

USE OF CERAMIC MEMBRANES COATED WITH CuO AND ZrO₂ IN THE OXIDATION OF CO TO CO₂

M. Sosa^a, A. Chico^b, C. Navas^c, J. Montenegro^b, R. Uribe^{*b}.

^a Department of Advanced Materials Engineering, University of Science and Technology (UST), 217 Gajeong-ro, Daejeon 34113, Korea

^b Departamento de Ingeniería Química, Escuela Politécnica Nacional. PO-BOX 17-01-2759, Quito. Ecuador.

^c School of Chemical Sciences & Engineering, Yachay Tech University, Urcuquí 100119, Ecuador.

*Corresponding author, E-mail: rafael.uribe@epn.edu.ec

Received: 08-02-2023 Accepted: 24-03-2023

Published: 31-03-2023

ABSTRACT

This study evaluated the use of coated ceramic membranes (CCMs) with copper and zirconium oxides in the oxidation of carbon monoxide (CO) to carbon dioxide (CO₂). The ceramic membranes were prepared through the impregnation of polymeric matrices with slurries, which were formulated with different proportions of clay minerals from Ecuador (clay, feldspar, and quartz), the impregnated matrices were sintered at 1100, 1135, and 1170 °C. Different membranes were obtained, and their resistance to compression and porosity was evaluated in order to select the formulation and temperature that allowed to maximize these properties. Thus, it was identified that the formulation of 66.5% clay, 20% feldspar, 13.5% quartz, and a temperature of 1135 °C allowed obtaining membranes with values of porosity of the order of $91 \pm 0.5\%$ and resistance to compression of 0.098 ± 0.02 MPa. The selected membranes were coated by dip-coating with different suspensions of CuO a/o ZrO₂. The CCMs were heated to 500 °C, then their reducibility was evaluated by temperature-programmed reduction with CO (CO-TPR) in order to determine the percentage of coating that allows the production of CO₂. Finally, the CO conversion was analyzed. It was determined that the CCMs with a load of $7.1 \pm 0.6\%$ CuO produced 16.02 cm^3 of CO₂ /g_{sample} at 236.2 °C and allowed conversion of 100% of CO at 250 °C, while the CCMs with a load of $5.3 \pm 0.4\%$ CuO and $1.9 \pm 0.2\%$ ZrO₂ produced 9.2 cm^3 of CO₂ /g_{sample} at 230.4 °C and obtained a conversion of 100% of CO at 250 °C. Therefore, it is considered that the oxidation of CO is linked to the presence of CuO.

Keywords: Ceramic membranes, ceramic dip-coating, CuO and ZrO₂ catalyzer, CO oxidation.

Uso de Membranas Cerámicas Revestidas con CuO y ZrO₂ en la Oxidación de CO a CO₂

RESUMEN

En esta investigación se evaluó el uso de membranas cerámicas revestidas (MCRs) con óxido de cobre y zirconio en la oxidación de monóxido de carbono (CO) a dióxido de carbono (CO₂). Las membranas cerámicas se obtuvieron a partir de la impregnación de matrices poliméricas con suspensiones arcillosas, que se formularon con diferentes proporciones de minerales arcillosos del Ecuador (arcilla, feldespato y cuarzo), las matrices impregnadas se sinterizaron a 1100, 1135 y 1170 °C. Se obtuvieron así distintas membranas, a las cuales se les evaluó su resistencia a la compresión y porosidad a fin de seleccionar la formulación y temperatura que permitieron maximizar estas propiedades. Así se identificó que la formulación de 66,5 % arcilla, 20 % feldespato y 13,5 % cuarzo y una temperatura de 1135 °C permitieron obtener membranas con valores de porosidad del orden de $91 \pm 0,5 \%$ y resistencia a la compresión de $0,098 \pm 0,02$ MPa. Las membranas seleccionadas se revistieron por *dip-coating* con diferentes suspensiones de CuO y/o ZrO₂. Las MCRs obtenidas se calcinaron a 500 °C, posteriormente se evaluó su reducibilidad mediante temperatura programada de reducción con CO (CO-TPR), para determinar el porcentaje de revestimiento (carga) que permitió la mayor producción de CO₂. Finalmente, se analizó la conversión de CO. Se determinó que las MCRs con una carga de $7,1 \pm 0,6 \%$ CuO produjeron $16,02 \text{ cm}^3$ de CO₂/g_{muestra} a 236,2 °C y permitieron una conversión de 100 % de CO a 250 °C, mientras que las MCRs con una carga de $5,3 \pm 0,4 \%$ CuO y $1,9 \pm 0,2 \%$ ZrO₂ produjeron $9,2 \text{ cm}^3$ de CO₂/g_{muestra} a 230,4 °C y obtuvieron una conversión de 100 % de CO a 250 °C. Por lo tanto, se considera que la oxidación de CO está ligada a la presencia de CuO.

Palabras claves: Membranas cerámicas, revestimiento cerámico, catalizador de CuO y ZrO₂, oxidación de CO, minerales arcillosos.

INTRODUCCIÓN

El monóxido de carbono (CO) es un gas procedente de la combustión incompleta de los automóviles, es inoloro, incoloro y letal en las personas al tener una exposición mayor a 400 ppm por 2 horas [1, 2]. Durante el año 2016 el hemisferio sur registró concentraciones de CO superiores a las del resto del mundo debido al incremento poblacional, la necesidad de transportación y los inadecuados sistemas de control de emisiones de gases de combustión [3]. La mitigación de las emisiones de CO es posible con la aplicación de convertidores catalíticos, los cuales están formados por un soporte cerámico recubierto con una fase activa metálica donde el platino (Pt) es el componente que permite la oxidación de CO a dióxido de carbono (CO₂) [4, 5]. A pesar de su efectividad el Pt tiene un elevado precio de comercialización (32,29 USD/g), que influye en el costo de implementación en los convertidores catalíticos [6].

Como alternativa al uso de Pt en estos sistemas se han probado otros metales de transición económicamente más accesibles tales como níquel (Ni), zinc (Zn), cobre (Cu) y sus respectivos óxidos. Particularmente, el Cu en su forma de óxido cúprico (CuO) ha demostrado que su actividad catalítica está ligada al soporte en el que se encuentre. CuO en soportes de ZrO₂ han conseguido conversiones de CO de 95 % a 200 °C, al estar soportado en óxidos de cerio y zirconio (CeO₂ y ZrO₂) y de 100 % a 150 °C al estar soportado en ZrO₂; mientras que al usar soportes de Al₂O₃ o SiO₂ la conversión de CO no excede el 5 % [7,8]. Adicionalmente, se ha estudiado que las interacciones entre el CuO y el ZrO₂ monoclinico pueden facilitar la reducción del CuO en procesos de oxidación de CO debido a la similitud de las geometrías monoclinicas que presentan estos óxidos. El ZrO₂ tiene propiedades superficiales como vacancias de oxígeno y el CuO tiene la capacidad de desarrollar sitios activos metaestables que pueden influir en la oxidación de CO [8,9].

En investigaciones anteriores de otros autores se estudió la eficiencia oxidativa de catalizadores preparados con Pd tanto en su forma metálica (Pd⁰), como en forma de óxido (PdO), elaborados mediante el método de impregnación en una matriz de γ -alúmina. Obtuvieron conversiones del 100 % al trabajar con PdO a temperaturas superiores a 250 °C, mientras que para el Pd la máxima conversión alcanzada fue de 67 % a una temperatura de 300 °C. Con ello demostraron que la forma oxidada del paladio presenta mejores características catalíticas que su forma metálica [10]. En otro estudio se desarrollaron catalizadores a base de NiO-CuO-CeO₂ empleando diversas metodologías: impregnación (SI), co-precipitación (CP), “*sol-gel*” (SG), y “*solid-state*” (SS). Si bien todos los catalizadores desarrollados lograron una conversión del 100 % al oxidar CO a CO₂, se registraron diferentes temperaturas de reacción para alcanzar conversión completa: SG – 120 °C; CP – 120 °C; SI – 150 °C; y SS – 180 °C. En correlación, los valores de energías de activación para SI, CP, SG y SS fueron 60.44, 40.80, 59.28 y 73.66 kJ/mol, respectivamente. Los métodos de SG y CP presentan una mejor actividad oxidativa debido a que estas metodologías favorecen la formación de soluciones sólidas dentro de los catalizadores de óxidos ternarios [11].

En otro estudio se elaboraron diferentes soportes a base de óxido de zinc (ZnO), incluyendo nanovarillas (NRs) y nano-discos (NDs) y ZnO comercial (C), a los cuales se les adhirió CuO por el método de precipitación. Los tratamientos de CuO/ZnO-NDs con la fracción del plano polar más expuesta derivada del nanodisco de ZnO muestran una actividad catalítica dos veces mayor a 150 °C en comparación a Cu/ZnO-C. Todos los catalizadores preparados con CuO/ZnO muestran mayores actividades catalíticas en comparación con el CuO/ZnO-C, en función de una menor conversión de temperatura; y la actividad catalítica exhibe una tendencia de CuO/ZnO-NDs > CuO/ZnO-NRs > CuO/ZnO-C [12].

A pesar de estos esfuerzos, hoy en día el uso de los convertidores catalíticos es limitado debido al costo del soporte, que es comúnmente fabricado con cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$). Este tipo de soportes pueden llegar a costar más de 300 USD/unidad debido a sus complejos procesos de preparación [13-15]. En la actualidad una de las alternativas a éstos son las membranas cerámicas preparadas por la técnica de réplica, el cual se considera como un proceso sencillo, económico, aplicable a varios materiales y permite obtener membranas con propiedades adecuadas para esta aplicación [16, 17].

El desarrollo de membranas cerámicas involucra el uso de combinaciones de arcillas, feldespatos y cuarzo, que influyen en las propiedades de las membranas obtenidas [18]. En estudios previos se han realizado tratamientos térmicos a las membranas, en el rango de 1000 a 1200 °C, para modificar el proceso de sinterización de las materias arcillosas y el desarrollo de fases mineralógicas y constituyentes de las muestras [19, 20].

Se debe recalcar que Ecuador cuenta con más de 1200 zonas de afloramientos de minerales arcillosos, mismos que se emplean de manera exclusiva en la elaboración de cerámica tradicional y que podrían ser aprovechados en la elaboración de soportes de convertidores catalíticos [21, 22]. En tal sentido, en esta investigación se evalúa el uso de membranas cerámicas en la oxidación del CO a CO₂, desarrolladas a partir de materias primas minerales del Ecuador, revestidas con CuO y/o ZrO₂.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los minerales arcillosos usados para la elaboración de las barbotinas fueron arcilla, feldespato y arena provenientes de las provincias de Morona Santiago, Bolívar y Napo de Ecuador, respectivamente. Se utilizó para la matriz polimérica una esponja de poliuretano (PU) combinada con carbón activado (PUC) de 10 poros por pulgada (ppi).

Para el revestimiento de las membranas se emplearon CuO y ZrO₂ con porcentajes de pureza $\geq 99.0\%$, grado reactivo.

Caracterización fisicoquímica y cerámica de las materias primas empleadas en la elaboración de membranas cerámicas

La caracterización mineralógica y química de los minerales arcillosos se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo Norelco Philips (CuK α de 1,5406 Å y paso de 1/0,6°) y mediante absorción atómica (AA) en un espectrofotómetro Perkin Elmer PinAAcle 900TC combinada con métodos gravimétricos con base en la norma [23]. Además, se determinó la distribución granulométrica de los minerales [24], la gravedad específica [25] y las pérdidas por calcinación [26].

La matriz se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) en un Espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Spectrum One (4000 cm⁻¹ a 650 cm⁻¹) y mediante un ensayo termogravimétrico (TGA) en un analizador Shimadzu (10 °C min⁻¹ y 50 N₂ NmL min⁻¹). Además, se determinó el contenido de cenizas [27] y la densidad de la matriz [28].

Determinación de la composición y temperatura de sinterización de las membranas cerámicas

Se redujo el tamaño de partícula de las materias arcillosas por separado en un molino de bolas a partir de una carga sólida de 30 % w/w, 30 % w/w agua, 40 % w/w bolas y un tiempo de 12 h de molienda. Finalmente, las suspensiones se tamizaron con una malla ASTM N° 100 (150 µm) y secaron por 24 h a 110 °C [29, 30].

Para la obtención de las membranas cerámica se formularon siete barbotinas con diferentes composiciones de arcilla, feldespato y cuarzo, de acuerdo con un diseño de mezcla Simplex Centroides para determinar el efecto de

cada componente y la combinación de efectos sobre las variables de respuesta del modelo [19]. Se emplearon los porcentajes de arcilla, feldespato y cuarzo descritos en la Tabla 1. Cada barbotina se preparó con una concentración de sólidos de 62 % y 30 min de agitación [30, 31]. Se caracterizaron reológicamente en función de su densidad [32], y de su viscosidad en un viscosímetro rotacional Cannon 2020 LVDV [33].

Tabla 1. Formulaciones de barbotina de acuerdo con diseño Simplex Centroide.

| Formulación | Arcilla (%) | Feldespato (%) | Cuarzo (%) |
|-------------|-------------|----------------|------------|
| C1 | 77,5 | 20,0 | 2,5 |
| C2 | 55,5 | 42,0 | 2,5 |
| C3 | 55,5 | 20,0 | 24,5 |
| C4 | 66,5 | 31,0 | 2,5 |
| C5 | 66,5 | 20,0 | 13,5 |
| C6 | 55,5 | 31,0 | 13,5 |
| C7 | 62,8 | 27,3 | 9,8 |

Se prepararon matrices poliméricas con forma cilíndrica (diámetro 3 cm y espesor 1 cm). La impregnación se realizó de acuerdo con la técnica de réplica, con 200 gramos de barbotina por gramo de matriz y una fuerza y tiempo de compresión de 79 N y 30 s, respectivamente [34, 35]. El exceso de barbotina se retiró y las matrices impregnadas (probetas) se secaron a 100 °C por 30 min.

Las probetas se sometieron a ciclos de sinterización con tres niveles de temperatura final: 1100 (T1), 1135 (T2) y 1170 (T3) °C. El ciclo de sinterización inició a temperatura ambiente y alcanzó 100 °C en 2h, la temperatura paso de 100 a 500 °C en 4 h y se mantuvo en 500 °C por 1 h, a continuación, se pasó de 500 °C a la temperatura de sinterización final en 4 h y se mantuvo en la temperatura de sinterización por 3 h, seguido de un enfriamiento libre. [20, 36].

Posteriormente, se midió la porosidad y la resistencia a la compresión de las membranas cerámicas obtenidas, en un poropermeámetro de nitrógeno a 350 psi y una máquina universal, respectivamente. Las membranas obtenidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo marca Tescan Vega LMU, provisto de un analizador EDS Bruker, para determinar su estructura cristalina y morfología, respectivamente.

Evaluación del uso de CuO y ZrO₂ en la oxidación de CO.

El CuO se pulverizó y tamizó en seco para obtener una distribución de tamaño de partícula de $\varnothing < 106 \mu\text{m}$ (ASTM N° 140) [8], mientras que el ZrO₂ se usó sin ningún acondicionamiento adicional.

Se prepararon cinco suspensiones de CuO y/o ZrO₂ con una composición de 35 % w/w de sólidos (CuO y/o ZrO₂) de acuerdo con un diseño de mezcla Simplex Lattice. Las suspensiones preparadas emplearon diferentes porcentajes sólidos de CuO y/o ZrO₂ en rangos de 0 a 100 % con variaciones de 25 %. Se prepararon membranas cerámicas con la formulación y temperatura seleccionadas para revestirlas con cada suspensión de CuO y/o ZrO₂. Las membranas fueron revestidas por la técnica de *dip-coating* (inmersión en 9 ml de suspensión de CuO y/o ZrO₂ por 5 min). Se retiró el exceso de suspensión de las membranas, se secaron por 24 h a temperatura ambiente, 1 h a 100°C y se calcinaron a 500 °C por 3 h [37, 38]. Cada tipo de membrana cerámica revestida se caracterizó mediante DRX, espectroscopia RAMAN y MEB. Para ello, se emplearon 3 membranas pulverizadas para obtener una muestra equivalente a 1,5 g, y los ensayos MEB emplearon directamente una membrana cerámica revestida.

La reducibilidad de las membranas revestidas se evaluó mediante Temperatura Programada de Reducción con hidrógeno (H₂-TPR). Para ello, se usaron 3 membranas

pulverizadas equivalentes a 1,5 g de muestra. Se empleó un tubo de cuarzo de 1 cm de diámetro dentro de un sistema de calentamiento con un detector de conductividad térmica (TCD) y un flujo de 25 NmL.min⁻¹ de 10 % v/v de H₂ en He con una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ [7].

Finalmente, se midió la capacidad de oxidación de CO de las membranas revestidas seleccionadas mediante H₂-TPR. Con este ensayo, se determinó el volumen producido de CO₂ por gramo de muestra de membrana revestida y la temperatura de reducción de CuO y/o ZrO₂, que se alcanzó para oxidar el CO. Estos ensayos se llevaron a cabo en un analizador automático de quimisorción AutoChem II con detector TCD, con una corriente de 10 % v/v de CO en He y con el mismo flujo y rampa de calentamiento del H₂-TPR. Se seleccionó la combinación de CuO y/o ZrO₂ como revestimiento de las membranas cerámicas, que obtuvo la mayor producción de CO₂ y la menor temperatura de reducción. Como ensayo complementario se analizó la conversión de CO de las membranas revestidas pulverizadas, que obtuvieron mayor producción de CO₂, en un reactor tubular de cuarzo de 50 cm de longitud y 1 cm de diámetro. Se empleó una corriente de 2% CO y 3% O₂ a un flujo total de 100 cm³ min⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica y cerámica de las materias primas empleadas en la elaboración de membranas cerámicas

Los resultados de la caracterización fisicoquímica y cerámica de los minerales arcillosos arcilla (A), feldespato (F) y cuarzo (C), se presentan en la Tabla 2; mientras que los espectros de DRX de los minerales se muestran en la Figura 1. De acuerdo con la Tabla 1 se aprecia que los minerales arcillosos presentan una baja proporción de Fe₂O₃ (% < 1) que se relaciona con la obtención de colores blanquecinos en las membranas cerámicas, luego de la

sinterización [39]. Adicionalmente se evidenció la presencia de óxidos alcalinos que pueden actuar como fundentes para facilitar el proceso de sinterización [40]. En la Figura 1 se aprecia que la arcilla presenta un espectro relacionado con su naturaleza Illítica, además de los picos característicos de SiO₂ [39, 41]. Por su parte, el feldespato evidenció picos atribuibles a feldespato sódico tipo albita (plagioclasa) [20, 41].

En la Figura 2.A se puede apreciar en el espectro que, además de la presencia de los grupos característicos de poliuretano (C-O-C N=C=O, CH₃ y CH₂), la matriz presenta picos de baja intensidad atribuidos al enlace de O-H libre, picos de baja intensidad del grupo N-H y no presenta ningún pico correspondiente al grupo C=O a 1703 cm⁻¹ [42]. Los grupos O-H libres se pueden relacionar con la flexibilidad de la matriz; mientras que la baja intensidad de los picos N-H y la ausencia del pico de C=O se relacionan con una baja capacidad de absorción de agua de esta matriz. Por lo tanto, se limitaría su capacidad de impregnación con barbotinas de baja viscosidad [17, 43, 44].

Tabla 2. Resumen de caracterizaciones de minerales.

| (%) | Arcilla (%) | Feldespato (%) | Cuarzo (%) |
|--------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ | 77,70 | 76,20 | 94,90 |
| Al ₂ O ₃ | 11,10 | 11,40 | 1,10 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,50 | 0,20 | 0,60 |
| CaO | 0,50 | 1,30 | 0,50 |
| MgO | 2,20 | 1,90 | 2,30 |
| Na ₂ O | 0,50 | 6,20 | 0,10 |
| K ₂ O | 1,50 | 0,20 | 0,20 |
| SO ₃ | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| *Pc | 6,40 | 2,90 | 0,40 |
| ρ (g/mL) | 2,40 | 2,50 | 2,60 |
| Malla ASTM | 325 (Ø<45 μm) | 325 (Ø<45 μm) | 100 (Ø>150 μm) |
| **PPM (%) | 82,60 | 47,00 | 90,50 |

*Pc: Pérdidas por calcinación

**PPM: Porcentaje pasado de masa de mineral arcilloso en malla ASTM

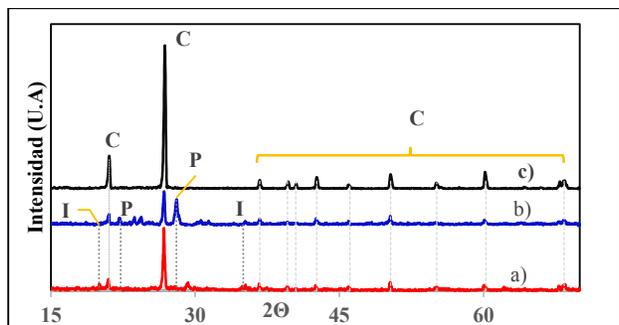


Fig. 1. Espectros de DRX para arcilla (a), feldespato (b) y cuarzo (c). Picos: Illita (I), Plagioclasa (P) y Cuarzo (C).

En la Figura 2.B se puede apreciar las curvas de TGA de las muestras polimérica una esponja de poliuretano, PU, (b) combinada con carbón activado, PUC, (a), en la cual se observa en ambas que en la primera etapa de degradación térmica de la matriz presentó una pérdida del 5 % de peso a los 239 °C, relacionada con la descomposición del grupo uretano (especies N-H y C=O) [42, 45]; mientras que la segunda etapa de degradación presentó una pérdida de 50 % en peso a los 370 °C relacionada con la pirólisis de la matriz, misma que se consume a los 480 °C [17].

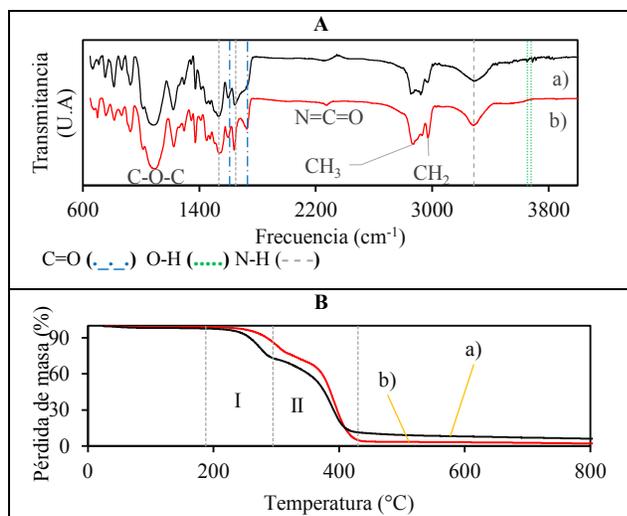


Fig. 2. A: Espectros FTIR de muestras polimérica. (a) Esponja de poliuretano combinada con carbón activado, PUC, (b) Esponja de poliuretano, PU. B: Curvas de TGA para las muestras PUC (a) y PU (b).

Determinación de la composición y temperatura de sinterización para obtención de membranas cerámicas.

La Figura 3 presenta el perfil de viscosidades de las barbotinas de acuerdo con la velocidad de deformación angular. Se pudo determinar que la viscosidad de las formulaciones estuvo entre 67 y 1020 Pa.s a una velocidad de deformación angular de 0,06 s^{-1} ; pero con el aumento de esta velocidad las viscosidades alcanzaron valores menores que 39 Pa.s, de manera que se evidenció un comportamiento tixotrópico en todas las barbotinas [31].

En cuanto al análisis de densidad, las barbotinas presentaron valores entre 1,51 y 1,57 $g \cdot cm^{-3}$, las mismas que se relacionan con la carga tradicionales de sólidos de las barbotinas. Al analizar las viscosidades medidas a una velocidad de 0,06 s^{-1} se determinó que las formulaciones C5, C1 y C4 tuvieron las viscosidades más elevadas con valores de 1020, 820 y 700 Pa.s, respectivamente, de manera que se puede considerar que la adhesión de estas barbotinas será mejor [17].

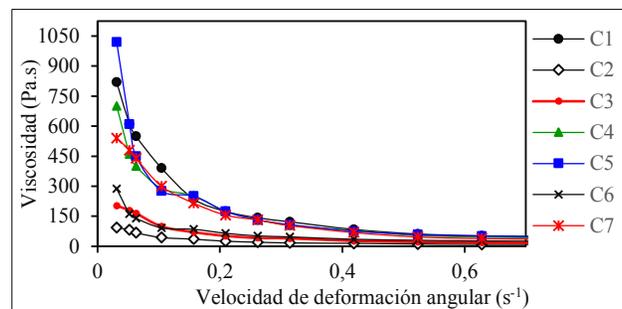


Fig. 3. Viscosidades de las barbotinas respecto a la velocidad de deformación angular

Los resultados de porosidad, resistencia a la compresión y contracción volumétrica de las membranas cerámicas se presentan en la Figura 4. En las Figuras 4.A y 4.C se puede apreciar que las membranas presentaron valores de porosidad entre 94 y 88% y contracción volumétrica entre 35 y 12 %. Adicionalmente, se determinó que la porosidad disminuye con el aumento de la temperatura de sinterización, y este efecto está asociado a un aumento de la contracción de las membranas [46, 47]. A su vez, de acuerdo con lo que se observa en la Figura 4.B se evidenció que los valores de resistencia a la compresión de

las membranas están entre 0,04 y 0,07 MPa, independientemente de la temperatura de sinterización y las formulaciones empleadas. Esto se puede deber al tipo de matriz empleada, la única capa de impregnación en la matriz y los limitados rangos empleados de arcilla, feldespato y cuarzo que permitieron mínimas variaciones de la resistencia a la compresión [17, 31].

La optimización múltiple de las propiedades de las membranas se analizó de acuerdo con una función de “deseabilidad”, buscando un grado de contracción volumétrica que permita maximizar la porosidad y la resistencia a la compresión; para ello se estableció una escala de deseabilidad donde 1 son las membranas más deseables, mientras que 0 no cumplen con los parámetros antes establecidos. Determinándose que con la formulación C5 a 1135 °C se obtuvieron membranas con el mayor rango de deseabilidad (0,5 a 0,6), con valores de porosidad de $91,4 \pm 0,5$ % y resistencia a la compresión de $0,098 \pm 0,012$ MPa. Asimismo, se determinó que los tratamientos T3C1, T2C5 y T1C4 fueron estadísticamente iguales sobre la resistencia y diferentes sobre la porosidad de las membranas. Donde T1, T2 y T3, se refieren a las temperaturas de sinterización; mientras que C1, C4 y C5, se refieren a las formulaciones de barbotina empleadas.

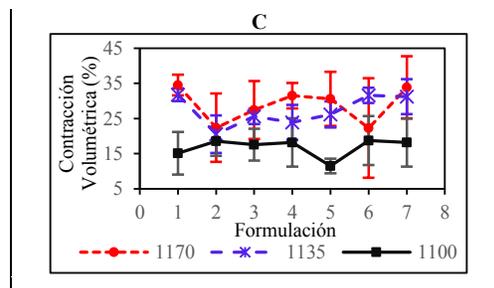
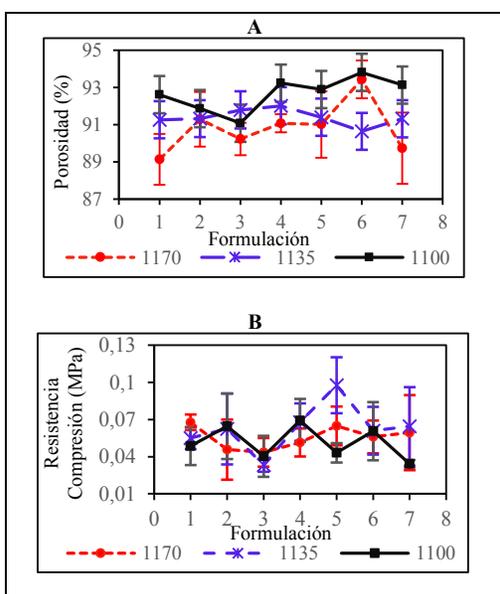


Fig. 4. Valores Promedio de: Porosidad (A), Resistencia a la compresión (B) y Contracción Volumétrica (C) de las membranas cerámicas para cada temperatura de sinterización y formulación de barbotina.

Los ensayos DRX y MEB para las membranas preparadas con cada tratamiento se presentan en la Figura 5. Al analizar la Figura 5.A se determinó la presencia de cuarzo cristalino y la mullita en las membranas. Adicionalmente, se puede apreciar en las micrografías de la Figura 5.B que la membrana T2C5 no presentó grietas o fallas como en las membranas T3C1 y T1C4, mismas que pudieron deberse a la pirólisis de la matriz, el crecimiento irregular de granos (sinterización) y el aporte de los óxidos en la formulación [17, 35, 47]. En tal sentido, la membrana T2C5 fue seleccionada para estudios posteriores.

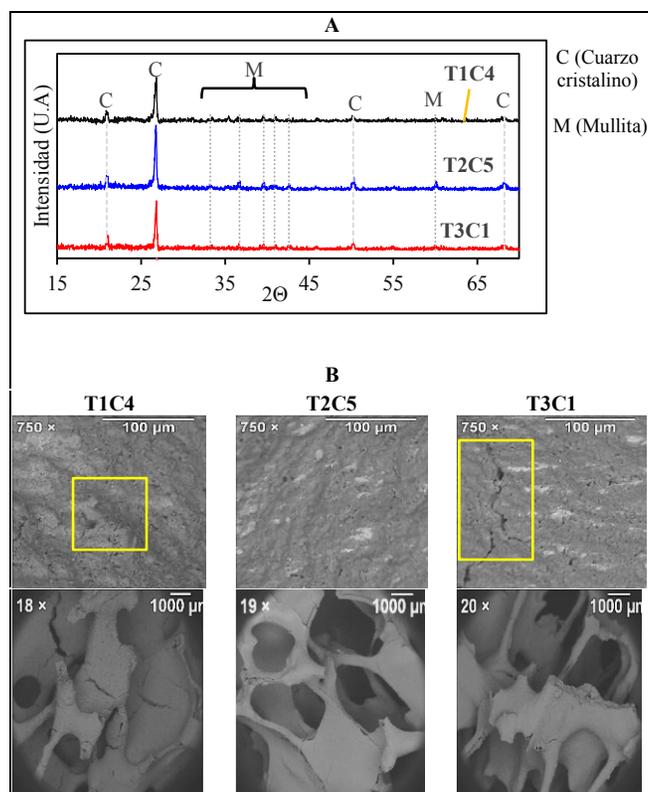


Fig. 5. Difracción de rayos X de composiciones seleccionadas (A). Micrografías MEB (B) de membranas seleccionadas para cada nivel de temperatura y con diferentes aumentos.

Evaluación del uso de CuO y ZrO₂ en la oxidación de CO.

El análisis del efecto del revestimiento de CuO y ZrO₂ sobre las membranas cerámicas T2C5 se realizó a las respectivas membranas revestidas pulverizadas. Dependiendo de las suspensiones de CuO y/o ZrO₂ empleadas para revestir a las membranas, se presentaron diferentes porcentajes de recubrimiento (carga) de CuO y ZrO₂ en las membranas revestidas finales como se puede constatar en la Tabla 3. En la Figura 6 se presenta una imagen de las membranas cerámicas revestidas, esta imagen permite observar la estructura tipo coral que presentan las membranas. De acuerdo con estas consideraciones en las Figuras 7 y 8 se presentan los resultados de los análisis de DRX, espectroscopia RAMAN y MEB.

Tabla 3. Porcentajes de revestimiento de membranas cerámicas revestidas.

| *Notación membrana | Suspensión | | Revestimiento | |
|--------------------|----------------|------------------|---------------|------------------|
| | Porcentaje (%) | | Cargas (%) | |
| | CuO | ZrO ₂ | CuO | ZrO ₂ |
| 100C | 100 | 0 | 7,1±0,6 | - |
| 75C25Z | 75 | 25 | 5,3±0,4 | 1,8±0,1 |
| 50C50Z | 50 | 50 | 4,1±0,4 | 4,1±0,4 |
| 25C75Z | 25 | 75 | 1,9±0,3 | 5,8±0,8 |
| 100Z | 0 | 100 | - | 7,5±0,3 |

*Considerada para todos los análisis.

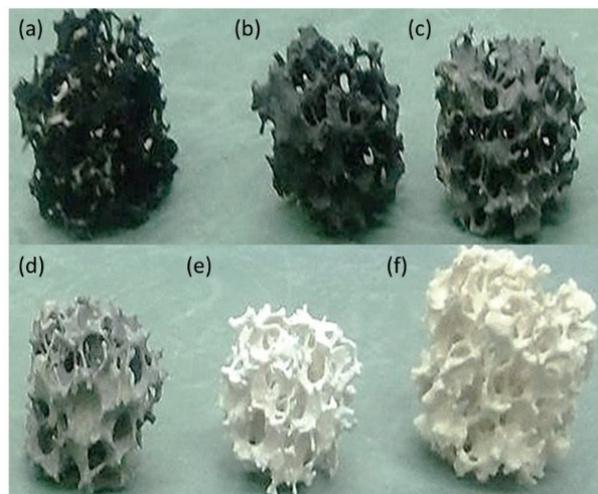


Fig. 6. Membranas cerámicas obtenidas mediante inmersión: 100C (a), 75C25Z (b), 50C50Z (c), 25C75Z (d), 100Z (e), T2C5 (f).

En el espectro de la Figura 7.A se aprecia que las membranas revestidas 100Z, 25C75Z y 50C50Z presentaron picos relacionados con ZrO₂ monoclinico, que no se evidencian en la membrana 75C25Z por la disminución de la carga de ZrO₂ (de 7,5 a 1,8 %). Por otra parte, la especie cristalina de CuO se hizo presente desde una carga de 5,3 % de CuO (75C25Z) por la presencia de sus picos. Además, se observa que la intensidad de los picos se incrementó con el aumento de la carga de CuO a 7,1 % (100C), por la mayor presencia de CuO cristalino [48], esto se debe a que la presencia de la especie cristalina CuO presenta una menor dispersión y aglomeración de CuO en la membrana cuando hay mayor cantidad de CuO en el revestimiento [9]. Esta aglomeración se evidencia también en las micrografías MEB de la Figura 8.E y 8.D. Los espectros de los ensayos DRX y espectroscopia RAMAN también presentaron picos característicos de SiO₂ cristalino. Además, el análisis de DRX evidencia la presencia de picos de mullita debido a que las muestras analizadas fueron las membranas revestidas pulverizadas.

En la Figura 7.B se observa que la membrana revestida 100Z presentó las bandas características de ZrO₂ de menor intensidad debido a la baja dispersión e interacción del ZrO₂ en la membrana T2C5. Esto se comprueba con la

Figura 8.A donde se aprecia el escaso recubrimiento de las membranas 100Z con ZrO_2 [49].

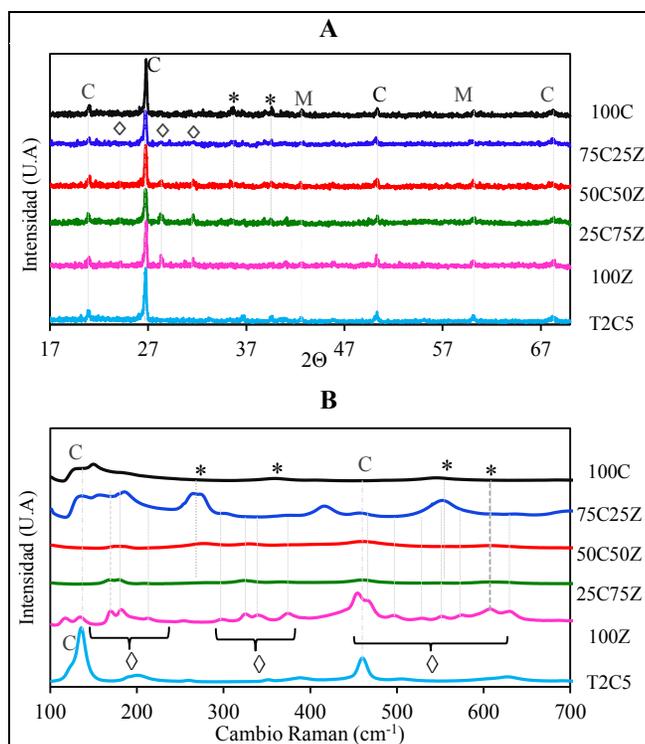


Fig. 7. Difractograma (A) y espectro RAMAN (B) de las membranas cerámicas revestidas. CuO (*) ZrO_2 (◇) SiO_2 (C) Mullita (M).

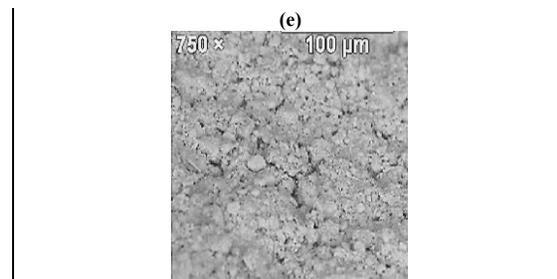
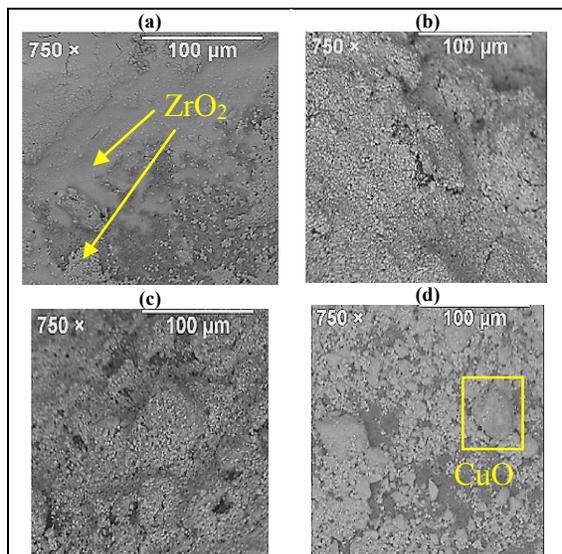


Fig. 8. Micrografías MEB de las membranas cerámicas revestidas 100Z (a), 25C75Z (b), 50C50Z (c), 75C25Z (d) y 100C (e).

Por otra parte, las membranas 50C50Z y 25C75Z en la Figura 7.B presentan bandas alargadas y atenuadas posiblemente debido a una mayor interacción entre el CuO y el ZrO_2 [7, 49]. La membrana cerámica revestida 75C25Z presenta bandas de CuO, ZrO_2 y SiO_2 que se relacionan con la menor dispersión de CuO y ZrO_2 en la membrana. La visualización de la banda característica de CuO se atribuye al aumento y aglomeración de la carga de CuO, la menor dispersión de esta especie en la membrana y una menor interacción con ZrO_2 [7, 49]. La aglomeración de CuO se aprecia también en la Figura 8.D.

La interacción manifestada por el CuO y ZrO_2 en las membranas se puede relacionar con la similitud de las geometrías cristalinas de estas especies monoclinicas. Además, la naturaleza del ZrO_2 que potencia la dispersión de CuO a partir de sus vacancias de oxígeno [9, 49]. La membrana 100C, por su parte, presentó una baja dispersión de CuO debido a la mayor aglomeración de esta especie que se aprecia también en la Figura 8.E.

En la Figura 9 se presentan los H_2 -TPR y CO-TPR de las membranas cerámicas revestidas. En la Figura 9.A se puede apreciar que las membranas revestidas (a excepción de la 100Z) presentaron perfiles de reducción con máximos de temperaturas menores (entre 250 y 264 °C) que las que se han registrado para la reducción del CuO puro (400 °C); por lo tanto, se puede establecer que las interacciones de CuO/ ZrO_2 y la dispersión de los óxidos en la membrana potenciaron la reducibilidad del CuO [50].

No se presentaron picos característicos de reducción del ZrO_2 (Zr^{4+} a Zr^{3+}) debido a su baja reducibilidad en H_2 [51]. Las membranas 25C75Z, 50C50Z y 75C25Z presentan dos picos correspondientes a curvas deconvolucionadas con temperaturas entre 211 y 220 °C (α_1 , 5 % de contribución) y entre 250 y 264 °C (α_2 , 96 %).

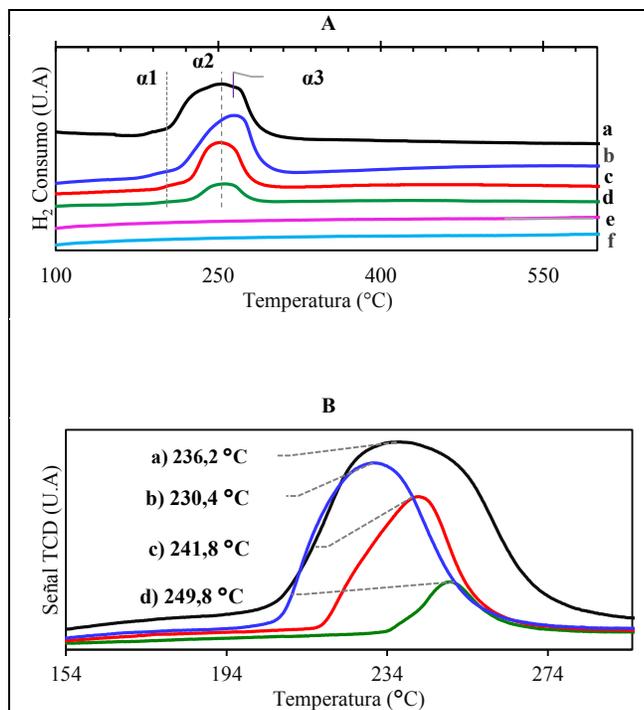


Fig. 9. Resumen de H_2 -TPR (A) y CO-TPR (B) de las membranas cerámicas revestidas: 100C (a), 75C25Z (b), 50C25Z (c), 25C75Z (d), 100Z (e) y la MCT2C5 (f)

En las membranas 25C75Z y 50C50Z el pico α_1 y parte del pico α_2 se puede relacionar con la combinación de CuO altamente disperso y en interacción con ZrO_2 y pequeños cristales de CuO con menor interacción [52]. El pico α_2 también se puede relacionar con CuO aglomerado, cristalino, menos disperso y sin interacción con ZrO_2 [53]. En el caso de la membrana 75C25Z la mayor temperatura del pico de reducción α_2 (264 °C) denotó una mayor contribución de CuO cristalino y una menor interacción de CuO y ZrO_2 [54]. La membrana 100C presentó un pico deconvolucionado α_3 a 264 °C (26 %) atribuido a CuO cristalino aglomerado [55] y picos α_1 y α_2 (202 y 253 °C)

relacionados con cristales de CuO aglomerados o dispersos en la membrana [55, 56].

De resultados del CO-TPR de la Figura 9.B se encontró que las membranas 100C y 75C25Z presentaron la mayor producción de CO_2 con 16 y 9,2 Ncm³ CO_2 /g_{muestra} y las menores temperaturas de reducción, que se deben alcanzar para oxidar el CO, con valores de 236,2 y 230,4 °C respectivamente en una atmósfera de CO. La membrana 75C25Z presentó una temperatura de reducción menor que la alcanzada por la membrana 100C, relacionada con la interacción que existe entre el oxígeno del CuO y las vacancias de oxígeno del ZrO_2 que facilita la reducción de CuO. Sin embargo, en el caso de las membranas con mayor carga de ZrO_2 (50C50Z y 25C75Z) la producción de CO_2 fue menor y las temperaturas de reducción fueron mayores, debido a un posible efecto contraproducente de las vacancias de oxígeno pueden estabilizar las especies dispersas del CuO (Cu^{2+}) y disminuir su capacidad de reducción [9, 57, 58].

Como resultados adicionales se tuvieron que las membranas revestidas 100C y 75C25Z permitieron conversiones de CO del 100 % a una temperatura de 250 °C. A pesar de la menor carga de CuO de la membrana 75C25Z, está obtuvo la misma conversión que la membrana 100C con una atmósfera de CO- O_2 ; por lo tanto, se puede establecer que la oxidación de CO está ligada a la presencia de CuO en las membranas y el ZrO_2 no influye en el proceso. La capacidad de oxidación de CO de las membranas revestidas se relaciona con la formación de centros metaestables a partir de la interacción de CuO cristalino con CO. Estos centros son capaces de liberar CO y los oxígenos del enlace en el CuO, facilitando su reducción y la oxidación de CO hacia CO_2 [8, 59].

CONCLUSIONES

Los minerales arcillosos de Ecuador, la matriz polimérica y los óxidos CuO y ZrO_2 empleados permitieron obtener

membranas cerámicas revestidas aplicables en la oxidación de CO.

Se obtuvieron membranas cerámicas con porosidades promedio de $91,4 \pm 0,5$ % y resistencia a la compresión de $0,1 \pm 0,02$ MPa, correspondientes con las propiedades de membranas convencionales, a partir de una formulación de barbotina de 66,5 % de arcilla, 20 % de feldespato y 13,5 % de cuarzo y una temperatura de sinterización de 1135 °C.

Las membranas revestidas con una carga de $7,1 \pm 0,6$ % CuO produjeron $16,02 \text{ cm}^3$ de $\text{CO}_2/\text{g}_{\text{muestra}}$ a una temperatura de 236,2 °C y obtuvieron una conversión de 100 % de CO a 250 °C, mientras que las membranas cerámicas revestidas con una carga de $5,3 \pm 0,4$ % CuO y de $1,9 \pm 0,2$ % ZrO_2 produjeron $9,2 \text{ cm}^3$ de $\text{CO}_2/\text{g}_{\text{muestra}}$ a una temperatura de reducción de 230,4 °C y obtuvieron una conversión de 100 % de CO a 250 °C. Por lo tanto, se considera que la oxidación de CO está ligada a la presencia de CuO.

AGRADECIMIENTOS

Los autores manifiestan su agradecimiento especial al Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Chile por el apoyo en el desarrollo de los ensayos pertinentes para la investigación.

Parte de esta investigación fue financiada por el proyecto EPN-PIS 20-05: "Desarrollo de un biosensor electroquímico enzimático mediante nanotubos de carbono funcionalizados con mezclas de TiO_2 y ZrO_2 para la detección de H_2O_2 ", Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

REFERENCIAS

[1] Scott/Bacharach. (2012). Guide, Carbon Monoxide Safety/ A First Response. <https://afcintl.com/wp-content/uploads/docs/applications/cofirstresp.pdf>

- [2] Tschoeke, H., Graf, A., Stein, J., Kruger, M., Schaller, J., Breuer, N., Engeljehring, K., & Schindler, W. (2010). Diesel Engines Exhaust Emissions. In Klaus. Mollenhauer & Helmut. Tschoke (Eds.), Handbook of diesel engines (1era ed., pp. 417–486). Springer.
- [3] NASA Earth Observatory. (2017). Carbon Monoxide: Global Maps. https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOP_CO_M
- [4] Pardiwala, J. M., Patel, F., & Patel, S. (2011). Review paper on Catalytic Converter for Automotive Exhaust Emission. International Conference on Current Trends in Technology, 'NUiCONE-2011', 1–6.
- [5] Trivedi, S., Prasad, R., Mishra, A., Kalam, A., & Yadav, P. (2020). Current scenario of CNG vehicular pollution and their possible abatement technologies: an overview. Environmental Science and Pollution Research, 27(32), 39977–40000. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10361-7>
- [6] Johnson Matthey. (2023). Price charts - Precious Metals Management 2023. <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts>
- [7] Águila, G., Gracia, F., & Araya, P. (2008). CuO and CeO₂ Catalysts Supported on Al₂O₃, ZrO₂, and SiO₂ in the Oxidation of CO at Low Temperature. Applied Catalysis A: General, 343(1), 16–24. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.015>
- [8] Pillai, U. R., & Deevi, S. (2006). Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 64(2006), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.005>
- [9] Pakharukova, V. P., Moroz, E. M., Zyuzin, D. A., Ishchenko, A. V., Dolgikh, L. Y., & Strizhak, P. E. (2015). Structure of Copper Oxide Species Supported on Monoclinic Zirconia. Journal of Physical

- Chemistry C, A-H.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06331>
- [10] Kousar, R., Kim, S. H., & Byun, J. Y. (2021). A study of catalyst operating regimes using alumina supported catalytic plates for CO oxidation in a microreactor. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*.
<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2021.09.003>
- [11] Guo, Y., Wang, G., Yao, X., & Liu, B. (2020). A comparison of NiO–CuO–CeO₂ composite catalysts prepared via different methods for CO oxidation. *Journal of Solid State Chemistry*, 292, 121697.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121697>
- [12] Lu, S., Song, H., Xiao, Y., Qadir, K., Li, Y., Li, Y., & He, G. (2023). Promoted catalytic activity of CO oxidation at low temperatures by tuning ZnO morphology for optimized CuO/ZnO catalysts. *Colloid and Interface Science Communications*, 52, 100698.
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2023.100698>
- [13] Gatica, J. M., & Vidal, H. (2010). Non-Cordierite Clay-Based Structured Materials for Environmental Applications. *Journal of Hazardous Materials*, 181(2010), 9–18.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.041>
- [14] Williams, J. L. (2001). Monolith Structures, Materials, Properties and Uses. *Catalysis Today*, 69(2001), 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00348-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00348-0)
- [15] Zaub. (2016). Import Data and Price of ceramic honeycomb substrate | Zaub. <https://www.zaub.com/import-CERAMIC+HONEYCOMB+SUBSTRATE-hs-code.html>
- [16] Buciuman, F. C., & Kraushaar-Czarnetzki, B. (2003). Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(9), 1863–1869. <https://doi.org/10.1021/ie0204134>
- [17] Sifontes, A. B., Urbina, M., Fajardo, F., Melo, L., García, L., Mediavilla, M., Carrión, N., Brito, J. L., Hernández, P., Solano, R., Mejias, G., & Quintero, A. (2010). Preparation of γ -alumina Foams of High Surface Area Employing the Polyurethane Sponge Replica Method. *Latin American Applied Research*, 40, 185–191.
- [18] Nor, M. A. A. M., Akil, H. M., & Ahmad, Z. A. (2009). The Effect of Polymeric Template Density and Solid Loading on the Properties of Ceramic Foam. *Science of Sintering*, 41(2009), 319–327. <https://doi.org/10.2298/SOS0903319N>
- [19] De Noni, A., Hotza, D., Soler, V. C., & Vilches, E. S. (2010). Influence of Composition on Mechanical Behaviour of Porcelain Tile. Part I: Microstructural Characterization and Developed Phases After Firing. *Materials Science and Engineering A*, 527(7–8), 1730–1735.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.057>
- [20] Sokolář, R., & Vodová, L. (2014). Sintering Behavior of Feldspar Rocks. *International Journal of Engineering and Science*, 4(10), 49–55.
- [21] Sacher, W., & Acosta, A. (2012). *La Minería a Gran Escala en Ecuador: Análisis y Datos Estadísticos sobre la Minería Industrial en el Ecuador* (M. Báez, Ed.; 1era ed.). Abya-Yala.
- [22] Uribe, R. (2015). Investigaciones de Materias Primas Minerales No Metálicas en el Ecuador. *Revista Politécnica*, 36(3), 34.
- [23] NTE-INEN. (2009). INEN 160:2009 Cemento hidráulico. *Métodos de Ensayo para el Análisis Químico* (p. 60).
- [24] ASTM. (2014). ASTM C325-07: Standard Guide for Wet Sieve Analysis of Ceramic Whiteware Clays (Vol. 07, Issue Reapproved). <https://doi.org/10.1520/C0325-07R14.2>
- [25] ASTM. (2002). ASTM D854-02: Standard Test Methods for Specific Gravity of Soil Solids by Water

- Pycnometer (Vol. 04, Issue May).
<https://doi.org/10.1520/D0854-10>.
- [26] NTE-INEN. (1980). INEN 498: Determinación de las pérdidas por calcinación-Pulzonas (p. 7).
- [27] ASTM. (2013b). ASTM D5630-13: Standard Test Method for Ash Content in Plastics (Issue April).
<https://doi.org/10.1520/D5630-13.1>
- [28] ASTM. (2011). ASTM D3574 – 11: Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials — Slab , Bonded , and Molded Urethane Foams.
<https://doi.org/10.1520/D3574-11.2>
- [29] Orellana, D., & Poma, J. (2014). Fabricación a Nivel de Laboratorio del Aislador Eléctrico de Cerámica tipo ANSI 53-2 y sus Respetivos Bastidores para Sujeción en Mamostería. Escuela Politécnica Nacional.
<http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/8812>
- [30] Umaran, M. V. A., & Menchavez, R. L. (2013). Aqueous Dispersion of Red Clay-Based Ceramic Powder with the Addition of Starch. *Materials Research*, 16(2), 375–384.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000002>
- [31] Hadi, A., Emadi, R., Baghshahi, S., & Naghavi, S. H. (2011). Different Pore Size Alumina Foams and Study of Their Mechanical Properties. *Proceedings of The 2011 IAJC-ASEE International Conference*.
- [32] ASTM. (2013a). ASTM D1475 – 13: Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products.
<https://doi.org/10.1520/D1475-13.2>
- [33] ASTM. (2015). ASTM D2196-15: Standard Test Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotational (Brookfield type) Viscometer. <https://doi.org/10.1520/D2196-10.2>
- [34] Didomenico, A., & Nussbaum, M. (2003). Measurement and Prediction of Single and Multi-Digit Finger Strength. *Ergonomics*, 46(15), 1531–1548.
<https://doi.org/10.1080/0014013032000121660>
- [35] Jamaludin, A. R., Kasim, S. R., Ismail, A. K., Abdullah, M. Z., & Ahmad, Z. A. (2015). Fabrication of Porcelain Foam Substrates Coated with SiC, Ni, and Cr using the Dip-Coating Technique. *Ceramics International*, 1–30.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.123>
- [36] Cusidó, J. A., & González, M. (2011). Nueva Tecnología Cerámica para la Catálisis y la Disminución de la Emisión de Gases y partículas (pp. 910–921). *XV Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos*.
- [37] Prasad, R., & Rattan, G. (2010). Preparation Methods and Applications of CuO-CeO₂ Catalysts: A Short Review. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5(1), 7–30.
<https://doi.org/10.9767/brec.5.1.774.7-30>
- [38] Zheng, X., Zhang, X., Wang, X., Wang, S., & Wu, S. (2005). Preparation and Characterization of CuO/CeO₂ Catalysts and their Applications in Low-Temperature CO Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 295(2005), 142–149.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.048>
- [39] Heimann, R. B. (2010). *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527630172>
- [40] Aduda, B. O., & Nyongesa, F. W. (2000). Effect of Crystalline Phases on the Strength of (Quartz-Feldspar-Kaolin) Porcelain. 2(September).
- [41] Ulén, B., & Snäll, S. (2007). Forms and retention of phosphorus in an illite-clay soil profile with a history of fertilisation with pig manure and mineral fertilisers. *Geoderma*, 137(3–4), 455–465.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.10.003>
- [42] Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. In *Methods* (Vol. 8). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- [43] Yu, Y.-J., Hearon, K., Wilson, T. S., & Maitland, D. J. (2011). The Effect of Moisture Absorption on the Physical Properties of Polyurethane Shape Memory

- Polymer Foams. *Smart Mater Struct*, 20(8), 1–16.
<https://doi.org/10.1088/0964-1726/20/8/085010>
- [44] Trovati, G., Sanches, E., Claro, S., Mascarenhas, Y., & Chierce, G. (2009). Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD Graziella. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 263–268. <https://doi.org/10.1002/app.31096>
- [45] Santos, O. S. H., Coelho da Silva, M., Silva, V. R., Mussel, W. N., & Yoshida, M. I. (2016). Polyurethane Foam Impregnated with Lignin as a Filler for the Removal of Crude Oil from Contaminated Water. *Journal of Hazardous Materials*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.004>
- [46] Han, Y. S., Li, J. B., Wei, Q. M., & Tang, K. (2002). The Effect of Sintering Temperatures on Alumina Foam Strength. *Ceramics International*, 28(2002), 755–759. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00039-1)
- [47] Rahaman, M. N. (2003). *Ceramic Processing and Sintering*. In *International Materials Reviews* (2da ed.). Marcel Dekker. <https://doi.org/10.1179/095066096790151286>
- [48] Chary, K. V. R., Sagar, G. V., Naresh, D., Seela, K. K., & Sridhar, B. (2007). Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(3), 543–550. <https://doi.org/10.1021/jp0500135>
- [49] Águila, G. (2010). Estudio y Caracterización de Catalizadores de Cu Soportado y su Aplicación en las Reacciones de Oxidación de CH₄ y CO. Universidad de Chile. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/102353>
- [50] Cao, J. L., Wang, Y., Zhang, T. Y., Wu, S. H., & Yuan, Z. Y. (2008). Preparation, Characterization and Catalytic Behavior of Nanostructured Mesoporous CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts for Low-Temperature CO Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 78(2008), 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.09.007>
- [51] Kouva, S., Honkala, K., Lefferts, L., & Kanervo, J. (2015). Review: Monoclinic Zirconia, its Surface Sites and their Interaction with Carbon Monoxide. *Catalysis Science & Technology*, 1–19. <https://doi.org/DOI:10.1039/C5CY00330J>
- [52] Sato, A. G., Volanti, D. P., Meira, D. M., Damyanova, S., Longo, E., & Bueno, J. M. C. (2013). Effect of the ZrO₂ Phase on the Structure and Behavior of Supported Cu Catalysts for Ethanol Conversion. *Journal of Catalysis*, 307(2013), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.022>
- [53] Hao Wang, Y., Gao, W. G., Wang, H., Zheng, Y. E., Na, W., & Li, K. Z. (2017). Structure–Activity Relationships of Cu–ZrO₂ Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol: Interaction Effects and Reaction Mechanism. *RSC Advances*, 7, 8709–8717. <https://doi.org/10.1039/c6ra28305e>
- [54] Chen, C., Ruan, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., & Wei, K. (2014). The Significant Role of Oxygen Vacancy in Cu/ZrO₂ Catalyst for Enhancing Water-Gas-Shift Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2014), 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.074>
- [55] Niu, X., Zhao, T., Yuan, F., & Zhu, Y. (2015). Preparation of Hollow CuO@SiO₂ Spheres and Its Catalytic Performances for the NO + CO and CO Oxidation. *Scientific Reports*, 5(9153), 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep09153>
- [56] Li, F., Cao, B., Ma, R., Liang, J., Song, H., & Song, H. (2016). Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ Catalysts in Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(7), 1368–1374. <https://doi.org/10.1002/cjce.22503>
- [57] Bokov, A. A., & Nikonov, A. V. (2015). Formation Mechanism of Monoclinic ZrO₂ at the Contact of

YSZ with CuO. *Inorganic Materials*, 51(6), 553–558.

<https://doi.org/10.1134/S0020168515060023>

- [58] Yu, Q., Yao, X., Zhang, H., Gao, F., & Dong, L. (2012). Effect of ZrO₂ Addition Method on the Activity of Al₂O₃-Supported CuO for NO Reduction with CO: Impregnation vs. Coprecipitation. *Applied Catalysis A: General*, 423–424(2012), 42–51.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.017>

- [59] Huang, T. J., & Tsai, D. H. (2003). CO Oxidation Behavior of Copper and Copper Oxides. *Catalysis Letters*, 87(3–4), 173–178.

<https://doi.org/10.1023/A:1023495223738>