

Síntesis y caracterización de catalizadores de platino soportados sobre CeO₂-arcilla

Jeannette Zárraga^{1*}, *María Teresa Gudiño*¹, *Francisco Domínguez*¹, *Víctor Ferrer*¹,
*Eduardo González*¹, *Dora Finol*¹, *Alexander Moronta*¹ e *Ismael González*²

¹Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. P.O. Box 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela. ²Laboratorio de Análisis de Superficies, Gerencia de Investigación Estratégica en Refinación, PDVSA-Intevep, Los Teques 1201, Venezuela.

Recibido: 16-04-2012 Aceptado: 29-10-2012

Resumen

Se prepararon catalizadores de Pt soportados sobre compuestos de ceria-arcilla. Los soportes se obtuvieron mediante el tratamiento de una arcilla sintética (TS1) con una solución acuosa de cloruro de cerio y un surfactante no iónico (IGEPAL CO 720). Posteriormente, los sólidos fueron calcinados a 500°C (CeO₂-TS500) y 700°C (CeO₂-TS700), para remover el surfactante. Los catalizadores se obtuvieron mediante la incorporación del Pt a los soportes por impregnación a humedad incipiente, utilizando una solución acuosa de H₂PtCl₆.6H₂O. Los soportes y los catalizadores fueron caracterizados mediante XRF, BET, XRD, TPR y XPS. Los sólidos sintetizados presentaron altos contenidos de ceria (alrededor de 40% p/p) y moderadas áreas superficiales, dependiendo de la temperatura de calcinación del soporte. De los análisis de XPS y TPR se evidencia la presencia de diferentes especies de CeO_x superficial en estos sólidos.

Palabras clave: catalizadores de tres vías, ceria, arcilla, TS1, TPR, XPS.

Synthesis and characterization of platinum based catalysts supported on CeO₂-clay

Abstract

Platinum catalysts supported on ceria-clay compounds were synthesized. The supports were prepared by treatment of synthetic clay (TS1) with an aqueous solution of cerium chloride and a non-ionic surfactant (IGEPAL CO 720). In order to remove the surfactant, the solids were calcined at 500°C (CeO₂-TS500) and 700°C (CeO₂-TS700). Platinum was then incorporated into the solid by mean of incipient wetness impregnation using an aqueous solution of H₂PtCl₆.6H₂O. The supports and catalysts were characterized by XRF, BET, XRD, TPR and XPS techniques. The synthesized solids showed high ceria contents (approximately 40 wt%) and moderates surface area values, depending on the calcination temperature. XPS and TPR analysis evidenced the formation of different CeO_x species on the surface.

Keywords: three way catalysts, ceria, clay, TS1, TPR, XPS.

* Autor para la correspondencia: jjzarraga@hotmail.com; jzarraga@fing.luz.edu.ve

Introducción

La contaminación atmosférica es un problema mundial generado por múltiples causas, siendo una de las principales fuentes la emisión de gases tóxicos (CO, NO_x, hidrocarburos) proveniente de los combustibles consumidos en los vehículos a motor. En las últimas décadas se han implementado estrictas regulaciones ambientales (p.ej. Euro I-V) en las que los límites de emisión de estos gases son cada vez menores, por lo que la industria automotriz enfrenta nuevos desafíos para el cumplimiento de estas regulaciones (1). Después de varios desarrollos tecnológicos para el control de la emisión de los gases contaminantes a la atmósfera, se encontró que los convertidores catalíticos reducen simultáneamente los tres principales contaminantes de las emisiones de los automóviles, por lo cual se conocen como catalizadores de tres vías (TWC por sus siglas en inglés). Los TWC están constituidos principalmente por un soporte (alúmina o cualquier otro material cerámico), un promotor redox (CeO₂) y algunos metales nobles (Pt, Pd, Rh) (1).

Estos catalizadores han demostrado ser una alternativa para la conversión de estos gases tóxicos en gases no contaminantes (H₂O, CO₂, N₂) (1, 2). Se han reportado numerosos estudios para mejorar y determinar las funciones exactas de cada componente. El óxido de cerio (CeO₂, ceria) juega un papel multifuncional en los catalizadores de tres vías ya que almacena o libera oxígeno, debido a su facilidad de cambiar de estado de oxidación de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y viceversa; además, mejora la dispersión del metal activo, estabiliza el área superficial del soporte y promueve las necesarias reacciones de desplazamiento de agua y reformación con vapor (3). Debido a estas características, el CeO₂ se emplea como promotor redox de materiales con áreas superficiales elevadas, tales como alúmina, sílice, arcillas y zeolitas, entre otros (4-7). Recientemente, Ramaswamy y col. (8), reportaron la prepara-

ción, caracterización y actividad catalítica de nanocompuestos de CuO-CeO₂ soportados sobre una montmorillonita pilareada con aluminio. Con estos sólidos se obtuvieron altas conversiones de CO y una buena reducibilidad de las especies de óxido de cobre. Este trabajo demostró que los nanocompuestos con fases de CeO₂ poseen características adecuadas como soportes catalíticos para promover las reacciones de óxido-reducción típicas de los catalizadores de tres vías.

De igual manera, una nueva familia de sólidos mesoporosos, conocidos como "compuestos de arcilla nanoestructurados", que poseen elevadas áreas superficiales, tamaños de poro grande y buena dispersión de la fase de óxido metálico soportado (9, 10), se han obtenido mediante tratamientos hidrotérmicos y surfactantes no-iónicos. Estos métodos podrían permitir la formación de nanopartículas de ceria dispersas en la arcilla, que evitarían la pérdida de superficie activa por sinterización a las altas temperaturas a las que son sometidos en condiciones de operación los catalizadores de tres vías (11).

Aunque los TWC han demostrado ser eficientes para la conversión de los gases tóxicos emitidos por los automóviles, se continúa en la búsqueda permanente de nuevos componentes que mejoren la conversión de los contaminantes en productos inocuos al ambiente. En este sentido, y en vista de las propiedades únicas del CeO₂ y a la alta área superficial que presentan las arcillas, en esta investigación se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de Pt soportados sobre compuestos de CeO₂-arcilla como posibles catalizadores de tres vías.

Materiales y métodos

Síntesis de los compuestos Pt/CeO₂-TS

Los compuestos de ceria-arcilla, de aquí en adelante CeO₂-TS, se sintetizaron a partir de una arcilla sintética esmectita TS1

(CO-OP Chemical Co, Ltd, Japón) empleando un procedimiento similar al reportado por Zhu y Lu (12). La arcilla (2.5 g) se dispersó, mediante agitación por 2 h, en agua desionizada (40 mL). A la mezcla dispersa se le añadieron 5 g de polioxietileno nonilfenileter (Igepal CO-720, Aldrich) bajo agitación constante por 2 h. Posteriormente, se adicionaron 10 ml de una solución acuosa de CeCl₃ (1 M, Aldrich, 99,9%) manteniendo la agitación por 2 h a temperatura ambiente, con la finalidad de obtener un sólido con alto contenido de ceria. La suspensión resultante se agitó por 48 h a 100°C, en un autoclave de acero inoxidable. El sólido obtenido se lavó cinco veces con agua desionizada. Posteriormente, el sólido se secó a 75°C en una estufa por 2 h, y se dividió en dos porciones las cuales se calcinaron a 500°C y 700°C, respectivamente, por un tiempo de 20 h en flujo de aire sintético (AGA). Para la calcinación se empleó una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los sólidos obtenidos se denotaron CeO₂-TS500 y CeO₂-TS700, respectivamente.

Seguidamente, los soportes obtenidos, CeO₂-TS500 y CeO₂-TS700, se impregnaron a humedad incipiente, con una solución acuosa de H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich) al 5% p/v, para obtener sólidos con un contenido nominal de Pt de 1% p/p. Finalmente, los sólidos resultantes denominados Pt/CeO₂-TS500 y Pt/CeO₂-TS700, respectivamente, se secaron a 75°C por 12 h.

Caracterización de catalizadores

La composición química de los materiales sintetizados se determinó mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF), empleando un instrumento Shimadzu EDX-700HS.

Para el estudio de las propiedades texturales (área superficial, área de micro y mesoporos, diámetro y volumen de poro) se utilizó el equipo Micromeritics ASAP 2010. Se emplearon 0,1 g de las muestras secadas a 200°C por 1 h en vacío antes del análisis. El

área superficial se calculó usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y el área superficial de microporos (S_{micro}) se determinó por el método t-plot.

Los diagramas de difracción de rayos X (XRD) de los materiales bajo estudio se obtuvieron empleando un Difractómetro Bruker D8 Focus, operando a 40 mV y 40 mA y a una velocidad de barrido de 2° min⁻¹, usando la radiación Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm).

Las medidas de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron empleando un reactor de cuarzo colocado en un horno eléctrico, de temperatura y velocidad de calentamiento controlable, unido a una serie de válvulas reguladoras/conmutadoras de flujo, con la salida acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD). La muestra (0,1 g) se secó a 120°C por 1 h bajo flujo de Ar (30 ml/min, Praxair, 99,998%) y se dejó enfriar en el mismo gas hasta temperatura ambiente. Luego, el flujo de gas se conmutó a una mezcla H₂ (5,225%)/Ar (Praxair) durante 15 min a temperatura ambiente, para estabilizar la señal del detector. Finalmente, se inició el programa de calentamiento desde 25°C hasta 950°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El contenido elemental cualitativo y el estado de oxidación de las especies en la superficie de las muestras se determinó mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-x (XPS), empleando un analizador de energía cinética Specs, modelo Phoibos 150 y radiación no-monocromatizada proveniente de un ánodo de Al K α (1486,6 eV). Las muestras se analizaron sin tratamiento previo. Los espectros de XPS se evaluaron en un rango de energía de enlace comprendido entre 0 y 1350 eV y se estudiaron los espectros de alta resolución en las regiones del Ce 3d.

Resultados y discusión

La composición química de los sólidos estudiados se presenta en la tabla 1. Los resultados muestran que el contenido del CeO₂

Tabla 1
Composición química (% p/p) de los soportes y catalizadores

Catalizador	SiO ₂	MgO	CeO ₂	PtO ₂	*Otros
Arcilla TS1	69.4	30.3	-	-	0.3
CeO ₂ -TS500	49.3	10.7	40.0	-	-
CeO ₂ -TS700	50.5	10.8	38.7	-	-
Pt/CeO ₂ -TS500	48.0	8.1	42.9	0.9	-
Pt/CeO ₂ -TS700	49.7	10.4	38.6	1.2	-

*Trazas de Fe₂O₃, CaO, K₂O, TiO₂, MnO, CuO.

Tabla 2
Área superficial de los soportes y catalizadores

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	Dp (nm)	Vp (cm ³ /g)
Arcilla TS1	454	97	356	1.3	0.3
CeO ₂ -TS500	363	18	345	4.1	0.4
CeO ₂ -TS700	262	25	236	4.4	0.3
Pt/CeO ₂ -TS500	339	31	307	4.0	0.3
Pt/CeO ₂ -TS700	260	93	167	3.4	0.2

en los sólidos sintetizados fue alrededor de 40%, indicando una gran incorporación del óxido en la estructura de la arcilla. Los catalizadores Pt/CeO₂-TS presentan un contenido de platino cercano al valor nominal (1%). Sobre las propiedades texturales reportadas en la tabla 2, se observa que el área superficial de la TS1 (454 m²/g) disminuyó con la incorporación de cerio y la calcinación del pre-catalizador (20% a 500°C y aproximadamente 40% a 700°C). Luego de la impregnación de los catalizadores con el Pt, se observó adicionalmente otra leve disminución del área de la muestra calcinada a 500°C, mientras que para el sólido calcinado a 700°C el área en cambio se mantuvo prácticamente constante. Además se observa en los sólidos Pt/CeO₂-TS un aumento del área de los microporos a expensas de los mesoporos.

En general, todos los catalizadores fueron predominantemente mesoporosos con volumen de poro constante y diámetro de poro alrededor de 4,2 nm, siendo el cataliza-

dor de Pt/CeO₂-TS700 el que presentó menor diámetro. Estos resultados indican que la calcinación a altas temperatura (700°C) produjo una contracción del tamaño de poro por colapso de la mesoestructura, generando un sólido con menor área superficial y mayor área de microporos. El catalizador Pt/CeO₂-TS700 mostró una disminución de los mesoporos con un aumento considerable en el área de microporos. Esto indica que durante la impregnación del CeO₂-TS700 con el platino se produjo una disminución del volumen de poro por deposición de partículas del metal.

Las isoterms de adsorción-desorción de los catalizadores (no mostradas) fueron características de sólidos mesoporosos (isoterms Tipo IV) (13, 14). El volumen adsorbido por los sólidos disminuyó con el incremento de la temperatura de calcinación, lo que puede sugerir el posible colapso de la estructura de la arcilla a elevadas temperaturas.

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos X de la TS1 calcinada a 550°C y de los sólidos sintetizados. La arcilla TS1 (figura 1a) muestra los picos característicos a 19,7°; 34,5° y 59,7° correspondientes a los planos (003), (104) y (211) de las especies de MgO-SiO₂ (14). Estas señales no se encuentran presentes en los catalizadores, lo que sugiere que la impregnación de la arcilla con una solución de CeCl₃ y posterior calcinación a 500°C (figura 1b) y 700°C (figura 1d) produjo cambios estructurales en la arcilla, que pudieran ser atribuidos a la destrucción de las láminas de la arcilla durante la preparación de los catalizadores, produciendo especies de CeO₂ amorfas, por lo que no fueron perceptibles los planos característicos del CeO₂ por XRD. Además, el pH ácido durante la síntesis, pudo haber removido parte del magnesio y el silicio de la estructura original de la arcilla.

La temperatura de calcinación de las muestras CeO₂-TS, produjo cambios estructurales en los sólidos sintetizados. La muestra CeO₂-TS700 (figura 1d) mostró picos de difracción a 28,2; 32,9; 47,2 y 56,2°, característicos de cristales de CeO₂ en la estructura cúbica tipo fluorita, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) (15,16). Estos resultados indican que

la temperatura de calcinación de la muestra a 700°C estaría produciendo la aglomeración o sinterización de los cristales de cerio, obteniendo cristales de mayor tamaño.

El difractograma del Pt/CeO₂-TS500 (figura 1c) no mostró los planos correspondientes a especies de Pt, lo que pudiera sugerir que la impregnación con el H₂PtCl₆ produjo partículas de Pt muy pequeñas que se encuentran bien dispersas sobre la superficie del CeO₂-TS, por lo que no pueden ser detectadas por XRD (17). Santos y col. (18), reportaron que independientemente de la temperatura de tratamiento de los soportes, las partículas de Pt están bien dispersas sobre la superficie de las muestras después de la calcinación a 500°C. Además, observaron que las líneas de difracción del CeO₂ con estructura tipo fluorita están más definidas a elevadas temperaturas de calcinación, sugiriendo una progresiva cristalización del CeO₂ sobre la superficie de los soportes.

Muchos procesos ocurren durante la calcinación: pérdida de agua enlazada químicamente y CO₂, modificación de la textura por sinterización, modificación de la estructura, generación de fase activa y estabilización de propiedades mecánicas (19). De acuerdo a esto, los difractogramas pre-

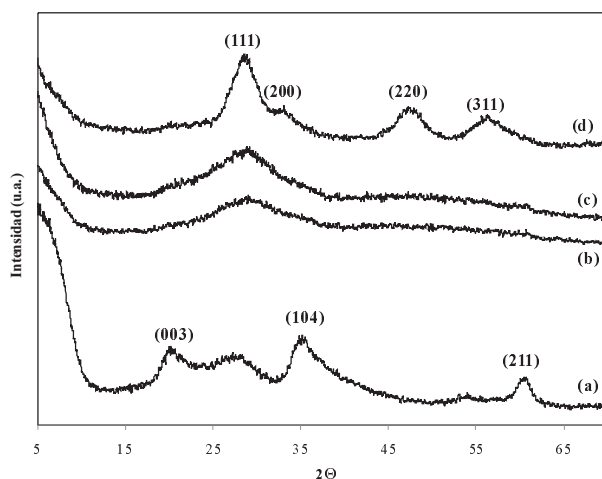


Figura 1. Patrones de XRD para las muestras (a) TS1, (b) CeO₂-TS500, (c) Pt/CeO₂-TS500, (d) CeO₂-TS700.

sentados muestran comportamientos distintos de los sólidos por efecto de la temperatura de calcinación.

En la figura 2 se presentan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores sintetizados y la arcilla sintética TS1 (figura 2a), la cual no mostró señal de reducción. El perfil del sólido de referencia Pt/CeO₂ (figura 2b) presenta tres señales a 210, 570 y 920°C. La primera señal a 210°C, es atribuida a la reducción del platino interaccionando con el CeO₂ superficial; la señal a 570°C (poco intensa) se atribuye a la reducción del óxido de cerio superficial y la última señal de mayor intensidad a 920°C, es debida a la reducción del óxido de cerio másico por eliminación de aniones O²⁻ de la estructura fluorita del CeO₂ para formar Ce₂O₃. El pico correspondiente al óxido de cerio másico se encuentra a una temperatura superior que la reportada por otros autores (20, 21), lo cual puede ser explicado por la dificultad de transferir oxígeno de la estructura interna del sólido a la superficie reducida de Pt-CeO_x, tal y como ha sido reportado en otros trabajos (18, 22).

El efecto de la temperatura de calcinación de las muestras, se evidencia en la gran diferencia entre los perfiles de reducción de los sólidos CeO₂-TS (figura 2c y 2e) y Pt/CeO₂-TS (figura 2d y 2f) calcinados a 500°C y 700°C. El perfil de TPR del catalizador Pt/CeO₂-TS500 (figura 2d) presenta dos señales bien definidas a 158°C y 365°C y un hombro a 236°C. Estas señales se encuentran a menores temperaturas que en el CeO₂-TS500 (que solo mostró un pico a 510°C correspondiente a la reducción del CeO₂ superficial y másico (18)) lo que indica que la reducción del cerio másico en este sistema (Pt/CeO₂-TS500) se ve mejorada por la presencia del metal (1). Las dos señales a bajas temperaturas son atribuidas a la reducción de especies de Pt (1, 21). El pico a 158°C es asignado a la reducción de especies de óxidos de Pt con una débil interacción con el soporte. El hombro a 236°C está asociado a una fuerte interacción metal-soporte con una posible contribución de la reducción del CeO₂ superficial (2, 24) y el pico a mayor temperatura (365°C) corresponde al CeO₂ másico que fue reducido a más bajas temperaturas, sugiriendo que la reduc-

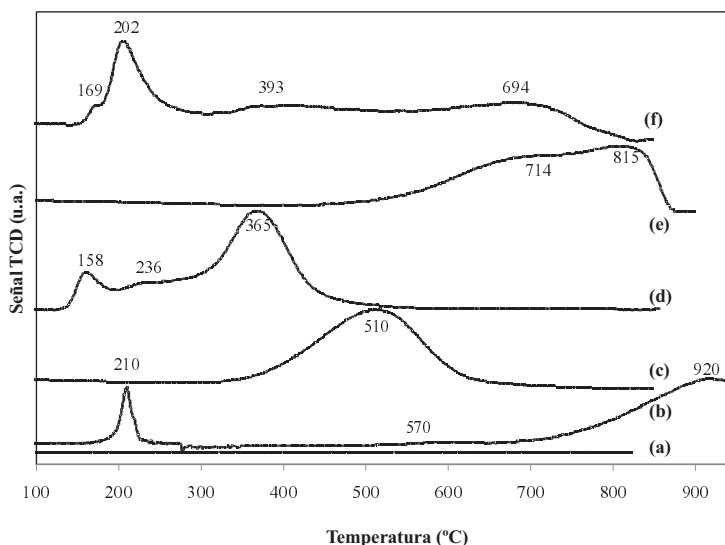


Figura 2. Perfiles de reducción para las muestras: (a) TS1, (b) Pt/CeO₂, (c) CeO₂-TS500, (d) Pt/CeO₂-TS500, (e) CeO₂-TS700, (f) Pt/CeO₂-TS700.

ción del CeO₂ fue promovida por la presencia del Pt (18).

La muestra de CeO₂-TS700 (figura 2e) presenta una señal a 815°C y un hombro a 714°C, las cuales son atribuidas a la reducción de óxidos de cerio no estequiométrico, reducción de iones Ce⁴⁺ superficiales y másicos (23), a diferencia de la muestra calcinada a 500°C (figura 2c), en la que no se logra observar la diferencia entre estas especies. Para el catalizador Pt/CeO₂-TS700 (figura 2f) se observan señales correspondientes a una diversidad de especies reducidas entre 169°C y 804°C. Estas señales presentan máximos a temperaturas muy cercanas a catalizadores descritos anteriormente, indicando que se que se formaron especies de óxido de cerio con diferente interacción con el soporte. La señal a 393°C es atribuida a la reducción de Ce⁴⁺ superficial asistida por el platino, y la señal a 694°C corresponde a la reducción de Ce⁴⁺ másico. El pico a 202°C puede ser atribuida a la reducción simultá-

nea de Pt y al óxido de cerio superficial interaccionando con el platino (23). Estos resultados indican que la temperatura de calcinación en la síntesis de los CeO₂-TS produjo la formación de especies superficiales de distinta naturaleza.

Los elementos y su estado de oxidación a nivel superficial, en los sólidos sintetizados, se determinaron a través de XPS. En los espectros XPS de la TS1, CeO₂, CeO₂-TS500, Pt/CeO₂-TS500 (figura 3) se observan los picos de fotoemisión de los electrones de las diferentes capas o niveles internos de los elementos presentes en cada muestra y las señales correspondientes a la emisión de electrones Auger. Los espectros para el CeO₂-TS700 y Pt/CeO₂-TS700, fueron omitidos ya que presentaron señales representativas en los espectros para el CeO₂-TS500 y el Pt/CeO₂-TS500. La arcilla TS1 (figura 3a) presenta señales correspondientes para Mg, Si, O y Na. Además de la presencia típica del carbono adventicio o contaminante (C 1s en

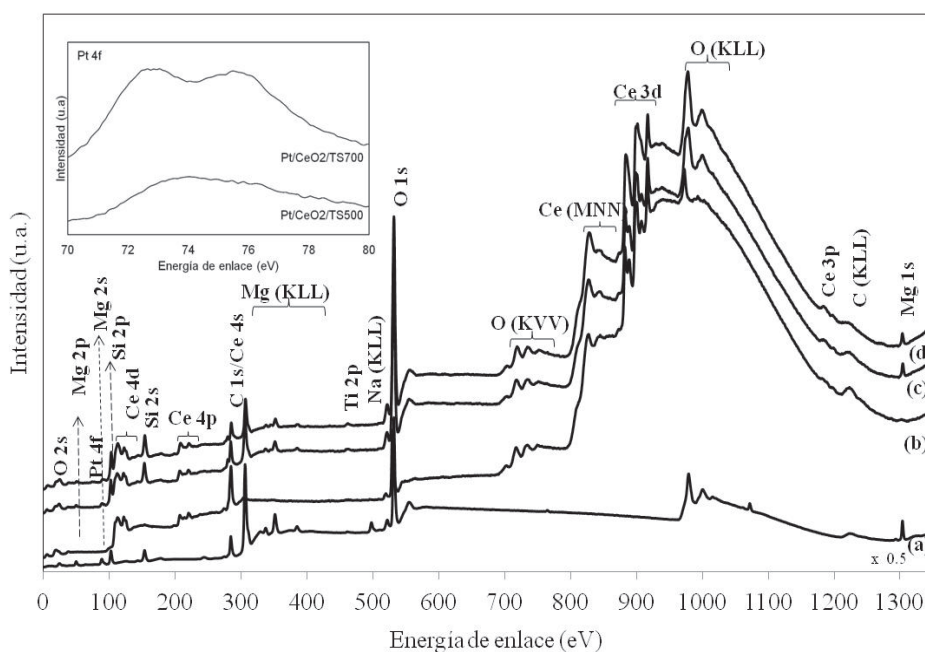


Figura 3. Espectros XPS de amplio rango para las muestras: (a) TS1, (b) CeO₂, (c) CeO₂-TS500, (d) Pt/CeO₂-TS500. Figura inserta, espectros de alta resolución del Pt 4f para Pt/CeO₂-TS500 y Pt/CeO₂-TS700.

284.6 eV), también se evidencio en el espectro la presencia de titanio (Ti 2p a 456.1 eV) a nivel de trazas. Todos los elementos presentes se corresponden con la información aportada por el análisis de XRF, donde se observa un claro predominio de óxidos de magnesio y silicio, como principales constituyentes de la arcilla.

Para el CeO₂ (figura 3b) se observó principalmente las señales del cerio y oxígeno, junto con el carbono (contaminante) en diferentes niveles energéticos, así como las señales de Auger.

Para las muestras CeO₂-TS500 (figura 3c) y Pt/CeO₂-TS500 (figura 3d) se observaron los picos correspondientes a la arcilla y al óxido de cerio, lo que confirma la presencia o incorporación del CeO₂ en la superficie de la arcilla. Además, el espectro XPS del Pt/CeO₂-TS500 presentó una pequeña señal alrededor de 74,0 eV, en la región del Pt 4f (25), indicando la presencia de este elemento en la superficie del catalizador. En el inserto de la figura 3, se presentan los espectros de alta resolución Pt 4f para el

Pt/CeO₂-TS500 y Pt/CeO₂-TS700 donde para este último, se muestran los picos asimétricos característicos para Pt 4f a 72,5 y 75,6 eV (25). La deconvolución de los espectros de alta resolución de Pt 4f para el Pt/CeO₂-TS500 y Pt/CeO₂-TS700 (Figuras no mostradas) sugieren la presencia, en ambas muestras, de un doblete adicional aproximadamente a 74,4 y 78,3 eV en menor proporción que el doblete principal. Estos últimos picos son consistentes con especies de PtO_x previamente reportados (25).

En la figura 4, se muestran los espectros XPS de alta resolución, en la región del Ce 3d, para la TS1, CeO₂, CeO₂-TS500, Pt/CeO₂-TS500, CeO₂-TS700 y Pt/CeO₂-TS700. La arcilla (figura 4a) no muestra señal en esta región, ya que no hay presencia de cerio en su superficie. En el CeO₂ (figura 4b), siguiendo la notación de Burroughs (26), se presentan picos a 882,3 (v), 888,5 (v'), 898,4 (v''), 900,5 (u), 907,6 (u') y 916,4 eV (u''), característicos de las especies de Ce⁴⁺, por lo que su superficie se encuentra completamente oxidada.

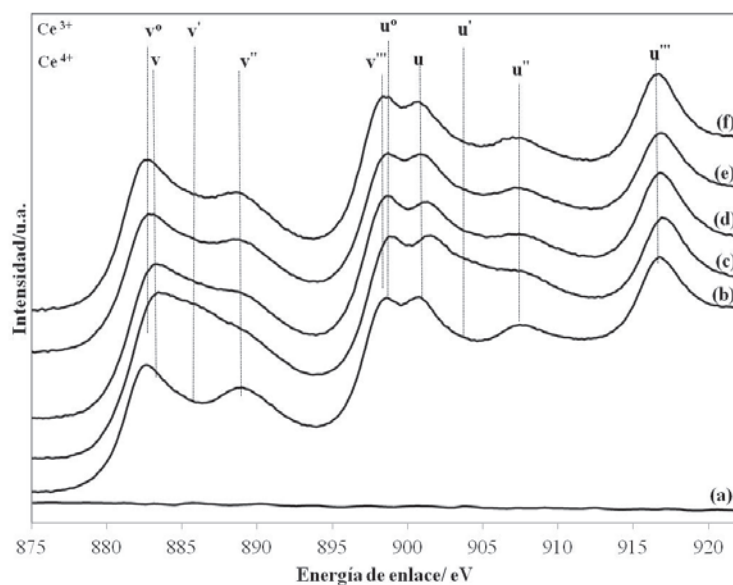


Figura 4. Espectros XPS de alta resolución de la región de Ce 3d para las muestras: (a) TS1, (b) CeO₂, (c) CeO₂-TS500, (d) Pt/CeO-TS500, (e) CeO₂-TS700 y (f) Pt/CeO-TS700.

La incorporación del óxido de cerio en la arcilla y la calcinación a 500°C, produjeron cambios en los espectros de Ce 3d para el CeO₂-TS500 (figura 4c) y Pt/CeO₂-TS500 (figura 4d), observándose los picos del Ce⁴⁺ y nuevas señales a 886,6 (v') y 904,5 eV (u') correspondientes a Ce³⁺, indicando la presencia de un óxido no estequiométrico (27). Las señales de v^o y u^o del Ce³⁺ están solapadas por las señales ya descritas del Ce⁴⁺. Para el Pt/CeO₂-TS500 (figura 4d), se observa una leve disminución en la intensidad de los picos de Ce³⁺ comparado con el soporte CeO₂-TS500 (figura 4c). Las muestras de CeO₂-TS700 (figura 4e) y Pt/CeO₂-TS700 (figura 4f), muestran un mayor predominio de las especies de Ce⁴⁺ en la superficie, indicando que la temperatura de calcinación en atmósfera oxidante, favoreció la oxidación de las especies de cerio superficiales.

Para los sólidos Pt/CeO₂-TS se observó una aparente oxidación de las especies de cerio, esto pudiera indicar que el platino está interactuando con la superficie del óxido de cerio, favoreciendo la oxidación de este último. Estos resultados confirman los datos obtenidos por TPR, donde se observó claramente la fuerte interacción del óxido de cerio con el platino.

Los resultados de este trabajo sugieren que se pueden obtener compuestos de CeO₂-arcilla con alta área superficial y con propiedades superficiales que dependen de la temperatura de calcinación en la síntesis del catalizador. Estos sólidos serán evaluados en diferentes reacciones catalíticas para estudiar su uso como catalizadores de tres vías.

Conclusiones

Se sintetizaron sólidos mesoporosos con alto contenido de óxido de cerio sobre una arcilla esmectita TS1, calcinados a elevadas temperaturas. El incremento de la temperatura de calcinación de 500 a 700°C en la síntesis de los sólidos produjo la disminución del área superficial y la sinterización de los cristales de CeO₂. Los resultados de

XRD, TPR y XPS para los sólidos CeO₂-TS y Pt/CeO₂-TS, sugieren la presencia de diferentes especies de óxido de cerio superficial interactuando con el platino. Estas especies pudieran producir comportamientos catalíticos en las muestras de Pt/CeO₂-TS, por lo que estos sólidos serán evaluados como catalizadores de tres vías.

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) por su apoyo financiero en el proyecto CC-0261-08. A PDVSA- Intevep por la realización de los XPS y al INZIT por los XRD.

Referencias bibliográficas

1. LOONG C., OZAWA M. *J Alloys Compd* 60: 303-304. 2000.
2. DI MONTE R., FORNASIERO P., GRAZIANI M., KASPAR J. *J Alloys Compd* 877: 275-277. 1998.
3. FEIO L., HORI C., DAMYANOVA S., NORONHA F., CASSINELLI W., MARQUES C., BUENO J. *Appl Catal* 316: 107-116. 2007.
4. GLUHOI A., NIEUWENHUYTS B. *Catal Today* 122: 226-232. 2007.
5. MORAN C., GONZALEZ E., SANCHEZ J., SOLANO R., CARRUYO G., MORONTA A. *J Colloid Interface Sci* 315: 164-169. 2007.
6. WANG L., WANG Z., YANG H., YANG G. *Mater Chem Phys* 57: 260-263. 1999.
7. KRISHNA K., BUENO A., MAKKEE M., MOULIJN J. *Appl Catal* 75: 189-200. 2007.
8. RAMASWAMY V., MALWADKAR S., CHILUKURI S. *Appl Catal* 84: 21-29. 2008.
9. HUGGETT J. *Clay Minerals. Petroclays* Ashted, UK and The Natural History Museum, Elsevier. London UK. 2005.
10. LANTENOIS S., CHAMPALLIER R., BENY J., MULLER F. *Appl Clay Sci* 38: 165-178. 2008.

11. BERA P., GAYEN A., HEGDE M., LALLA N., SPADARO L., FRUSTERI F., ARENA F. **J Phys Chem** 107: 6122-6130. 2003.
12. ZHU H., LU G. **Langmuir** 17: 588-594. 2001.
13. SMITH J.M. **Ingeniería de la Cinética Química** Compañía Editorial Continental, S.A. Pp 373. México. 1986.
14. MORONTA A., IWASA N., FUJITA S., SHIMOKAWABE M., ARAI M. **Clays Clay Miner** 53: 622-630. 2005.
15. HAN W., WU L., ZHU Y. **J Am Chem Soc** 127: 12814-12815. 2005.
16. WU G., XIE T., YUAN X., CHENG B., ZHANG L. **Mater Res Bull** 39: 1023-1028. 2004.
17. PINO L., VITA A., CORDARO M., RECUPERO V., SUBRAYA M. **Appl Catal** 243: 135-146. 2003.
18. SANTOS A., DAMYANOVA S., TEIXEIRA G., MATTOS L., NORONHA F., PASSOS F., BUENO J. **Appl Catal** 290: 123-132. 2005.
19. PEREGO C., VILLA P. **Catal Today** 34: 281-305. 1997.
20. DAMYANOVA S., PEREZ C., SCHMAL M., BUENO J. **Appl Catal** 234: 271-282. 2002.
21. DE LEITENBURG C., TROVARELLI A., KASPART J. **J Catal** 166: 98-107. 1997.
22. JACOBS G., WILLIAMS L., GRAHAM U., THOMAS G., SPAARKS D., DAVIS B. **Appl Catal** 252: 107-118. 2003.
23. SHYU J., OTTO K. **J Catal** 115: 16-23. 1989.
24. MASUI T., OZAKI T., MACHIDA K., ADACHI G. **J Colloid Interface Sci** 49: 303-304. 2000.
25. ZARRAGA-COLINA J., NIX R., WEISS H. **J Phys Chem B** 109: 10978-10985. 2005.
26. BURROUGHS P., HAMMETT A., ORCHARD A.F. y THORNTON G. **J Chem Soc Dalton Trans** 17: 1686. 1976.
27. ZARRAGA-COLINA J., NIX R. **Surf Sci** 600: 3058-3071. 2006.