

---

## Síntesis de micropartículas de óxidos de Ce y Co para la oxidación de material particulado

**Godoy, María Laura\***; Banús, Ezequiel D.; Bon, Micaela; Miró, Eduardo E.; Milt, Viviana G.  
*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-CONICET) / Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santiago del Estero 2829, 3000 Santa Fe, Argentina. mgodoy@fiq.unl.edu.ar*

**Palabras Claves:** síntesis de micropartículas, nebulización, CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, hollín diésel

---

### Resumen

En este trabajo se desarrollaron partículas de óxidos simples de Ce y Co a partir de la precipitación de soluciones conteniendo los precursores catalíticos. Para ello, se utilizaron soluciones de NH<sub>4</sub>OH o NaOH concentradas como agentes precipitantes. Para asegurar la formación de partículas de tamaño pequeño, se generaron microgotas de la solución conteniendo el elemento catalítico sobre la solución precipitante agitada vigorosamente empleando un nebulizador. Se estudió la influencia del agregado de agentes tensoactivos (etanol e isopropanol) a la solución precursora en las características de las micro y nanopartículas obtenidas. Las partículas de cerio obtenidas resultaron de tamaño micrométrico y las partículas de cobalto de tamaño nanométrico. Ambos tipos de partículas resultaron activas en la combustión de hollín diésel. En el caso de las micropartículas de ceria, su actividad catalítica fue comparable a aquella exhibida por nanopartículas comerciales, mientras que la actividad de las nanopartículas de cobalto sintetizadas resultó superior a la correspondiente a las nanopartículas comerciales. La ruta sencilla de síntesis junto a la buena performance catalítica de los sistemas desarrollados alienta a su deposición en sistemas estructurados (monolitos de mallas metálicas apiladas) para su aplicación práctica.

---

### Abstract

In this work, Ce and Co single oxide particles were developed from the precipitation of solutions containing the catalytic precursors. For this purpose, concentrated NH<sub>4</sub>OH or NaOH solutions were used as precipitating agents. In order to ensure the formation of small particle size, microdroplets of the solution containing the catalytic element were generated onto the precipitating solution stirred vigorously, by means of a nebulizer. The influence of adding surfactants (ethanol and isopropanol) to the precursor solution on the characteristics of the micro- and nanoparticles obtained was studied. The cerium particles obtained were micrometer-sized and the cobalt particles were nanometer-sized. Both types of particles were active in the combustion of diesel soot. Ceria microparticles had a catalytic activity comparable to that exhibited by commercial nanoparticles, while the activity of the synthesized cobalt nanoparticles was higher than the commercial nanoparticles. Together with the good catalytic performance of the developed systems, the simple route of synthesis encourages its deposition into structured systems (stacked wire mesh monoliths) for its practical application.

---

## Introducción

Entre los principales contaminantes tóxicos emitidos a la atmósfera se encuentran las partículas de hollín, nocivas para el medioambiente y para la salud, las cuales provienen de la combustión incompleta de combustibles. Si bien la mayor contribución a la contaminación del aire proviene de fuentes móviles (vehículos diésel fundamentalmente), también se emite una importante fracción de partículas a partir de fuentes fijas. Están constituidas fundamentalmente por un núcleo carbonoso, y recubiertas por hidrocarburos no quemados adsorbidos sobre su superficie [1].

Los procesos para eliminar el material particulado generalmente implican etapas de combustión, para las cuales los óxidos simples y mixtos que contienen metales de transición son reconocidos catalizadores. Si bien en nuestro grupo se ha avanzado en el desarrollo de sistemas conteniendo Co, Ce y Pt-Co, Ce depositados sobre monolitos de mallas metálicas de acero AISI 304, las formulaciones se desarrollaron a partir de nano y micro partículas de óxidos comerciales [2,3].

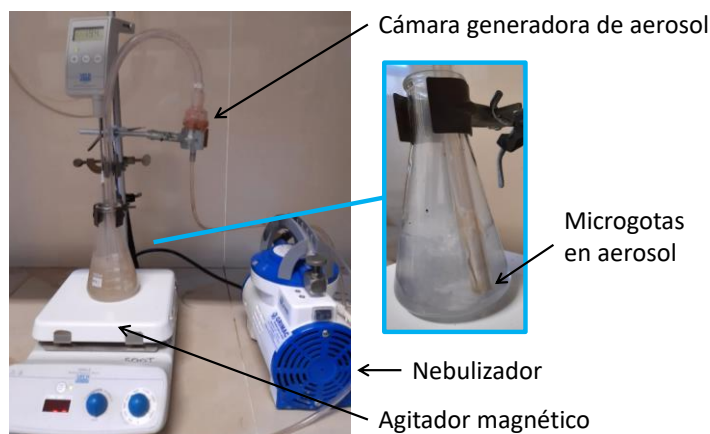
Con la intención de desarrollar sistemas que puedan ser aplicables tecnológicamente, deben necesariamente reducirse los costos de producción de los catalizadores estructurados. En esta línea, se propone desarrollar micro y nano partículas de óxidos de Ce y Co a partir de la precipitación de soluciones conteniendo los precursores catalíticos, como una alternativa al uso de formulaciones comerciales. Para ello, como agentes precipitantes se utilizaron soluciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{NaOH}$  concentradas. Para asegurar la formación de partículas de tamaño pequeño, se generaron microgotas de la solución conteniendo el elemento catalítico sobre la solución precipitante agitada vigorosamente empleando un nebulizador [4,5]. El precipitado formado fue filtrado, lavado y calcinado. Se estudió la influencia del agregado de agentes tensoactivos (etanol e isopropanol) a la solución precursora en las características de las micro y nanopartículas obtenidas [6]. Las mismas se caracterizaron y evaluaron mediante experimentos de TPO para la combustión de hollín diésel y se comparó su actividad con aquella correspondiente a la de nanopartículas comerciales. En una etapa posterior, se seleccionarán las mejores formulaciones para su incorporación a monolitos de mallas metálicas apiladas.

## Experimental

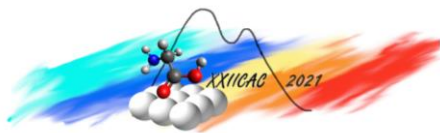
### *Síntesis de los catalizadores*

Para la obtención de las micropartículas de Ce se utilizó una solución de concentración 0,5 mol/L de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (preparada a partir de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich® en agua destilada). Para la síntesis de micropartículas de Co se prepararon diferentes soluciones 0,5 mol/L de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  a partir de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich®), el cual fue disuelto en tres solventes distintos: agua destilada, alcohol isopropílico al 60% vol. o alcohol etílico al 40% vol. Como agentes precipitantes se utilizaron soluciones de  $\text{NaOH}$  (Cicarelli) 1 N y  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28-30%, Cicarelli).

La solución precursora se colocó en la cámara del nebulizador, se dispersó en forma de gotas y se introdujeron mediante un flujo de aire dentro de la solución de  $\text{NaOH}$  o  $\text{NH}_4\text{OH}$  agitada vigorosamente (ver **Figura 1**). Para ello, se empleó un nebulizador SILBAF N32 de uso continuo como un generador de microgotas en forma de aerosol. La suspensión resultante se filtró y se lavó con agua destilada seis veces y otra vez más con etanol. Luego se secó en estufa a 70 ó 130 °C durante 24 h. Por último, la



**Figura 1:** Esquema del equipo utilizado para la generación de microgotas, donde las soluciones de Ce o Co se convierten en aerosol en la cámara del nebulizador que se transporta mediante un flujo de aire dentro de la solución precipitante, agitada vigorosamente.



muestra se calcinó a 600 °C por 2 h para obtener las micropartículas de CeO<sub>2</sub> o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, las cuales se denominaron según se indica en la **Tabla 1**.

Además, en el caso de la síntesis de micropartículas de Ce y cuando se empleó la solución de NH<sub>4</sub>OH como agente precipitante, fue necesario utilizar Baño María a 25°C debido a la endotermia del proceso.

**Tabla 1:** Micropartículas de Ce y Co sintetizadas: condiciones de preparación.

Micropartículas sintetizadas	Muestras	Agente precipitante	Solvente	Baño María	T secado [°C]
Ce	Ce-1	NaOH	H <sub>2</sub> O	No	130
	Ce-2	NH <sub>4</sub> OH		Si	70
	Ce-3			130	
Co	Co-1	NaOH	H <sub>2</sub> O	No	130
	Co-2		Isopropanol 60% vol.		130
	Co-3		Etanol 40% vol.		130

\*Todas las muestras se calcinaron a 600 °C durante 2 h (5 °C/min).

#### *Caracterización de las micropartículas*

La morfología de los sólidos sintetizados se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las partículas, además, fueron analizadas por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la formación de los diferentes óxidos cristalinos, junto con el tamaño de cristalita, complementando estos estudios con Espectrofotometría Láser Raman (LRS). También se empleó Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para la identificación de grupos funcionales.

#### *Evaluación catalítica*

El reactor tubular se alimentó con 20 ml/min de una mezcla compuesta por NO (0,1%) y O<sub>2</sub> (18%), balance en He, rampa de calentamiento: 5 °C/min desde temperatura ambiente a 600 °C. El hollín se incorporó a las micropartículas sintetizadas mediante una deposición por vía húmeda, colocando las partículas catalíticas en un frasco de vidrio junto a una cierta cantidad de hollín de manera que se obtenga una relación 1/20 de hollín/catalizador. Luego, se agregó *n*-hexano a la mezcla sólida y mediante agitación y calentamiento a 70 °C se realizó la evaporación del solvente hasta obtener un sólido seco. El tipo de contacto hollín-catalizador así logrado se considera intermedio entre el contacto débil y el contacto íntimo.

## Resultados y discusión

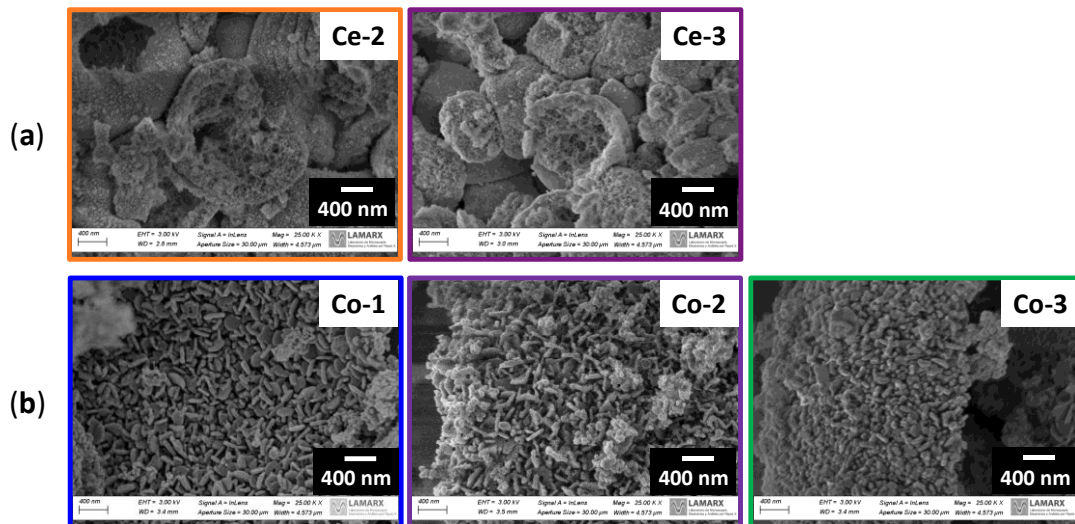
#### *Desarrollo de micropartículas catalíticas*

En cuanto a la síntesis de micropartículas de ceria, se varió el agente precipitante utilizado: NaOH (Ce-1) y NH<sub>4</sub>OH (Ce-2 y Ce-3). En el último caso, la temperatura de secado fue de 70 °C (Ce-2), y 130 °C (Ce-3). Luego de la etapa de secado, se obtuvieron muestras sinterizadas, por consiguiente, fue necesario su molienda.

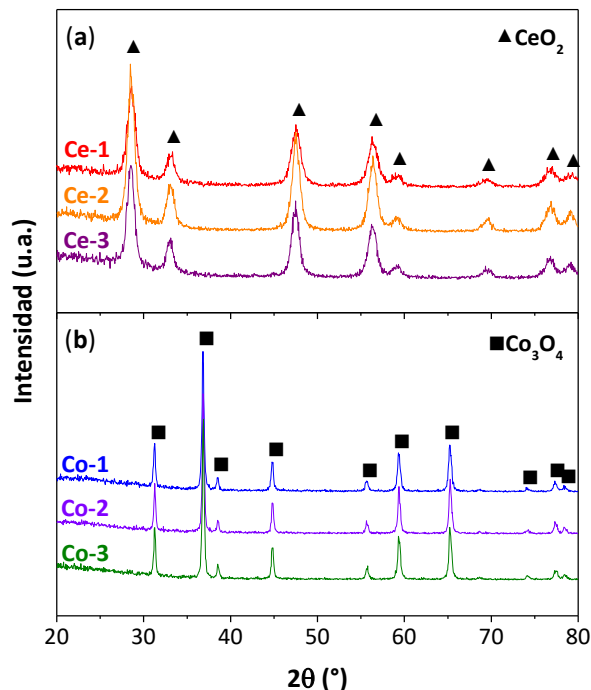
Mediante imágenes SEM de los sólidos Ce-2 y Ce-3 (ver **Figura 2a**) calcinados a 600 °C, se puede observar que la morfología obtenida corresponde a esferas, con cierta rugosidad en la superficie (diámetro = 1,3-1,5 µm), formando aglomerados (de tamaño aproximado 25 µm). Además, se observan algunas esferas huecas y otras partidas con superficie interna rugosa.

Respecto a síntesis de partículas de cobalto, se utilizaron diferentes solventes para preparar la solución de nitrato de cobalto 0,5 mol/L: agua (Co-1), isopropanol al 60% vol. (Co-2) y etanol al 40% vol. (Co-3). En todos los casos se empleó la solución de NaOH 1 N como agente precipitante, a consecuencia de que en presencia de NH<sub>4</sub>OH se forma un complejo con el Co y no se logra obtener precipitado. En la **Figura 2b** se muestran las micrografías SEM de los diferentes precipitados obtenidos,

donde se observan nanopartículas agrupadas en forma de bastones (nanobarras), algunas en forma de discos (diámetro = 300-500 nm) y otras esféricas muy pequeñas (diámetro = 50-100 nm). Las muestras Co-1 y Co-2 presentan bastones con un largo de 250-300 nm y ancho de 50-70 nm. En cambio, Co-3 exhibe bastones más cortos (largo = 150-200 nm).



**Figura 2:** Imágenes SEM de las diferentes micropartículas sintetizadas: (a) de ceria y (b) de óxido de cobalto.



**Figura 3:** Difractogramas correspondientes a las partículas sintetizadas de (a)  $\text{CeO}_2$  y (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

muestran en la **Figura 4**. En los espectros de la **Figura 4a** se puede observar una señal fuerte a  $465 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo  $\text{F}_{2g}$  de la estructura tipo fluorita de  $\text{CeO}_2$ . Para los catalizadores con Co (**Figura 4b**) se observan claramente señales a 198 (modo  $\text{F}_{2g}$ ), 486 (modo  $\text{E}_g$ ), 528 ( $\text{F}_{2g}$ ), 621 ( $\text{F}_{2g}$ ) y  $697 \text{ cm}^{-1}$  (modo  $\text{A}_{1g}$ ), atribuidas a la espinela de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Estos resultados están en acuerdo con la caracterización mediante DRX.

Los patrones de difracción de las muestras basadas en Ce se muestran en la **Figura 3a**. Los picos característicos de la fase cúbica de ceria tipo fluorita (JCPDS 34-0394) se pueden observar en las tres muestras. Por otro lado, la **Figura 3b** muestra los difractogramas de los catalizadores de Co, donde se observan los picos principales de la fase espinela cúbica del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 42-1467). En ningún caso se observó NaOH, lo que indica la eficiencia del proceso de lavado durante la preparación. Con la ecuación de Scherrer se estimaron los tamaños de cristalita de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para los diferentes catalizadores, utilizando el pico principal de  $\text{CeO}_2$  a  $2\theta = 28,6^\circ$  y de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $2\theta = 36,8^\circ$ , como se observa en la **Tabla 2**.

Las micropartículas de ceria exhibieron un tamaño de cristalita similar, variando entre 7 y 9 nm. En cuanto al tamaño de cristalita de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se observan valores entre 33 y 35 nm para las tres muestras.

Los resultados de la caracterización estructural de los catalizadores por espectroscopia Raman se

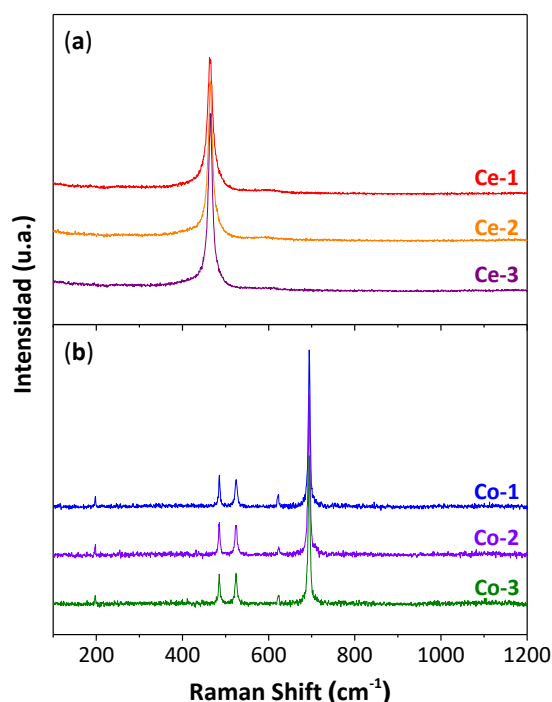
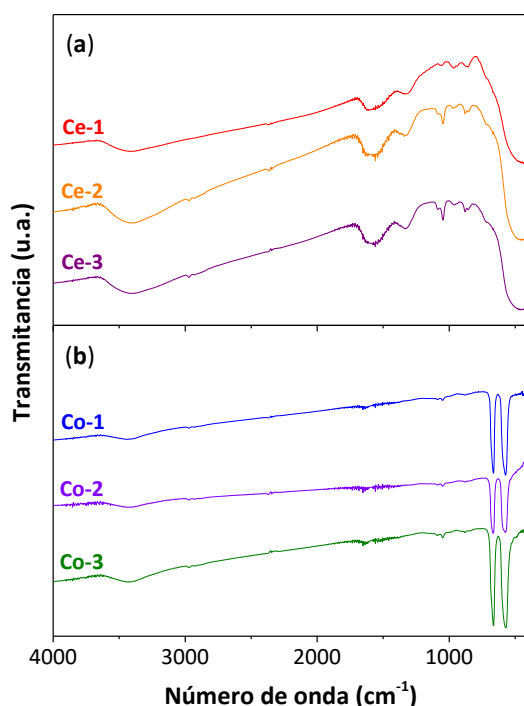
**Tabla 2:** Tamaño de cristalita de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para las diferentes muestras desarrolladas.

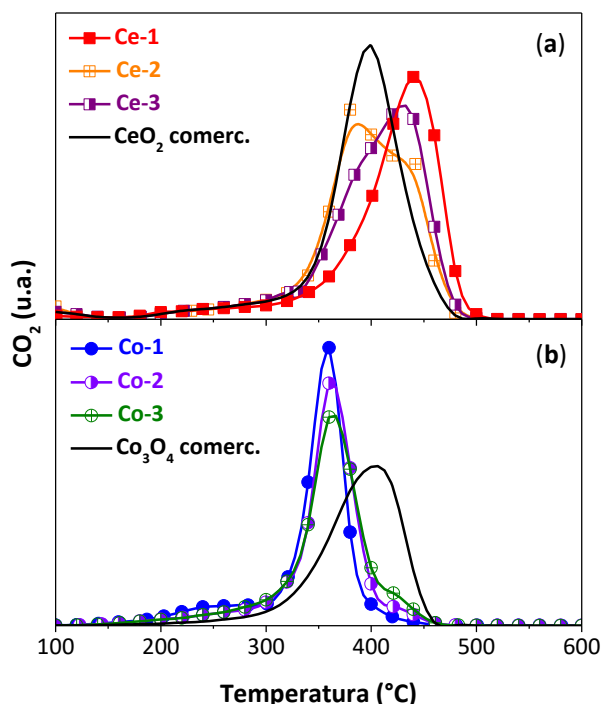
Catalizador		D (nm)
$\text{CeO}_2$	Ce-1	7,4
	Ce-2	8,4
	Ce-3	8,5
$\text{Co}_3\text{O}_4$	Co-1	33,1
	Co-2	33,9
	Co-3	34,4

La **Figura 5** muestra el análisis por espectroscopia infrarroja de los catalizadores preparados. En la **Figura 5a**, las bandas a  $3413$  y  $1620 \text{ cm}^{-1}$  se asocian a  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida sobre la superficie de la ceria. Se observan picos pequeños cercanos a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $2976$  y  $2930$ ) correspondientes a vibraciones C-H, excepto en la muestra precipitada con NaOH (Ce-1), debidos a restos orgánicos del lavado final con etanol. Las bandas que aparecen a  $1568$  y  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , con otras más pequeñas a  $1055$  y  $860 \text{ cm}^{-1}$ , podrían estar asociadas a la presencia de carbonatos superficiales (no detectados por DRX). A  $450 \text{ cm}^{-1}$  aparece la señal correspondiente a estiramientos Ce-O o O-Ce-O. En la **Figura 5b**, se observan señales intensas de metal-oxígeno a  $668$  y  $572 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En comparación a las muestras de Ce, las muestras de Co adsorben menos  $\text{H}_2\text{O}$  (región  $3300\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ ) y se carbonatan menos superficialmente.

#### Combustión de hollín

Los experimentos de TPO que se realizaron para todos los catalizadores sintetizados se exhiben en la **Figura 6**. A modo de comparación, se estudió la actividad catalítica de las nanopartículas comerciales de  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (tamaño  $< 50 \text{ nm}$ , Sigma-Aldrich®). La **Figura 6a** muestra las pruebas catalíticas en las muestras de ceria. Todas las muestras preparadas presentan un pico ancho, resultante de dos contribuciones, una debida al contacto íntimo hollín-catalizador y otra, a más temperatura, al contacto débil hollín-catalizador. La deconvolución de estas curvas (no mostrada) indica valores de  $T_M=387\text{-}390 \text{ }^\circ\text{C}$  para el contacto íntimo y  $T_M=430\text{-}440 \text{ }^\circ\text{C}$  para el contacto débil. La curva correspondiente a las nanopartículas de ceria comercial presenta una  $T_M=398 \text{ }^\circ\text{C}$ , quemándose completamente el hollín a menor temperatura que con las micropartículas desarrolladas. Se observa entonces que las micropartículas sintetizadas son efectivas para el quemado de hollín, aunque la mayor actividad de la muestra comercial está muy probablemente relacionada al menor tamaño de partícula (nanométricas) en comparación con las partículas aquí sintetizadas (micrométricas). Por otra parte, se estudió la actividad catalítica de las muestras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , donde los resultados se muestran en la **Figura**


**Figura 4:** Espectros Láser Raman de los catalizadores de (a) Ce y (b) Co.

**Figura 5:** Espectros FTIR para todas las muestras desarrolladas de (a)  $\text{CeO}_2$  y (b)  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



**Figura 6:** Combustión de hollín de las muestras sintetizadas de (a) Ce y (b) Co.

su actividad catalítica fue comparable a aquella exhibida por nanopartículas comerciales, mientras que la actividad de las nanopartículas de cobalto sintetizadas resultó superior a la correspondiente a las nanopartículas comerciales. La ruta sencilla de síntesis junto a la buena performance catalítica de los sistemas desarrollados alienta a su deposición en sistemas estructurados (monolitos de mallas metálicas apiladas) para su aplicación práctica.

## Agradecimientos

Se agradece el apoyo financiero de ANPCyT, ASaCTeI, CONICET y UNL.

## Referencias

- [1] W.N. Téllez-Salazar, O. Ovalle-Encinia, D. Ramírez-Rosales, X. Mad, H.J. Dorantes-Rosales, H.A. Lara-García, J. Ortiz-Landeros; Chem. Eng. Sci. 234 (2021) 116443.
- [2] M.L. Godoy, E.D. Banús, E.E. Miró, V.G. Milt; J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103290.
- [3] M.L. Godoy, V.G. Milt, E.E. Miró, E.D. Banús; Catal. Today (2021) In Press.
- [4] W. Jing, F. Li, S. Yu, X. Ji, T Xu, J. Zhang, Z. Pana, Z. Yuana, B. Kang, J. Deng, W. Yin, H. Huang; J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 2454–2461.
- [5] Z. Li, L. Zhang, T. Zhou, L. Wang, C. Wong, H. Yang, Q. Zhang, J. Mater. Sci.: Mater. El. 28 (2017) 4684–4689.
- [6] Y. You, L. Qi, W. Pan; Ceram. Int. 39 (2013) 3987–3992.

**6b.** La temperatura de máxima velocidad de combustión de hollín para las nanopartículas de la muestra Co-1 es de 358 °C. Las muestras Co-2 y Co-3 presentan una  $T_M$  poco mayor: 362 y 363 °C respectivamente. En este caso, la curva catalítica que corresponde a las nanopartículas de  $Co_3O_4$  comercial se encuentra desplazada a mayores temperaturas, presentando un máximo a 402 °C. En consecuencia, la morfología de las nanobarras de  $Co_3O_4$  sintetizadas presentan actividad catalítica muy buena en comparación con las micropartículas de  $CeO_2$ .

## Conclusiones

Mediante el método de precipitación en medio básico empleando el nebulizador se sintetizaron partículas de óxidos simples de cerio y cobalto, resultando las partículas de cerio de tamaño micrométrico y las partículas de cobalto de tamaño nanométrico. Ambos tipos de partículas resultaron activas en la combustión de hollín diésel. En el caso de las micropartículas de ceria