650	12	2	NaFeO ₂ -650-12h-2i

9	700	6	2	NaFeO ₂ -700-6h-2i
10	700	12	12	NaFeO ₂ -700-12h-12i
11	800	12	2	NaFeO ₂ -800-12h-2i

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos para evaluar la estabilidad térmica de los precursores se realizaron en un equipo TGA Perkin Elmer STA 6000, bajo las condiciones de una atmosfera de aire (21 % oxígeno) con flujo de 30 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y rango de temperatura de 100 – 800 °C.

3.2.2 Sorción de Nitrógeno (Método BET y BJH)

Las isotermas de adsorción y las propiedades texturales de los catalizadores preparados fueron obtenidos con el equipo Micromeritics Gemini VII 2390t a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Todas las muestras fueron previamente desgasificadas con helio a 250 °C por 2 h para limpiar la superficie de agua y otros gases adsorbidos. El área superficial se obtuvo por el método BET (multicapa) y la distribución de tamaño de poro se calculó con el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) en el rango de histéresis de adsorción.

3.2.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se usa para evaluar la cristalinidad e identificar las fases cristalinas de los catalizadores mediante la evaluación de sus difractogramas los cuales se obtienen a través de un equipo D2PHASER BRUKER con tubo de cobre, λ (CuK)= 1,54 Å, y filtro de Níquel operando a 30 kV y 15 mA. Las condiciones fueron 4 segundos de tiempo de integración, el barrido de 0.04°/s, el rango de ángulos fue desde 10 a 90°.

3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Las medidas de Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) fueron realizadas en un equipo BRUKER Alpha FTIR en modo de reflectancia total atenuada (ATR). El espectro fue registrado en el rango de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ permitiendo la identificación del material y su pureza. Así mismo, esta técnica se usa para identificar las fases presentes en nuestros catalizadores sintetizados

3.2.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR – H₂)

Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR – H₂) se realizaron para identificar las especies reducibles, a bajas temperaturas, de los catalizadores preparados, para ellos se usó el equipo Micromeritics ChemiSorb 2720, bajo las siguientes condiciones: rango de trabajo de 35 a 800 °C, con rampa de 10 °C/min en una atmósfera de aire – nitrógeno.

3.2.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

El análisis XPS se realizó utilizando un espectrómetro UHV UNI-SPECS comercial con una presión base inferior a 5×10^{-7} Pa. Se utilizó la línea Mg K α ($h\nu = 1254,6$ eV) como fuente de ionización y se ajustó la energía de paso del analizador a 15 eV. El ruido inelástico de los espectros de alta resolución de Fe 2p $_{3/2}$, Na 1s, C 1s y O 1s se restó utilizando el método de Shirley. La composición se determinó mediante las proporciones relativas de las áreas de los picos corregidas para los factores de sensibilidad atómica de Scofield con una precisión de $\pm 5\%$. Los espectros se deconvolucionaron utilizando una función de tipo Voigtiana, con combinaciones gaussianas (70%) y lorentzianas (30%). El ancho a media altura varió entre 1,4 y 3,0 eV, y la posición de los picos se determinó con una precisión de $\pm 0,1$ eV. Los análisis XPS se realizaron en el laboratorio de investigación de la Universidad Estadual Paulista (UNESP) – Brasil.

3.2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis TEM se realizó usando un microscopio electrónico de transmisión modelo e-Phillips CM200, operando bajo las condiciones de 200 kV, con una fuente de electrones de filamento de hexaborato de lantano (LaB₆). Los análisis TEM se realizaron en el laboratorio de investigación de la Universidad Estadual Paulista (UNESP) – Brasil.

3.3 ENSAYO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Se realizó el estudio del comportamiento de los catalizadores en la combustión de hollín, para ello primero tocamos el tema del hollín modelo, seguido los sistemas de reacción que se utilizan, y finalmente el acondicionamiento del equipo usado en nuestra evaluación de la actividad.

En general, las principales variables que influyen en el rendimiento catalítico de los catalizadores de oxidación del hollín son la composición del hollín, la relación hollín-

catalizador, el tipo de contacto catalizador-hollín y el contenido de oxígeno en la mezcla de alimentación. En la literatura se puede encontrar una gran variación de estos parámetros y, por lo tanto, es difícil comparar las actividades de los catalizadores probados en diferentes laboratorios. El uso de negro de carbón como sustituto del hollín es el mejor compuesto que imita el hollín disponible en el mercado para la evaluación de catalizadores, ya que las características reales del hollín Diésel son heterogéneas. Sin embargo, las muestras comerciales de hollín disponibles (p. Ej., Printex-U) pueden presentar diferencias significativas con el hollín Diésel, tanto en su microestructura como en su reactividad. Las características fisicoquímicas del hollín real dependen de varios aspectos, incluido el combustible y el aceite lubricante utilizado, el tipo de motor y las condiciones de funcionamiento. El modelo y el hollín real se diferencian en varios aspectos, como la cantidad y naturaleza de las cenizas, ya que el hollín real incorpora los metales que contienen los combustibles Diésel y los aceites lubricantes. Además, el hollín real puede venir junto con diferentes cantidades de hidrocarburos no quemados (parafina, compuestos aromáticos y oxigenados), que están relacionados con las condiciones de funcionamiento del motor, es decir, del 5 % en peso, para un motor cargado, al 60 % en peso, para un motor inactivo, por lo que se trata de un aerosol complejo mejor referido como materia particulada en lugar de hollín, que comprende su fracción carbonosa. Pueden producirse diferencias de decenas a cien grados Celsius entre las temperaturas de oxidación del hollín modelo y del hollín real, este último presenta temperaturas más altas, en condiciones de prueba idénticas, aunque estas diferencias se vuelven menos relevantes en presencia de un catalizador. Cabe mencionar que las discrepancias en la reactividad también están relacionadas con la diferente estructura cristalina de la fracción carbonosa en sí, dependiendo de la naturaleza del combustible que genera las partículas, como se detalla más adelante.

Muchas relaciones ponderales hollín-catalizador han sido reportadas en la literatura en los ensayos de actividad, con valores típicos que van de 1/5 a 1/20 (Fino et al., 2016). Un aumento en la relación hollín-catalizador más allá de un cierto valor, en el cual el catalizador ya no está disponible para entrar en contacto con las partículas de hollín, dará como resultado un cambio en las temperaturas de oxidación a valores más altos. En otras palabras, las relaciones hollín-catalizador por debajo de aprox. 1/10 generalmente no influye en la velocidad de oxidación, mientras que se pueden observar efectos negativos sobre la actividad catalítica para valores superiores a 1/5 (Fino et al.,

2016; Atribak et al., 2010). El contacto entre el hollín y el catalizador juega un papel clave en las reacciones sólido-sólido, ya que la actividad catalítica depende de la interacción entre los dos sólidos y el gas. Dos tipos de condiciones de contacto catalizador-hollín se han informado en la literatura para estudios a escala de laboratorio (Atribak et al., 2010):

- a. Se obtiene una condición de contacto "suelto" agitando suavemente la mezcla de catalizador y hollín con una espátula. Este procedimiento es suficiente para homogeneizar la mezcla, pero aún permite que las dos fases sólidas se pongan en contacto sin moler. Aunque el procedimiento es muy corto (1-2 min.), El contacto establecido conduce a desempeños catalíticos reproducibles. (Neeft et al., 1996) observaron que el contacto entre el catalizador y el hollín es tan flojo como el de los materiales mezclados aproximadamente con una espátula.
- b. Una condición de contacto "apretado" se prepara generalmente mediante molienda de bolas (o en un mortero) para obtener un contacto cercano entre el catalizador y el hollín. Este método maximiza el número de puntos de contacto y, aunque es menos representativo que las condiciones de contacto reales que ocurren en una trampa catalítica, es capaz de discriminar mejor las morfologías.

Otro factor que también afecta la actividad catalítica, es la composición de la atmosfera. Por ejemplo, el oxígeno es un gas reactivo que se usa generalmente para la oxidación de hollín proveniente del diésel. Así mismo, la concentración de oxígeno en una mezcla varía generalmente entre 5 % a 21 %, siendo en el aire el que se utiliza con mayor frecuencia. Por ende, el oxígeno a estas condiciones no actúa como reactivo limitante. Entonces bajo un régimen controlado para que se dé la oxidación catalítica del hollín, se debe elegir una velocidad espacial que se encuentra generalmente entre 20000 a 60000 h⁻¹.

Ensayo de blancos de reacción

Los ensayos de blancos de reacciones se han llevado a cabo con tres lotes diferentes de carbon black (Micromeritics). Los lotes se denominan D6, D7 y D8 (Figura 35). Para evaluar las diferencias y la reproducibilidad de los ensayos en cada lote, se han realizado los ensayos de combustión en medio de aire (21 % O₂, 79 % N₂) pasando a un flujo de 30 mL min⁻¹ y con un periodo de pretratamiento de 1 h a 150 °C y posteriormente una rampa de calentamiento desde 150 °C hasta 800 °C a 10 °C min⁻¹. Las pruebas realizadas a los hollines D6, D7 y D8 mostraron que tienen diferentes temperaturas de

combustión, entonces para realizar las pruebas catalíticas de combustión se debe elegir uno de ellos para lograr resultados reproducibles. En nuestro estudio se eligió el hollín D7 para todas nuestras pruebas.



Figura 35: Carbones activos usados en los ensayos de actividad. Lotes D6, D7 y D8.

Tabla 6: T50% de los hollines de lotes D6, D7 y D8 con sus respectivas repeticiones.

Nº	Orden de ensayo	Lote	Código	T ₅₀ (°C)
1	3	D6	D6-1	716
2	7	D6	D6-2	725
3	9	D6	D6-3	716
4	1	D7	D7-1	734
5	6	D7	D7-2	734
6	8	D7	D7-3	730
7	2	D8	D8-1	762
8	4	D8	D8-2	751
9	5	D8	D8-3	760

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se discutirán los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores de ferrita de sodio preparados mediante el método de impregnación. Así mismo, se discutirá la medida de la actividad catalítica de la combustión de hollín.

4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA - DSC)

El análisis termogravimétrico nos da evidencia de cómo varía el peso de nuestra mezcla de precursores de nitrato de sodio y maghemita frente al aumento de temperatura, esto se debe a que a medida que se incrementa la temperatura ocurre cambios físicos y químicos, tales como la evaporación, cambios de composición, variación de estructura y pérdida de peso. Así mismo, se observa los perfiles TGA (Figura 36) de los precursores NaNO_3 (perfil rojo) y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (perfil azul) donde se evidencia que el precursor NaNO_3 presenta una sola etapa en la comienza a descomponerse a una temperatura de $550\text{ }^\circ\text{C}$, y el precursor $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tiene una pérdida de peso del 2 % lo cual evidencia que este no sufre una descomposición ni formación de nuevas fase, sino una variación en su estructura pasando de una fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (cubica) a “hematita” $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ortorrómbica) (Dar, M. I., & Shivashankar., 2014, Kugai et al., 2020)

Del mismo modo, el termograma TGA - DSC mostrado en la Figura 36 (perfil negro) de la mezcla $\text{NaNO}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, presenta tres zonas o etapas en las cuales ocurre cambios físicos y químicos, como se menciona a continuación:

Zona I (100 a $350\text{ }^\circ\text{C}$):

En esta zona ocurre la evaporación de las moléculas de agua absorbidas sobre la superficie del catalizador, esto debido a su naturaleza higroscópica, es por ello que en esta zona la pérdida de peso es de aproximadamente 5 % (Monyoncho & Bissessur, 2013).

Zona II (350 - 550 °C):

En esta zona probablemente comienza la descomposición de los nitratos (NO_3^-) que proviene de la sal precursora de NaNO_3 , a su vez los iones Na^+ disociados están listos para poder migrar sobre la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de esa manera empezar con la formación de la ferrita. Así mismo, parte del nitrato de sodio residual podría formar óxido de sodio (Na_2O) debido a la combustión con oxígeno (aire) a altas temperaturas ocasionando una pérdida de peso de 4 % (Kugai et al., 2020).

Zona III (550 - 800 °C):

Esta zona es la más importante, ya que es aquí donde existe la mayor probabilidad de la formación de ferritas, es decir ocurre la migración de los iones Na^+ sobre la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) donde se comienza a reordenar la estructura obteniendo una estructura romboédrica R3m tipo O_3 la cual se confirma mediante los difractogramas XRD en los cuales se observaron los picos característicos $2\theta = 17, 41$ y 61 (Kugai et al., 2020). Así mismo, se observa un proceso endotérmico que esta atribuido a la formación de fase y que conlleva a una pérdida de peso experimental de aproximadamente del 30%, el cual es muy cercano al valor teórico de 33 % de pérdida de peso en la formación de la $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (Kugai et al., 2020).

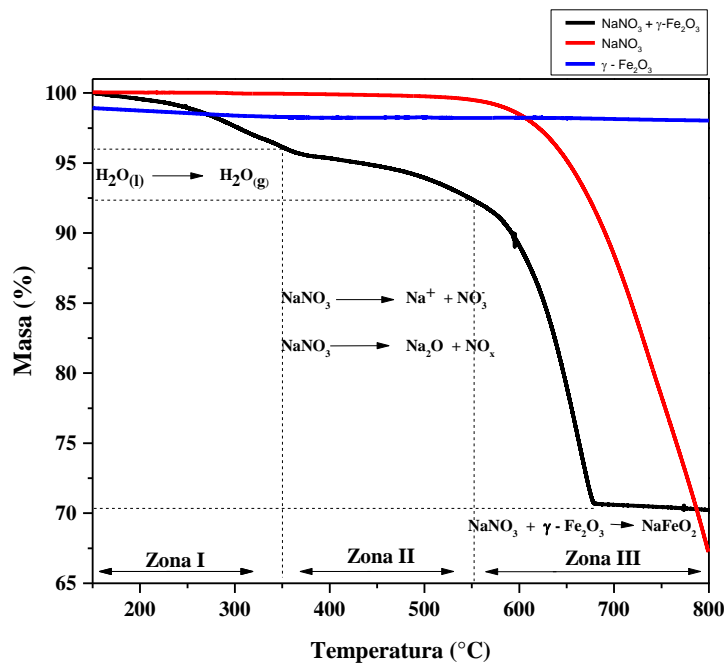


Figura 36 : Perfil TGA de la ferrita de sodio NaFeO_2 para evaluar la temperatura de calcinación a partir de los precursores.

Una vez evaluado y analizado el termograma TGA; se concluyó que las condiciones de calcinación, a partir de los precursores ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaNO}_3$), deben ser temperaturas mayores a $550\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para que la formación de la fase sea homogénea.

4.2 Sorción de N_2 – Isotermas BET

La Figura 37 presenta las isotermas de adsorción – desorción de N_2 para tres catalizadores calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a tiempos de calcinación de 12, 15 y 24 horas, para estos tres catalizadores se obtuvieron valores de área superficial menores a $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ y las isotermas de adsorción – desorción son de tipo II debido a que presentan una histéresis (Yanase et al., 2019). Además, presentan un tamaño de poro aproximado de 90 nm que son característicos de los materiales macroporosos, los cuales nos dan un indicio que los catalizadores pueden presentar una estructura cristalina definida y una alta cristalinidad (Flores et al., 2016), esto se podrá confirmar mediante los difractogramas XRD donde se observan que los picos $2\theta = 17$ y 41 tienen una alta intensidad y están bien definidos.

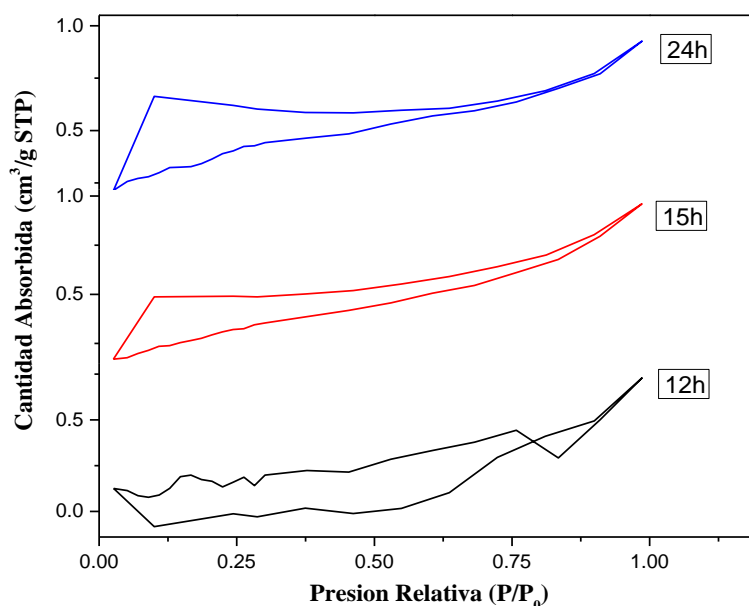


Figura 37 : Isoterma BET de los catalizadores sintetizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por tiempos de 12, 15 y 24 horas respectivamente.

A continuación, presentamos la tabla 7 detallando el tamaño, volumen y diámetro de poro:

Tabla 7: Resultados obtenidos de tamaño, volumen y diámetro de poro mediante análisis BET.

Catalizador	Tamaño (nm)	Volumen (cm ³ /g)	Área (m ² /g)
NaFeO ₂ -600-12h	88	0.0011028	0.5588
NaFeO ₂ -600-15h	90	0.001485	1.0773
NaFeO ₂ -600-24h	91	0.001439	1.3967

4.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos x nos brinda información sobre la estructura, fases cristalinas de un material, en nuestro trabajo se realizó análisis de difracción de rayos X a una serie de catalizadores sintetizados a diferentes condiciones (factor temperatura, tiempo de calcinación, tiempo de impregnación), y de esta manera evaluando los difractogramas y obteniendo picos característicos, podremos obtener las condiciones óptimas con la cual se tendrá la ferrita de sodio (α -NaFeO₂)

A. Factor Temperatura

Los difractogramas (Figura 38) nos brindan información de los catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación (550, 600, 700 y 800 °C), esto nos permite observar que a medida que aumenta la temperatura de calcinación, existe la formación de nuevas fases cristalinas tales como la ferrita de sodio en su fase alfa y beta, así como también la magnetita. Es decir, el factor temperatura nos permite conocer que, a mayor temperatura de calcinación, la formación de nuevas fases cristalinas es más definida con una mayor cristalinidad (Kugai et al., 2020) lo cual podemos afirmar observando los picos definidos e intensos en los difractogramas. Por ejemplo, en la calcinación a 550 °C nos muestra que la fase predominante es la hematita, y poca presencia de NaNO₃, luego a partir de la calcinación a 600 °C se puede observar la presencia de la fase alfa ferrita de sodio (α -NaFeO₂) esta comienza a formarse y predominar como se puede apreciar en los picos característicos $2\theta = 17$ y 41 del difractograma (Kugai et al., 2020) y finalmente, en la calcinación a 700 °C, se puede observar que la formación de la fase beta ferrita (β -NaFeO₂) comienza a predominar, esto se evidencia debido a que muestran los picos $2\theta = 20$, 31 y 33 . También podemos mencionar que a temperaturas de calcinación mayor a 700 °C la fase α -NaFeO₂ desaparece dando inicio a la formación de la fase β -NaFeO₂. Debido a lo mencionado se concluye que, para la obtención de la fase α -NaFeO₂ debemos calcinar entre 600 y 700 °C (Kugai et al., 2020).

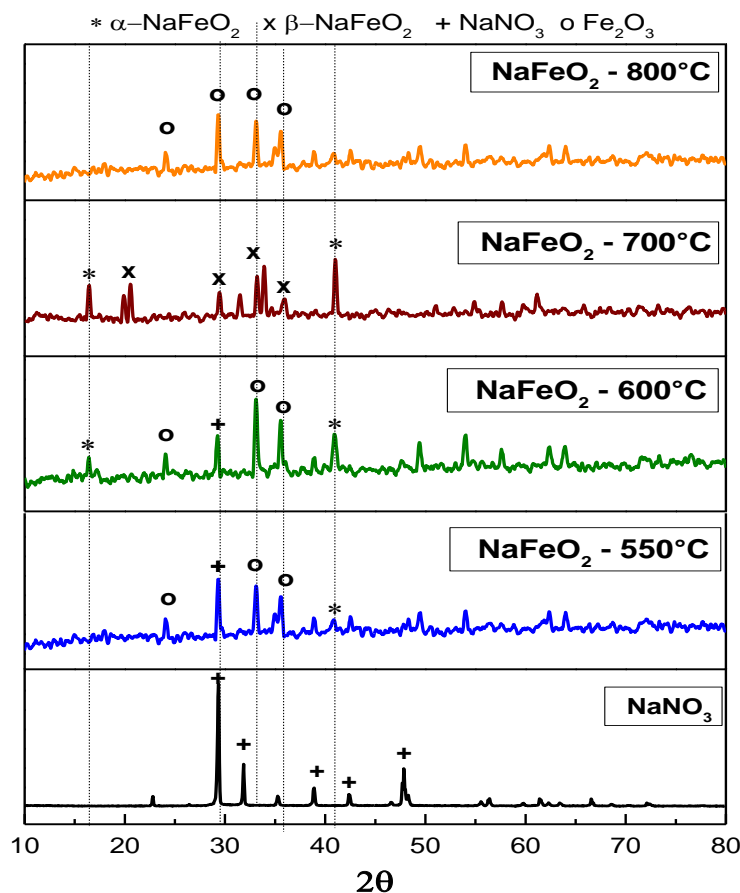


Figura 38: Difractogramas de catalizadores NaFeO_2 calcinados a diferentes temperaturas.

B. Factor Tiempo de Calcinación

El tiempo de calcinación es importante, nos indica que mientras más tiempo se calcina a una temperatura dada, se optimiza y se mejora la formación de la fase cristalina que se desea obtener. Los difractogramas (Figura 39) muestran que a mayor tiempo de calcinación mejora y predomina la formación de la fase alfa, a una temperatura dada, esto se debe probablemente a la existencia de una mayor migración de los iones Na^+ hacia los intersticios de la red de oxígeno de la fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Blesa, 1998) y de esta manera los iones sodio ingresan como dopaje sobre las vacantes de los sitios octaédricos de la estructura de espinela inversa (Kugai et al., 2020). Mostramos en la Figura 39 el difractograma de tiempo calcinación de 6 horas donde se observa que los picos pertenecientes a la fase $\alpha\text{-NaFeO}_2$ no están tan definidos ni intensos como los picos de las fases NaNO_3 y Fe_2O_3 . En cambio, en el difractograma de 12 horas, los picos $2\theta = 17$ y 41 pertenecientes a la $\alpha\text{-NaFeO}_2$ son predominante y se encuentran bien definidos e intensos (Kugai et al., 2020), lo cual nos indica que dicha fase presenta una alta

crystalinity y está en una mayor proporción en comparación con las otras fases cristalinas. Por otro lado, en los difractogramas de 12 y 24 horas, se muestra la formación de la fase β -NaFeO₂ como impureza debido a la presencia de los picos $2\theta = 20, 31$ y 33 que no están muy definidos ni intensos, lo cual también indica que dicha fase está comenzando a formarse. Entonces, se concluye que el tiempo de calcinación óptimo para obtener una fase α -NaFeO₂ con picos definidos e intensos para presenten una buena crystalinity es de 12 horas, estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Yanase en su trabajo el cual uso los mismos precursores para la obtención de la α -NaFeO₂ (Yanase et al., 2019).

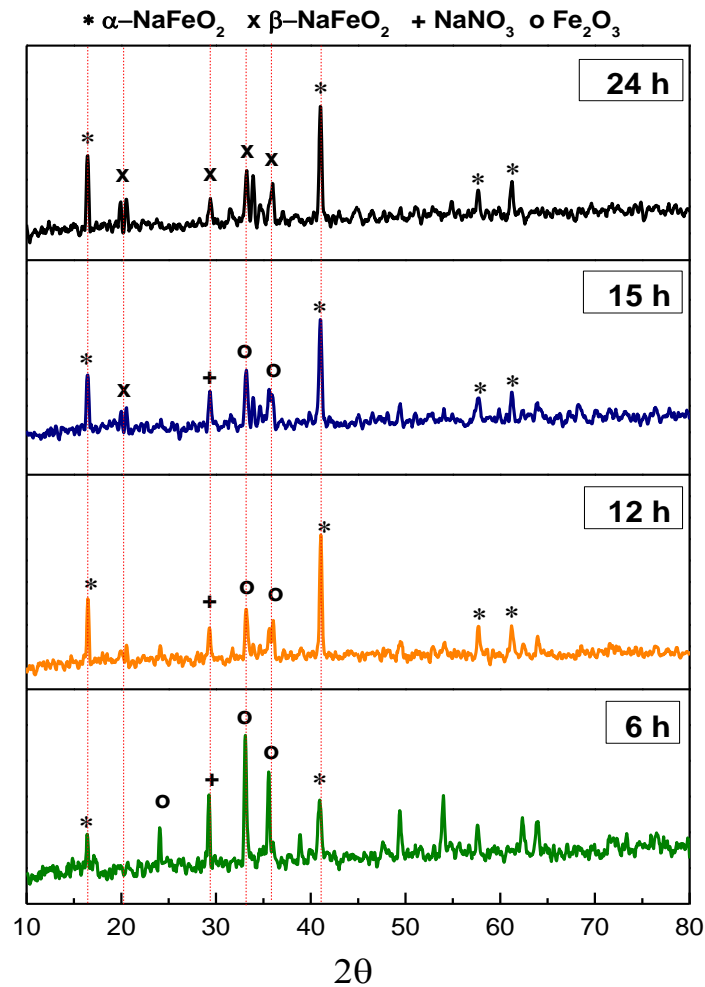


Figura 39: Difractogramas de catalizadores calcinados a 600 °C con tiempos de calcinación de 6, 12, 15 y 24 horas.

C. Factor de Tiempo de impregnación

Los difractogramas nos muestran que, a un mayor tiempo de impregnación de las sales precursoras, la formación de fases no tiene una variación significativa (Figura 40), entonces por optimización de tiempo y energía lo mejor sería realizar la impregnación por 2 horas.

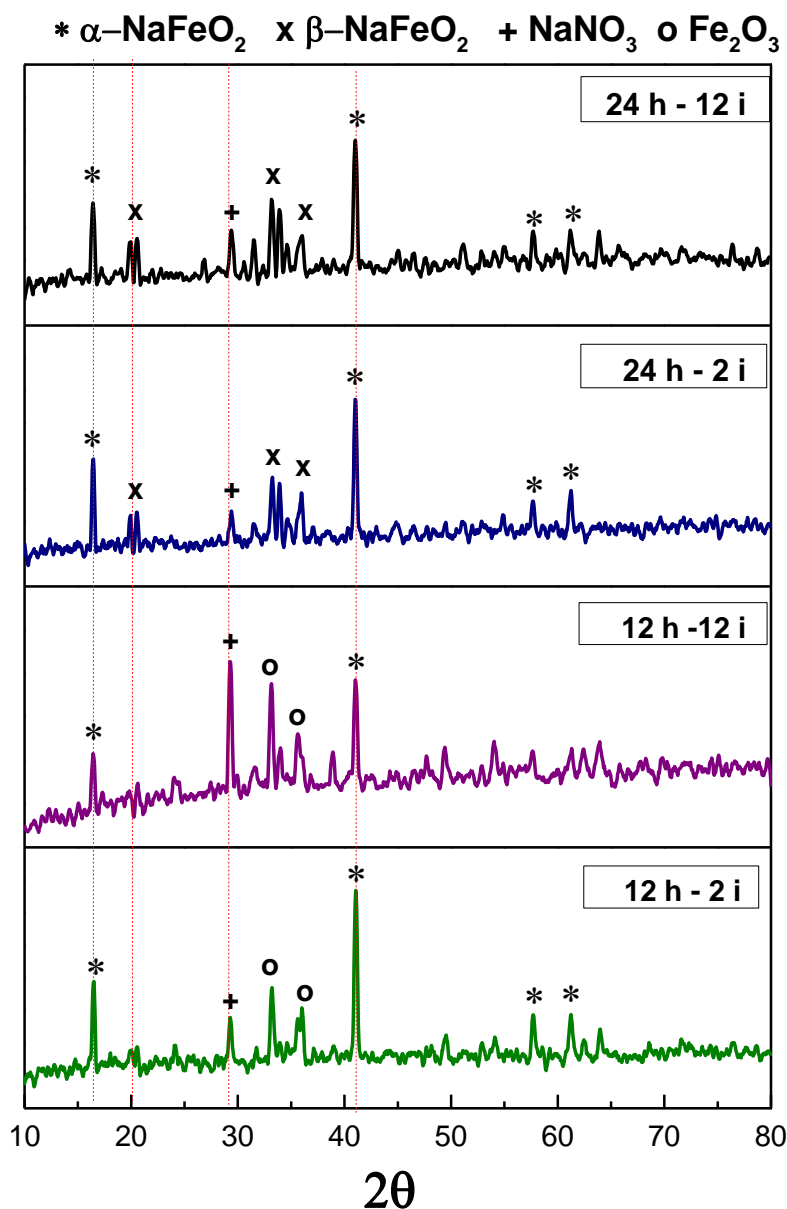


Figura 40: Difractogramas de catalizadores calcinados a 600 °C por 12 y 24 h, y con tiempos de impregnación de 2 y 12 horas.

Una vez analizado los tres factores que afectan en la síntesis de α -NaFeO₂, se encontró las condiciones óptimas las cuales son: temperatura de calcinación a 625 °C por

12 horas con una rampa de 1 °C/min y un tiempo de impregnación de 2 horas en una atmósfera de aire. En la Figura 41 se observa el difractograma característico de la α - NaFeO_2 , la cual presenta sus picos característicos en 17 y 41 ° los cuales pertenecen a los planos de Miller (0 0 3) y (1 0 4) respectivamente. Así mismo, de acuerdo a los planos de Miller que la α - NaFeO_2 presenta, este tiene una estructura cristalina ortorrómbica tipo O_3 con un tamaño de cristallita aproximadamente de 30 nm.

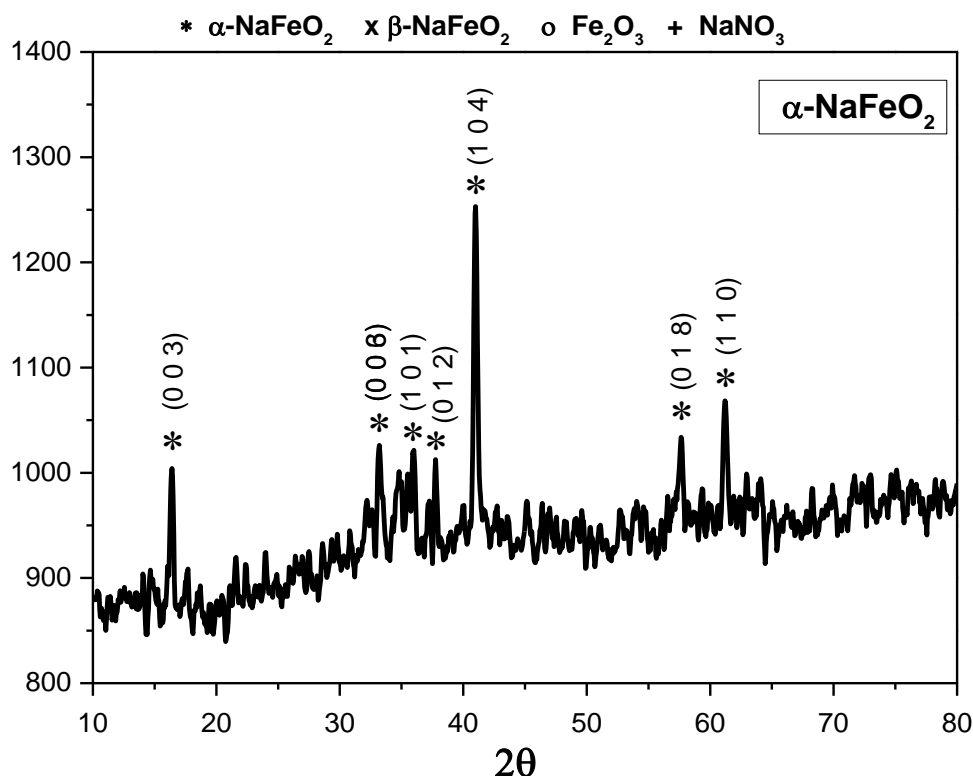


Figura 41: Difractograma XRD y estructura cristalina de la α - NaFeO_2 , calcinado a 625 °C por 12 h con una rampa de 1 °C/min en una atmósfera de aire.

4.4 Reducción a temperatura programada (TPR – H_2)

Los perfiles TPR- H_2 nos brindan información acerca de las especies reducibles frente a un proceso de oxidación y/o combustión. Se analizaron 6 catalizadores, los cuales fueron preparados a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de calcinación, para poder determinar la condición óptima a la cual se obtiene el catalizador con la mejor especie reducible.

A. Factor Temperatura de calcinación

Los perfiles mostrados en la Figura 42 de las muestras calcinadas a 550, 600 y 700 °C por 12 horas, nos indican que la ferrita calcinada a 600 °C presenta una mejor reducción frente a las ferritas calcinadas a 500 y 700 °C debido a que presenta una especie reducible a menor temperatura (502 °C) a diferencia de las otras ferritas las cuales presentan especies reducibles en 534 y 537 °C respectivamente, así mismo la ferrita calcinada a 500 °C consume demasiado hidrógeno lo cual no es favorable para su reducibilidad (Kugai et al., 2020). Eso se evidencia al mismo tiempo con los difractogramas, ya que en ellos se observa que a 600 °C predomina la fase alfa ferrita la cual es una especie activa para la combustión de hollín, es decir es una especie electrofílica de oxígeno. Cosa que no ocurre con los catalizadores calcinados a 500 y 700°C en donde sus fases predominantes son el nitrato de sodio (NaNO_3) y $\beta\text{-NaFeO}_2$ respectivamente (Kugai et al., 2020, Legutko et al., 2019).

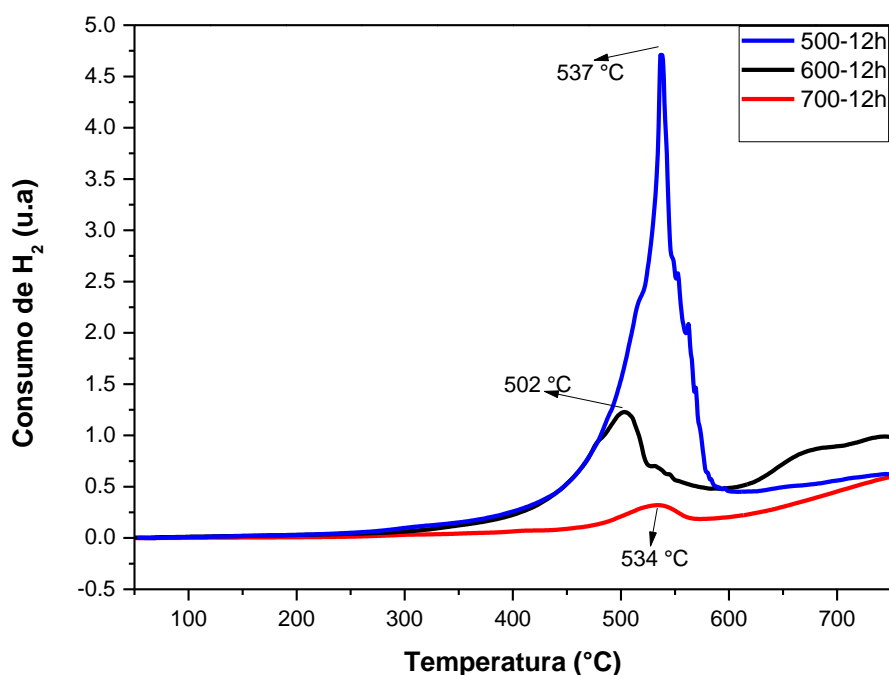


Figura 42: Perfiles TPR-H₂ de catalizadores calcinados a 500, 600 y 700 °C por 12 horas.

B. Factor Tiempo de Calcinación

El perfil de TPR-H₂ de los tres catalizadores calcinados a 600 °C a diferentes tiempos de calcinación (Figura 43) nos muestra que a mayor tiempo la especie formada será mejor reducible, es decir si calcinamos a 600 °C por 24 horas la especie formada será

mejor reducible que las especies calcinadas por un tiempo de 12 y 15 horas. Ahora comparando con los difractogramas sabemos que a 24 horas de calcinación (Figura 39) las especies formadas son la fase alfa y beta, en cambio a 12 horas solo se obtiene la fase alfa. (Kugai et al., 2020; Yanase et al., 2019).

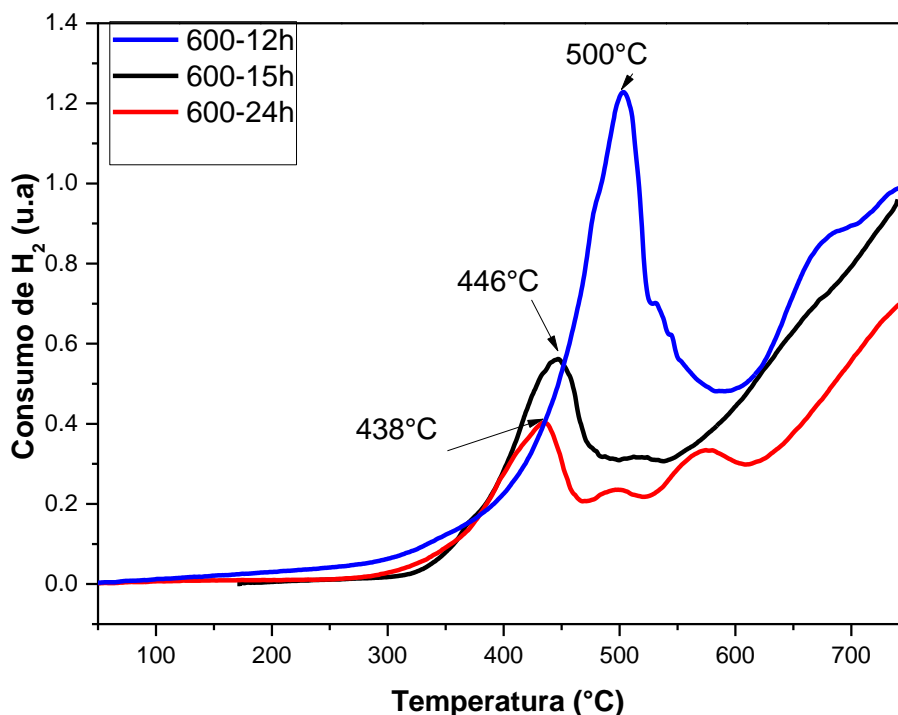


Figura 43: Perfil TPR-H₂ de catalizadores calcinados a 600 °C durante 12, 15 y 24 horas con una rampa de 1 °C/min.

Finalmente, con los factores evaluados se puede concluir que, para obtener una α -NaFeO₂ con especies reducibles, se tiene que calcinar a 625 °C por 12 horas con una rampa de 1 °C/min.

En la Figura 44 se observa el perfil TPR-H₂ de la α -NaFeO₂, la cual nos muestra que presenta dos especies reducibles en 646 y 492 °C, el pico de 646 °C se atribuye a la reducción de Fe³⁺ en Fe²⁺ y el pico de 492 °C a la reducción de Fe²⁺ en hierro metálico (Fe⁰) (Kugai et al., 2020).

Temperatura (° C)	492	646
Especie reducible	Fe ³⁺ ---> Fe ²⁺	Fe ²⁺ ---> Fe ⁰

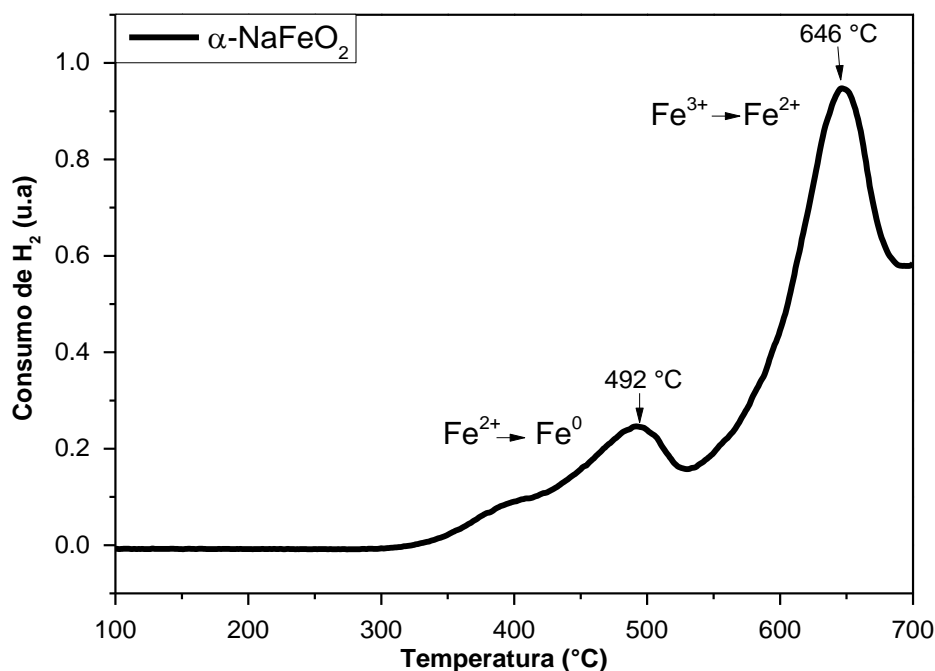


Figura 44: Perfil TPR-H₂ de la α -NaFeO₂, calcinado a 25 °C por 12 h con rampa de 1 °C/min en atmosfera de aire.

4.5 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Mediante el análisis por espectroscopia infrarroja, se observó la presencia de bandas en la zona de la huella dactilar (400 – 1500 cm⁻¹) que corresponde a las vibraciones Na-O y Fe-O, (Yanase et al., 2019). Estas bandas aparecen debido a la presencia de nitrato de sodio en exceso y a la formación de la fase α -NaFeO₂ como se pudo evidenciar en los difractogramas XRD (Figura 39). En la Figura 45 se presentan los espectros IR de tres catalizadores sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación (600, 625 y 700 °C), los espectros de los catalizadores sintetizados a 600 y 625 °C muestran dos picos en 1360 y 845 cm⁻¹ que corresponden a la flexión O-H (generalmente se proporciona entre 1440 – 1350 cm⁻¹) (Rahmawati et al., 2021) y la vibración de Na-O también podría indicar la presencia de sodio como óxido (Na₂O) (Monyoncho & Bissessur, 2013). Para el espectro del catalizador a 700 °C se observan 3 picos en 1435, 860 y 612 cm⁻¹ que corresponden a la flexión O-H, la vibración de Na-O y al enlace Fe-O debido a la fase hematita formada como mencionan algunos autores (Yanase et al., 2019, Rahmawati et al., 2021).

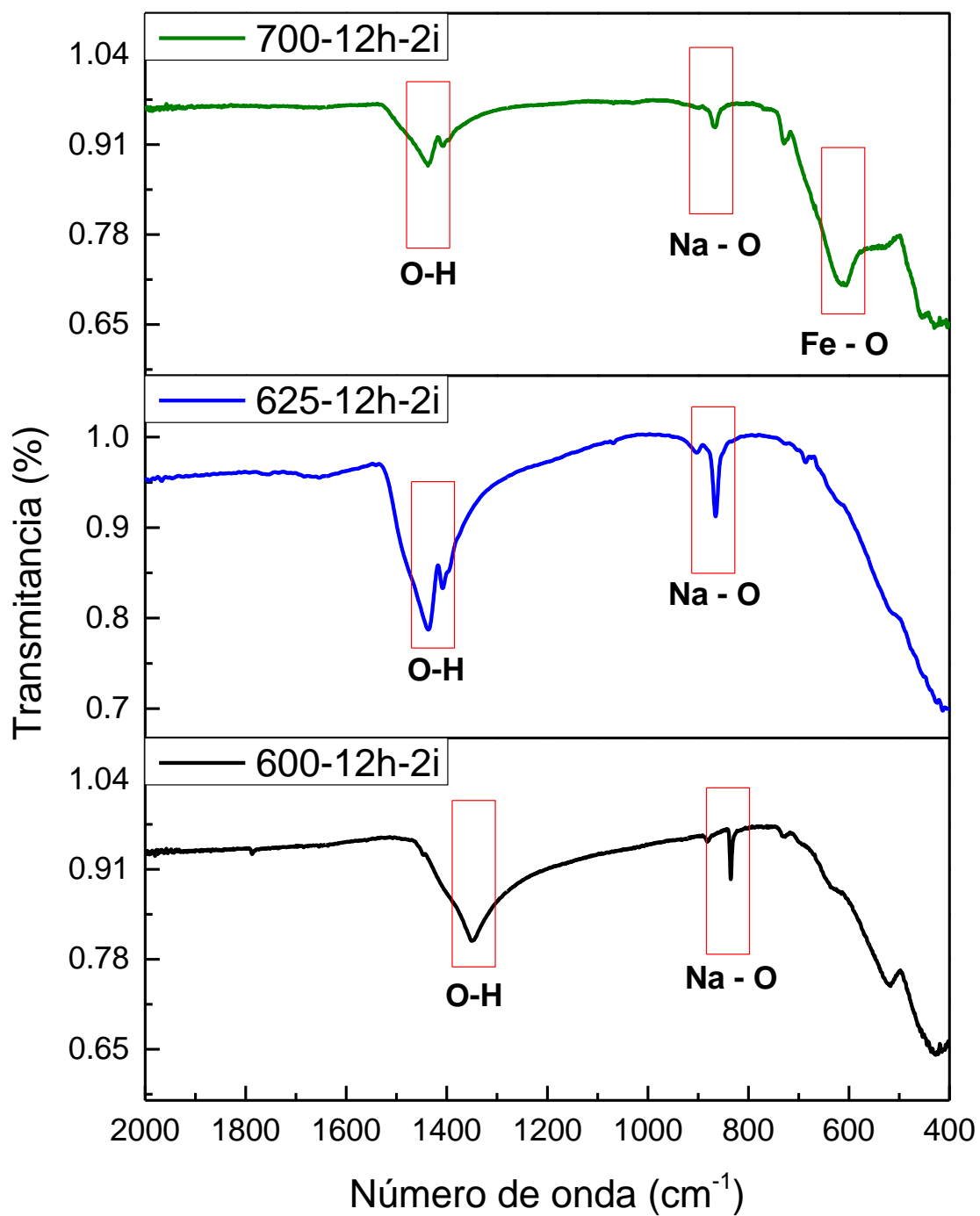


Figura 45: Espectros IR de catalizadores sintetizados a 600, 625 y 700 °C respectivamente por 12 horas con rampa de 1°C/min en atmósfera de aire.

4.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

4.6.1 Composición

La concentración atómica de los elementos, determinada en la capa superficial (< 4 nm) de las muestras de polvo, se obtuvieron a partir de espectros de alta resolución, como se muestra en la tabla 8. Esta presenta los valores en porcentaje en masa de los elementos detectados. Todas las muestras tienen una alta concentración de carbono en forma de hidrocarburos provenientes de la contaminación superficial por carbono (C 1s) (medidas ex situ). La concentración de Na de las muestras de NaFeO₂ está relativamente dentro de los valores esperados. Sin embargo, la concentración de Fe está muy por debajo de los valores esperado, sabiendo que la cantidad de Na y Fe fueron nominalmente iguales, entonces se puede concluir que la superficie es rica en sodio y pobre en Fe.

Tabla 8: Composición de las muestras de ferritas de sodio, NaFeO₂.

Muestra / Elementos (orb)	[% atómico] *			Valores teóricos
	NaFeO ₂ _600	NaFeO ₂ _625	NaFeO ₂ _700	
Oxígeno (O 1s)	28.5	28.6	25.5	28.8
Carbono (C 1s)	41.3	49.9	45.8	-----
Hierro (Fe 2p ^{3/2})	2.0	3.6	3.9	50.4
Sodio (Na 1s)	18.2	17.9	19.5	20.7

* Medidas de alta resolución con error: ±5%.

4.6.2 Estructura Local

O 1s: El componente deconvolucionado en la baja energía de enlace de los espectros de oxígeno se atribuyó a los enlaces O-Fe de la fase α -NaFeO₂ (625 °C) en ~529,9 eV. A 531,4 eV, contribuyen los grupos hidroxilo superficiales (-OH), O-Na y O=C de la contaminación superficial, estos oxígenos son electrofílicos los cuales brindan la actividad catalítica (Yanase et al., 2019). La otra parte del oxígeno que se une al carbono de la contaminación superficial aparece en forma de grupos O-C a ~532,3 eV (Figura 46). Este oxígeno asociado al carbono puede ser resultado también de la oxidación parcial del precursor usado en la síntesis de la ferrita, el CTAB (Yanase et al., 2019). Notamos también que las

muestras de NaFeO₂ calcinadas a bajas temperaturas (600 °C) muestran una gran concentración de oxígeno superficial (531,1 eV) respecto al oxígeno volumétrico (~529,3 eV) y puede preverse que esta muestra tendrá una alta actividad catalítica pero dichos oxígenos electrofílicos no son solamente de la NaFeO₂, sino que también son atribuidos probablemente a los oxígenos del precursor de hierro (γ -Fe₂O₃) (Yanase et al., 2019). Por otro lado, las muestras de NaFeO₂ calcinadas a mayor temperatura (700 °C) presentan oxígenos superficial y volumétrico similar a la muestra calcinada a 625 °C, la diferencia se establece en la presencia de dos fases (alfa y beta) en la muestra calcinada a 700, lo cual se complementa con los difractogramas de la Figura 38 donde se identifican dichas fases. Por otro lado, cuando se evaluó la composición se pudo verificar que el porcentaje de oxígeno en nuestro catalizador sintetizado a 625 °C es de 28.6 %, el cual está muy cerca del valor teórico que es de 26.8 %.

Fe 2p^{3/2}: El espectro de spin-orbital (Fe 2p^{3/2}) se deconvolucionó en 3 componentes relacionados con las fases de FeO (709,2 eV), Fe₂O₃ a 710,9 eV y FeOOH a 713.1 eV. A medida que aumenta la temperatura (700 °C), el hierro se oxida más (intensidades de Fe (III) aumentadas) Figura 47. Este comportamiento nos indica que podría estar formándose mayor cantidad de ferrita de sodio tanto en su fase α -NaFeO₂ como su fase β -NaFeO₂, sin embargo, los difractogramas de rayos X muestran también la presencia de hematita (Yanase et al., 2019; Zhuang et al., 2021).

Na 1s: En el espectro del sodio se identificaron dos fases para la muestra calcinada a 600 °C: en la de alta energía de enlace, los grupos Na-O a 1070.8 eV pertenecen a los Na de la NaFeO₂, sin embargo, el componente a 1069,2 eV está relacionado al Na iónico de la sal precursora de NaNO₃ (Figura 48). Por otro lado, los espectros de la muestra a 625 y 700 °C solo presentan una fase, esto se atribuye a los Na de la NaFeO₂ tanto para su fase alfa como para su fase beta, y esto se confirma con los difractogramas de la Figura 38 donde se observa que a temperaturas mayores de calcinación se va formando la NaFeO₂ (Jayachitra et al., 2023). Además, se logró comprobar que la composición de sodio de los 3 catalizadores sintetizados está muy cercanos al valor teórico el cual es 20.7 %, lo cual nos indica que existe una alta probabilidad que el sodio

haya reaccionado en su totalidad para dar lugar a la formación de los catalizadores NaFeO_2 .

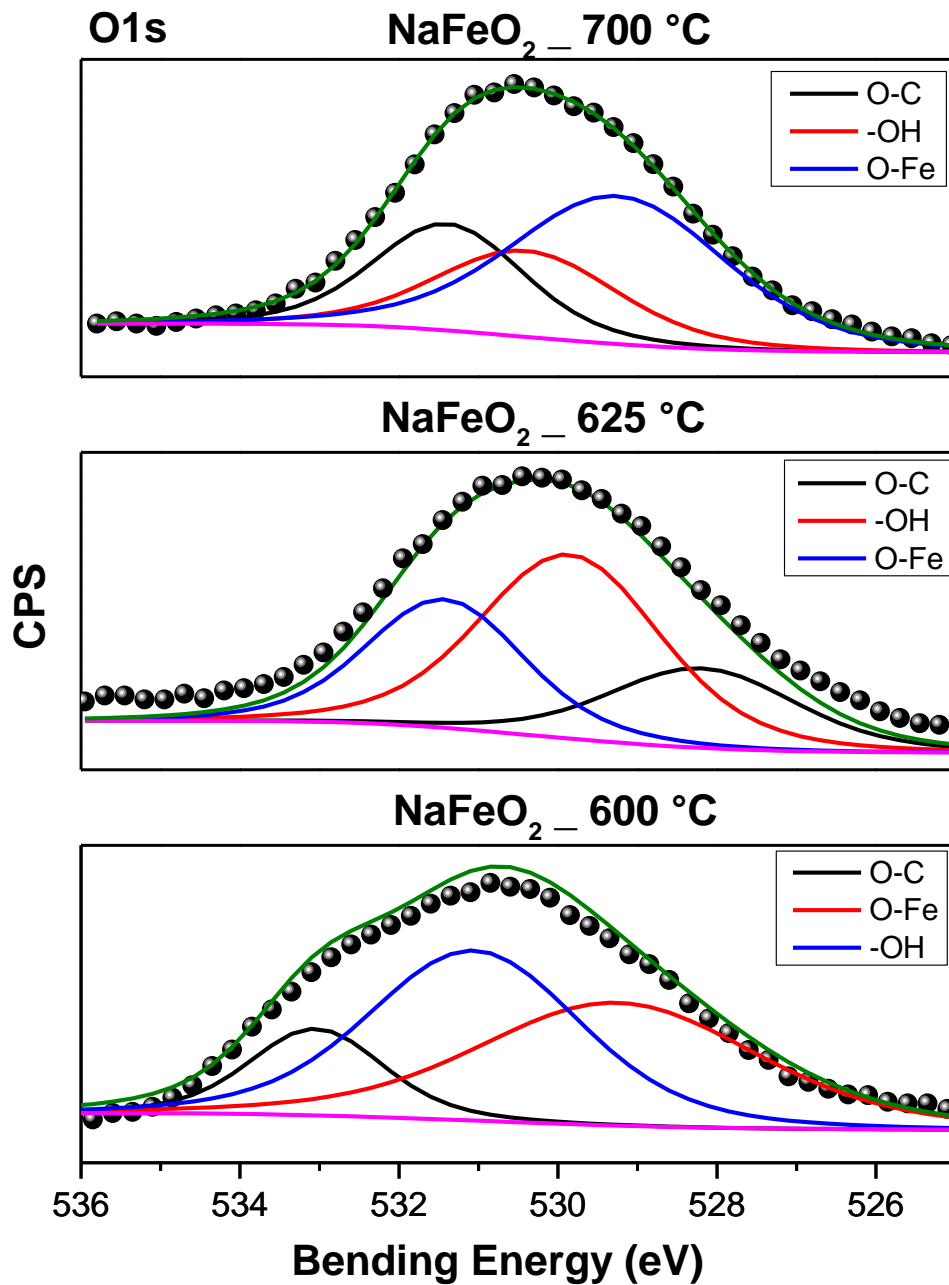


Figura 46: Espectros XPS de O1s de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C.

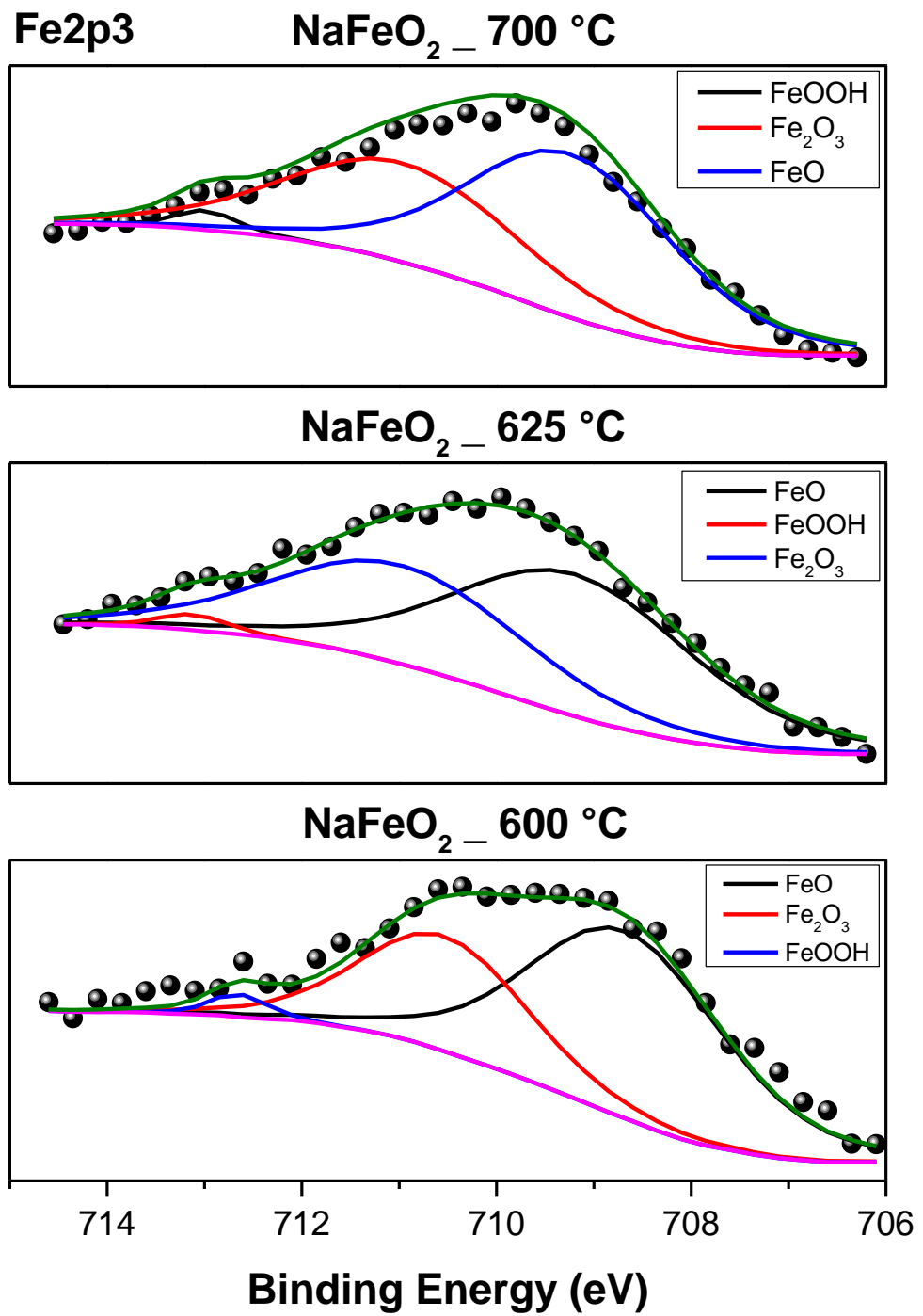


Figura 47: Espectros XPS de Fe2p3 de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C.

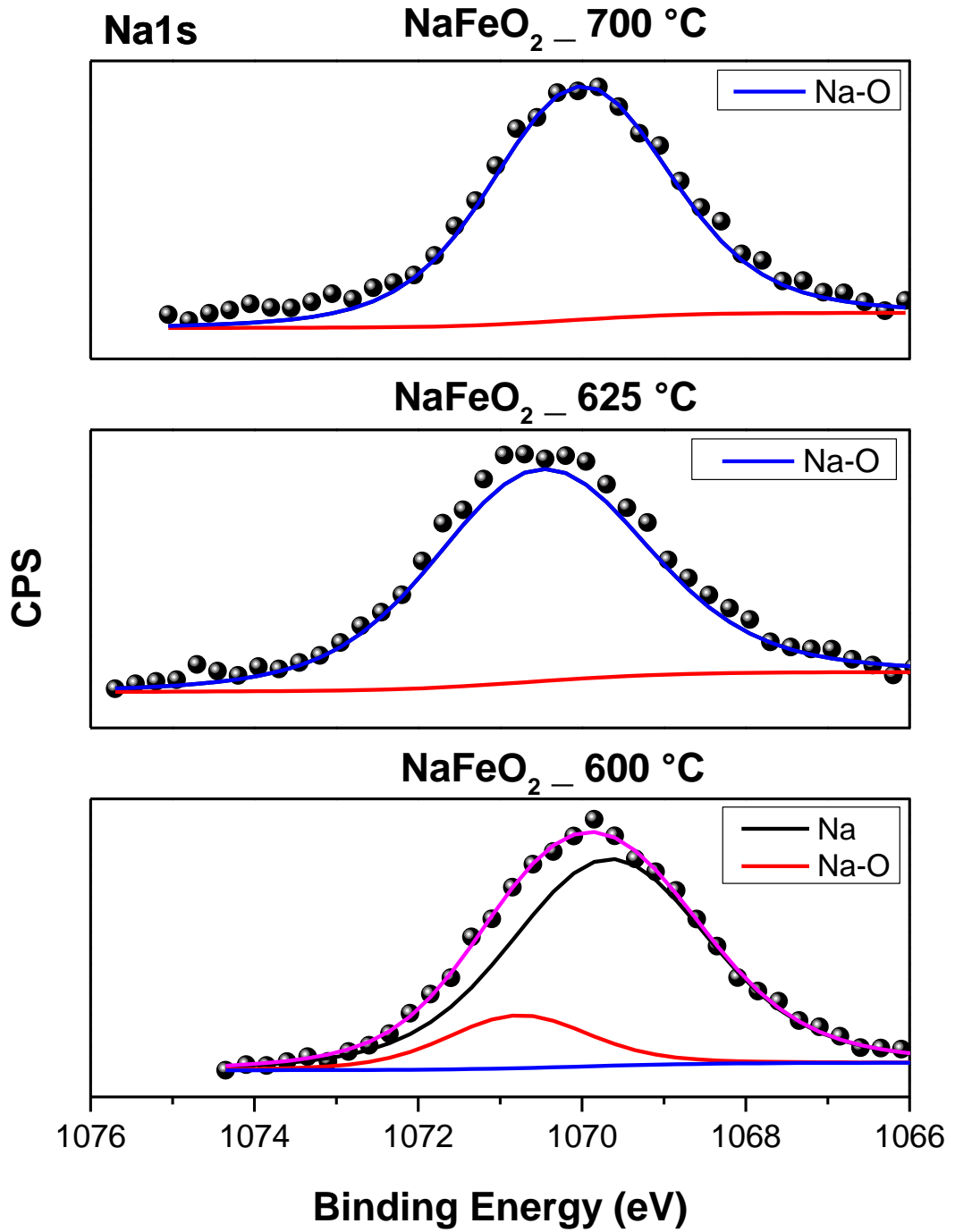


Figura 48: Espectros XPS de Na1s de las ferritas sintetizadas a 600, 625 y 700 °C.

4.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías nos muestran que el catalizador calcinado a 600 °C evidencia la presencia de gránulos superficiales (Figura 49) los cuales fueron asociados a la presencia de cristales de nitratos de sodio en exceso que no reaccionaron en la formación de nuevas fases, como se evidencian también en los difractogramas XRD donde se muestra el pico característico a 29° del nitrato de sodio (Figura 38). Sin embargo, estos gránulos ya no se observan al aumentar la temperatura de calcinación (625 y 700 °C), esto probablemente se deba a que el nitrato de sodio en exceso paso a óxido de sodio debido a la combustión con la atmosfera de aire (21 % O₂) (Zhuang et al., 2021). También, podemos apreciar que las partículas presentan forma esférica y tamaños diferentes, donde el tamaño promedio de partícula del catalizador sintetizado a 600 °C fue de 120 nm (Figura 49).

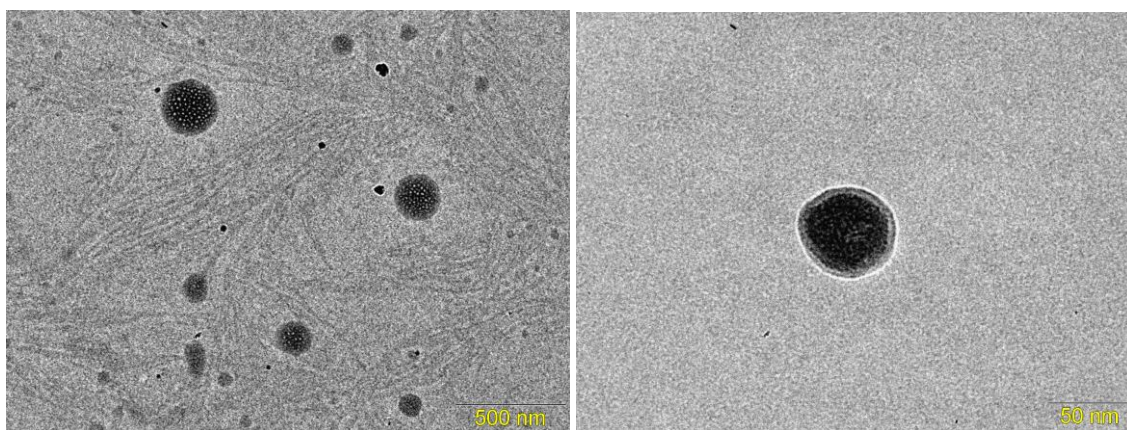


Figura 49: Imágenes TEM de la muestra NaFeO₂ calcinada a 600 °C por 12 horas.

Para el catalizador de 625 °C (Figura 50) se observa que la forma esférica de las partículas se distorsiona un poco debido a la sinterización (aglomeración de partículas debido a las condiciones de altas temperaturas) entre ellas producto del aumento de la temperatura y también un aumento del tamaño promedio, el cual fue de 500 nm.

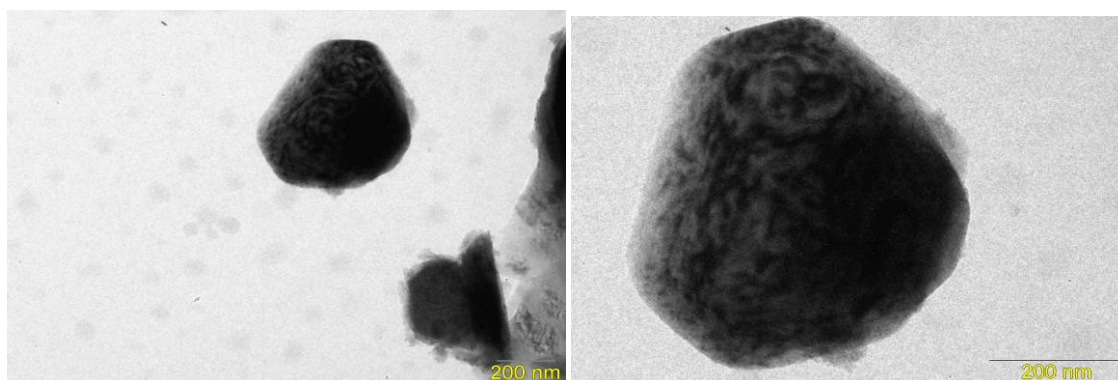


Figura 50: Imágenes TEM de la muestra NaFeO₂ calcinada a 625 °C por 12 horas.

Por otro lado, el catalizador a 700 °C (Figura 51) presenta partículas con forma esférica distorsionada y un tamaño promedio de 100 nm. Cabe resaltar que la forma esférica de las partículas se atribuye al uso de CTAB en el proceso de síntesis, el cual actúa como un surfactante la cual origina una dispersión uniforme en la formación de fases (Zhuang et al., 2021). Esta dispersión uniforme disminuye a medida que la temperatura de calcinación aumenta.

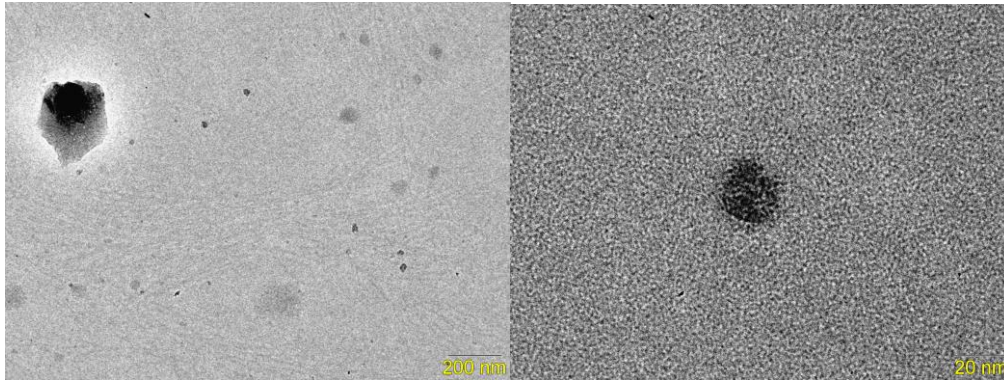


Figura 51: Imágenes TEM- de la muestra NaFeO_2 calcinada a 700 °C por 12 horas.

4.8 Ensayo de Actividad Catalítica

Ensayo de hollines estándar

Primero se evaluaron los hollines estándar (D6, D7, D8) mediante TGA para conocer su temperatura de calcinación. Cada estándar se analizó por triplicado obteniendo los siguientes perfiles como se muestra en la figura 52.

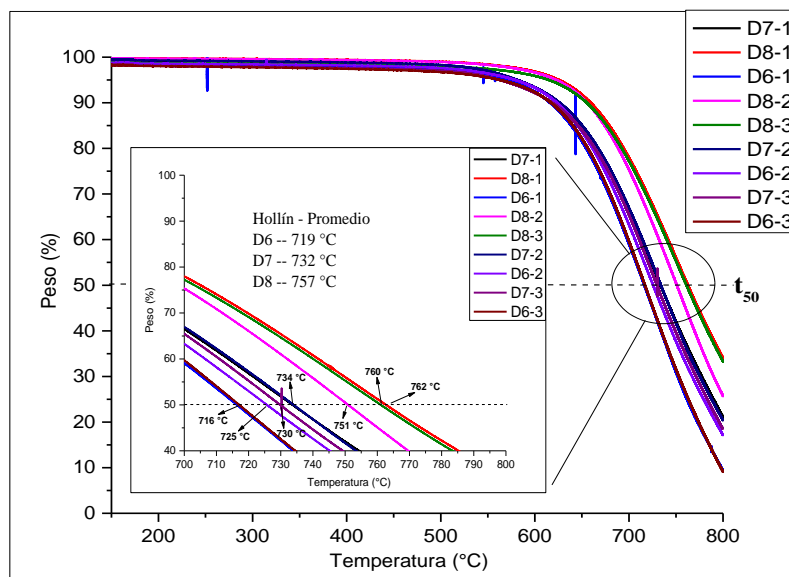


Figura 52: Termogramas de los hollines de lotes D6, D7 y D8 con sus respectivas repeticiones.

De la figura 52 se observa que los hollines presentan temperaturas de calcinación promedio de aproximadamente 719, 732 y 757 °C para los hollines D6, D7 y D8 respectivamente. Obteniendo mediante una prueba F que existe una diferencia significativa (ver anexo 3) entre la temperatura de combustión de cada hollín estándar. Ahora para nuestros análisis tomaremos como estándar al hollín D7.

Ensayo de Hollín D7 molido en mortero

El hollín D7 se molió en un mortero de ágata con el fin de determinar su efecto en la combustión. En la Figura 53 nos muestran los resultados de combustión del hollín molido y sin moler, obteniendo temperaturas de combustión de 719 °C y 730 °C respectivamente. Los resultados muestran una variación de 1.5 %, la cual es una variación significativa (es decir, el efecto de usar hollín molido o sin moler brinda efectos significativos en la temperatura de combustión ocasionando que esta disminuya de 730 °C a 719 °C).

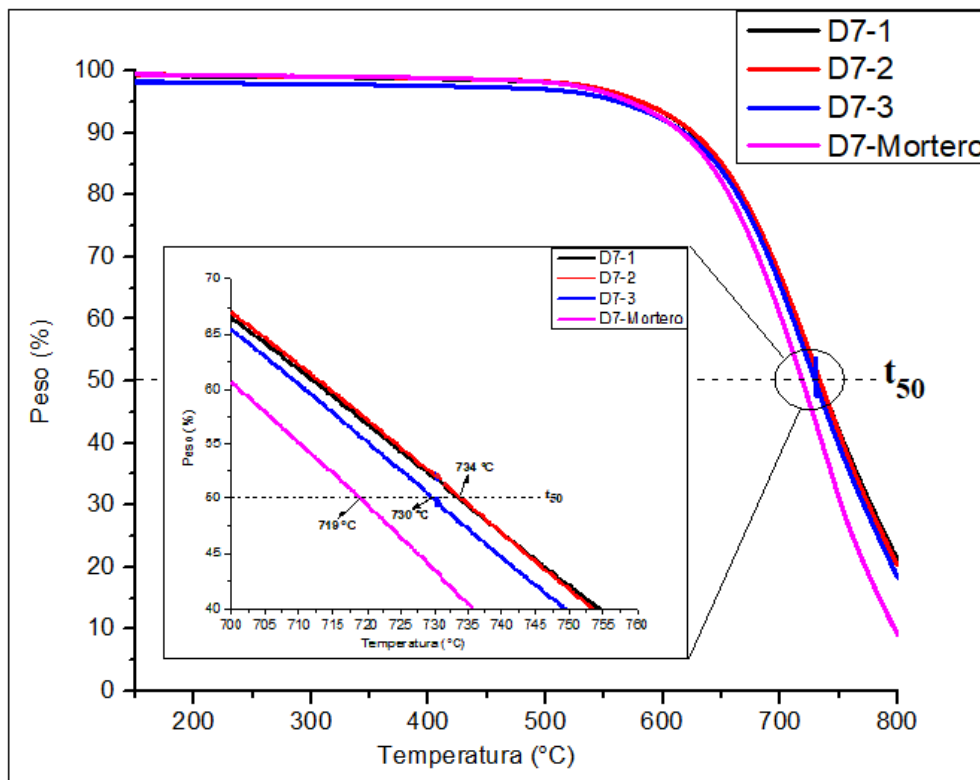


Figura 53: Termogramas del hollín de lote D7 sin moler y del hollín D7 molido en mortero.

Ensayo de prueba de catalizador con hollín

Se usó catalizador y hollín en relación másica de 1/10 para observar el efecto del catalizador sobre la temperatura de combustión.

Se mezclaron 40 mg de catalizador con 400 mg de hollín en un tubo, se agitó el tubo por un minuto para homogenizar y posteriormente se puso la mezcla en un mortero de ágata. Se trituro la mezcla durante 20 minutos para posteriormente obtener una porción para los análisis de TGA. Los termogramas de la Figura 54 nos muestran que la temperatura de combustión del hollín en presencia de catalizador disminuye de 719 °C hasta 650 °C, esto nos indica que el catalizador ejerce una actividad significativa en la combustión de hollín.

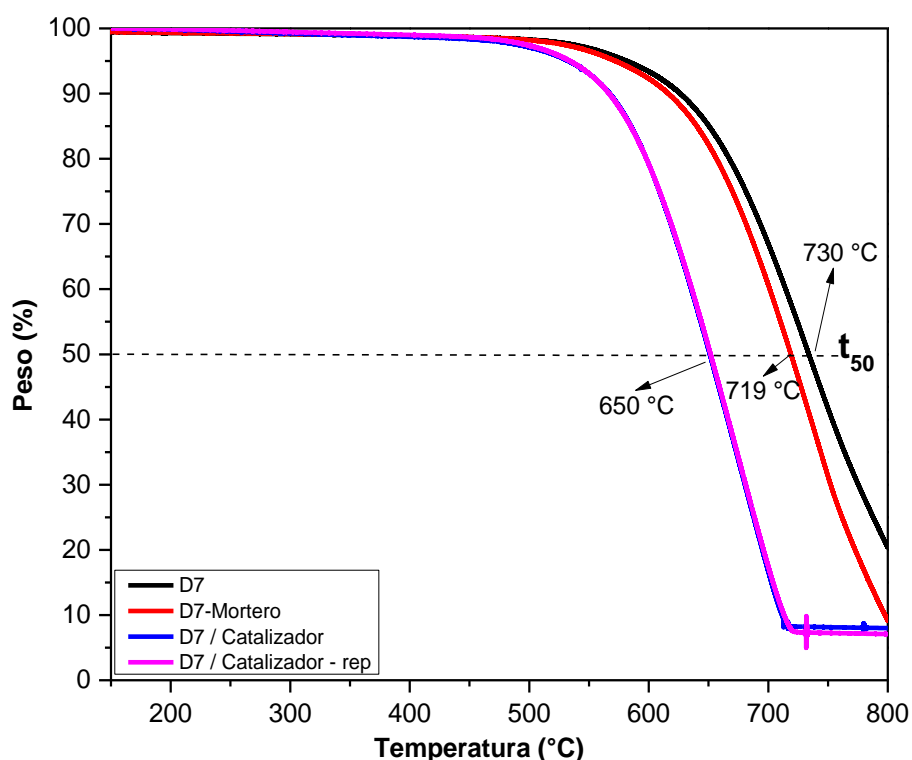


Figura 54: Termogramas del hollín de lotes D7 y del hollín D7 mezclado con catalizador de ferrita de prueba en una relación de 1 a 10 en peso.

Medida de la actividad de las NaFeO_2

La actividad se midió realizando un análisis termogravimétrico (TGA), a una mezcla Catalizador/Hollín que se encuentran en una relación másica de 1:10. La mezcla se realizó por contacto apretado, es decir por medio de una molienda en ágata por 20 minutos. La masa usada fue de aproximadamente 40 mg y 400 mg de catalizador y hollín respectivamente.

El análisis se realizó por el siguiente método, se calentó la mezcla en flujo de aire (21% O₂) de 150 °C hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Previamente se realizó el secado en un rango de 25 °C a 150 °C por una hora con rampa de 10 °C/min.

Se analizó diferentes catalizadores, con la finalidad de evaluar cual presenta la mejor actividad para la combustión de hollín, para ello se usó catalizadores sintetizados a 600, 625 y 700 °C, todos con condiciones de tiempo de reacción de 12 horas e impregnación de 2 horas.

Los termogramas obtenidos a partir de las mezclas catalizador/hollín se muestran en la Figura 55. Se puede observar que las temperaturas de combustión del hollín cuando se mezcla con diferentes catalizadores presentan menores temperaturas de combustión de hollín, por ejemplo, el catalizador sintetizado a 625 °C presenta una temperatura de combustión de hollín menor (645 °C) en comparación de los otros catalizadores los cuales hicieron combustionar al hollín a 668 y 686 °C respectivamente. La buena actividad presentada por el catalizador sintetizado a 625 °C se debe probablemente a la mayor cantidad de oxígenos electrofílicos presentes en la fase α -NaFeO₂ (Kuwahara et al., 2020) frente a las ferritas sintetizadas a 600 y 700 °C, también se puede evidenciar mediante su difractograma (Figura 38) los cuales no presentan solamente fase la fase α -NaFeO₂ sino también Fe₂O₃ y fase β -NaFeO₂ que son predominantes, además estos presentan oxígenos nucleofílicos que causan que su actividad catalítica se reduzca (Kugai et al., 2020).

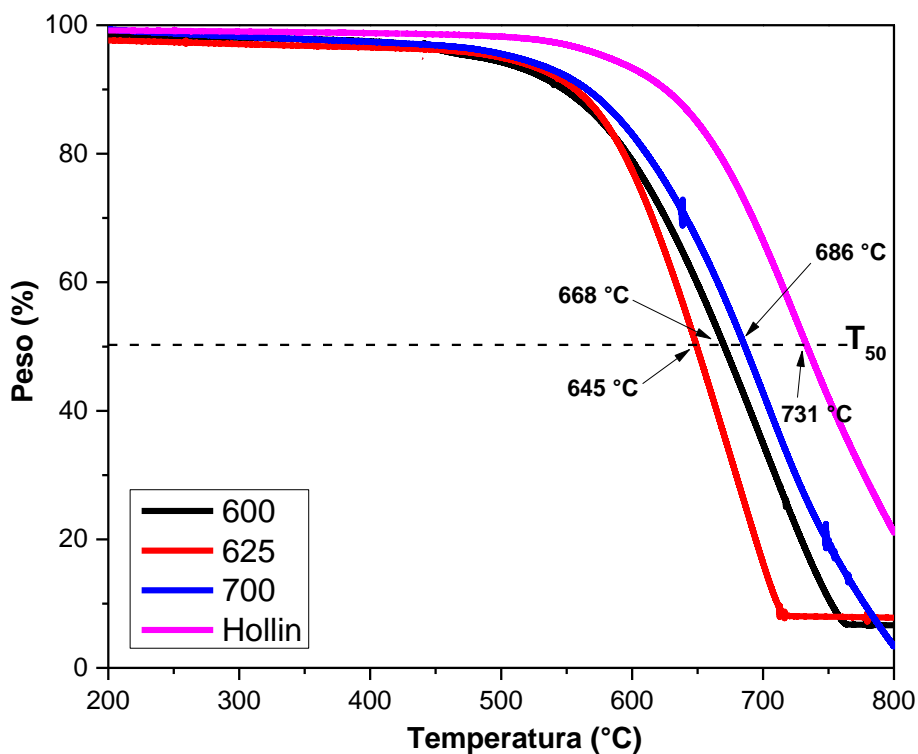


Figura 55: Análisis de actividad para catalizadores sintetizados a 600, 625 y 700 °C usando TGA y mezcla en relación de peso catalizador/hollín: 1/10.

Para medir la repetibilidad de la actividad del catalizador sintetizado a 625 °C (α -NaFeO₂) se realizó el análisis por duplicado obteniendo el termograma mostrado en la Figura 56.

Se observó que el catalizador sintetizado a 625 °C (α -NaFeO₂) presenta repetibilidad en su actividad ya que muestra temperatura de combustión de 630 y 645 °C los cuales no tienen una diferencia significativa frente a la temperatura de combustión del hollín solo.

Para medir la actividad se hizo uso de T₂₀ y T₅₀, este término nos indica la temperatura a la cual se descompone el 20 y 50 % del Hollín respectivamente. Entonces podemos afirmar que nuestro catalizador α -NaFeO₂ tiene una buena actividad, ya que hizo combustionar el 20 % de hollín a 585 °C y el 50 % a 630 °C frente a la combustión de hollín solo que fueron de 668 y 735 °C respectivamente para. Es decir, la α -NaFeO₂ hizo reducir la temperatura de combustión del hollín en 14 % aproximadamente.

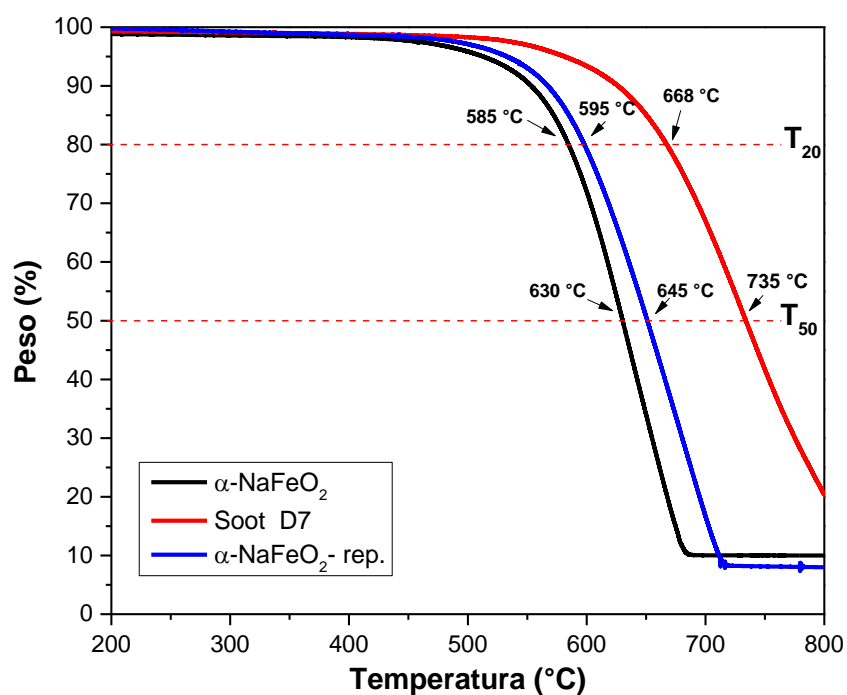


Figura 56: Análisis de actividad del catalizador usando TGA para varias mezclas Catalizador/Hollín: 1/10.

Tabla 9: Temperaturas de combustión en la actividad catalítica de la α -NaFeO₂.

Muestra	T20 (°C)	T50 (°C)
Hollín D7	668	735
α -NaFeO ₂	585	630
α -NaFeO ₂ - rep	595	645

CONCLUSIONES

Se lograron preparar los catalizadores basados en ferritas de sodio (α -NaFeO₂), mediante el método de impregnación incipiente usando como precursores maghemita (γ -Fe₂O₃) y nitrato de sodio (NaNO₃), los cuales fueron calcinados a 625 °C durante 12 horas con rampa de 1°C/min en atmósfera de aire.

El catalizador obtenido se caracterizó mediante sorción de nitrógeno dando un área superficial menor a 1 m²/g, lo cual indica que el catalizador presenta una estructura macroporosa con un tamaño de poro de 90 nm aproximadamente. Además, la alta cristalinidad y la estructura definida de la α -NaFeO₂ se corroboró mediante difracción de rayos X identificando una estructura ortorrómbica tipo O₃. También, Mediante la ecuación de Scherrer se determinó que el catalizador tiene un tamaño de cristallita aproximado de 30 nm. El análisis de TPR-H₂ mostró que el catalizador presenta dos especies reducible en 646 y 492 °C que corresponden a la reducción de Fe³⁺ en Fe²⁺ y Fe²⁺ en Fe⁰ respectivamente. La espectroscopia infrarroja indicó la presencia del interferente óxido de sodio (Na₂O) debido a la existencia de un pico en 860 cm⁻¹ que corresponde a la vibración Na-O. La espectroscopia XPS mostró una gran concentración de oxígenos electrofílicos en comparación a los oxígenos nucleofílicos ocasionando que el catalizador tenga una buena actividad catalítica. La microscopia TEM identificó que las partículas presentan forma esférica y tienen un tamaño promedio de 500 nm.

La medida de la actividad mediante análisis termogravimétrico (TGA), demostró que el catalizador de ferrita de sodio (α -NaFeO₂) es activo a la combustión de hollín a 630 °C, que es aproximadamente 100 °C menos que cuando combustiona sin presencia de catalizador.

REFERENCIAS

- Li, Z. H., Zhao, T. P., Zhan, X. Y., Gao, D. S., Xiao, Q. Z., & Lei, G. T. (2010). High capacity three-dimensional ordered macroporous CoFe₂O₄ as anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(15), 4594–4598.
- Kugai, J., Mine, H., Seino, S., Nakagawa, T., Yamamoto, T. A., & Yamada, H. (2020). Effects of sodium nitrate and heat treatment atmosphere on the synthesis of α -NaFeO₂ layered oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 249.
- Yanase, I., Onozawa, S., Ohashi, Y., & Takeuchi, T. (2019). CO₂ capture from ambient air by β -NaFeO₂ in the presence of water vapor at 25–100 °C. *Powder Technology*, 348, 43–50.
- Liu, H., Liu, L., Wei, L., Chu, B., Qin, Z., Jin, G., ... Li, B. (2020). Preparation of three-dimensionally ordered macroporous MFe₂O₄ (M = Co, Ni, Cu) spinel catalyst and its simultaneous catalytic application in CO oxidation and NO + CO reaction. *Fuel*, (August 2019).
- Li, C., & Chen, Y.-W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*, 256(2), 457–465.
- Van Doorn, J., Bosch, J. L., Bakkum, R. J., & Moulijn, J. A. (1987). Temperature Programmed Oxidation as an analysis technique for deactivated hydrotreating catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 34).
- Moroni, B., Viti, C., & Cappelletti, D. (2014). Exposure vs toxicity levels of airborne quartz, metal and carbon particles in cast iron foundries. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 24(1), 42-50.
- Stanmore, B. R., Brilhac, J. F., & Gilot, P. (2001). The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *carbon*, 39(15), 2247-2268.
- Gao, J., Xiong, Y., Zhang, Q., Jiang, Y., Wang, J., Zou, S., ... & Ye, D. (2020). 3D Geometric Modeling Analysis of Contact Probability Effect in Carbon Black Oxidation over MnO_x-CeO₂ Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 125448.

- Schobing, J., Tschamber, V., Brilhac, J. F., Auclair, A., & Hohl, Y. (2018). Simultaneous soot combustion and NO_x reduction over a vanadia-based selective catalytic reduction catalyst. *Comptes Rendus Chimie*, 21(3-4), 221-231.
- Zhang, H., Li, S., Jiao, Y., Da Costa, P., Galvez, M. E., & Chen, Y. (2019). Structure, surface and reactivity of activated carbon: From model soot to Bio Diesel soot. *Fuel*, 257, 116038.
- Campbell, J. (2015). *Complete casting handbook: metal casting processes, metallurgy, techniques and design*. Butterworth-Heinemann.
- Fino, D., Bensaid, S., Piumetti, M., & Russo, N. (2016). A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, 509, 75-96.
- Pariona, M. M., & Mossi, A. C. (2005). Numerical simulation of heat transfer during the solidification of pure iron in sand and mullite molds. *Journal of the Brazilian society of Mechanical Sciences and Engineering*, 27(4), 399-406.
- Lane, A. M., Owens, M. D., Stefanescu, D. M., Piwonka, T. S., Barlow, J. O., & Hayes, K. D. (2001). Penetration of liquid steel in sand molds, part II: Chemical reactions at the mold/metal interface during casting of steel. *Transactions American Foundry Mens Society*, 1327-1346.
- Soroczyński, A. (2016). Regeneration of Foundry and Core Masses. *Journal of Manufacturing Technologies*, 41(4), 29-33.
- Zhou, B., Li, Z., & Chen, C. (2017). Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals*, 7(11), 203.
- Atribak, I., Bueno-López, A., & García-García, A. (2010). Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO_x + O₂: Real diesel versus model soots. *Combustion and Flame*, 157(11), 2086-2094.
- Zhuang, Y., Zhao, J., Zhao, Y., Zhu, X., & Xia, H. (2021). Carbon-coated single crystal O₃-NaFeO₂ nanoflakes prepared via topochemical reaction for sodium-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 28.
- Neeft, J. P., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (1996). Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. I. An exploratory study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8(1), 57-78.

- Legutko, P., Stelmachowski, P., & Kotarba, A. (2012). Promotion of iron-oxide with potassium as optimization of the soot combustion catalyst. *Challenges of Modern Technology*, 3.
- Stelmachowski, P., Kopacz, A., Legutko, P., Indyka, P., Wojtasik, M., Ziemiański, L., ... & Kotarba, A. (2015). The role of crystallite size of iron oxide catalyst for soot combustion. *Catalysis Today*, 257, 111-116.
- Legutko, P., Stelmachowski, P., Trębala, M., Sojka, Z., & Kotarba, A. (2013). Role of electronic factor in soot oxidation process over tunnelled and layered potassium iron oxide catalysts. *Topics in Catalysis*, 56(1-8), 489-492.
- Legutko, P., Peza, J., Rossi, A. V., Marzec, M., Jakubek, T., Kozieł, M., & Adamski, A. (2019). Elucidation of unexpectedly weak Catalytic effect of doping with cobalt of the cryptomelane and birnessite systems Active in Soot Combustion. *Topics in Catalysis*, 62(7-11), 599-610.
- Hernández-Giménez, A., Castelló, D., & Bueno-López, A. (2014). Diesel soot combustion catalysts: review of active phases. *Chemical Papers*, 68(9), 1154-1168.
- Rani, B. J., Ravina, M., Saravanakumar, B., Ravi, G., Ganesh, V., Ravichandran, S., & Yuvakkumar, R. (2018). Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 14, 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.01.012>
- Stein, C. R., Bezerra, M. T. S., Holanda, G. H. A., André-Filho, J., & Morais, P. C. (2018). Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures. *AIP Advances*, 8(5). <https://doi.org/10.1063/1.5006321>
- S.B. Somvanshi, et al., Hydrophobic to hydrophilic surface transformation of nanoscale zinc ferrite via oleic acid coating: magnetic hyperthermia study towards biomedical applications, *Ceram. Int.* 46 (2019).
- S.B. Somvanshi, et al., Influential diamagnetic magnesium (Mg²⁺) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe₂O₄): thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis, *Ceram. Int.* 46 (2019).

- Adam, J. D., Davis, L. E., Dionne, G. F., Schloemann, E. F., & Stitzer, S. N. (2002). Ferrite devices and materials. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 50(3), 721–737. <https://doi.org/10.1109/22.989957>
- Catalan, G., & Scott, J. F. (2009). Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*, 21(24), 2463–2485.
- Fernandez, J., & Bindhu, B. (2020). Nitric acid assisted sol-gel synthesis of cobalt ferrite nano particles. *Materials Today: Proceedings*.
- Jayachitra, J., Joshua, J. R., Balamurugan, A., Sivakumar, N., Sharmila, V., Shanavas, S., & BaQais, A. (2023). High electrode performance of hydrothermally developed activated C coated O₃-NaFeO₂ electrode for Na-ion batteries applications. *Ceramics International*, 49(1), 48-56.
- Flores-Garay, K. A., Martínez-Luévanos, A., Cruz-Ortiz, B. R., García-Cerda, L. A., & López-Badillo, C. M. (2016). Síntesis de silicatos de calcio por el método Pechini e intercambio iónico de alginato de sodio-cloruro de calcio. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 55(6), 239-245
- Kuwahara, Y., Fujibayashi, A., Uehara, H., Mori, K., & Yamashita, H. (2018). Catalytic combustion of diesel soot over Fe and Ag-doped manganese oxides: Role of heteroatoms in the catalytic performances. *Catalysis Science and Technology*, 8(7), 1905–1914.
- Kuwahara, Y., Kato, G., Fujibayashi, A., Mori, K., & Yamashita, H. (2020). Diesel Soot Combustion over Mn₂O₃ Catalysts with Different Morphologies: Elucidating the Role of Active Oxygen Species in Soot Combustion. *Chemistry - An Asian Journal*, 15(13), 2005–2014.
- Oca, J. M. De, Chuquisengo, L., & Alarcón, H. (2010). Síntesis Y Caracterización De Nanopartículas De Ferrita De Cobalto Obtenidas Por El Proceso Sol-Gel. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 76(4), 400–406.
- Shimokawa, H., Kurihara, Y., Kusaba, H., Einaga, H., & Teraoka, Y. (2012). Comparison of catalytic performance of Ag- and K-based catalysts for diesel soot combustion. *Catalysis Today*, 185(1), 99–103.

- Wang, H., Chen, Z., Deng, X., Wu, S., Yu, Q., Yang, W., & Zhou, J. (2018). Template-free synthesis of macroporous SiO₂ catalyst supports for diesel soot combustion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(34), 11600–11607.
- Droguett, S. (1983). “Elementos de Catálisis Heterogénea”. Washington D.C. Programa Regional De Desarrollo Científico Y Tecnológico. Pág. 3-11.
- Alfonso, J. E., & Corredor, D. E. (2010). Teoría básica de microscopía electrónica de transmisión.
- Blesa, C. (1998). Síntesis y caracterización de ferritas obtenidas por procedimientos de “Química Suave” a partir de α -NaFeO₂.
- García, J. A. (2013). Estudio de la influencia de diferentes diseños de los sistemas de alimentación y compensación en la fundición en arena.
- Fitria Rahmawati, Arum A Kusumaningtyas, Teguh E Saraswati, Anton Prasetyo & Veinardi Suendo (2021) Mn-doped NaFeO₂ from a low purity-Fe precursor and its performance as cathode for Sodium-Ion Battery, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*
- Stevie, F. A., & Donley, C. L. (2020). Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(6), 063204.
- D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol. 1 Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, 1990).
- Dar, M. I., & Shivashankar, S. A. (2014). Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity. *RSC Advances*, 4(8), 4105-4113.
- J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, editado por J. Chastain, (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, Estados Unidos, 1992).
- P. Hammer, M. G. Schiavetto, F. C. dos Santos, S. H. Pulcinelli, A. V. Benedetti, C. V. Santilli, Improvement of the corrosion resistance of polysiloxane hybrid coatings by cerium doping, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2606-2612.
- Boilot, J. P., Kahn, A., They, J., Collonglies, R., Antoine, J., Vivien, D., Chevrette, C., & Gourier, D. (1976). Influence of foreign ions addition on relative stability and

electrical conductivity of alumina type phases localization of impurities. *Electrochimica*, 22, 741–145.

Gadi, R., Shivani, Sharma, S. K., & Mandal, T. K. (2019). Source apportionment and health risk assessment of organic constituents in fine ambient aerosols (PM_{2.5}): A complete year study over National Capital Region of India. *Chemosphere*, 221, 583–596.

Macias, E. (2013). Análisis del orden local de las vacancias en FeCrO₃ por medio de EXAFS.

Monyoncho, E., & Bissessur, R. (2013). Unique properties of α -NaFeO₂: De-intercalation of sodium via hydrolysis and the intercalation of guest molecules into the extract solution. *Materials Research Bulletin*, 48(7), 2678-2686

Okamoto, S. (1981). Crystallization and Phase Transformation of Sodium Orthoferrites. In *Journal of Solid-State Chemistry* (Vol. 39).

Takeda, Y., Akagi, J., Edagawa, A., Inagaki, M., & Naka, S. (1980). A preparation and polymorphic relations of sodium iron oxide (NaFeO₂). In *Mat. Res. Bull* (Vol. 15).

ANEXOS

Anexo 1: Participación en ponencia oral en el Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ) – 2020



Anexo 2: Cálculo del tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer

El cálculo se realizó mediante la ecuación de Scherrer:

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

Donde:

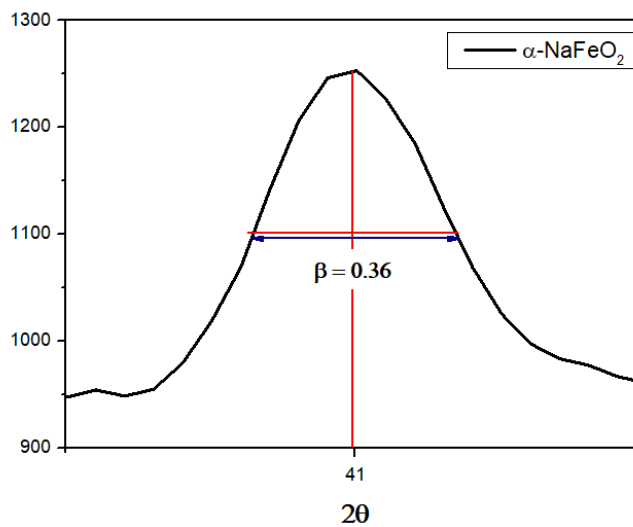
D: Tamaño de cristalita (nm)

K: Factor que depende de la estructura cristalina.

λ : Longitud de onda de la fuente de emisión de rayos X (15.4 nm)

β : ancho total ubicado a la mitad del máximo pico ubicado en 2θ .

Para nuestro catalizador el pico máximo se encuentra en $2\theta = 41^\circ$, entonces en la siguientes figura se calcula el ancho a la mitad del pico máximo obteniendo un $\beta = 0.36$ y conociendo que presenta una estructura tipo O3 su valor de $K = 0.9$.



Reemplazando los datos en la ecuación de Scherrer se obtiene un tamaño de cristalita de 30 nm aproximadamente.

Anexo 3: Cálculo de la prueba F para los hollines estandar.

Mediante el uso de la prueba F se comprobó si existe una diferencia significativa en la medición de la temperatura de combustión de los hollines estandar.

HOLLÍN D6	HOLLÍN D7	HOLLÍN D8
716	730	751
716	734	760
725	734	762

Existe alguna diferencia entre los valores obtenidos en la medición de la temperatura de combustión de los hollines estandar ?

Hipotesis Nula: $H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Hipotesis Alternativa: $H_1 : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

Prueba F para varianzas de dos muestras

	Variable 1	Variable 2
Media	719	732.6666667
Varianza	27	5.333333333
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	5.0625	
P(F<=f) una cola	0.0016	
Valor crítico para F (una cola)	1.9254	

Conclusion: Debido a que el valor de F critico es menor al valor F calculado, entonces se concluye que si existe una diferencia significativa en la temperatura de combustión de los hollines. Por lo tanto, cada hollín estandar tiene una temperatura de combustión diferente.