

**Hamann, Diana ; Hernández Guance, Sabrina ; Caráttoli Oscar ; Botti, Julián ; Caro, Agustín ; Castiglione, Leandro ; Dotti, Josefina ; Vallejo, Rodrigo**

*Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$*

Energeia, Vol. 15, N° 15, 2018

Este documento está disponible en la Biblioteca Digital de la Universidad Católica Argentina, repositorio institucional desarrollado por la Biblioteca Central "San Benito Abad". Su objetivo es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución.

La Biblioteca posee la autorización del autor para su divulgación en línea.

Cómo citar el documento:

Hamann, D. et al. Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$  [en línea]. Energeia, 15(15), 2018. Disponible en: <http://bibliotecadigital.uca.edu.ar/greenstone/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=Revistas&d=adsorcion-reduccion-catalitica-oxidos> [Fecha de consulta: .....]

## Adsorción y reducción catalítica de óxidos de nitrógeno sobre $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Investigadores: **Diana Hamann, Sabrina Hernández Guance, Oscar Caráttoli**  
Adscriptos: **Julián Botti, Agustín Caro, Leandro Castiglione, Josefina Dotti, Rodrigo Vallejo**

*Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Pontificia Universidad Católica Argentina, Av. Pellegrini 3314, 2000 Rosario*

### **Resumen**

*Se estudió la adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) y de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) sobre el catalizador soportado  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , en presencia de metano. Se evaluó la presencia de distintas especies químicas adsorbidas y las energías involucradas, mediante cálculos mecanocuánticos.*

**Palabras clave:** *Catalizador soportado, óxido de cromo, NOx, dióxido de azufre, teoría del funcional densidad.*

### **Abstract**

*Adsorption of nitrogen monoxide (NO) and nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) on supported catalyst  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  was studied in the presence of methane. Different adsorbed chemical species and the energies involved were evaluated by means of quantum mechanical calculations.*

**Keywords:** *Supported catalyst, chromium oxide, NOx, sulphur dioxide, density functional theory.*

## **1. Introducción**

Las superficies de los óxidos de metales de transición son de gran interés en el campo de la catálisis y la corrosión, y han sido utilizadas con el fin de eliminar moléculas contaminantes de la atmósfera [1,2]. Entre éstas el  $\text{SO}_2$  es uno de los productos emitidos a la atmósfera proveniente de fuentes naturales y antropogénicas que puede convertirse en lluvia ácida. En las chimeneas industriales, la reducción del  $\text{SO}_2$  ocurre por reacción con metano, a la vez que este último es oxidado a  $\text{CO}_2$  por el  $\text{O}_2$ . Por lo tanto es de interés el estudio de estas reacciones, así como el desarrollo de catalizadores para la oxidación de metano en presencia de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ .

Dentro de los NOx, el monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) constituyen dos de los más importantes. Cuando entran en contacto con la atmósfera, son degradados rápidamente al reaccionar con otras sustancias químicas, llevando a la formación de ácido nítrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. El dióxido de nitrógeno interviene en reacciones que llevan a la formación de ozono troposférico, constituyente del smog fotoquímico.

En trabajos anteriores [3 - 10], estudiamos los óxidos de metales de transición: Co, Ni, Fe, V, Mn, Cr y Mo, soportados en alúmina y seleccionamos el  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  por su mayor capacidad de retención, resistencia térmica y mecánica, y su posibilidad de regeneración, a escala de laboratorio y de planta piloto.

También determinamos experimentalmente las energías de activación de las reacciones mencionadas, bajo condiciones estequiométricas, sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  [7, 8, 9]. Concluimos que la presencia de  $\text{SO}_2$  favorece la oxidación de  $\text{CH}_4$ , disminuyendo la energía de activación.

Por otra parte, mediante el enfoque teórico mecanocuántico de los procesos que ocurren sobre la superficie catalítica se estudia la presencia de distintas especies químicas adsorbidas, las energías involucradas, y los parámetros de las reacciones. En este trabajo, presentamos resultados teóricos basados en la teoría de Funcional Densidad sobre la interacción del  $\text{SO}_2$  con metano y oxígeno sobre  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las investigaciones se realizaron utilizando el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package). Los cálculos se llevaron a cabo en una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

## 2. Materiales y métodos

### 2.1. Fase experimental

Se utilizó un reactor de lecho fijo, compuesto por una columna de acero, vertical de 12,5 mm de diámetro interno. En el interior de la columna se coloca suspendido un receptáculo del mismo metal, de fondo cribado, donde se ubica el catalizador entre dos capas de lana de cuarzo (Fig. 1).

Los gases reactivos: NO, NO<sub>2</sub>, y CH<sub>4</sub> así como el N<sub>2</sub> utilizado para la desorción, ingresan por el extremo inferior de la columna con un flujo total máximo de 250 ml/min. A la salida de la columna se determinan las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub> empleando un medidor MultiRAE2 con bomba y sensores electroquímicos, de resolución de 0,5 ppm para NO y de 0,1 ppm para NO<sub>2</sub>. La concentración de CO<sub>2</sub> se determina con un medidor por difusión TES 1370 NDIR de resolución 1 ppm.

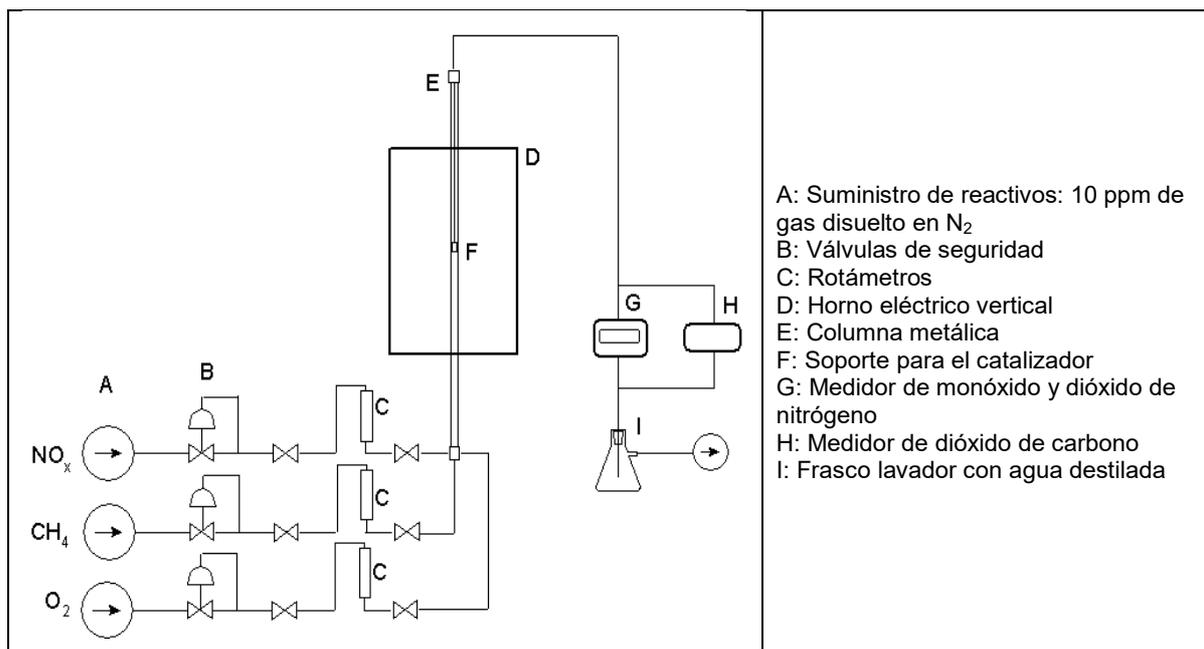


Fig. 1: Esquema del equipo empleado

El óxido de cromo soportado en alúmina se preparó por el método de impregnación a partir de nitrato de cromo. El soporte es gamma-alúmina, secada a 378 K (105°C) y luego calcinada a 873K (600°C). La impregnación se realizó evaporando en rotavapor a 343K (70°C) bajo vacío a -0,7 Bar; luego se secó el balón en estufa a 378K (105 °C) durante la noche. La calcinación final se efectuó a 873K (600 °C) durante 4 horas.

La masa final de cromo sobre la alúmina, determinada por espectroscopía de absorción atómica, es de 7,62 %. La superficie específica BET para esta temperatura de tratamiento es de 164 m<sup>2</sup>/g. La superficie disminuye a medida que aumenta la temperatura de trabajo [5].

Como se mencionó anteriormente [11], los espectros FTIR de muestras de catalizador corresponden al Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con absorciones debidas a hidroxilos sobre metal (3200-3600cm<sup>-1</sup>).

### 2.2. Fase teórica

Para realizar los cálculos basados en la Teoría Funcional de la Densidad se empleó el programa de simulación VASP (Viena Ab-initio Simulation Package), que permite realizar cálculos mecanocuánticos ab-initio: energía total, dinámica molecular, entre otros, simulando la interacción entre diferentes tipos de moléculas y compuestos. Mediante el código VASP, se diseñó la estructura cristalográfica en masa del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en dirección (0001), luego se llevó a cabo el corte y optimización del sistema, con la finalidad de generar una superficie estable.

Se utilizaron diferentes enfoques teóricos para estudiar la superficie  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) [14-17]. Hay un acuerdo general entre los las diferentes metodologías en las cuales la superficie se somete a

fuertes relajaciones verticales. La elección de la cara (0001) se debe a que el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en estado natural tiene una estructura de este tipo en un 97,20 % en todo su volumen, la cual mantiene hasta temperaturas que rondan los 973K .

Sobre esta superficie se estudió la adsorción individual y en simultáneo de las moléculas  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{O}_2$ .

Los cálculos realizados con esta herramienta se basan en el método de ondas planas de hasta 400 eV y pseudopotenciales, incluidos en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Las energías de intercambio y correlación se calcularon mediante la aproximación de densidad local (LSDA) en la forma de Perdew-Zunger. Se toman en cuenta los efectos de correlación electrónica por un término tipo Hubbard. En el método DFT+U se emplearon los valores de  $U = 5$  y  $J = 1$  [16]. La convergencia se considera alcanzada cuando las fuerzas sobre los iones son menores que 0,03 eV/Å. Las condiciones de borde periódicas se aplicaron en las tres direcciones perpendiculares. Para la primera zona de Brillouin se utilizó una red centrada en el punto gamma de (3x3x1), y sólo el punto gamma para la supercelda cúbica.

### 3. Desarrollo de las experiencias

Adsorción (A): Se trabajó a 673K (400°C) para las adsorciones, con pasaje de NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

Desorción (D): se desorbieron los gases presentes sobre la superficie catalítica, por medio del pasaje de nitrógeno inerte, a medida que se eleva la temperatura en la zona del sitio de reacción. Se registró la salida de NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura.

La masa de catalizador empleada fue en todos los casos de 0,200g, ya que a mayores cantidades de masa no se obtiene aumento en la eficiencia de retención [6].

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1. Experiencias

Se realizaron adsorciones de NO (0,0-1,0 ppm) y de  $\text{NO}_2$  (11-19 ppm) con y sin pasaje de metano en la relación de flujos obtenida en experiencias anteriores.

En la respectiva desorción de cada muestra se midieron las cantidades desprendidas de NO y  $\text{NO}_2$  a medida que aumentaba la temperatura. Los resultados se listan en la Tabla 1.

Tabla 1: Experiencias realizadas

Tipo	Exp.	Tiempo horas	T °C	Adsorciones					Desorciones		Flujos, ml/min			
				NO ingre- sante, mg	NO salida, mg	NO2 ingre- sante, mg	Masa exceso NO, mg	Efic. NO2 (%)	Masa NO, mg	Masa NO2, mg	NOx	CH4	O2	N2
A	30	7,5	400	0,1092	0,1841	4,0709	0,0749	100			250			
D	31	2,25	h. 750						0,0006	0,0203				250
A	32	7	400	0,0655	0,1310	1,7783	0,0655	100			250			
D	33	3,5	h. 800						0,0011	0,0153				250
A	34	3	400	0,0289	0,0203	1,2744	-0,0086	100			200	50		
A2	35	1,75	400	0,0164	0,0242	0,5726	0,0078	100			200	50		
D	36	2,75	h.720						0,0056	0,0052				250
A	37	5,25	400	0,0000	0,0476	0,6178	0,0476	100			200	50		
D	38	2,5	h.750						0	0				
A	39	2	400	0,0000	0,0257	0,1913	0,0257	100			170	50	30	
D	40	2	h.750						0	0				250

#### 4.2. Experiencias de adsorción

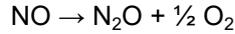
Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y  $\text{NO}_2$ , este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna.

Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.

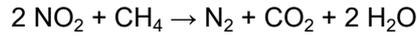
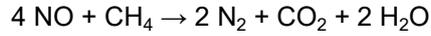
El NO<sub>2</sub> puede descomponerse en la columna según la reacción:



La masa de NO medida que sale es menor que la calculada por esta reacción, por lo que parte del NO<sub>2</sub> podría quedar adsorbido sobre el catalizador, o bien el NO formado puede desproporcionar según la reacción:



El metano reduce al monóxido y al dióxido de nitrógeno según las siguientes reacciones [12]:



Cuando se hace pasar simultáneamente metano, con relación molar entre NO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> de 1,2:1, se reduce ligeramente la relación en masa entre el NO (salida) y el NO<sub>2</sub> ingresante.

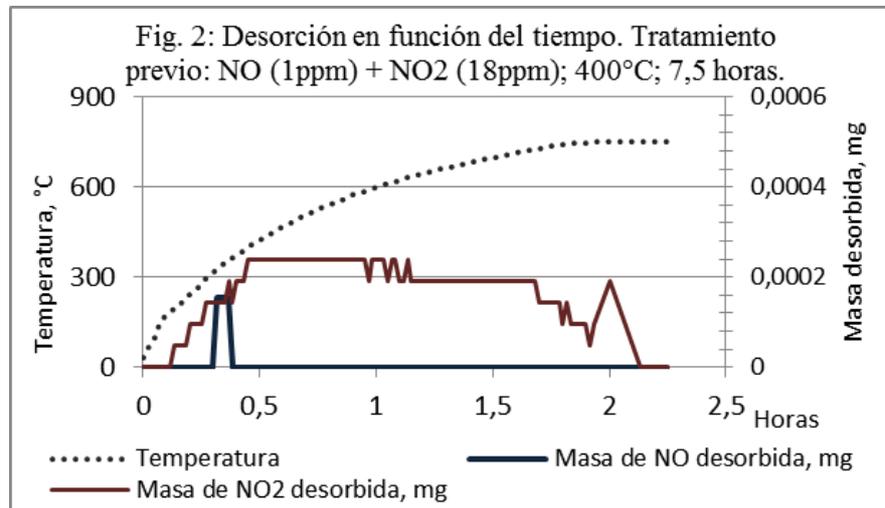
La presencia de O<sub>2</sub> aumenta la relación NO(salida)/NO<sub>2</sub>(ingresante) más que todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.

No se observa salida de CO<sub>2</sub> en las adsorciones.

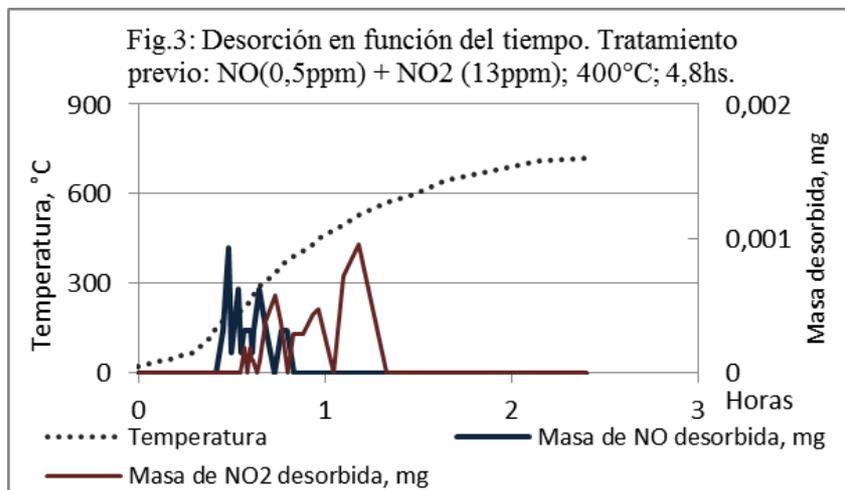
#### 4.3. Experiencias de desorción

Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250-380°C), mientras que la desorción de NO<sub>2</sub> se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C).

Las muestras con sólo pasaje de NO<sub>x</sub> desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de NO<sub>2</sub> ingresante en las respectivas experiencias de adsorción; esta desorción se extiende en un amplio rango de temperaturas hasta 1073K (800°C), como se ve en la Fig. 2, o también con desorción incompleta a esa temperatura.



Las muestras con pasaje simultáneo de NO<sub>x</sub> y CH<sub>4</sub> desorbieron entre 0 y 0,3% del NO<sub>2</sub> ingresante en las adsorciones, siendo la desorción completa a la temperatura de 803K (530°C) (Fig.3).



Esto indica que el NO<sub>2</sub> pudo haber sido retenido como nitritos o nitratos superficiales. Sin embargo, las especies NO<sub>x</sub> permanecen adsorbidas en forma estable sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sólo hasta temperaturas de 373-673K (100 a 300°C) [13].

Dos de las muestras con pasaje simultáneo de NO<sub>x</sub> y CH<sub>4</sub> evidenciaron salida de NO en las adsorciones pero no presentaron desorción de NO<sub>x</sub>. No se observa salida de CO<sub>2</sub> en las desorciones.

## 5. Fase computacional

Los cálculos se realizaron utilizando el programa VASP (Viena Ab-initio Simulation Package), definiendo una supercelda, cuyas dimensiones son: base romboide 1x1 con vista 0001, (plano X-Y sobre el cual se añaden los átomos y moléculas), de 4.954 en eje x y 4.009 Å en eje y, compuesta por un cuadrante de 4.954 x 4.954 Å. Su altura es de 20 Å. Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

Cada capa de sustrato está compuesta por un átomo de Cromo, tres átomos de Oxígeno y un átomo de Cromo, cuyo espesor es de 2.263 Å.

La energía de adsorción de cada molécula de adsorbato se calcula como:

$$E_a = E_{(\text{Adsorbato/Cr}_2\text{O}_3)} - E_{(\text{Adsorbato})} - E_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}$$

El primer término es la energía de la configuración optimizada de la molécula de adsorbato relajada y ligada a la superficie limpia. El segundo término es la energía de la molécula de adsorbato optimizada en fase gaseosa (aislada) y el tercer término es la energía de la superficie optimizada. Con esta definición, se tiene que los valores negativos de  $E_a$  obtenidos son para las configuraciones estables.

Primeramente se optimizaron las estructuras de cada molécula aislada: son los "sistemas simples": SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), CO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), CH<sub>4</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) y O<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), en estado molecular y disociativo.

- SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: dos configuraciones de adsorción estables, con  $E_a = -3,09$  y  $-2,79$  eV.
- CO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: configuración estable de  $E_a = -0,8$  eV, valor bajo, correspondiente a una fisisorción.
- CH<sub>4</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: no presenta configuraciones estables.
- O<sub>2</sub> molecular sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: configuración estable con  $E_a = -1,567$ eV. Como O<sub>2</sub> disociativo, la  $E_a = -1,397$ eV.

Utilizando los resultados correspondientes a las geometrías más estables de estos sistemas, se adsorbieron moléculas de otras especies químicas, formando "sistemas compuestos":

- CH<sub>4</sub> sobre O<sub>2</sub> molecular adsorbido previamente en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001): se estudió la adsorción de una molécula de metano, sobre la geometría más estable para la adsorción de una molécula

de  $O_2$  en estado molecular, sobre la superficie. No se encontró un resultado de geometría estable, por lo que el metano no se adsorbe sobre la molécula de  $O_2$  adsorbida sobre  $Cr_2O_3$  (0001).

- *$CH_4$  sobre  $O_2$  disociativo adsorbido previamente en  $Cr_2O_3$  (0001)*: se dispuso, en diferentes posiciones, una molécula de  $CH_4$  sobre una molécula de  $O_2$  adsorbida previamente en estado disociativo, sobre el sustrato en estudio. Se empleó la geometría más estable del sistema simple  $O_2$  disociativo sobre  $Cr_2O_3$  (0001). Se obtuvo la disociación de la molécula de metano, y la formación de especies OH y grupos metoxilo ( $-O-CH_3$ ). La geometría más estable tiene una energía de -1.79 eV. La energía siguiente encontrada es de -1.4982 eV.
- *$CH_4$  sobre  $SO_2$ , adsorbido previamente en  $Cr_2O_3$  (0001)*: En la geometría de adsorción más estable, con una energía de -0.2758 eV, se obtiene la formación de un hidroxilo con un átomo de O de la tercera capa del sustrato, mientras que el azufre se une al grupo metilo ( $CH_3$ ) y los oxígenos del  $SO_2$  a los átomos de Cr de la superficie.
- *$O_2$  molecular sobre  $SO_2$ , adsorbido previamente en  $Cr_2O_3$  (0001)*: Se obtuvo una energía de adsorción de -1.00 eV para la configuración más estable, la disociación del oxígeno da lugar a la formación de la especie  $SO_3$  en superficie.

## 6. Conclusiones

### Resultados experimentales:

- Cuando se hacen pasar simultáneamente NO y  $NO_2$ , este último compuesto se retiene o convierte con eficiencia del 100%, no observándose salida del mismo desde la columna. Sin embargo se mide salida de NO en mayor cantidad que la masa ingresante del mismo.
- La presencia de  $O_2$  aumenta la relación NO(salida)/ $NO_2$ (ingresante) más que en todas las otras composiciones, aunque no ingrese NO.
- En ninguna adsorción o desorción se observó salida de  $CO_2$ .
- Las desorciones de NO se producen en intervalos de temperatura definidos, entre 523-653K (250- 380°C).
- La desorción de  $NO_2$  se extiende en un amplio rango de temperaturas desde 473K a 1073K (200°C a 800°C) o incluso puede ser incompleta a esa temperatura.
- Empleando una relación de caudales de  $NO:CH_4$  de 2,7:1, se obtiene desorción de NO a temperaturas menores que la muestra expuesta únicamente a un caudal de NO, de 250 ml/min. De este resultado se deduce que la energía de adsorción de NO en presencia de  $CH_4$  puede ser menor que la energía involucrada en la adsorción de NO únicamente sobre el sustrato.
- Las muestras con sólo pasaje de  $NO_x$  desorbieron de 0,5 a 0,9% de la masa de  $NO_2$  ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.
- En muestras que tuvieron pasaje simultáneo de  $NO_x$  y  $CH_4$  se desorbió entre 0 y 0,3% del  $NO_2$  ingresante en las respectivas experiencias de adsorción.

### Resultados teóricos:

- El  $CH_4$  no se adsorbe sobre  $Cr_2O_3$  (0001) de manera estable, la presencia de oxígeno adsorbido en forma molecular no favorece la adsorción. Sin embargo en presencia de dióxido de azufre u oxígeno atómico puede descomponerse dando lugar a la formación de especies hidroxilo, grupos metilo adsorbidos sobre átomos de azufre y/o grupos metoxilo ( $R-O-CH_3$ ).
- El  $SO_2$  se adsorbe dando lugar a la formación de especies sulfito involucrando átomos de oxígeno superficiales o previamente adsorbidos. No se observa la formación de especies sulfato.
- La adsorción de  $O_2$  en presencia de  $SO_2$ , favorece la disociación del oxígeno para dar lugar a la formación de especies sulfito.
- El  $O_2$  se adsorbe sobre este sustrato tanto en estado molecular como disociativo, prácticamente con la misma energía. La configuración más estable se obtiene con los dos átomos sobre un mismo átomo de Cr.

## 7. Referencias

1. Somorjai, G.A. y Li, Y.: *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*. Second Edition, 2010 John Wiley & Sons Inc. New Jersey, USA .
2. Lee, D.W. y Yoo, B.R.: *Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20 3947–3959 (2014)
3. Coria, I.D.; Medina, S.; Rodríguez Ramos, I.; Guerrero Ruiz, A.: *Estudio comparativo de la retención del SO<sub>2</sub> en diferentes óxidos de metales de transición soportados en alúmina*. Energieia N° 1, 49-58. Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2003).
4. Coria, I.D.; S. Medina, S.; Caráttoli, O.: *Reducción de los niveles de SO<sub>2</sub> con CH<sub>4</sub>, a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina*. Facultad de Química e Ingeniería, UCA Rosario, Argentina (2006).
5. Coria, I.D.; Caráttoli, O.; Hernández Guiance, S.N.; Malik, Y.: *Estudio de la reducción de SO<sub>2</sub> con CH<sub>4</sub> en presencia de O<sub>2</sub> a altas temperaturas, sobre catalizador de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina*, Energieia N°5, 30-39. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2007).
6. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: *Estudio de la factibilidad de aplicación, a escala planta piloto, del catalizador Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soportado en alúmina en la reducción de emisión de SO<sub>2</sub> a la atmósfera, proveniente de fuentes fijas*. Energieia, N°10, 10-23. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2012).
7. Hernández Guiance, S.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de CH<sub>4</sub> y O<sub>2</sub> a altas temperaturas*. Tesis Doctoral, Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina (2016).
8. V.A. Ranea, S.N. Hernández, S. Medina, I.M. Irurzun, I.D. Coria, E.E. Mola: *Formation of sulfite-like species on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after SO<sub>2</sub> chemisorption*. Surface Science, 605 (2011) 489-493.
9. Hernandez Guiance, S. N., Coria, I. D, Irurzun, M. I., Mola, E. E., Chemical Physics Letters 660 123-126 (2016).
10. Coria, I. D.; Carattoli, O.; Hernández Guiance, S.; Hamann, D.: *“Estudio a escala laboratorio y planta piloto, de la adsorción de NO y SO<sub>2</sub> sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a altas temperaturas, provenientes de fuentes fijas”* Energieia, N°13. Facultad de Química e Ingeniería, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2015).
11. Hamann, D.; Hernández Guiance, S.; Carattoli, O.: *Estudio teórico-experimental de la adsorción y reducción catalítica de los NOx sobre Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de gases de efecto invernadero*. Energieia N°14, 37-47. Facultad de Química e Ingeniería del Rosario, Universidad Católica Argentina, Rosario, Argentina (2016).
12. Desai, A.J.; Lombardo, E.A.; Kovalchuk, V.I. y d'Itri, J.L.: *Interaction of CH<sub>4</sub> with NO and NO<sub>2</sub> over Pt-ZMS-5 in the absence of O<sub>2</sub>*. Catalysis Letters Vol 72, N. 1-2, 2001.
13. Hadjiivanov, K.: *Identification of neutral and charged NxOy surface species by IR spectroscopy*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 42:1-2, 71-144 (2000).
14. Cline, J., Rigos, A., Arias, T., *Ab Initio Study of Magnetic Structure and Chemical Reactivity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its (0001) Surface*. J. Phys. Chem. B 104 6195-6201 (2000).
15. Wang, X., Smith, J., *Surface phase diagram for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001): Ab initio density functional study*. Phys. Rev. B 68 201402 (2003).
16. Rohrbach, A., Hafner, J., Kresse, G., *Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia: Influence of strong electronic correlations*. Phys. Rev. B 70 125426 (2004).
17. Shi, S., Wysocki, A., Belashchenko, A., *Magnetism of chromia from first-principles calculations*. Phys. Rev. B 79 104404 (2009)