

VARIACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES A ALTAS TEMPERATURAS EN ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN

SOPORTADOS EN ALÚMINA, PARA SU UTILIZACIÓN EN REACCIONES
CATALÍTICAS QUE INVOLUCREN ADSORCIÓN DE GASES

Ignacio Daniel Coria*

RESUMEN: Existe muy poca información actualmente sobre el comportamiento de superficies como los óxidos de metales de transición cuando se los somete a temperaturas entre 600 y 1000°C, temperaturas a las que se trabaja normalmente en la industria. En este proyecto se utilizaron óxidos de metales como Vanadio, Cromo, Manganeso, Hierro, Cobalto, Molibdeno y Níquel. Estos sólidos deben caracterizarse antes y después de su utilización a distintas temperaturas. La caracterización implica la determinación de Superficie BET, Difracción de Rayos X (XRD), análisis químicos por AAS y Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Se exponen aquí los resultados obtenidos.

Palabras clave: Superficie BET - Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- Difracción de Rayos X (XRD) - Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

ABSTRACT: *Study on the variation of surface properties at high temperatures of transition metal oxides on an alumina support for their use in catalytic reactions involving gas adsorption*

At present, there is very little information about the behavior of surfaces such as transition metal oxides under temperatures between 600 °C and 1000 °C, which are very common in industrial processes. In these project, metal oxides like Vanadium, Chrome, Manganese, Iron, Cobalt, Molybdenum and Nickel. These solids must be characterized before and after use at different temperatures. The characterization implies Surface BET determination, X-Ray Diffraction (XRD), chemical analysis by AAS and X-Ray Photo-electronic Spectroscopy (XPS). The results obtained in the above mentioned project are presented here.

Keywords: BET Surface - XRD - XPS - AAS.

* *Ignacio Daniel Coria* es Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED, España) y Especialista en Recuperación de Suelos Contaminados por la Universidad Politécnica de Cataluña. Se ha desempeñado como docente universitario durante treinta años. En la actualidad es Decano de la Facultad de Química de la Universidad del Centro Educativo Latinoamericano (UCEL) e investigador y profesor titular en distintas cátedras de su área específica en carreras de grado y posgrado en la Universidad Católica Argentina (UCA) y en la UCEL. Dicta cursos de especialización y conferencias en carreras de posgrado, además de cursos de capacitación. E-mail: dcoria@ucel.edu.ar

Introducción

Se distinguen dos tipos de adsorción, una física (Van der Waals) y otra química (quimisorción). En el caso de la adsorción física ésta depende muy poco de la naturaleza química del sólido. En cambio en la adsorción química intervienen enlaces electrónicos bien definidos entre la sustancia adsorbida y la superficie. Como toda reacción química, la adsorción química es un fenómeno muy específico que depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida y del adsorbente.

Podemos considerar a la formación de un centro activo de superficie como una fractura de un cristal de un sólido. En este proceso las uniones covalentes entre átomos se rompen y así cada átomo superficial deberá poseer una o dos valencias libres. El número y tipos de estas valencias dependen de las uniones entre átomos en el sólido completo y el ángulo que la fractura tomó a través del cristal. Una forma de adsorción ocurre como resultado de la interacción de las moléculas de gas con esas valencias libres; esto debe ser considerado como una reacción química donde existen reordenamientos, a veces drásticos, de los electrones dentro de la molécula. La adsorción es química.

En los sólidos iónicos existe también un desbalance de fuerzas debido a que cada ión está rodeado por menos que el número propio de iones de carga opuesta. La quimisorción sobre tales superficies intenta ratificar esta situación, y en consecuencia ésta es a menudo iónica o al menos fuertemente polar. Las moléculas cuyos electrones no son fácilmente polarizables son adsorbidas débilmente sobre sólidos iónicos. La capacidad máxima de una superficie para una adsorción química resulta mucho menor que la cantidad de adsorbato que necesitaría para formar una capa mono molecular. Por el contrario, mediante la adsorción de Van der Waals es posible adsorber cantidades mucho mayores, que llegan a formar capas cuyo espesor es de varias moléculas.

Como las variaciones de energía que acompañan la formación de enlaces químicos son más grandes, las variaciones de entalpía que acompañan a la adsorción química son valores fuertemente negativos, que se encuentran en el orden de -10 a -100 kcal/mol. La variación de entalpía de la adsorción de Van der Waals es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación, es decir del orden de -5 a -10 kcal/mol. En consecuencia el efecto de la temperatura de disminuir la cantidad de adsorbato es mayor en el caso de la adsorción activada que para la adsorción física.

La entalpía de adsorción depende de la extensión de la superficie cubierta, principalmente porque las partículas adsorbidas interactúan. Si las partículas se repelen mutuamente la entalpía de adsorción resulta menos exotérmica al aumentar el recubrimiento. Además, los estudios de difracción de electrones de baja energía muestran que si las partículas de adsorbato se repelen entre si se sitúan de un modo desordenado sobre la superficie hasta que las exigencias del empaquetamiento requieren orden, en cambio si se atraen tienden a agruparse en islas.

Una diferencia muy general y significativa entre ambas adsorciones se encuentra en la velocidad con que se alcanza el equilibrio. La adsorción química requiere un valor bien definido de energía de activación que corresponde a un proceso lento, es decir de velocidades de adsorción lentas, que en general son fuertemente afectadas por variaciones de temperatura, como sucede con las reacciones químicas.

Aunque se puede considerar que la adsorción de Van der Waals requiere cierta energía de activación, su valor es tan bajo que en general se puede suponer que el equilibrio es alcanzado en forma instantánea en la interfase y que las velocidades de adsorción física observadas se deben en gran parte a los fenómenos de difusión que acompañan a la adsorción.

En un mismo sistema se pueden encontrar ambos tipos de adsorción, aunque es frecuente que la temperatura para la cual cada tipo resulta sea diferente. En general, la adsorción de Van der Waals se reduce mucho a temperaturas que no son muy superiores a la temperatura crítica de la sustancia adsorbida. Al mismo tiempo, se necesitan en general temperaturas mucho mayores para que la adsorción activada se produzca a una velocidad significativa.

Para un mismo componente se ha observado que existe más de un tipo de adsorción activada simultánea sobre una misma superficie, presumiblemente debido a la existencia de diversos tipos de centros activos. Estos diferentes tipos de adsorción activada pueden tener eficiencias diferentes en diferentes intervalos de temperatura.

Por lo tanto, la adsorción de Van der Waals se caracteriza por tener altas velocidades de adsorción a temperaturas bajas, grandes cantidades de material adsorbido, calor de formación pequeño y un grado de especificidad relativamente bajo. Por otra parte, la adsorción activada o química se caracteriza por tener velocidades de adsorción bajas, energías de activación altas, pequeñas cantidades de material adsorbido, calor de formación elevado y un alto grado de especificidad.

La extensión y naturaleza de su superficie son de fundamental importancia para la eficiencia del sólido. En general es deseable que posea una gran superficie por unidad de masa o de volumen y que esa superficie sea relativamente accesible a la masa del adsorbato circulante, mediante poros o aberturas. Se puede aumentar la eficiencia del material adsorbente depositándolo sobre una superficie soporte de forma apropiada y gran superficie específica. El material adsorbente puede depositarse por impregnación con una solución, seguida por secado y calcinación. La alúmina activada se usa ampliamente como soporte.

Descripción del proyecto y objetivos

Los catalizadores son de amplia aplicación industrial. El relativamente bajo costo de los óxidos empleados, su alta estabilidad térmica y su posibilidad de reutilización por desorción con aire a altas temperaturas hace que estos materiales tengan interés industrial en reacciones a altas temperaturas donde debe aumentarse la eficiencia del catalizador, su vida útil y versatilidad.

Existe muy poca información actualmente sobre el comportamiento de superficies como los óxidos de metales de transición del primer período cuando se los somete a temperaturas entre 600 °C y 1000 °C, temperaturas a las que se trabaja normalmente en la industria, y se los pretende utilizar como catalizadores en reacciones de interés industrial. La propuesta de utilizar óxidos de metales como Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Hierro (Fe), Níquel (Ni), Cobalto (Co) y Molibdeno (Mo) se basa en su resistencia térmica y en sus diferentes propiedades en reacciones ácido-base y redox superficiales, además de las posibles sinergias entre ellas. Se incorpora el Molibdeno, del segundo período, a los fines de establecer una comparación.

La capacidad de adsorción de los óxidos metálicos depende de la fortaleza de distintos tipos de centros básicos y del número de ellos que haya en la superficie. Esta capacidad de adsorción de gases es función también de la temperatura, del tipo de gas que circula y del flujo. Para determinar esta capacidad, estos sólidos, luego de prepararse, deben caracterizarse antes y luego de su utilización a distintas temperaturas para evaluar las diferencias superficiales existentes provocadas por la exposición a altas temperaturas y distintos tiempos. Esto permite concluir para cada óxido las mejores condiciones de utilización en reacciones catalíticas que

impliquen adsorción de gases como etapa previa. La caracterización implica la determinación de Superficie BET, Difracción de Rayos X (DRX), análisis químicos por AAS para determinar la cantidad de metal presente y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).

Los objetivos del proyecto fueron los siguientes:

Objetivo general:

- Determinar la influencia de altas temperaturas sobre la actividad superficial de óxidos de metales de transición soportados.

Objetivos específicos:

- Determinar las variaciones en el área superficial de los distintos óxidos soportados (Isoterma BET).
- Analizar cómo afecta la temperatura a la estructura cristalina de los óxidos analizados (DRX).
- Verificar variaciones en la energía de enlace metal – oxígeno para los óxidos soportados sometidos a diferentes temperaturas (XPS).

Metodología. Preparación y caracterización de catalizadores

Luego de la búsqueda bibliográfica, comenzaron las tareas de laboratorio en los meses de octubre y noviembre de 2007, durante los cuales los estudiantes pesaron las sales correspondientes a los distintos metales de transición, calcinaron las sales obteniendo los óxidos, y calcinaron la γ -alúmina en todos los casos a 600 °C. Los óxidos obtenidos, soportados sobre alúmina, fueron enviados para análisis.

Los óxidos preparados son los de V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co y Mo debido a su resistencia térmica, ya que se los somete a las temperaturas con las que se trabaja normalmente en la industria. Se incorporó el Mo, que es del segundo período de transición, a efectos comparativos respecto al resto, que son del primer período.

La capacidad de adsorción de gases por la superficie de los óxidos es función de la temperatura, del tipo de gas que circula y del flujo. Para determinar esta capacidad, estos sólidos deben caracterizarse antes y después de su utilización a distintas temperaturas para evaluar las diferencias superficiales. La caracterización implica la determinación de superficie BET, Difracción de Rayos X (DRX), análisis químicos para determinar la cantidad de metal presente (absorción atómica, AAS) y Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS).

La Difracción de Rayos X consiste en el estudio de las estructuras cristalinas, mientras que el análisis de superficie BET es la medición de la superficie específica de cada óxido. La Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X (XPS), por su parte, consiste en incidir con radiación X sobre la muestra. Esta radiación es transferida a los electrones internos de los átomos presentes como energía cinética. Cuando los electrones son emitidos, esta energía cinética es medida por el equipo sabiéndose así las diferentes clases de átomos presentes en la muestra (análisis cualitativo). El área bajo la curva en el proceso de deconvolución de los picos obtenidos en el espectro nos brinda la relación cuantitativa entre las diferentes clases de átomos existentes en la superficie.

Los análisis de superficie BET y Difracción de Rayos X se realizaron en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral (Santa Fe, Argentina), mientras que los de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X y Espectroscopía de Absorción Atómica, en el laboratorio de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (Madrid, España).

Resultados de volumen de poro, distribución de tamaño de poro y superficie BET de los óxidos preparados

Para la determinación del área de superficie BET es deseable que los óxidos preparados tengan una alta superficie específica, la cual puede alcanzarse haciendo el tamaño de partícula muy pequeño y empleando material poroso, formando un gran número de canales muy finos o poros a través de las partículas. Para poros cilíndricos uniformes no intersectados, la relación entre el área superficial interna (S), el volumen del poro (V_p) y el radio de los poros (r) está dado por $S = 2 V_p / r_p$; los poros se dividen en tres grupos sobre la base de su medida: los superiores a 50 mm son macroporos, aquellos entre 2 y 50 mm son mesoporos y los menores que 2 mm son microporos.

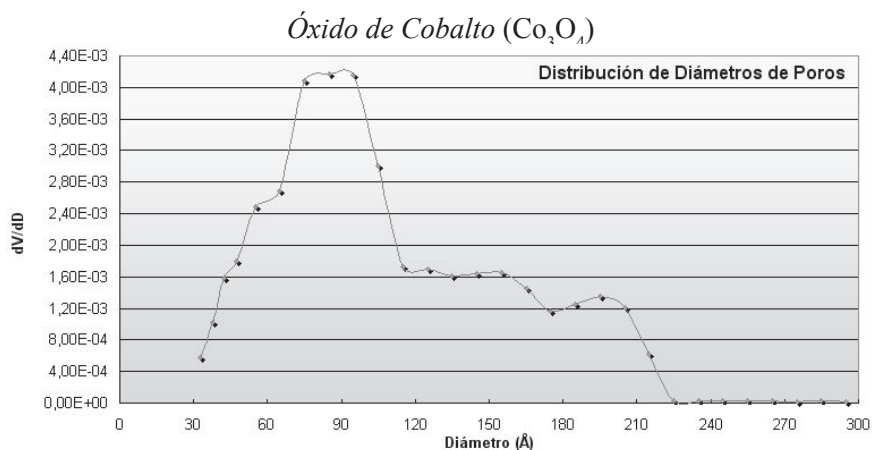
El método estándar para la determinación del área de superficie interna de un material poroso con áreas de superficies mayores a 1–2 m²/g se basa en la adsorción de N₂ a la temperatura del N₂ líquido (77 K). Cada molécula adsorbida ocupa un área comparable a su proyección en un plano (16,2 Å²). Al aumentar la presión, primero aumenta rápidamente la adsorción de N₂ y se estabiliza en una región en la cual ocurre la cobertura de monocapa y luego a presiones relativamente altas de N₂ ocurre el cubrimiento de nuevas capas por la condensación de N₂ líquido en los poros (isoterma típica de adsorción).

Se determinó la superficie específica por el método BET sobre muestras en el equipo volumétrico MICROMERITICS ASAP 2000. El gas de análisis utilizado fue nitrógeno. Las muestras de (0,5-0,7) g se desgasificaron a 200°C durante 20–72 h en corriente de helio. La superficie BET se determinó tomando datos a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,250.

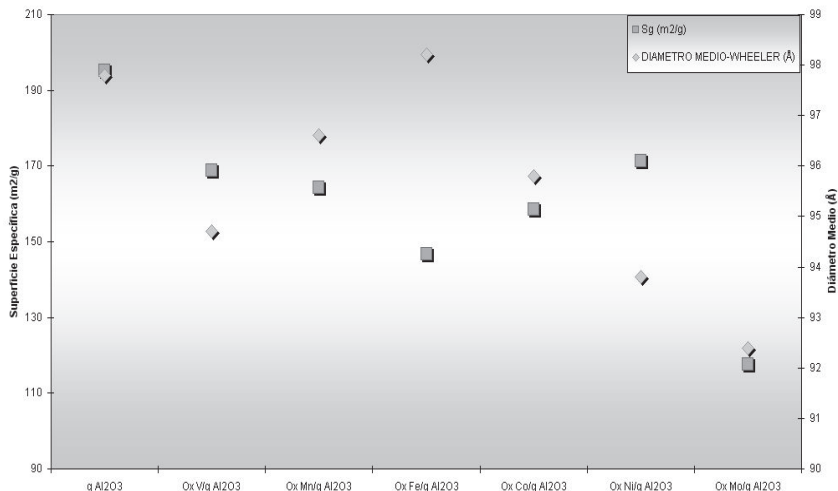
Resumen de resultados de óxidos tratados a 600°C

Catalizador	Sg (m2/g)	DIAMETRO MEDIO-WHEELER (Å)	VOLUMEN DE PORO (mL/g)	VOLUMEN DE PORO * 100 (mL/g)
γ Al2O3	195,09	97,8	0,4771	47,71
Ox V/γ Al2O3	168,94	94,7	0,4	40
Ox Mn/γ Al2O3	164,35	96,6	0,3971	39,71
Ox Fe/γ Al2O3	146,63	98,2	0,3601	36,01
Ox Co/γ Al2O3	158,47	95,8	0,3794	37,94
Ox Ni/γ Al2O3	171,34	93,8	0,4016	40,16
Ox Mo/γ Al2O3	117,72	92,4	0,272	27,2

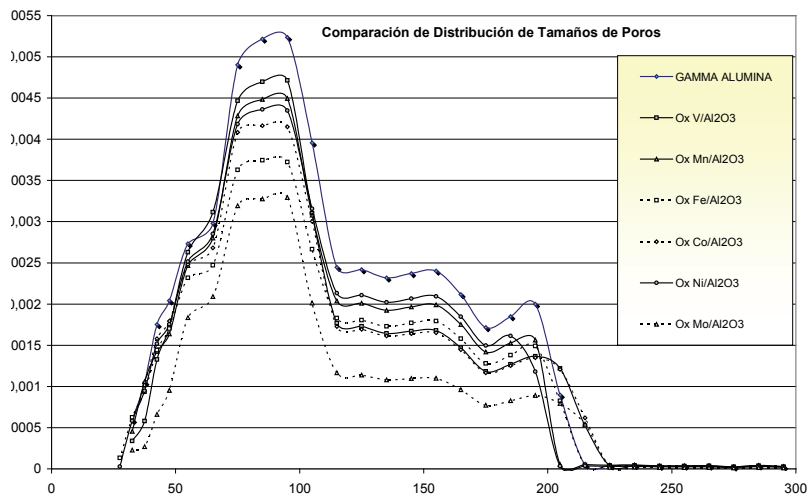
Distribución del tamaño de poro



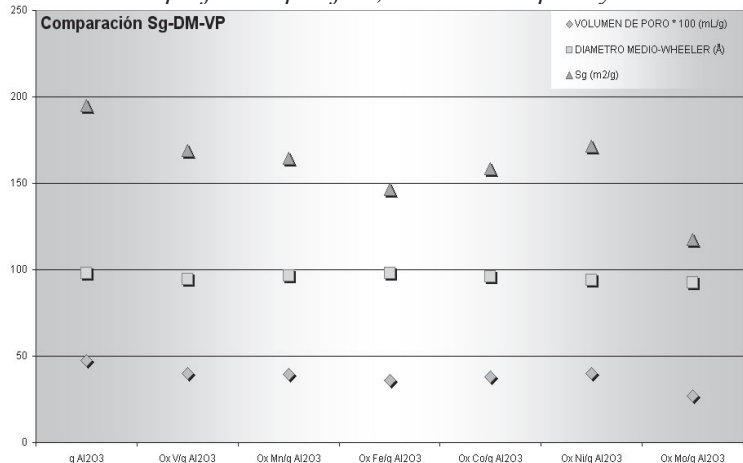
Comparación de superficie específica y diámetro medio de poro



Comparación de distribución de tamaño de poro



Comparación de superficie específica, diámetro de poro y volumen de poro



Análisis de Difracción de Rayos X

Esta técnica sirve para el estudio de las diferentes transformaciones de fase, así como para la determinación de las distintas estructuras cristalinas y el tamaño medio de cristal obtenido. La forma de los datos de Difracción de Rayos X que se obtienen de los polvos sometidos a estudio depende de la estructura que los cristales adopten. Esta estructura está definida por el tipo de celda, clase de cristal y la distribución de los diversos tipos de iones y moléculas que forman la celda unitaria.

El número y posiciones, en términos de 2θ , de las reflexiones dependientes de los parámetros celulares, clase de cristal, tipo de estructura de la celda y longitud de onda usada para coleccionar los datos, mientras que la intensidad de los picos depende del tipo de átomos presentes y sus posiciones. Como resultado de una enorme variación de diferentes estructuras que adoptan los materiales, casi todos los sólidos cristalinos tienen un único patrón de difracción en términos de las posiciones de las reflexiones observadas y el pico intensidad. La efectividad de la Difracción de Rayos X la ha transformado en la técnica más usada para la caracterización de sólidos inorgánicos policristalinos.

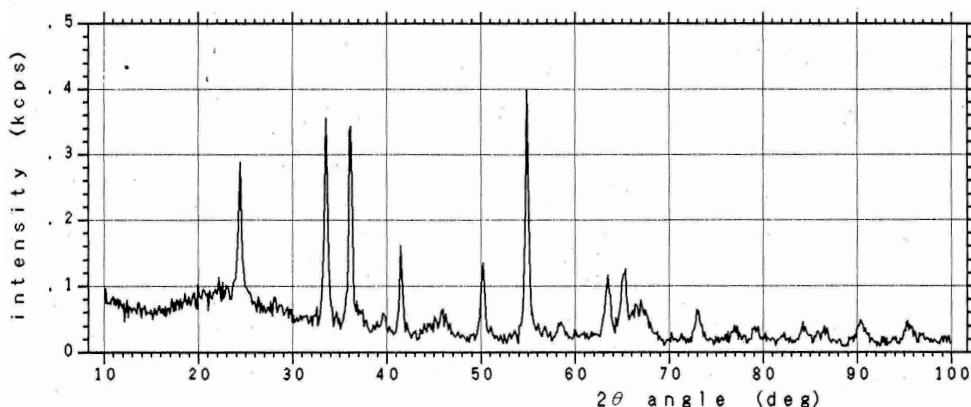
La caracterización por Difracción de Rayos X de las muestras de óxido de cobalto, óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de molibdeno, óxido de níquel y óxido de vanadio se realizó en un equipo marca Shimadzu con radiación CuK_α ($\lambda = 1,542\text{Å}$), voltaje de 30 kV y corriente de 40 mA. Se utilizó el modo de escaneo continuo con un tiempo prefijado de 1.0 segundo (1 muestreo por segundo).

La técnica utilizada fue la siguiente:

- se preparó una pastilla del óxido sobre un portamuestras de vidrio con una ventana circular de vidrio rugoso donde se forma la pastilla con ayuda de una espátula,
- se escanea la muestra con una velocidad de barrido de 4° por minuto entre 10° y 100° (ángulo 2θ),
- se identifica la zona donde se encuentran los picos principales y se realiza un barrido en dicha zona con una velocidad de 2° por minuto,
- se procesa el difractograma obtenido para determinar los d (distancia interplanar de los cristales) característicos de un compuesto y su intensidad relativa,
- se compararon el difractograma de la muestra con cartas patrones de difracción de los compuestos halladas en bibliografía, a fin de identificar la muestra usando los picos principales.

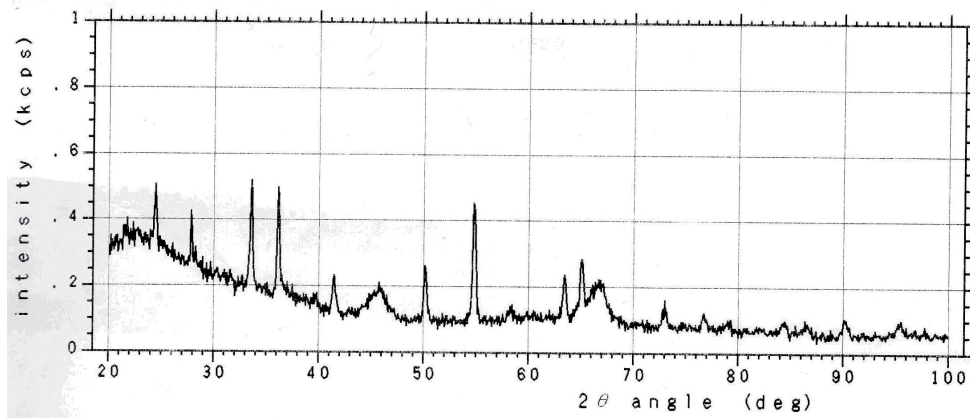
Análisis de muestras sometidas a 600°C

Óxido de cromo



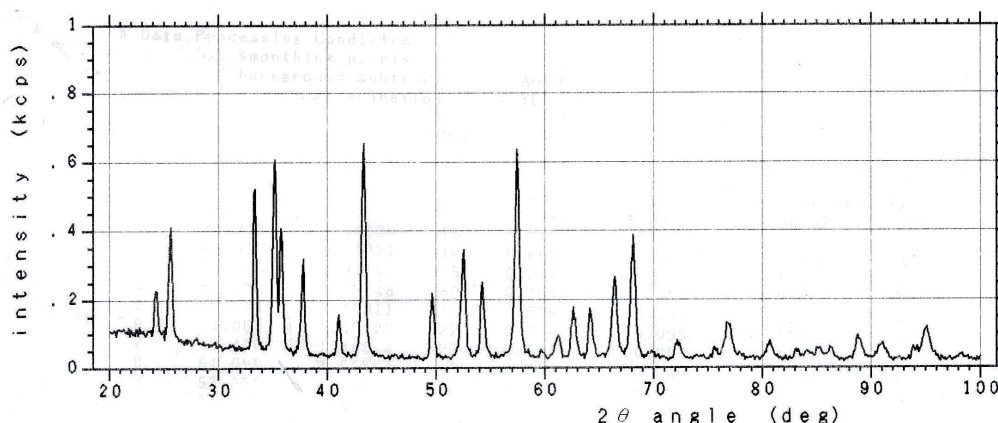
Análisis de muestras sometidas a 700°C

Óxido de cromo



Análisis de muestras sometidas a 900°C

Óxido de cromo



Análisis químico por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)

El estudio espectroscópico de átomos o de iones elementales con radiación ultravioleta y visible sólo se puede hacer en fase gaseosa, que es donde los átomos se encuentran bien separados entre sí. Por eso el primer paso en todos los procesos espectroscópicos atómicos es la atomización, proceso por el cual la muestra se volatiliza y descompone de forma que produce un gas atómico.

La AAS se basa en la atomización por llama: la radiación, emitida en rayas, procedente de un tipo especial de fuente externa atraviesa el cono interior de la llama, en la cual se encuentran las especies atómicas existentes resultantes de la volatilización de la muestra, pasa a través de un monocromador y llega a la superficie de un detector de radiación. Se usan fuentes que emiten rayas de radiación, de la misma longitud de onda que el pico de absorción del analito. Típicamente, el espectro de absorción de la radiación procedente de la fuente externa por las especies atómicas existentes en la llama presenta la forma de una serie de picos estrechos (líneas o rayas) que resultan de transiciones de un electrón desde el estado fundamental a un nivel energético superior. Los espectros de absorción de los átomos de metales alcalinos son mucho más sencillos que los de elementos con varios electrones externos. Los

espectros metálicos de los metales de transición se caracterizan por tener muchas rayas, que en algunos elementos pueden llegar a miles.

La absorción de radiación visible por los 18 elementos de las dos primeras series de transición se debe a transiciones de electrones entre orbitales *d* llenos y vacíos. Las diferencias de energía entre los orbitales *d* (y por lo tanto la posición correspondiente de los picos de absorción) depende del estado de oxidación del elemento y de su posición en la tabla periódica. Las líneas de absorción son típicas para cada átomo. Por tanto, esta técnica da información sobre la identidad y concentración de átomos en una muestra, independientemente de cómo están combinados. La AAS es una técnica que permite determinar cuantitativamente la composición atómica.

Análisis por XPS

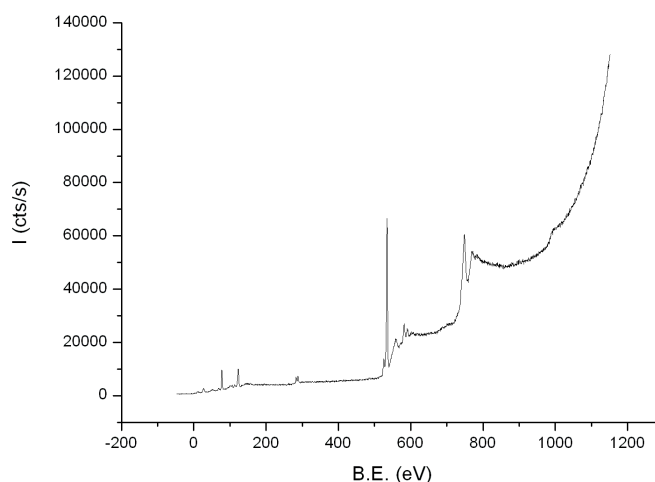
Consiste en incidir con radiación X sobre la muestra. Esta radiación es transferida a los electrones internos de los átomos presentes como energía cinética. Cuando los electrones son emitidos, esta energía cinética es medida por el equipo sabiéndose así las diferentes clases de átomos presentes en la muestra (análisis cualitativo). El área bajo la curva en el proceso de deconvolución de los picos obtenidos en el espectro nos brinda la relación cuantitativa entre las diferentes clases de átomos existentes en la superficie.

La técnica XPS permite detectar cuali- y cuantitativamente qué átomos y cuántos hay en una superficie y el estado de oxidación de los mismos. Es el método de caracterización de superficies más utilizado en la actualidad. La razón es que esta técnica genera un alto contenido de información y es flexible para ser utilizada en una gran variedad de muestras. Permite la identificación de todos los elementos presentes, con excepción del hidrógeno y el helio.

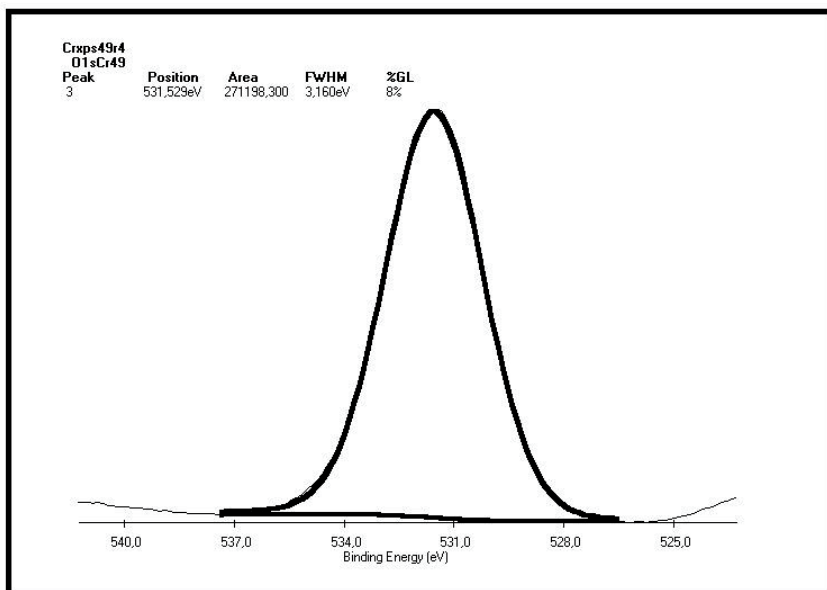
La técnica está basada en el efecto fotoelectrónico, el cual consiste en la emisión de electrones de la superficie de un sólido. En 1954, el Prof. Siegbahn propuso el primer espectrómetro electrónico de alta resolución para determinar electrones irradiando la superficie de un sólido con Rayos X. En 1969, se realizó en Estados Unidos el primer instrumento XPS monocromático comercial. XPS también es una técnica útil para caracterizar los enlaces químicos y cuantificar la contaminación superficial generada en los procesos de fabricación.

Análisis de muestras sometidas a 600°C

Catalizador sin utilizar. Óxido de cromo soportado. Barrido de todo el espectro



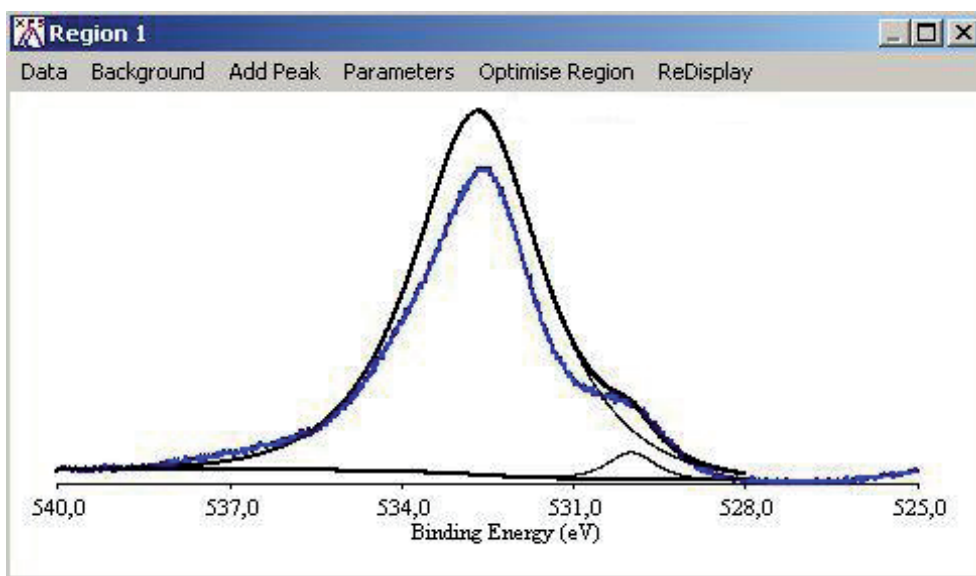
Óxido de cromo. O1s



Análisis de muestras sometidas a 700°C

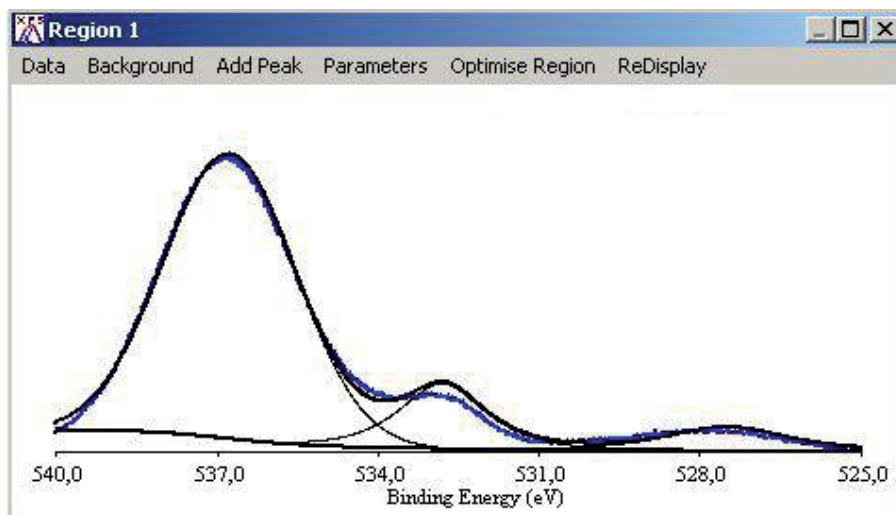
Aclaración: Dado el alto costo de realización de los análisis por XPS, se decidió trabajar solamente sobre el óxido de cromo (a 700°C y 900°C), ya que de la bibliografía se desprende que es el que tiene mejores aptitudes para su uso como retenedor de gases. La energía de unión para el cromo en Cr_2O_3 es de 576,6 eV y para el O_2 , en la misma sustancia, 530,2 eV (National Institute of Standards and Technology)¹.

Óxido de cromo. O1s (véase Anexo 3, XPS 700C, Archivo 1)



Análisis de muestras sometidas a 900°C

Óxido de cromo. O1s



Conclusiones

- En la siguiente tabla se sintetizan los resultados obtenidos en la caracterización de los óxidos soportados:

Óxido soportado	AAS	DRX	Estructura cristalina	BET (600°C)	BET (otras temperaturas)	
Vanadio	7,79 % (como V)	V ₂ O ₅	Orto-rómbica	168,94 m ² /g		
Cromo	7,62 % (como Cr)	Cr ₂ O ₃	Romboédrica	165,00 m ² /g	800°C: 149 m ² /g	900°C: 124 m ² /g
Manganeso	9,91% (como Mn)	Mn ₂ O ₃	Cúbica	164,35 m ² /g		
Hierro	8,49 % (como Fe)	Fe ₂ O ₃	Romboédrica	146,63 m ² /g		
Níquel	9,87 % (como Ni)	NiO	Cúbica	171,34 m ² /g		
Cobalto	10,40 % (como Co)	Co ₃ O ₄	Cúbica	158,47 m ² /g		
Molibdeno	11,5 % (como Mo)	MoO ₃	Orto-rómbica	117,72 m ² /g		
γ-alúmina		Al ₂ O ₃	Cúbica	195,09 m ² /g		

- La superficie específica del óxido de cromo se reduce significativamente cuando se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición a la misma (véase tabla en el apartado 3.1.2., p. 12). No se pudo comprobar si ese comportamiento es general para los otros óxidos por las razones que se exponen en el apartado 6.

- El análisis por AAS de los óxidos preparados indican que el porcentaje de metal obtenido en el óxido está dentro de lo esperado (aproximadamente 10 %).

- En la siguiente tabla se sintetizan los resultados obtenidos por DRX:

Óxido soportado	Temperatura (en °C)	Cristalinidad (%)
Cobalto	700	81,5
	900	96,3
Hierro	700	82,0
	900	94,4
Cromo	700	85,0
	900	97,2
Manganeso	700	93,2
	900	95,9
Níquel	700	84,2
	900	93,8
Molibdeno	700	81,7
	900	84,4
γ -alúmina	700	67,9
	900	74,8

- El análisis por DRX indica que a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento aumenta el porcentaje de cristalinidad para todos los óxidos.

- El análisis XPS muestra que existe un incremento en la energía de enlace para el O1s del óxido a medida que aumenta la temperatura de tratamiento (531 eV a 600°C y 537 eV a 900°C). Algo similar ocurre con el Cr2p (577eV a 600°C y 583 eV a 900°C). Esto indica que es probable que haya dos especies, Cr₂O₃ y CrO₃, en diferentes proporciones a medida que se incrementa la temperatura, lo cual podría deberse a una oxidación del cromo desde +3 hasta +6 en superficie. Esto podría explicar la diferencia que existe en el DRX del óxido de cromo a 600°C con el de 700°C y 900°C, atribuible a la presencia de más de un óxido a mayores temperaturas.

- Los óxidos de metales de transición soportados en alúmina disminuyen su capacidad para retener gases a medida que la temperatura se incrementa entre 600°C y 900°C y aumenta el tiempo de tratamiento, dado que disminuye su superficie específica y existe reducción en el tamaño de poros por cristalización, lo que disminuye la capacidad de adsorción de los óxidos por fisisorción.

Reconocimiento

El autor agradece la participación de los alumnos Román V. Aríngoli, Romina N. Astrada, Carolina Blanco, Julieta Delmoro, María Eugenia Di Vito, Evelina G. Forcadell, Celina Gamero, Evangelina M. Gómez, María F. Magadán, Rodrigo Maldonado Fernández, Jorgelina Montesanto, Agustina Leda Torné. Los mismos durante el ciclo lectivo 2007 cursaron tercer año de Ingeniería en Tecnología de los Alimentos, aprobaron el curso de Metodología de la Investigación y se desempeñaron como asistentes de investigación, participando activamente en las tareas de laboratorio y en todas las que el proyecto requirió.

Recibido: 24/06/10. Aceptado: 23/11/10

NOTAS

1 Resultados de experiencias realizadas en 2009 en el Laboratorio de la Facultad de Ciencias de la UNED, Madrid.

BIBLIOGRAFÍA

- Anacleto, Nathaniel; Ostrovski, Oleg. "Solid-State Reduction of Chromium Oxide by Methane-Containing Gas", en *Metallurgical and Materials Transactions B*, August 2004, Vol. 35, nº 4, pp. 609-615.
- Balint, Ioan; Miyazaki, Akane; Aika, Ken-Ichi. "The relevance of Ru nanoparticles morphology and oxidation state to the partial oxidation of methane", en *Journal of Catalysis*, November 2003, Vol. 220, nº 1, 15, pp. 74-83.
- Chen, C.-L.; Wang, C.-H.; Weng, H.-S. "Supported transition-metal oxide catalysts for reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur", en *Chemosphere*, August 2004, Vol. 56, nº 5, pp. 425-431.
- Dunn, Joseph P.; Stenger, Harvey G.; Wachs, Israel E. "Oxidation of SO₂ over Supported Metal Oxide Catalysts", en *Journal of Catalysis*, January 1999, Vol. 181, nº 2, pp. 233-243. Academic Press.
- Dunn, Joseph P.; Stenger Jr, Harvey G.; Wachs, Israel E. "Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction kinetics", en *Catalysis Today*, June 1999, Vol. 51, nº 2, pp. 301-318.
- Hartmann, N.; Biener, J.; Madix, R.J. "Monitoring the interaction of sulfur dioxide with a TiO₂(110) surface at 300 K by scanning tunneling microscopy", en *Surface Science*, May 2002, Vol. 505, nº 1-3, pp. 81-93.
- Flytzani-Stephanopoulos, Maria; Tianli Zhu; Yue Li. "Ceria-based catalysts for the recovery of elemental sulfur from SO₂-laden gas streams", en *Catalysis Today*, November 2000, Vol. 62, nº 2-3, pp. 145-158.
- Laperdrix, E.; Sahibed-Dinec, A.; Costentinb, G.; Saura, O.; Bensitelc, M.; Nédezd, C.; Mohamed Saade, A. B.; Lavalley, J. C.. "Reduction of sulfate species by H₂S on different metal oxides and promoted aluminas", en *Applied Catalysis B: Environmental*, April 2000, Vol. 26, nº 2, pp. 71-80.
- Mowery, Deborah L.; McCormick, Robert L.. "Deactivation of alumina supported and unsupported PdO methane oxidation catalyst: the effect of water on sulfate poisoning", en *Applied Catalysis B: Environmental*, November 2001, Vol. 34, nº 4, 28, pp. 287-297.
- Paik, Sang Cheol; Chung Jong Shik. "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co--Mo/Al₂O₃", en *Applied Catalysis B: Environmental*, February 1995, Vol. 5, nº 3, pp. 233-243.
- Paik, Sang Cheol; Chung, Jong Shik. "Selective hydrogenation of SO₂ to elemental sulfur over transition metal sulfides supported on Al₂O₃", en *Applied Catalysis B: Environmental*, May 1996, Vol. 8, nº 3, pp. 267-279.
- Smirnov, M.Y.; Kalinkin A.V.; Pashis A.V.; Sorokin A.M.; Noskov A.S.; Bukhtiyarov V.I.; Kharas K.C.; Rodkin M. A. "Comparative XPS Study of Al₂O₃ and CeO₂ Sulfation in Reactions with SO₂, SO₂ + O₂, SO₂ + H₂O, and SO₂ + O₂ + H₂O", en *Kinetics and Catalysis*, July 2003, Vol. 44, nº 4, pp. 575-583.
- Solymosi, F.; Raskób, J.; Pappb, E.; Oszkób, A.; Bánságib, T. "Catalytic decomposition and oxidation of CH₃Cl on Cr₂O₃-doped SnO₂", en *Applied Catalysis A: General*, October 1995, Vol. 131, nº 1, pp. 55-72.
- Tsyrlukovb, P. G.; Kovalenkob, O. N.; Goginb, L. L.; Starostinab, T. G.; Noskova, A. S.; Kalinkinb, A. V.; Krukovab, G. N.; Tsybulyab, S. V.; Kudryab, E. N.; Bubnovb, A. V. "Behavior of some deep oxidation catalysts under extreme conditions. I. Comparison of resistance to thermal shock and SO₂ poisoning", en *Applied Catalysis A: General*, February 1998, Vol. 167, nº 1, pp. 31-37.
- Wang, C.-H.; Lin, S.-S. "Study on Catalytic Incineration of Methane Using Cr₂O₃/gamma-Al₂O₃ as the Catalyst", en *Journal of Environmental Science and Health Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 2004, Vol. 39, nº 6, pp. 1631-1642.
- Wang, Ching-Huei; Lin, Shiow-Shyung; Sung, Pei-Chang; Weng, Hung-Shan. "Catalytic reduction of SO₂ over supported transition-metal oxide catalysts with C₂H₄ as a reducing agent", en *Applied Catalysis B: Environmental*, February 2003, Vol. 40, nº 4, pp. 331-345.
- Waqifa, M.; Pieplua, A.; Saura, O.; Lavalleya, J. C.; Blanchardb, G. "Use of CeO₂---Al₂O₃ as a SO₂ sorbent", en *Solid State Ionics*, February 1997, Vol. 95, nº 1-2, pp. 163-167.
- Watson, Junko M.; Ozkan, Umit S. "Spectroscopic characterization of surface species in deactivation of sol-gel Gd-Pd catalysts in NO reduction with CH₄ in the presence of SO₂", en *Journal of Catalysis*, July 2003, Vol. 217, nº 1, pp. 1-11.
- Wang, Xiang; Xie, You-Chang. "Total oxidation of CH₄ on Sn-Cr composite oxide catalysts", en *Applied Catalysis B: Environmental*, December 2001, Vol. 35, nº 2, pp. 85-94.

- Xiao, L.; Sun, K.; Yang, Y.; Xu, X. "Low-Temperature Combustion of CH₄ over CeO₂-MO_x Solid Solution (M = Zr⁴⁺, La³⁺, Ca²⁺, or Mg²⁺)", en *Catalysis letters*, June 2004, Vol. 95, n° 3-4, pp. 151-155.
- Zhangl, Xunli; Hayward, David O.; Lee, Colleen; Mingos, D. M. P. "Microwave assisted catalytic reduction of sulfur dioxide with methane over MoS₂ catalysts", en *Applied Catalysis B: Environmental*, September 2001, Vol. 33, n° 2, pp. 137-148.
- Zhu, Tianli; Kundakovic, Ljijana; Dreher, Andreas; Flytzani-Stephanopoulos, Maria. "Redox chemistry over CeO₂-based catalysts: SO₂ reduction by CO or CH₄", en *Catalysis Today*, April 1999, Vol. 50, n° 2, pp. 381-397.
- Zhu, Tianli; Dreher, Andreas; Flytzani-Stephanopoulos, Maria. "Direct reduction of SO₂ to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts", en *Applied Catalysis B: Environmental*, June 1999, Vol. 21, n° 2, pp. 103-120.